

(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
2015年12月3日(03.12.2015)

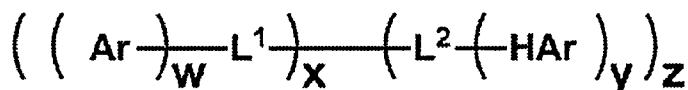


(10) 国際公開番号
WO 2015/182547 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 213/16 (2006.01) *C07D 251/24* (2006.01)
C07D 213/22 (2006.01) *C07D 401/04* (2006.01)
C07D 213/53 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 215/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 239/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064904
- (22) 国際出願日: 2015年5月25日(25.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-109873 2014年5月28日(28.05.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 市橋泰宜 (ICHIHASHI, Yasunori); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 田中大作 (TANAKA, Daisaku); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORANTHENE DERIVATIVE, ELECTRONIC DEVICE CONTAINING SAME, LIGHT-EMITTING ELEMENT, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: フルオランテン誘導体、それを含有する電子デバイス、発光素子および光電変換素子



(57) Abstract: To provide an organic thin-film light-emitting element in which light-emitting efficiency, drive voltage, and service life are all improved by a fluoranthene derivative represented by a specific structure. (In the formula: Ar represents a group including a fluoranthene backbone; L¹ is a substituted or unsubstituted arylene group; L² is a single bond, a substituted or unsubstituted arylene group, or a substituted or unsubstituted heteroarylene group; and HAr is an aromatic heterocyclic group including a substituted or unsubstituted electron-accepting nitrogen atom.)

(57) 要約: 下記特定の構造で表されるフルオランテン誘導体により、発光効率、駆動電圧、耐久寿命の全てを改善した有機薄膜発光素子を提供すること。(式中、Arはフルオランテン骨格を含む基を表す。L¹は、置換もしくは無置換のアリーレン基である。L²は単結合、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。HArは、置換もしくは無置換の電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。)

WO 2015/182547 A1

明 細 書

発明の名称：

フルオランテン誘導体、それを含有する電子デバイス、発光素子および光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、発光素子、光電変換素子、リチウムイオン電池、燃料電池、トランジスタ等の電子デバイスおよびそれに用いられる材料に関する。本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能である。

背景技術

[0002] 陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この発光素子は、薄型で、かつ、低駆動電圧下での高輝度発光と、蛍光材料を選ぶことにより多色発光が可能であることが特徴であり、注目を集めている。

[0003] この研究は、コダック社のC. W. Tangらによって有機薄膜素子が高輝度に発光することが示されて以来、多数の実用化検討がなされており、有機薄膜発光素子は、携帯電話のメインディスプレイなどに採用されるなど着実に実用化が進んでいる。しかし、まだ技術的な課題も多く、中でも素子の高効率化と長寿命化の両立は大きな課題のひとつである。

[0004] 有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下、耐久性の向上を満たす必要がある。中でも、発光効率と耐久寿命の両立が大きな課題となっている。例えば、発光効率、並びに耐久寿命を向上させるために、フルオランテン骨格を有する材料が開発されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2013/182046号
 特許文献2：国際公開第2012/017680号
 特許文献3：国際公開第2012/030145号

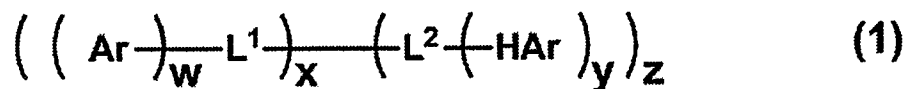
発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来の技術では素子の駆動電圧を十分に下げることは困難であり、また駆動電圧を下げる事ができたとしても、素子の発光効率、耐久寿命が不十分であった。このように、高い発光効率、低駆動電圧、さらに耐久寿命も両立させる技術は未だ見出されていない。
- [0007] 本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、発光効率、駆動電圧、耐久寿命の全てを改善した有機薄膜発光素子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、下記一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体である。
- [0009] [化1]



- [0010] (式中、Arはフルオランテン骨格を含む基を表す。L¹は、置換もしくは無置換のアリーレン基である。L²は単結合、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。HArは、置換もしくは無置換の電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。上記の各基が置換されている場合の置換基は、それぞれ、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーールエーテル基、アリーールチオエーテル基、アリーール基、ヘテロアリーール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基およびP

(=O) R¹R²からなる群より選ばれる。R¹およびR²はアリール基またはヘテロアリール基である。またR¹およびR²が縮合して環を形成していてもよい。w、x、yおよびzはそれぞれ独立に1~3の整数である。但し、アリーレン基はアントラセン含有基もしくはピレン含有基になることはない。また、L²およびHArが電子供与性窒素を含む基になることはない。w=x=1のとき、L²は、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。w=1で且つx=2ときHArがピリミジンになることはない。w=2で且つx=1ときL¹に置換する置換基がフェナントレンになることはない。w、x、yまたはzが2もしくは3のとき、複数のAr、L¹、L²またはHArはそれぞれ同じでも異なってもよい。また、xとzが共に2以上になることはない。)

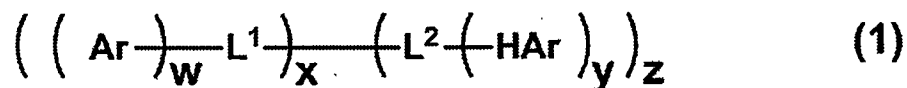
発明の効果

[0011] 本発明により、発光効率、駆動電圧、耐久寿命を両立した有機薄膜発光素子を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体について詳細に説明する。

[0013] [化2]



[0014] 式中、Arはフルオランテン骨格を含む基を表す。L¹は、置換もしくは無置換のアリーレン基である。L²は単結合、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。HArは、置換もしくは無置換の電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。上記の各基が置換されている場合の置換基は、それぞれ、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、カルボ

ニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基および $-P(=O)R^1R^2$ からなる群より選ばれる。 R^1 および R^2 はアリアル基またはヘテロアリアル基である。また R^1 および R^2 が縮合して環を形成していてもよい。 w 、 x 、 y および z はそれぞれ独立に $1 \sim 3$ の整数である。但し、アリーレン基はアントラセン含有基もしくはピレン含有基になることはない。また、 L^2 および HA_r が電子供与性窒素を含む基になることはない。 $w = x = 1$ のとき、 L^2 は、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。 $w = 1$ で且つ $x = 2$ とき HA_r がピリミジンになることはない。 $w = 2$ で且つ $x = 1$ とき L^1 に置換する置換基がフェナントレンになることはない。 w 、 x 、 y または z が 2 もしくは 3 のとき、複数の A_r 、 L^1 、 L^2 または HA_r はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 x と z が共に 2 以上になることはない。

[0015] 上記の全ての基において、水素は重水素であってもよい。また、以下の説明において例えば炭素数 $6 \sim 40$ の置換もしくは無置換のアリアル基とは、アリアル基に置換した置換基に含まれる炭素数も含めて $6 \sim 40$ であり、炭素数を規定している他の置換基もこれと同様である。

[0016] また、「置換もしくは無置換の」という場合における置換基としては、上述のようなアルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルエーテル基、アリアルチオエーテル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基が好ましく、さらには、各置換基の説明において好ましいとする具体的な置換基が好ましい。また、これらの置換基は、さらに上述の置換基により置換されていてもよい。

[0017] 「置換もしくは無置換の」という場合における「無置換」とは、水素原子が置換したことを意味する。

[0018] 以下に説明する化合物またはその部分構造において、「置換もしくは無置換の」という場合についても、上記と同様である。

- [0019] アルキル基とは、例えば、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、好ましくは1以上20以下、より好ましくは1以上8以下の範囲である。
- [0020] シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、3以上20以下の範囲である。
- [0021] 複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。
- [0022] アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。
- [0023] シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。
- [0024] アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上20以下の範囲である。
- [0025] アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など

のエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

[0026] アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

[0027] アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

[0028] アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

[0029] アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ピレニル基、フルオランテニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲であり、より好ましくは6以上20以下の範囲である。より好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基である。

[0030] ヘテロアリール基とは、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル

基、カルボリニル基、インドロカルバゾリル基、ベンゾフロカルバゾリル基、ベンゾチエノカルバゾリル基、ジヒドロインデノカルバゾリル基、ベンゾキノリニル基、アクリジニル基、ジベンゾアクリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、イミダゾピリジル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、フェナントロリニル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上30以下の範囲である。より好ましくは、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基である。

[0031] アミノ基とは、置換もしくは無置換のアミノ基である。置換する場合の置換基としては、例えば、アリール基、ヘテロアリール基、直鎖アルキル基、分岐アルキル基が挙げられる。より具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、メチル基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

[0032] ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる原子を示す。

[0033] カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基およびホスフィンオキサイド基は、置換基を有していても有していなくてもよい。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

[0034] アリーレン基とは、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フルオレン、フェナントレンなどの芳香族炭化水素基から導かれる2価以上の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。好ましくは、2価もしくは3価のアリーレン基である。アリーレン基としては、具体的には、フェニレン基、ビフェニリレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

[0035] ヘテロアリーレン基とは、ピリジン、キノリン、ピリミジン、ピラジン、

トリアジン、キノキサリン、キナゾリン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンなどの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する芳香族基から導かれる2価以上の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。好ましくは2価もしくは3価のヘテロアリーレン基である。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2~30の範囲である。ヘテロアリーレン基としては、具体的には、ピリジレン基、ピリミジニレン基、トリアジニレン基、ジベンゾフラニレン基などが挙げられる。より具体的には、2,6-ピリジレン基、2,5-ピリジレン基、2,4-ピリジレン基、3,5-ピリジレン基、3,6-ピリジレン基、2,4,6-ピリジレン基、2,4-ピリミジニレン基、2,5-ピリミジニレン基、4,6-ピリミジニレン基、4,6-ピリミジニレン基、2,4,6-ピリミジニレン基、2,4,6-トリアジニレン基、4,6-ジベンゾフラニレン基、2,6-ジベンゾフラニレン基、2,8-ジベンゾフラニレン基、3,7-ジベンゾフラニレン基である。好ましくは、ピリジレン基、ピリミジニレン基、トリアジニレン基等が挙げられる。この中でも、キャリア移動度の観点でピリジレン基が好ましい。

[0036] 電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。電子受容性窒素を含む芳香族複素環とは、例えば、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、オキサジアゾール環、チアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、アクリジン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、等が挙げられる。更に、前記電子受容性窒素を含む芳香族複素環は置換基を有していてもよい。好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナントロリン環、が挙げられる。より好ましくは、ピリジン環、キノリン環、フェナントロリン環、であり、特に好ましくはピリジン環、キノリン環である。

[0037] 本発明のフルオランテン誘導体は、w、x、yおよびzが1~3の整数で

あることで、結晶性が低下したりガラス転移温度が高くなったりするため膜の安定性が向上する。

[0038] 本発明のフルオランテン誘導体は、フルオランテン骨格を有する。フルオランテン骨格は、 5π 電子系の5員環構造を有する。 5π 電子系の5員環構造は、電子が1つ入る（還元される）と、 6π 電子系となり芳香族安定化が起こる（ヒュッケル則）。このため、 5π 電子系の5員環構造は高い電子親和性を示し、本発明のフルオランテン骨格も高い電子親和性を備える。一般的に有名な縮環芳香族骨格であるアントラセンやピレンは 5π 電子系の5員環構造をもたないため、還元による芳香族安定化に起因する電子親和性の増大はなく、これらの現象は 5π 電子系の5員環構造を有する骨格特有の性質である。

[0039] このため本発明のフルオランテン誘導体を発光素子に用いた場合に、例えば電子輸送層に用いた場合には、電極からの良好な電子注入性を示し、発光素子の駆動電圧を低くすることができる。この結果、発光素子の発光効率を向上させることができる。また、発光素子の長寿命化にも寄与する。

[0040] また、フルオランテン骨格は、高い平面性を有し、分子同士がうまく重なるため、高い電荷輸送性を有する。このため本発明のフルオランテン誘導体を発光素子を構成するいずれかの層に用いた場合に、陰極から発生した電子や陽極から発生した正孔を効率よく輸送できるので、素子の駆動電圧を低下させることができる。この結果、発光素子の発光効率を向上させることができる。また、発光素子の長寿命化にも寄与する。

[0041] また、フルオランテン骨格は電荷に対する安定性が高く、電子による還元や、正孔による酸化をスムーズに繰り返し行うことができる。本発明のフルオランテン誘導体を発光素子に用いた場合に、寿命の向上が可能となる。

[0042] フルオランテン骨格を含む基とは、フルオランテン骨格を分子構造内に有する基であり、置換基を有していても有していなくてもよい。隣接する置換基で環を形成してもよく、隣接する置換基で形成された環の大きさについては特に限定されないが、分子構造の安定性の観点から5員環もしくは6員環

が好ましい。また、形成される環は脂肪族環でも芳香族環でもよい。隣接する置換基で形成された環はさらに置換基を有していてもよく、もしくはさらに縮環されていてもよい。形成される環には炭素以外のヘテロ原子が含まれていてもよい。ここで炭素以外のヘテロ原子としては窒素原子などが挙げられる。特に、炭素および水素のみで環が構成されていると電気化学的安定性が増し、素子の耐久性向上に寄与するため好ましい。フルオランテン骨格を含む基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、16以上40以下の範囲である。具体的には、例えば、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、ベンゾアセアントリレニル基、ベンゾアセフェナントレニル基、インデノフルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基などが挙げられる。

[0043] 本発明のフルオランテン誘導体の $L^2 - (HAr)_y$ において、 HAr は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。なお、 HAr で表される基は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基が L^2 に直接結合していてもよいし、連結基を介して置換されていてもよい。具体的には、 HAr がピリジルフェニル基であって、ピリジル基で置換されたベンゼン環が L^2 に連結していてもよい。なお、 HAr にフェナントロリン骨格は含まないことが好ましい。

[0044] 窒素原子が高い電気陰性度を有することから、該窒素原子と隣接原子との間の多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を有する $L^2 - (HAr)_y$ は、高い電子親和性をもつ。このため本発明の一般式 (1) で表されるフルオランテン誘導体を発光素子の発光層や電子輸送層に用いた場合には、高い電子移動度を示すため駆動電圧を低くすることができる。この結果、発光素子の発光効率を向上させることができる。また、発光素子の長寿命化にも寄与する。

[0045] また、電子受容性窒素は窒素原子上に非共有電子対を有することから金属原子への強い配位性を示す。それゆえ、電子受容性窒素を有する $L^2 - (HAr)_y$ は強い金属配位性をもつ。このため本発明の一般式 (1) で表されるフルオランテン誘導体を発光素子の電子輸送層に用いた場合には、陰極である

金属に配位しやすくなるため、陰極との相互作用が強くなり、陰極からの電子注入性を促進し、発光素子の駆動電圧を低くすることができる。また、本発明の一般式（１）で表されるフルオランテン誘導体を光電変換素子の電子取り出し層に用いた場合には、陰極への電子取り出しを促進するため、光電変換素子の変換効率やオン・オフ比を向上することができる。

[0046] さらに、一般式（１）で表されるフルオランテン誘導体が、 L^1 を必ず有することで昇華性、蒸着安定性及び結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上する。薄膜安定性が向上すると、発光素子において長時間駆動しても膜の変質が抑制されるため、耐久性が向上する。

[0047] また、 L^1 が置換もしくは無置換のアリーレン基であることで、効率的に共役が拡張し、電荷輸送性が向上する。このため本発明の一般式（１）で表されるフルオランテン誘導体を発光素子の発光層や電子輸送層に用いた場合には、高い電子移動度を示すため駆動電圧を低くすることができる。この結果、発光素子の発光効率を向上させることができる。なお、 L^1 が $L^2-(HAr)_y$ 以外の置換基を有する場合、置換基にトリアジン骨格は含まないことが好ましい。

[0048] 以上より、本発明のフルオランテン誘導体は、分子中にフルオランテン骨格と L^1 と $L^2-(HAr)_y$ とを有していることにより、高い電子注入輸送性、電気化学的安定性、良好な昇華性、良好な蒸着安定性、良好な膜質、高いガラス転移温度を併せ持つ。これらによって、本発明のフルオランテン誘導体を発光素子を構成するいずれかの層に用いた場合に、高発光効率、低駆動電圧および耐久寿命を両立した有機薄膜発光素子が可能となる。

[0049] なお、アリーレン基はアントラセン含有基もしくはピレン含有基になることはない。アントラセン含有基とは、アントラセン骨格を含む基であり、具体的には、置換もしくは無置換のアントラセン、置換もしくは無置換の縮環アントラセンである。ピレン含有基とは、アントラセン含有基のアントラセンがピレンに置き換わった基である。アントラセン含有基もしくはピレン含有基は吸収波長が長く、 L^1 もしくは L^2 がアントラセン含有基もしくはピレン

含有基である場合は吸収波長が長くなり可視光を強く吸収する。これを例えば発光素子に用いた場合、発光層にて発光した光を、化合物自体が強く吸収してしまうため発光効率を向上することができない。よって、アリーレン基はアントラセン含有基もしくはピレン含有基ではない方が好ましい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、6以上40以下の範囲であり、より好ましくは6以上18以下の範囲である。アリーレン基としては、具体的には、フェニレン基、ビフェニリレン基、ナフチレン基などが好ましい。より具体的には、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基、4,3'-ビフェニリレン基、3,3'-ビフェニリレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、1,3,5-フェニレン基などが挙げられる。さらにより好ましくは、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,3,5-フェニレン基である。

[0050] また、 L^2 およびHArが電子供与性窒素を含む基になることはない。ここで、電子供与性窒素とは、隣接原子との間の結合がすべて単結合である窒素原子を表す。例えばカルバゾリル基やベンズイミダゾリル基が電子供与性窒素を含む基にあたる。電子供与性窒素は電子に対する安定性が低いため、HArに電子供与性窒素を含まない場合、発光素子の電子輸送材層に用いた場合に寿命の向上が可能となる。

[0051] また、 $w = x = 1$ のとき、 L^2 は、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。 $w = x = 1$ のとき、すなわち、フルオランテン骨格を含む基が一つだけ含まれる場合、 L^2 が単結合であると分子全体の共役の広がりが小さく、電子移動度が低下してしまう。これを発光素子の電子輸送層に用いた場合に、駆動電圧が高くなってしまふ。そこで、フルオランテン骨格を含む基が一つの場合は、 L^2 が必ず、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基であることで、分子全体の共役の広がりが大きくなり、電子移動度を

向上させることができる。これを発光素子の電子輸送層に用いた場合に駆動電圧を低くすることができる。

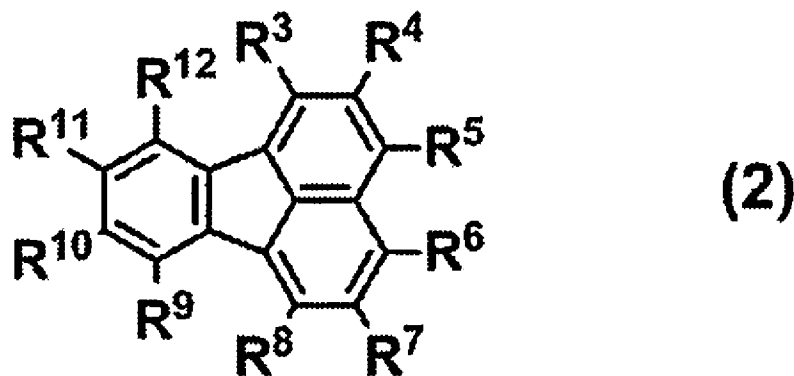
[0052] また、 $w = 1$ で且つ $x = 2$ ときHArがピリミジンになることはない。 $w = 1$ で且つ $x = 2$ ときは、膜安定性と蒸着安定性の観点で、HArはピリジル基、トリアジル基が好ましく、より好ましくは、ピリジル基である。

[0053] また、 $w = 2$ で且つ $x = 1$ とき L^1 に置換する置換基がフェナントレンになることはない。 $w = 2$ で且つ $x = 1$ とき L^1 にフェナントレンが置換する場合、 L^1 周りの置換基が立体的に嵩高くなり分子間距離が長くなるため、発光素子に用いた場合、発光素子の電圧が高くなってしまう。よって、 L^1 に置換する場合の置換基としては、立体的に嵩高くない置換基が好ましく、具体的には、水素、フェニル基、ナフチル基、アルキル基が好ましい。

[0054] w 、 x 、 y または z が2もしくは3の場合、複数のAr、 L^1 、 L^2 またはHArはそれぞれ同じでも異なってもよい。また、 x と z が共に2以上になることはない。

[0055] Arの一形態として、下記一般式(2)で表されることが好ましい。Arが一般式(2)で表される場合、適度に共役系が広がる。これにより、化合物が電気化学的に安定になり、さらに電荷輸送性が向上する。

[0056] [化3]

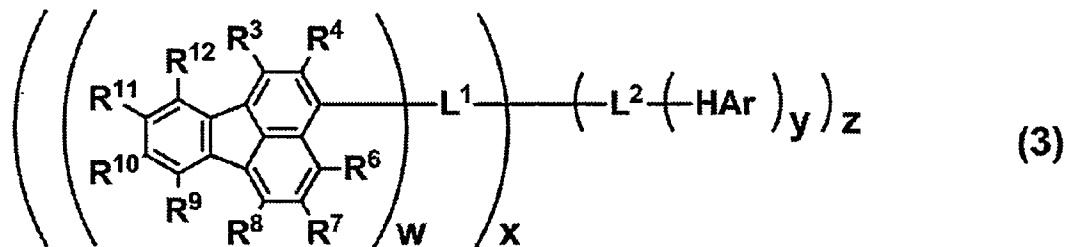


[0057] 式中、 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、ア

ルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基およびカルバモイル基からなる群より選ばれる。R³~R¹²は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい。但し、R³~R¹²のうちいずれか一つの位置でL¹と連結する。なお、R³~R⁹およびR¹²から選ばれるいずれか一つの位置でL¹と連結することが好ましい。

[0058] この形態のとき、一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は下記一般式(3)で表されることが好ましい。一般式(3)で表されるフルオランテン誘導体は、フルオランテン骨格の3位にL¹-(L²-(HAr)_y)_zで表される基を有する。フルオランテン誘導体において、3位が芳香族性の置換基で置換されるとフルオランテン骨格の電子状態は大きく変化し、効率的に共役が拡張するため電荷輸送性が向上する。この結果、発光素子をより低電圧で駆動させることができ、発光効率をより向上させることができる。さらに、共役が広がることで電荷に対する安定性もより向上する。この結果、本発明の一般式(3)で表されるフルオランテン誘導体を発光素子に用いた場合に、寿命の更なる向上が可能となる。

[0059] [化4]



[0060] 一般式(3)におけるR³~R⁴およびR⁶~R¹²は一般式(2)におけるものと同様である。L¹、L²およびHArならびにw、x、yおよびzは前記一般式(1)におけるものと同様である。

[0061] 一般式(2)および(3)におけるR³~R¹²は上記の中でも水素、アルキ

ル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基およびハロゲンからなる群より選ばれることが好ましい。R³~R¹²が水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはハロゲンであることで、ガラス転移温度が高くなり薄膜安定性が向上する。薄膜安定性が向上すると、発光素子において長時間駆動しても膜の変質が抑制されるため、耐久性が向上する。また、高温下でも分解しにくい置換基であるため、耐熱性が向上する。耐熱性が向上すると、素子作製時に材料の分解を抑制できるため、耐久性が向上する。さらに、アリール基やヘテロアリール基であると共役が広がるため、電気化学的により安定になり、且つ、電荷輸送性が向上する。

[0062] 一般式(2)および(3)におけるR⁹およびR¹²は水素であることが好ましい。R⁹およびR¹²が水素であることで、膜中での分子間距離が短くなり、電荷移動を効率的におこなうことができる。その結果、発光素子の低電圧駆動が可能となり、発光効率を向上させることができる。また、水素であることで分子量を抑制でき、その結果、昇華温度が低くなり耐熱性がより向上する。

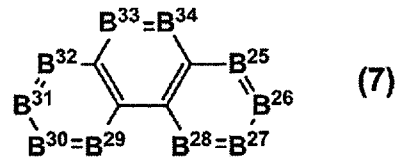
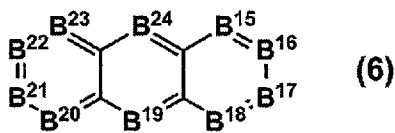
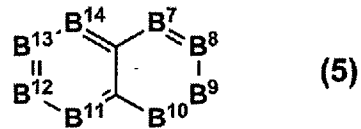
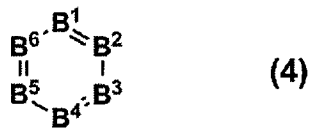
[0063] また、一般式(2)および(3)におけるR⁹およびR¹²は置換もしくは無置換のアリール基であることが好ましい。R⁹およびR¹²が置換もしくは無置換のアリール基であることで、分子間における π 共役平面の重なりを適度に回避することが可能となる。また、アリール基であることで耐熱性がより向上する。その結果、フルオランテン誘導体の高い電荷輸送性を損なうことなく、昇華性の向上、蒸着安定性の向上、結晶性の低下及び高いガラス転移温度による薄膜安定性の向上が可能となる。

[0064] 一般式(2)および(3)におけるR⁹およびR¹²は置換もしくは無置換のフェニル基であることがより好ましい。R⁷およびR¹²が置換もしくは無置換のフェニル基であることで、分子間における π 共役平面の重なりを適度に回避することが可能となる。また、適度な分子量になるため、昇華性、蒸着安定性がさらに向上する。

[0065] 一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体のすべての形態に共通して

、H A rが下記一般式（４）～（７）のいずれかで表される構造を含む基であることが好ましい。H A rが下記一般式（４）～（７）のいずれかで表される構造を含む基であると、高い電子移動度および高い電子受容性を発現し、発光素子の駆動電圧をより低くすることができる。この結果、発光素子の発光効率をより向上させることができる。また、発光素子の更なる長寿命化にも寄与する。

[0066] [化5]

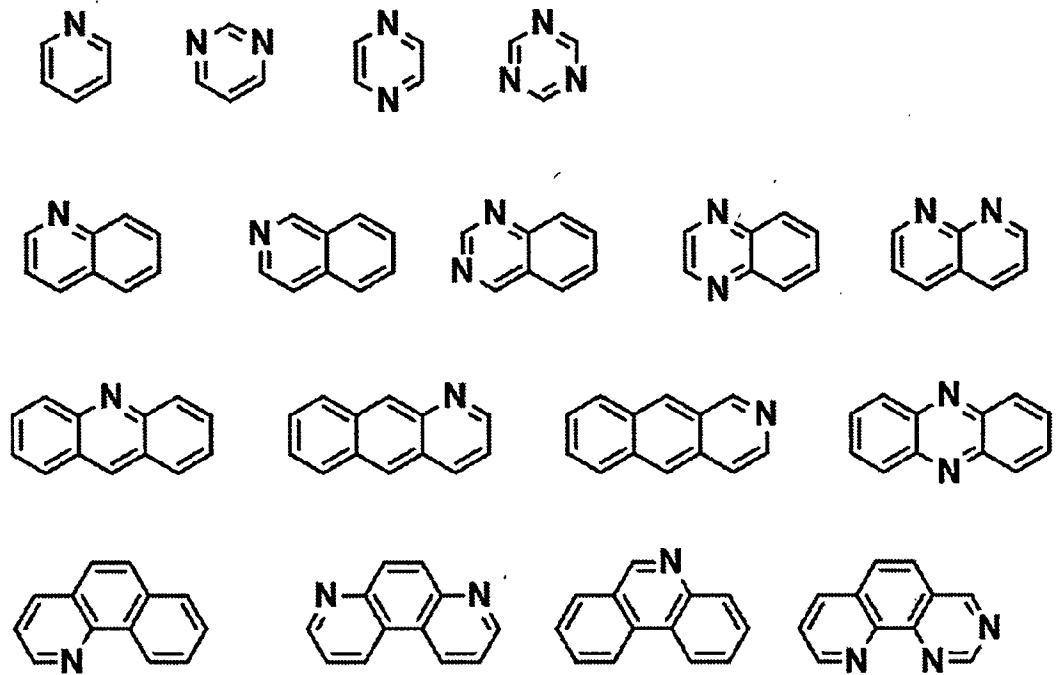


[0067] B¹～B³⁴はC H、置換された炭素原子、または窒素原子を表す。B¹～B³₄が置換されている場合の置換基は一般式（１）におけるものと同様である。ただし一般式（７）において、B²⁵～B²⁷がC Hまたは置換された炭素原子であって、且つB²⁸およびB²⁹が窒素原子になる場合は除かれることが好ましい。

[0068] 一般式（１）で表されるフルオランテン誘導体のすべての形態に共通して、H A rが以下に示す基からなる群より選ばれることが好ましい。H A rが以下に示す基からなる群より選ばれる構造であると、高いキャリア移動度および高い電子受容性を発現する。その結果、発光素子の低電圧駆動が可能となり、発光効率を向上させることができる。また、昇華性、蒸着安定性及び結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上する。

[0069]

[化6]



[0070] これらの中でも、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基が好ましい。さらに、キャリア移動度の観点でピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基が好ましく、蒸着安定性の観点でピリジル基がより好ましい。

[0071] 一般式（1）において、 $w + x = 3$ であることが好ましい。すなわち、一般式（1）においてフルオランテン骨格が二つ含まれることが好ましい。高い電子親和性をもつフルオランテン骨格が二つ含まれることにより、一般式（1）で表されるフルオランテン誘導体はより高いキャリア移動度およびより高い電子受容性を発現する。その結果、発光素子のさらなる低電圧駆動が可能となり、発光効率をより向上させることができる。

[0072] 一般式（1）において、 $w = 2$ で且つ $x = 1$ であることが好ましい。すなわち、一般式（1）においてフルオランテン骨格を含む基が、 L^1 である置換もしくは無置換のアリーレン基に二つ結合することが好ましい。高い電子親和性をもつフルオランテン骨格がアリーレン基を介して二つ含まれることにより、一般式（1）で表されるフルオランテン誘導体は、共役が効率的に広

がり、より高いキャリア移動度およびより高い電子受容性を発現する。その結果、発光素子のさらなる低電圧駆動が可能となり、発光効率をさらに向上させることができる。また、昇華性の向上、蒸着安定性の向上及び結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上する。

[0073] また、一般式(1)において、 $w = x = 1$ であることも好ましい。すなわち、一般式(1)においてフルオランテン骨格が一つ含まれることも好ましい。発光素子によっては、発光層への電子注入が過剰に起こると、電子と正孔のキャリアバランスが崩れ、正孔輸送層への電子アタックが進行し、発光素子の耐久性を悪化させてしまう場合がある。高い電子親和性をもつフルオランテン骨格が一つ含まれることにより、適度に共役系が広がり、程よいキャリア移動度および電子受容性を発現する。その結果、発光素子のキャリアバランスを整えることができ耐久性をより向上させることができる。

[0074] 一般式(1)において、 $y = z = 1$ であることが好ましい。すなわち、一般式(1)においてHArが一つ含まれることが好ましい。高い電子親和性をもつHArが一つ含まれることにより、一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、適度に共役系が広がり、程よいキャリア移動度および電子受容性を発現する。その結果、発光素子のキャリアバランスを整えることができ耐久性をより向上させることができる。

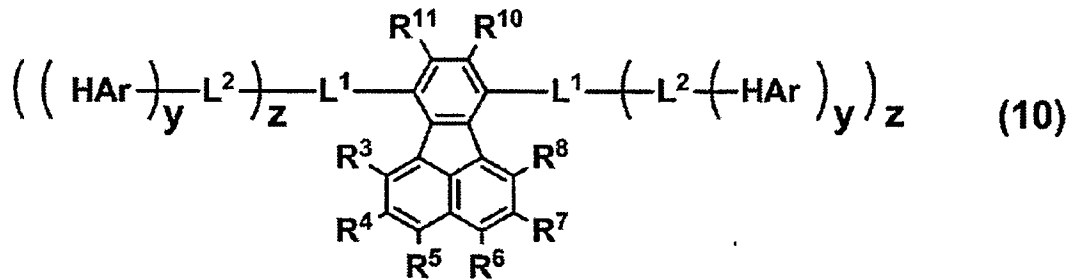
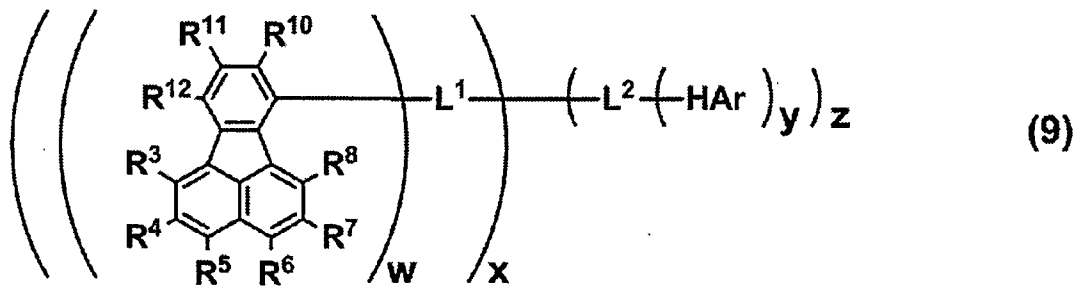
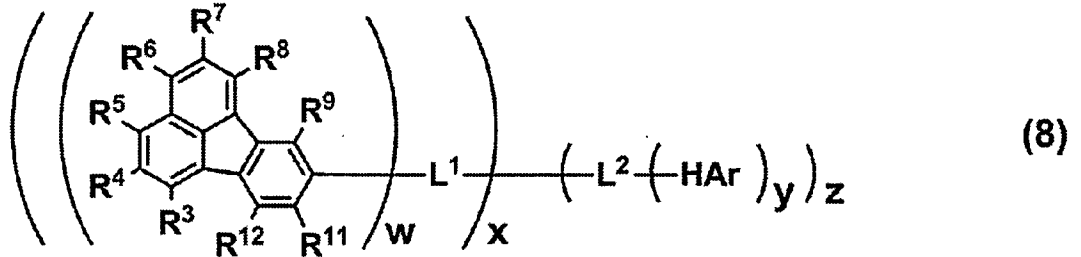
[0075] また、一般式(1)において、 $y + z = 3$ であることも好ましい。すなわち、一般式(1)においてHArが二つ含まれることも好ましい。高い電子親和性をもつHArが二つ含まれることにより、一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、高いキャリア移動度および高い電子受容性を発現する。その結果、発光素子のさらなる低電圧駆動が可能となり、発光効率をさらに向上させることができる。また、結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上し、発光素子の耐久性をより向上することができる。

[0076] 一般式(1)において、 L^2 が置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基であることが好ましい。このとき、一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、高いキャリア移動度および高い電子受容性を発現する。

- [0077] 一般式(1)において、 $w + x + y + z$ は4～8の範囲であることが好ましい。このとき、一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、高いキャリア移動度および高い電子受容性を発現する。その結果、発光素子のさらなる低電圧駆動が可能となり、発光効率をさらに向上させることができる。また、結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上し、発光素子の耐久性をより向上させることができる。より好ましくは、 $w + x + y + z$ は5～7の整数であることが好ましい。 $w + x + y + z$ が5～7の範囲であることで、高いキャリア移動度および高い電子受容性を維持しつつ、分子量を抑制でき、その結果、昇華温度が低くなり耐熱性がより向上する。
- [0078] 一般式(1)において、 L^1 が置換されている場合の置換基にトリアジン骨格は含まないことが好ましい。また、 L^1 、 L^2 、 A^1 および A^2 の置換基がアリール基であることが好ましい。このとき、昇華性の向上、蒸着安定性の向上、結晶性の低下及び高いガラス転移温度による薄膜安定性の向上が可能となる。アリール基としては、特に限定されるものではないが、具体的にはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。昇華性の観点で、フェニル基がより好ましい。
- [0079] 一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、下記一般式(8)～(10)のいずれかの構造であることが好ましい。これらの形態のとき、フルオランテン誘導体は、フルオランテン骨格の7位および/または8位に L^1 —(L^2 —(HAr) $_y$) $_z$ で表される基を有する。フルオランテン誘導体において、7位および/または8位が芳香族性の置換基で置換されるとフルオランテン骨格の電子状態は大きく変化し、効率的に共役が拡張するため、電荷輸送性がより向上する。この結果、発光素子をより低電圧で駆動させることができ、発光効率をより向上させることができる。さらに、共役が広がることで、電荷に対する安定性もより向上する。この結果、本発明の一般式(8)～(10)で表されるフルオランテン誘導体を発光素子に用いた場合に、寿命の更なる向上が可能となる。また、昇華性の向上、蒸着安定性の向上及び

結晶性の低下や高いガラス転移温度による膜の安定性が向上する。

[0080] [化7]



[0081] 一般式(8)~(10)におけるR³~R¹²は一般式(2)におけるものと同様である。L¹、L²およびHArならびにw、x、yおよびzは一般式(1)におけるものと同様である。

[0082] また、一般式(8)~(10)におけるR³~R¹²として好ましいものは、一般式(2)および(3)における場合と同様である。

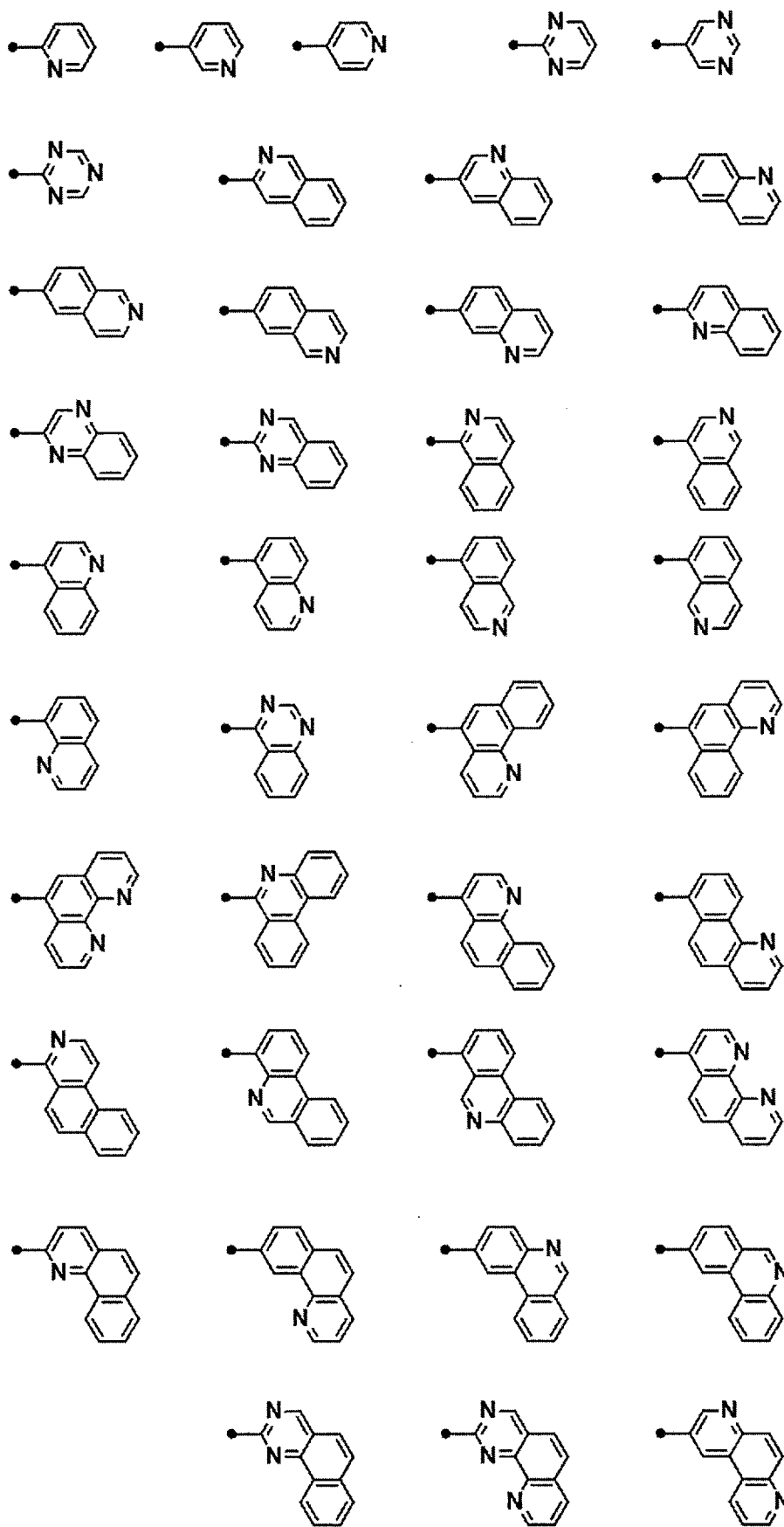
[0083] 一般式(8)~(10)において、w+x=3であることがさらに好ましい。より好ましくはw=2で且つx=1である。

[0084] L²-(HAr)_yで表される基としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。これらの基は、さらに置換され

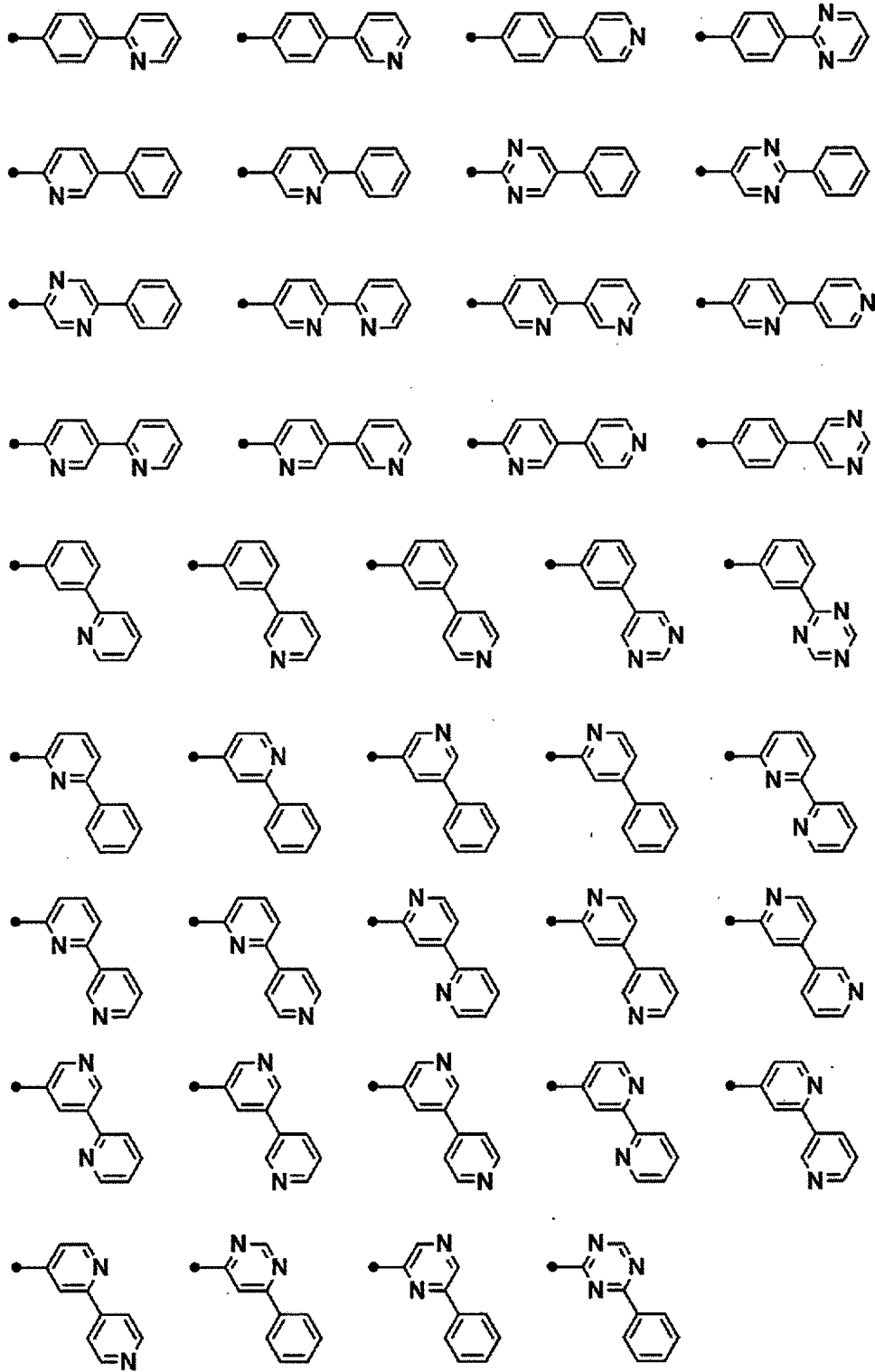
ていてもよい。

[0085]

[化8]

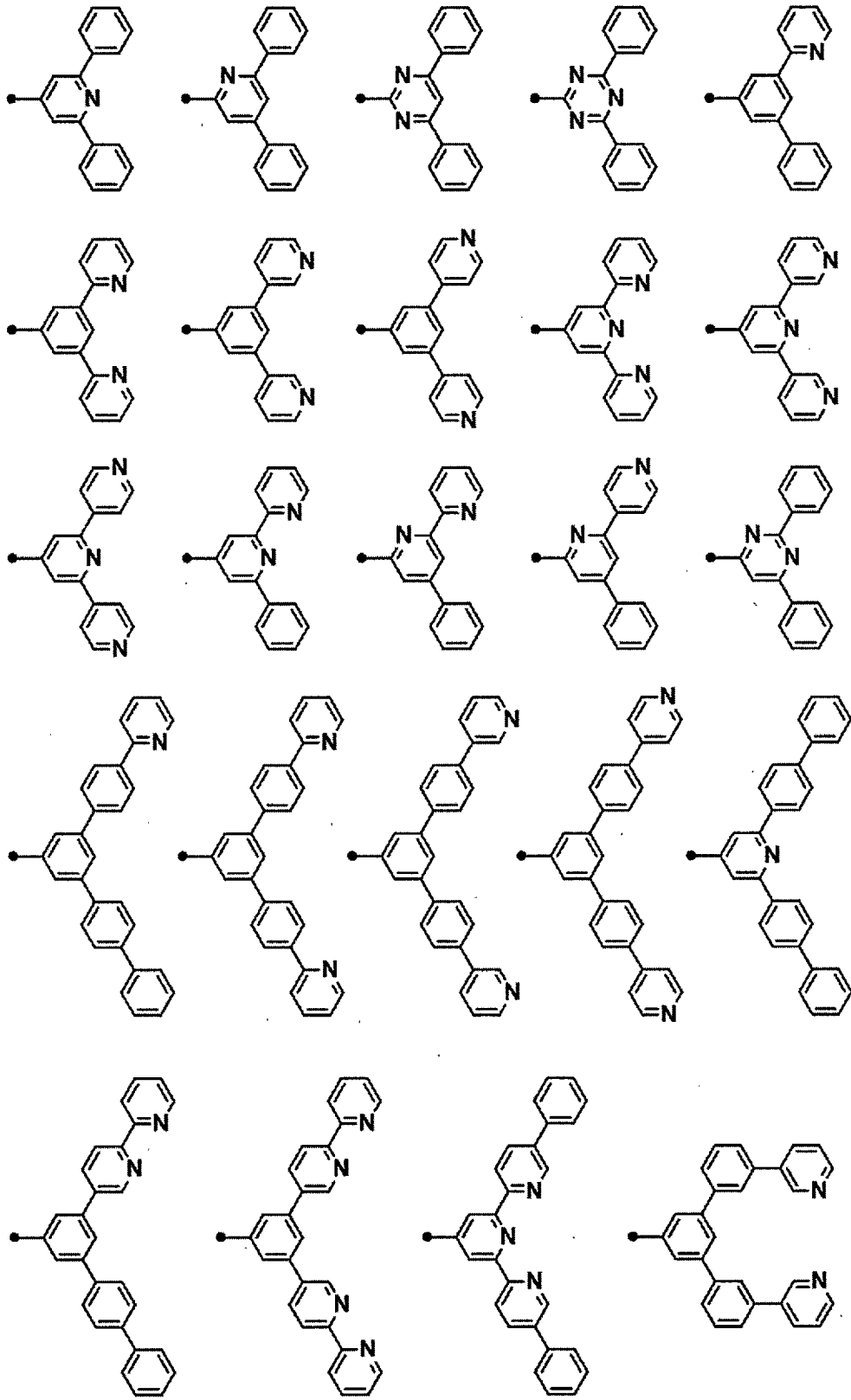


[0086] [化9]



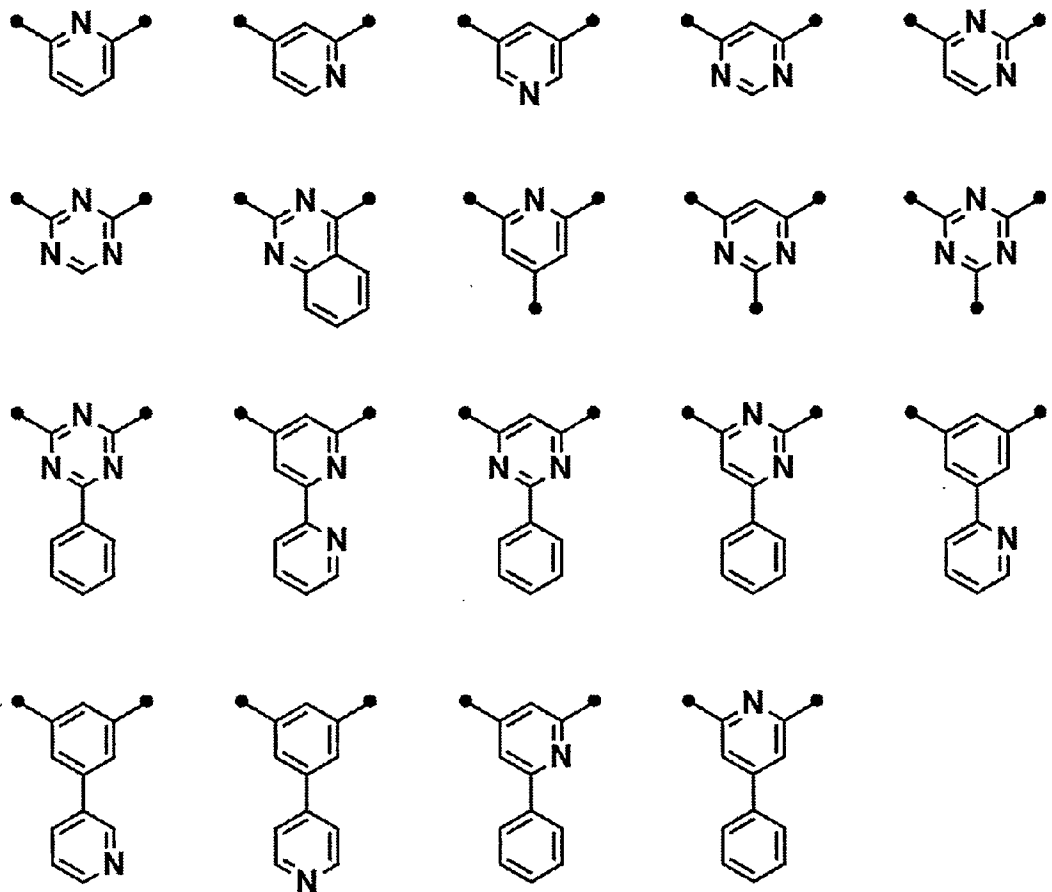
[0087]

[化10]



[0088]

[化11]

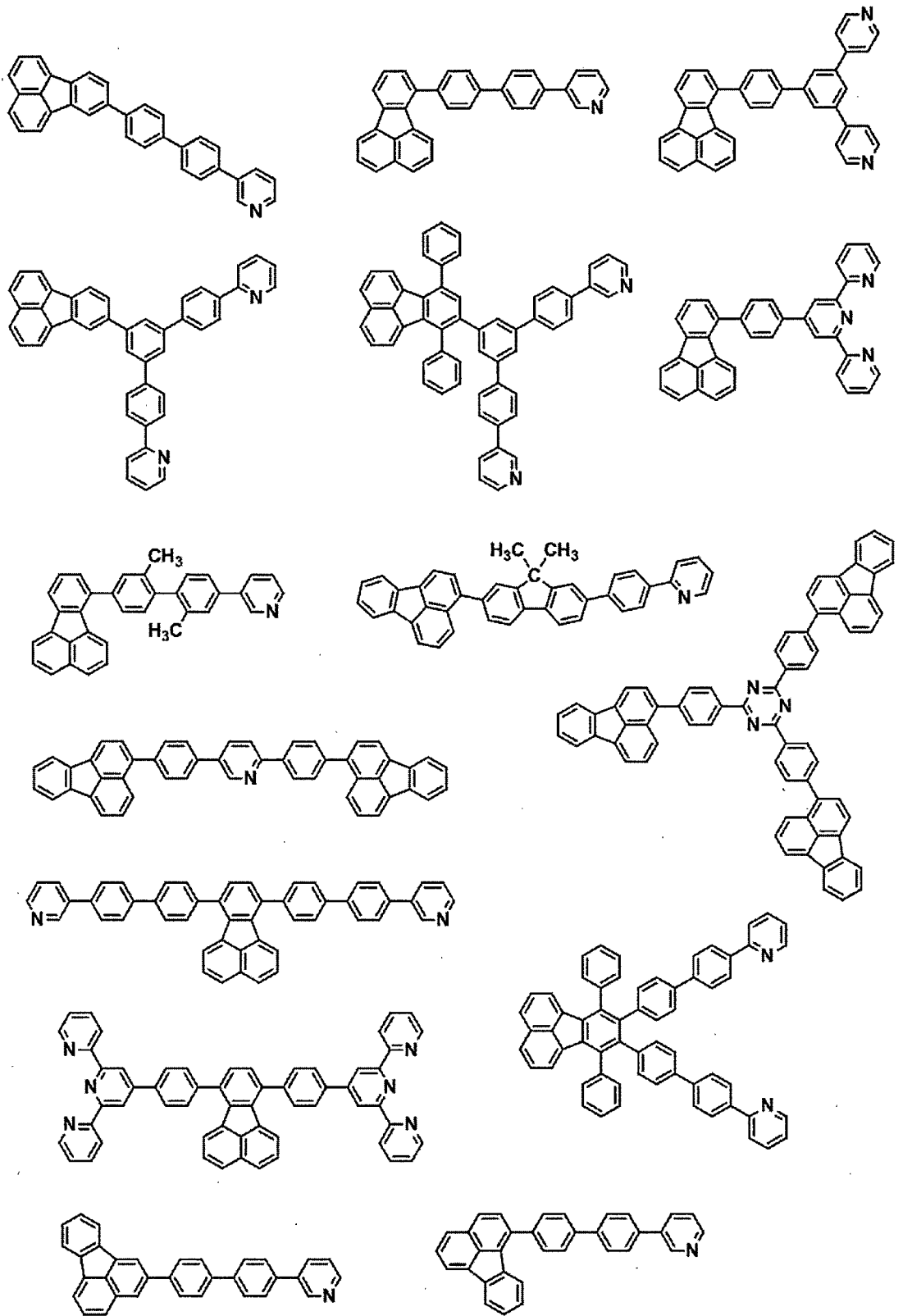


[0089] 一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体は、上記一般式(9)または(10)のいずれかの構造であることがより好ましい。これらの形態のとき、フルオランテン誘導体は、フルオランテン骨格の7位に L^1- (L^2- (HAr) $_y$) $_z$ で表される基を有する。このとき、上述の、電荷輸送性が向上し発光素子の寿命が向上する効果や、昇華性の向上、蒸着安定性の向上及び結晶性の低下といった効果や、高いガラス転移温度による膜の安定性が向上する効果がさらに高まる。

[0090] 一般式(1)で表されるフルオランテン誘導体としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

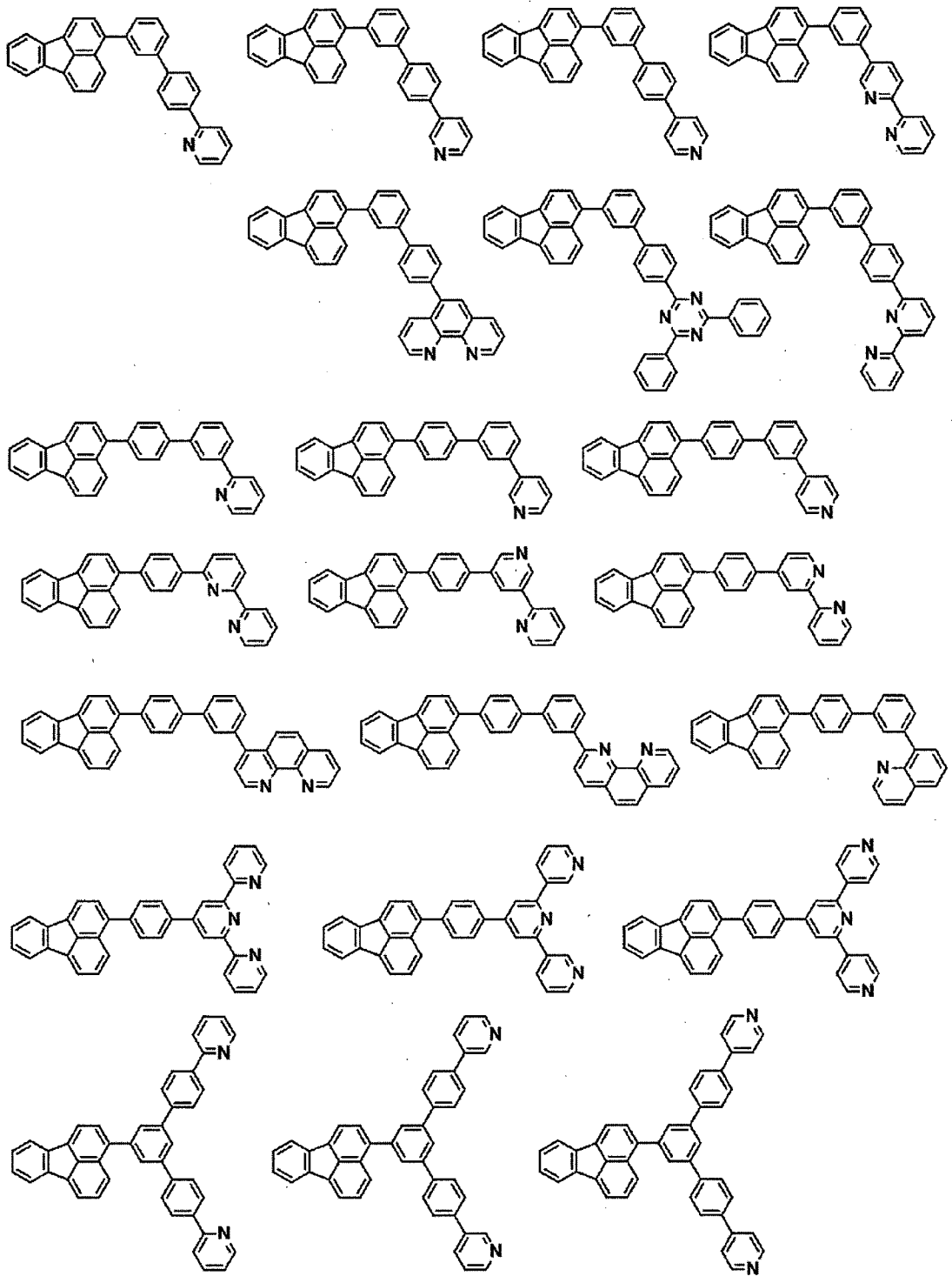
[0091]

[化12]



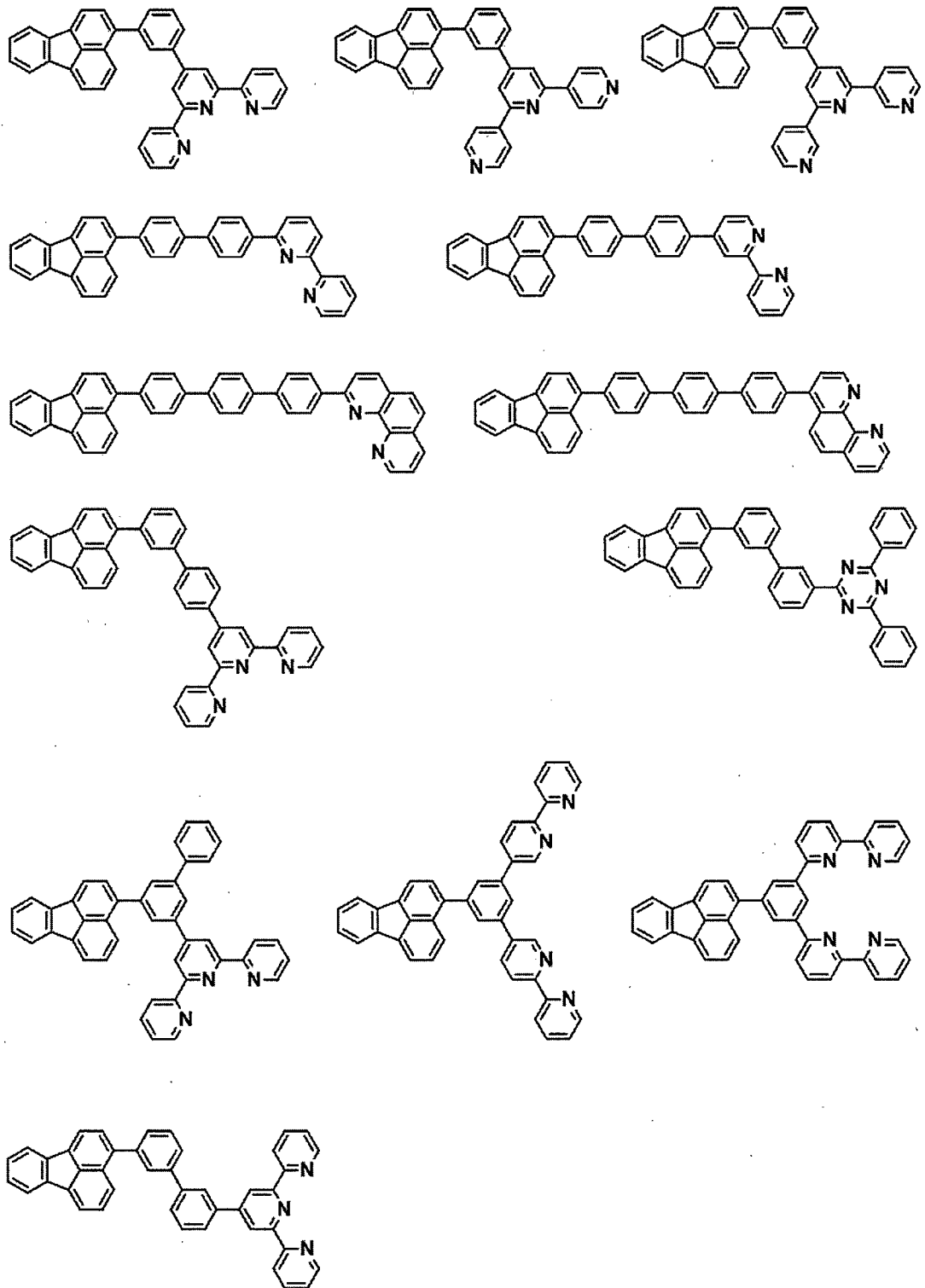
[0092]

[化14]



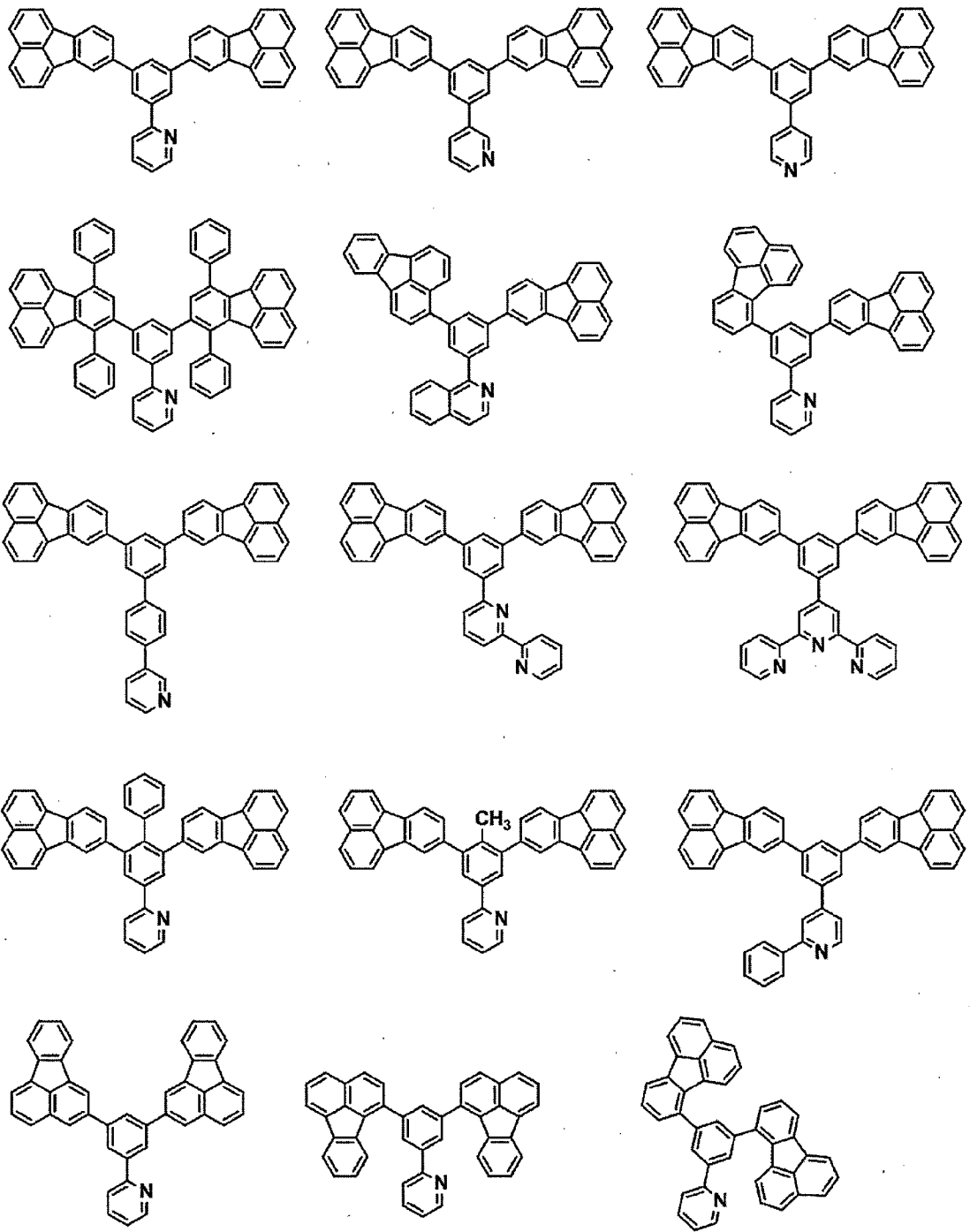
[0094]

[化15]



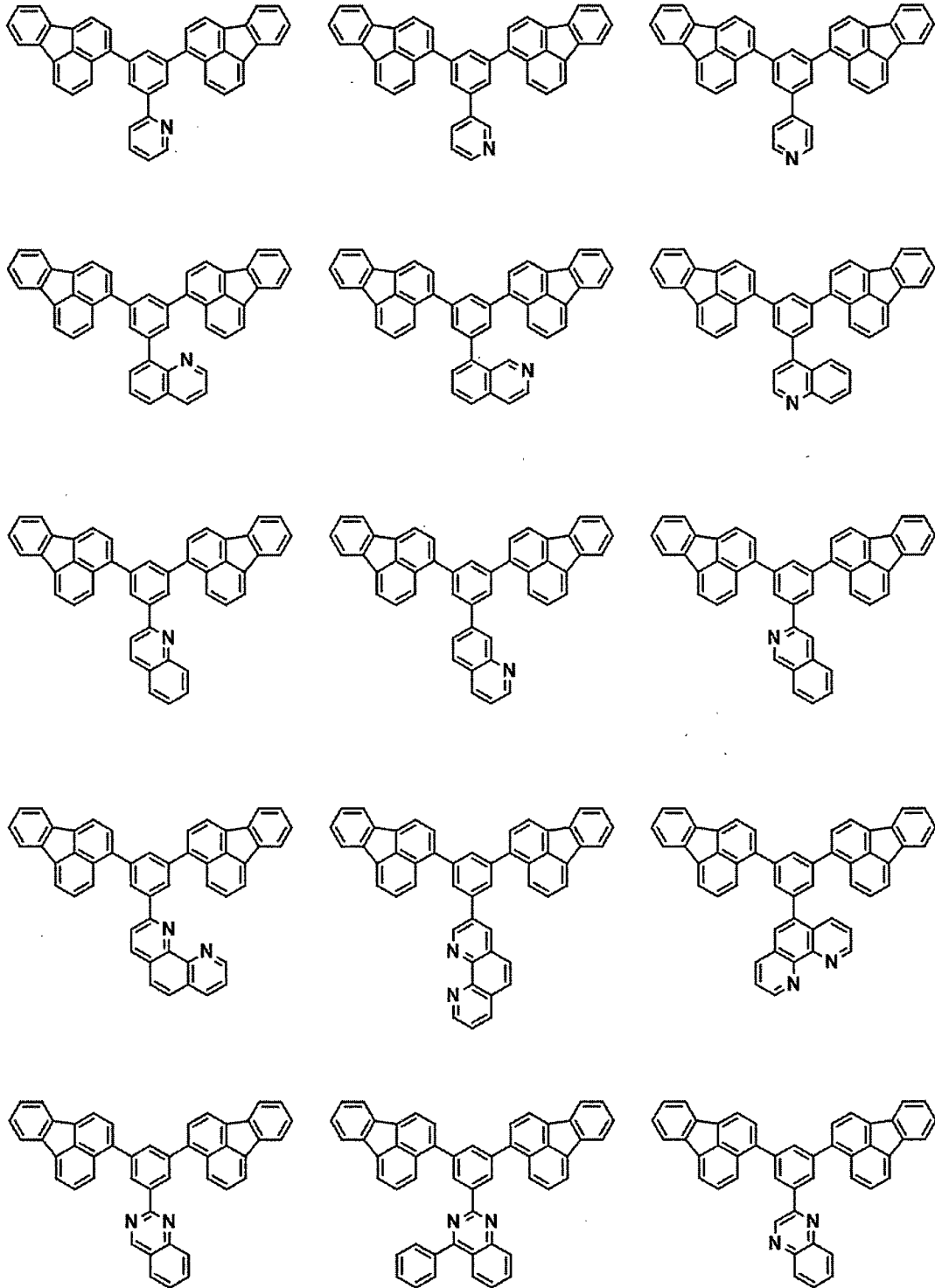
[0095]

[化17]



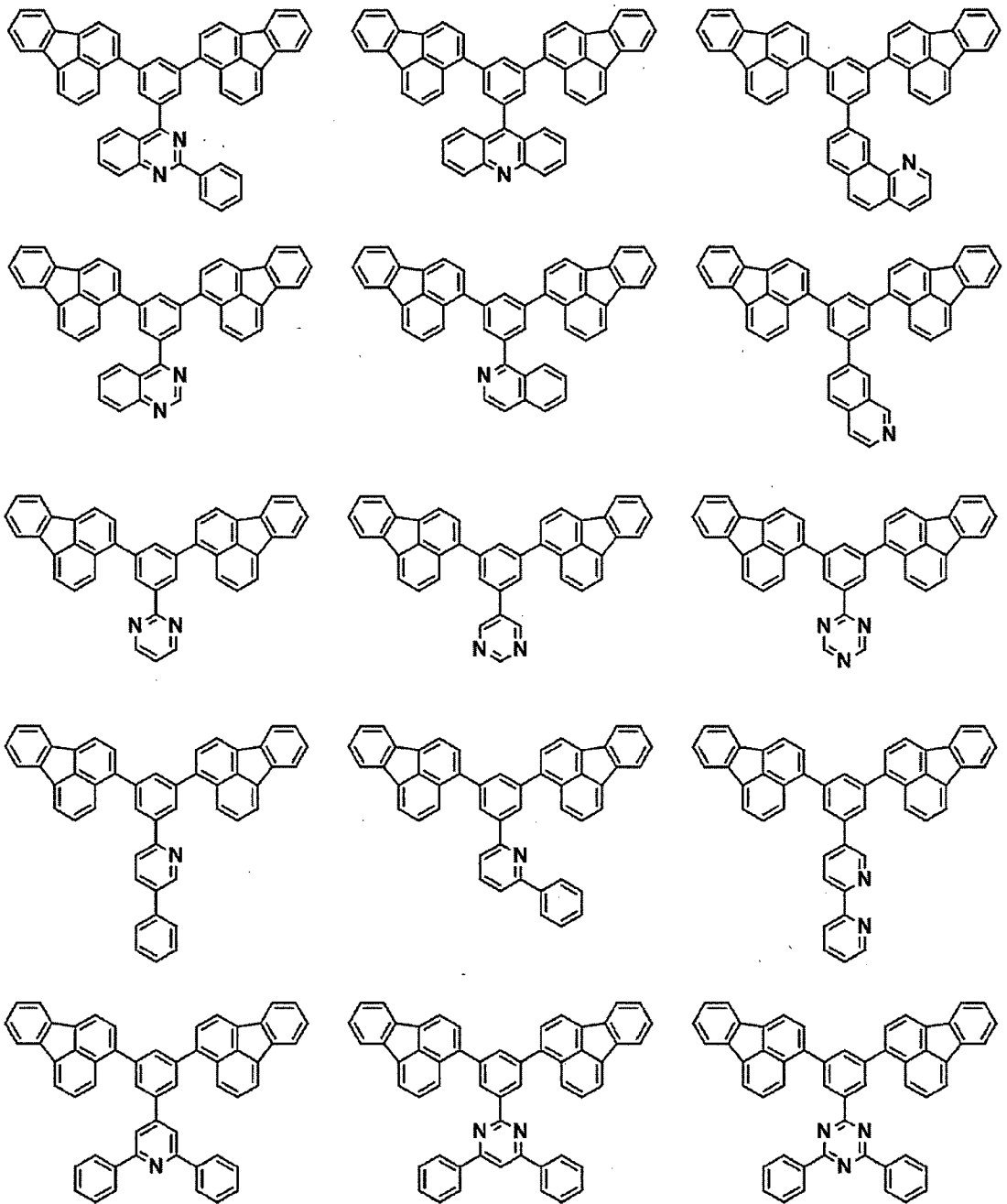
[0097]

[化18]



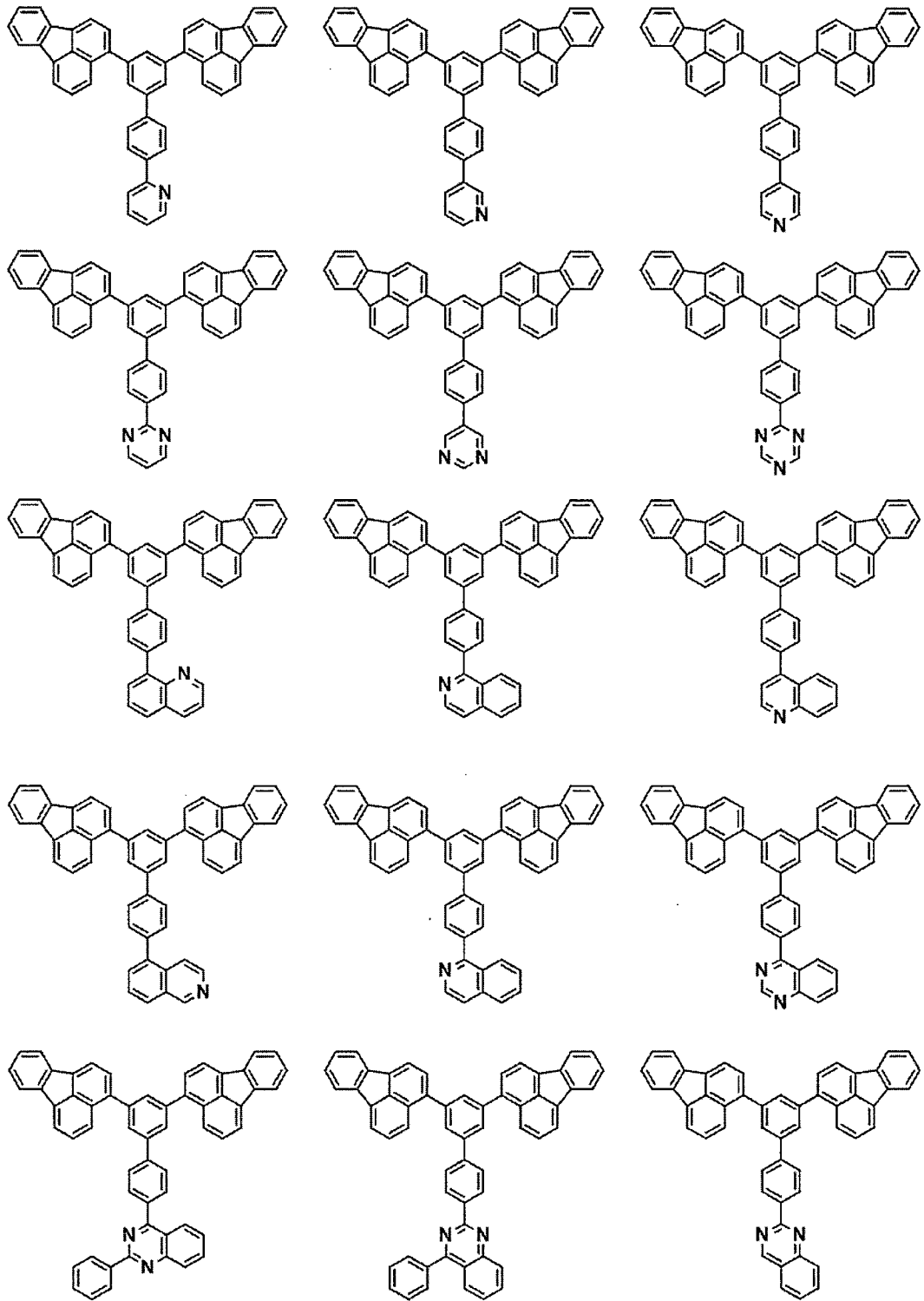
[0098]

[化19]



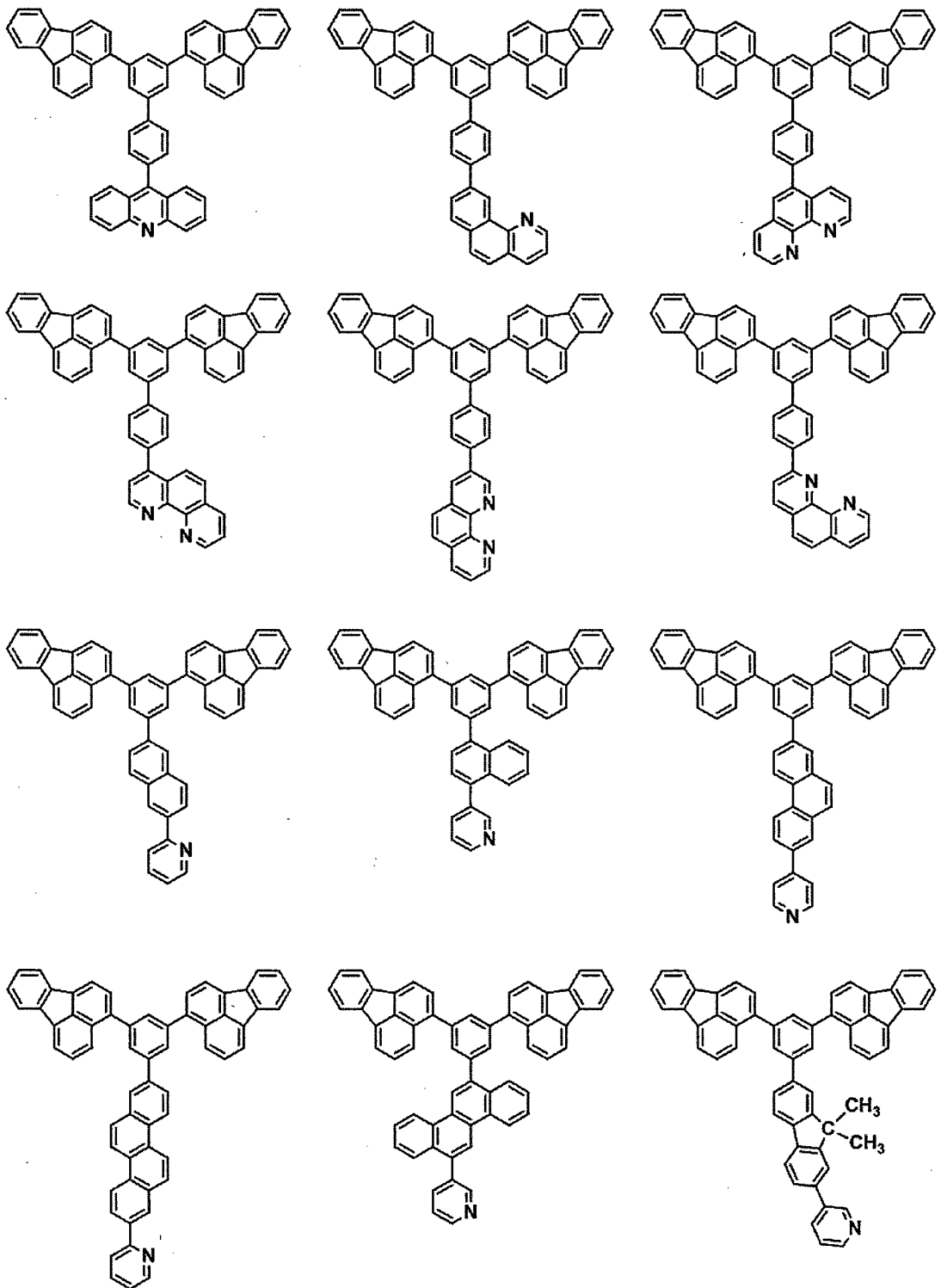
[0099]

[化20]



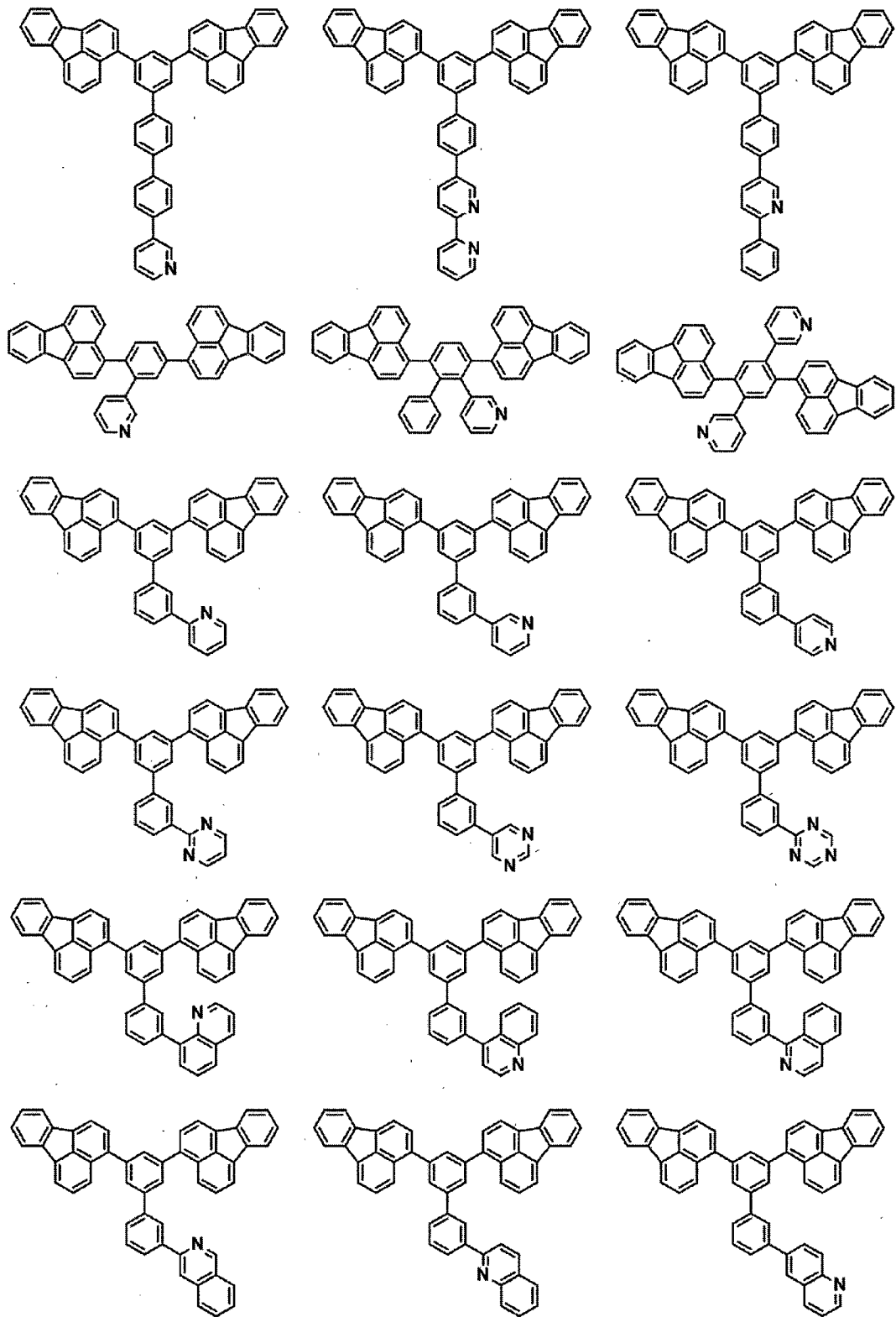
[0100]

[化21]



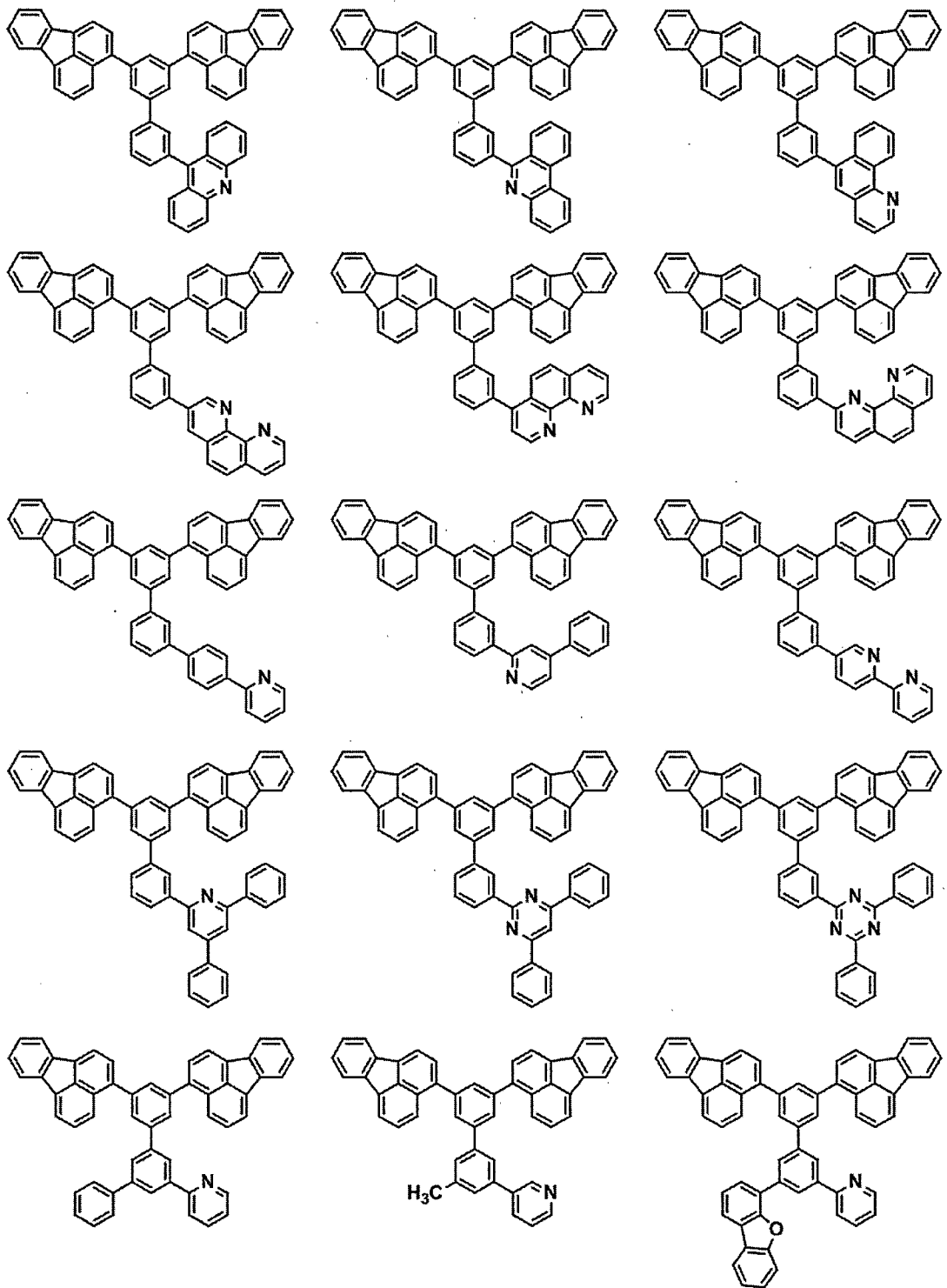
[0101]

[化22]



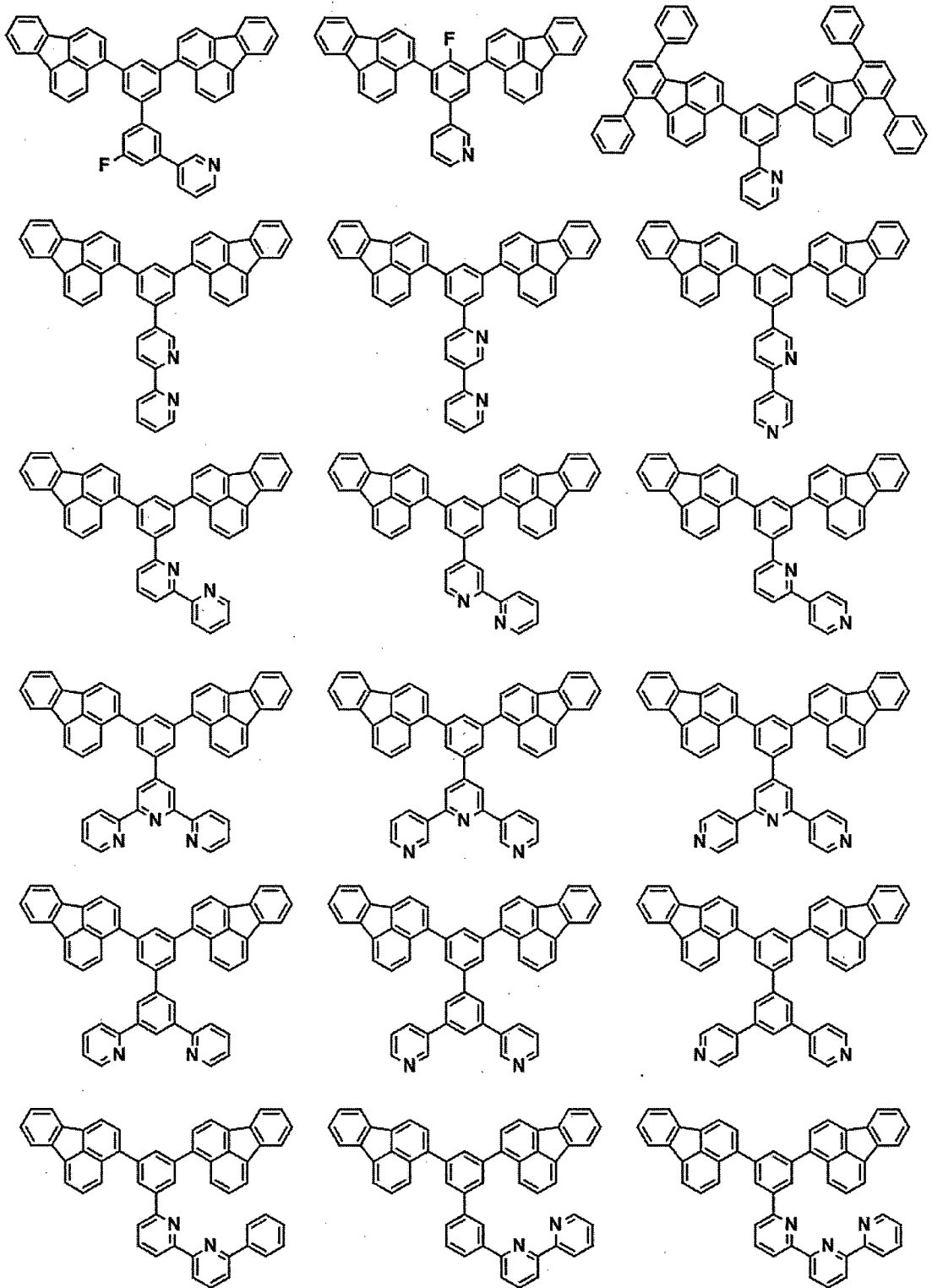
[0102]

[化23]



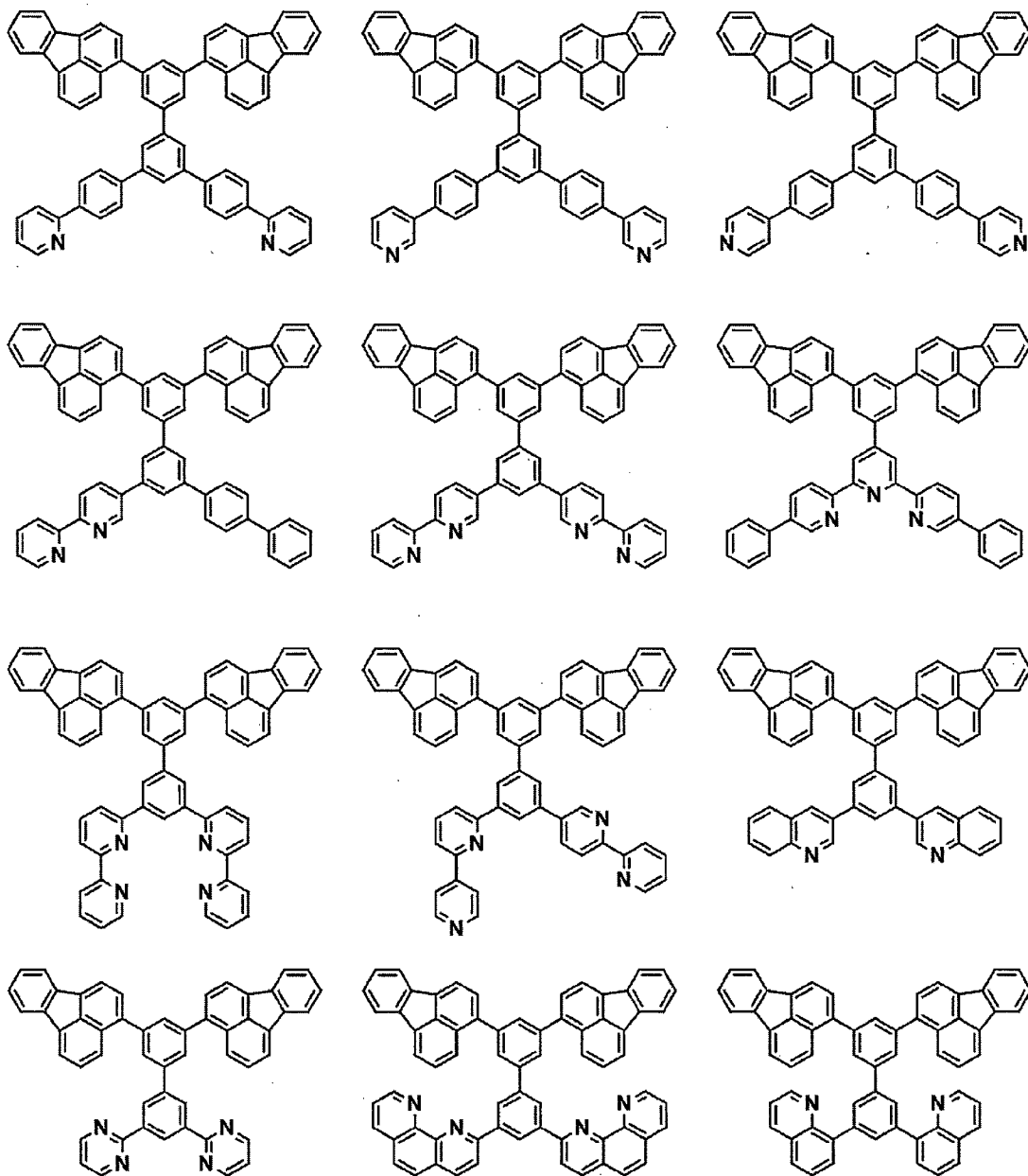
[0103]

[化24]



[0104]

[化25]



[0105] 本発明のフルオランテン誘導体の合成には、公知の方法を使用することができる。ArへL¹-(L²-(HAr)_y)_zを導入する方法としては、例えば、パラジウム触媒やニッケル触媒下で置換もしくは無置換のハロゲン化フルオランテン誘導体と置換もしくは無置換のL¹-(L²-(HAr)_y)_zとのカップリング反応を用いる方法や、パラジウム触媒やニッケル触媒下で置換もしくは無置換のフルオランテンボロン酸誘導体と置換もしくは無置換のL¹-(L²-(HAr)_y)_zとのカップリング反応を用いる方法、さらには

ハロゲン化フルオランテン誘導体やフルオランテンボロン酸誘導体を用いず置換もしくは無置換のフルオランテン誘導体と置換もしくは無置換の L^1- ($L^2-(HAr)_y$) $_z$ の触媒的炭素-水素結合活性化カップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、 Ar 、 L^1 、 L^2 、 HAr それぞれを連結する方法も同様のカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、カップリング反応だけでなく、環化反応を用いる場合もある。なお、 $L^2-(HAr)_y$ を L^1 を介してフルオランテン骨格へ導入する場合は、 $L^2-(HAr)_y$ が置換したアリールボロン酸やヘテロアリールボロン酸を用いるか、ハロゲン化アリールが置換したフルオランテン誘導体を用いてもよい。また、上記の各種ボロン酸に代えて、ボロン酸エステルを用いてもよい。

[0106] 本発明のフルオランテン誘導体は、発光素子、光電変換素子、リチウムイオン電池、燃料電池、トランジスタ等の電子デバイスに用いられることが好ましい。本発明のフルオランテン誘導体は、電子デバイスにおいて、電子デバイス材料として用いることが好ましく、特に、発光素子、光電変換素子において、発光素子材料や光電変換素子材料として用いられることが好ましい。

[0107] 発光素子材料とは、発光素子のいずれかの層に使用される材料を表し、後述するように、正孔輸送層、発光層および電子輸送層から選ばれた層に使用される材料であるほか、電極の保護層（キャップ層）に使用される材料も含む。本発明のフルオランテン誘導体を、発光素子のいずれかの層に使用することにより、高い発光効率が得られ、かつ低駆動電圧および高耐久性の発光素子が得られる。

[0108] 光電変換素子材料とは、光電変換素子のいずれかの層に使用される材料を表し、後述するように、正孔取出し層、光電変換層および電子取出し層から選ばれた層に使用される材料である。本発明の化合物を、光電変換素子のいずれかの層に使用することにより、高い変換効率を得られる。

[0109] <光電変換素子>

光電変換素子は、アノードとカソード、およびそれらアノードとカソードとの間に介在する有機層を有し、有機層において光エネルギーが電気的信号に変換される。前記有機層は少なくとも光電変換層を有していることが好ましく、さらに前記光電変換層はp型材料とn型材料を含むことがより好ましい。p型材料は、電子供与性（ドナー性）の材料であり、HOMOのエネルギー準位が浅く、正孔を輸送しやすい。n型材料は、電子吸引性（アクセプター性）の材料であり、LUMOのエネルギー準位が深く、電子を輸送しやすい。p型材料とn型材料は積層されていてもよいし、混合されていてもよい。

[0110] 有機層は、光電変換層のみからなる構成の他に、1) 正孔取出し層／光電変換層、2) 光電変換層／電子取出し層、3) 正孔取出し層／光電変換層／電子取出し層などの積層構成が挙げられる。電子取出し層とは、光電変換層からカソードへの電子の取出しが容易に行われるように設けられる層であり、通常、光電変換層とカソードとの間に設けられる。正孔取出し層とは、光電変換層からアノードへの正孔の取出しが容易に行われるように設けられる層であり、通常、アノードと光電変換層との間に設けられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。

[0111] 本発明のフルオランテン誘導体は、上記の光電変換素子において、いずれの層に用いられてもよいが、高い電子親和性および薄膜安定性を有しており、且つ、可視光領域に強い吸収を有しているため、光電変換層に用いることが好ましい。特に、優れた電子輸送能を有していることから、光電変換層のn型材料に用いることが好ましい。また、本発明のフルオランテン誘導体は、特に高い電子親和性を有することから、電子取り出し層にも好適に用いることができる。これにより、光電変換層から陰極への電子取出し効率が高められるため、変換効率を向上させることが可能となる。

[0112] 光電変換素子は、光センサーに用いることができる。また、本実施形態における光電変換素子は、太陽電池に用いることもできる。

[0113] <発光素子>

次に、本発明の発光素子の実施の形態について詳細に説明する。

- [0114] 本発明の発光素子は、陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極との間に介在する有機層を有し、該有機層は少なくとも発光層と電子輸送層を有し、該有機層、特に発光層が電気エネルギーにより発光する。
- [0115] 有機層は、発光層／電子輸送層のみからなる構成の他に、1) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層および2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層、3) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層などの積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。また、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、蛍光発光層と燐光発光層を組み合わせた発光素子でもよい。さらにそれぞれ互いに異なる発光色を示す発光層を積層することができる。
- [0116] また、上記の素子構成を中間層を介して複数積層したタンデム型であってもよい。中でも、少なくとも一層は燐光発光層であることが好ましい。上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、公知の材料構成を用いることができる。タンデム型の具体例は、例えば4) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷発生層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、5) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／電荷発生層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層といった、陽極と陰極の間に中間層として電荷発生層を含む積層構成が挙げられる。中間層を構成する材料としては、具体的にはピリジン誘導体、フェナントロリン誘導体が好ましく用いられる。
- [0117] 本発明のフルオランテン誘導体は、上記の素子構成において、いずれの層に用いられてもよいが、高い電子注入輸送能、蛍光量子収率および薄膜安定性を有しているため、発光素子の発光層、電子輸送層または中間層に用いることが好ましい。特に、優れた電子注入輸送能を有していることから、電子輸送層または中間層に用いることが好ましい。中間層に用いる場合は、電荷発生層に用いることが好ましい。これらの中でも、特に、電子輸送層に好適に用いることができる。

[0118] (陽極および陰極)

本発明の発光素子において、陽極と陰極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明または半透明であることが好ましい。通常、基板上に形成される陽極を透明電極とする。

[0119] 陽極に用いる材料は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料、かつ光を取り出すために透明または半透明であれば、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に好ましい。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが好ましい。例えば $300 \Omega / \square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10 \Omega / \square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、 $20 \Omega / \square$ 以下の低抵抗の基板を使用することが特に好ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100 \sim 300 \text{ nm}$ の間で用いられることが多い。

[0120] また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.5 mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。または、 SiO_2 などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、第一電極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線

ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

[0121] 陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。中でも、主成分としてはアルミニウム、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。特にマグネシウムと銀で構成されると、本発明における電子輸送層および電子注入層への電子注入が容易になり、低電圧駆動が可能になるため好ましい。

[0122] さらに、陰極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を、保護膜層として陰極上に積層することが好ましい例として挙げられる。また、本発明のフルオランテン誘導体もこの保護膜層（キャップ層）として利用できる。ただし、陰極側から光を取り出す素子構造（トップエミッション構造）の場合は、保護膜層は可視光領域で光透過性のある材料から選択される。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど特に制限されない。

[0123] （正孔輸送層）

正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料は、電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが好ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、ト

ラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。

[0124] このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、例えば、4, 4′-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(TPD)、4, 4′-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(NPD)、4, 4′-ビス(N, N-ビス(4-ピフェニル)アミノ)ピフェニル(TBDB)、ビス(N, N′-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N′-ジフェニル-4, 4′-ジアミノ-1, 1′-ピフェニル(TPD232)といったベンジジン誘導体、4, 4′, 4″-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA)、4, 4′, 4″-トリス(1-ナフチル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(1-TNA)などのスターバーストアリアルアミンと呼ばれる材料群、カルバゾール骨格を有する材料が挙げられる。

[0125] 中でもカルバゾール多量体、具体的にはビス(N-アリアルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのカルバゾール2量体の誘導体、カルバゾール3量体の誘導体、カルバゾール4量体の誘導体、トリフェニレン化合物、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、フラレン誘導体、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。さらにp型Si、p型SiC等の無機化合物も使用できる。本発明のフルオランテン誘導体も、電気化学的安定性に優れているため、正孔輸送材料として用いることができる。

[0126] 本発明のフルオランテン誘導体は電子注入輸送特性が優れているので、これを電子輸送層に用いた場合、電子が発光層で再結合せず、一部正孔輸送層までもれてしまう懸念がある。そのため正孔輸送層には電子ブロック性の優

れた化合物を用いるのが好ましい。中でも、カルバゾール骨格を含有する化合物は電子ブロック性に優れ、発光素子の高効率化に寄与できるので好ましい。さらに上記カルバゾール骨格を含有する化合物が、カルバゾール2量体、カルバゾール3量体、またはカルバゾール4量体骨格を含有することが好ましい。これらは良好な電子ブロック性と、正孔注入輸送特性を併せ持っているためである。

[0127] さらに、正孔輸送層にカルバゾール骨格を含有する化合物を用いた場合、組み合わせる発光層が後述するリン光発光材料を含んでいることがより好ましい。上記カルバゾール骨格を有する化合物は高い三重項励起子ブロック機能も有しており、リン光発光材料と組み合わせた場合に高発光効率化できるためである。また高い正孔移動度を有する点で優れているトリフェニレン骨格を含有する化合物を正孔輸送層に用いると、キャリアバランスが向上し、発光効率向上、耐久寿命向上といった効果が得られるので好ましい。トリフェニレン骨格を含有する化合物が2つ以上のジアリアルアミノ基を有していると、さらに好ましい。上記カルバゾール骨格を含有する化合物、またはトリフェニレン骨格を含有する化合物はそれぞれ単独で正孔輸送層として用いてもよいし、互いに混合して用いてもよい。また本発明の効果を損なわない範囲で他の材料が混合されていてもよい。また正孔輸送層が複数層で構成されている場合は、いずれか1層にカルバゾール骨格を含有する化合物、あるいは、トリフェニレン骨格を含有する化合物が含まれていればよい。

[0128] (正孔注入層)

陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を設けてもよい。正孔注入層を設けることで発光素子が低駆動電圧化し、耐久寿命も向上する。正孔注入層には通常正孔輸送層に用いる材料よりもイオン化ポテンシャルの小さい材料が好ましく用いられる。具体的には、上記TPD232のようなベンジジン誘導体、スターバーストアリアルアミン材料群が挙げられる他、フタロシアニン誘導体等も用いることができる。また正孔注入層がアクセプター性化合物単独で構成されているか、またはアクセプター性化合物が別の正孔輸送材料にド

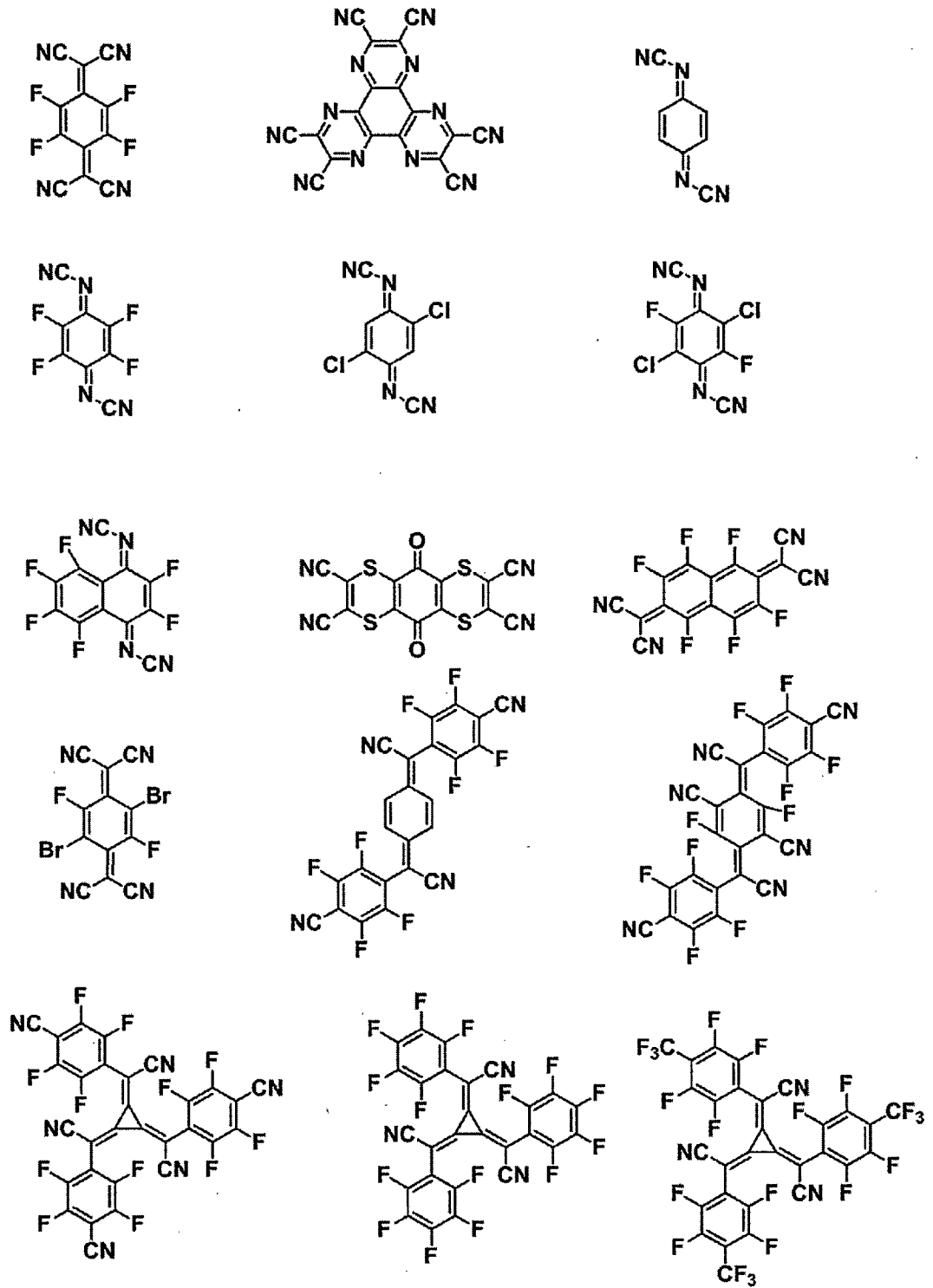
ープされて用いられていることも好ましい。アクセプター性化合物の例としては、塩化鉄 (III)、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化アンチモンのような金属塩化物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ルテニウムのような金属酸化物、トリス (4-ブロモフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモネート (TBPAH) のような電荷移動錯体が挙げられる。また分子内にニトロ基、シアノ基、ハロゲンまたはトリフルオロメチル基を有する有機化合物や、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラーレンなども好適に用いられる。これらの化合物の具体的な例としては、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F_4 -TCNQ)、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノー-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン (HAT-CN₆)、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、p-ベンゾキノン、2, 6-ジクロロベンゾキノン、2, 5-ジクロロベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン、o-ジシアノベンゼン、p-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノベンゾキノン、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、p-シアノニトロベンゼン、m-シアノニトロベンゼン、o-シアノニトロベンゼン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジクロロナフトキノン、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1, 3-ジニトロナフタレン、1, 5-ジニトロナフタレン、9-シアノアントラセン、9-ニトロアントラセン、9, 10-アントラキノン、1, 3, 6, 8-テトラニトロカルバゾール、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 3, 5, 6-テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、C₆₀、およびC₇₀などが挙げられる。

[0129] これらの中でも、金属酸化物やシアノ基含有化合物が取り扱いやすく、蒸着もしやすいことから、容易に上述した効果が得られるので好ましい。好ま

しい金属酸化物の例としては酸化モリブデン、酸化バナジウム、または酸化ルテニウムがあげられる。シアノ基含有化合物の中では、(a) 分子内に、シアノ基の窒素原子以外に少なくとも1つの電子受容性窒素有する化合物、(b) 分子内にハロゲンとシアノ基の両方を有している化合物、(c) 分子内にカルボニル基とシアノ基の両方を有している化合物、または(d) 分子内にハロゲンとシアノ基の両方を有し、さらにシアノ基の窒素原子以外に少なくとも1つの電子受容性窒素有する化合物が強い電子アクセプターとなるためより好ましい。このような化合物として具体的には以下のような化合物があげられる。

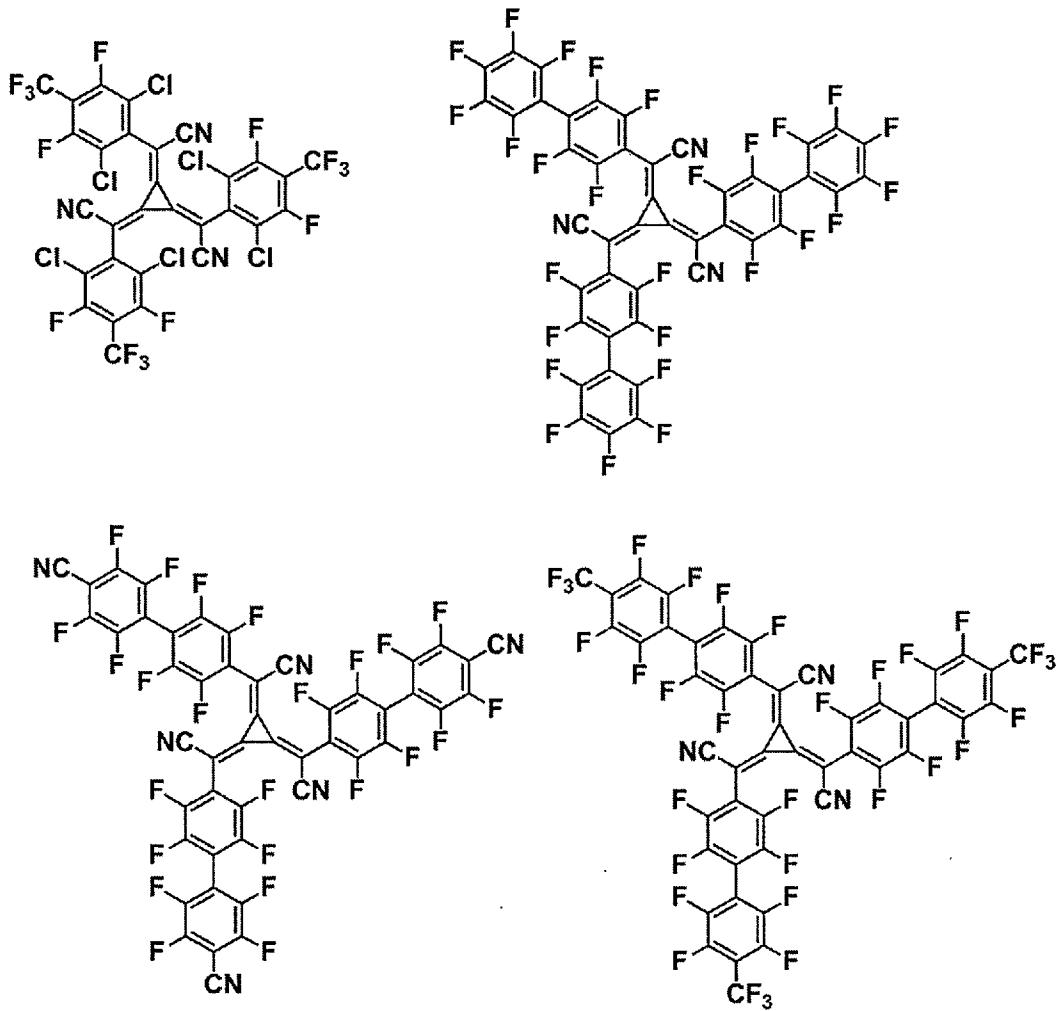
[0130]

[化26]



[0131]

[化27]



[0132] 正孔注入層がアクセプター性化合物単独で構成される場合、または正孔注入層にアクセプター性化合物がドーピングされている場合のいずれの場合も、正孔注入層は1層であってもよいし、複数の層が積層されていてもよい。またアクセプター化合物がドーピングされている場合に組み合わせて用いる正孔注入材料は、正孔輸送層への正孔注入障壁が緩和できるという観点から、正孔輸送層に用いる化合物と同一の化合物であることがより好ましい。

[0133] (発光層)

発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、それぞれ発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すな

わち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層はホスト材料とドーパント材料の混合からなることが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料は発光色の制御ができる。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

[0134] 発光材料は、具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフエン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。

[0135] 発光材料に含有されるホスト材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリアル環を有する化合物やその誘導体、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジ

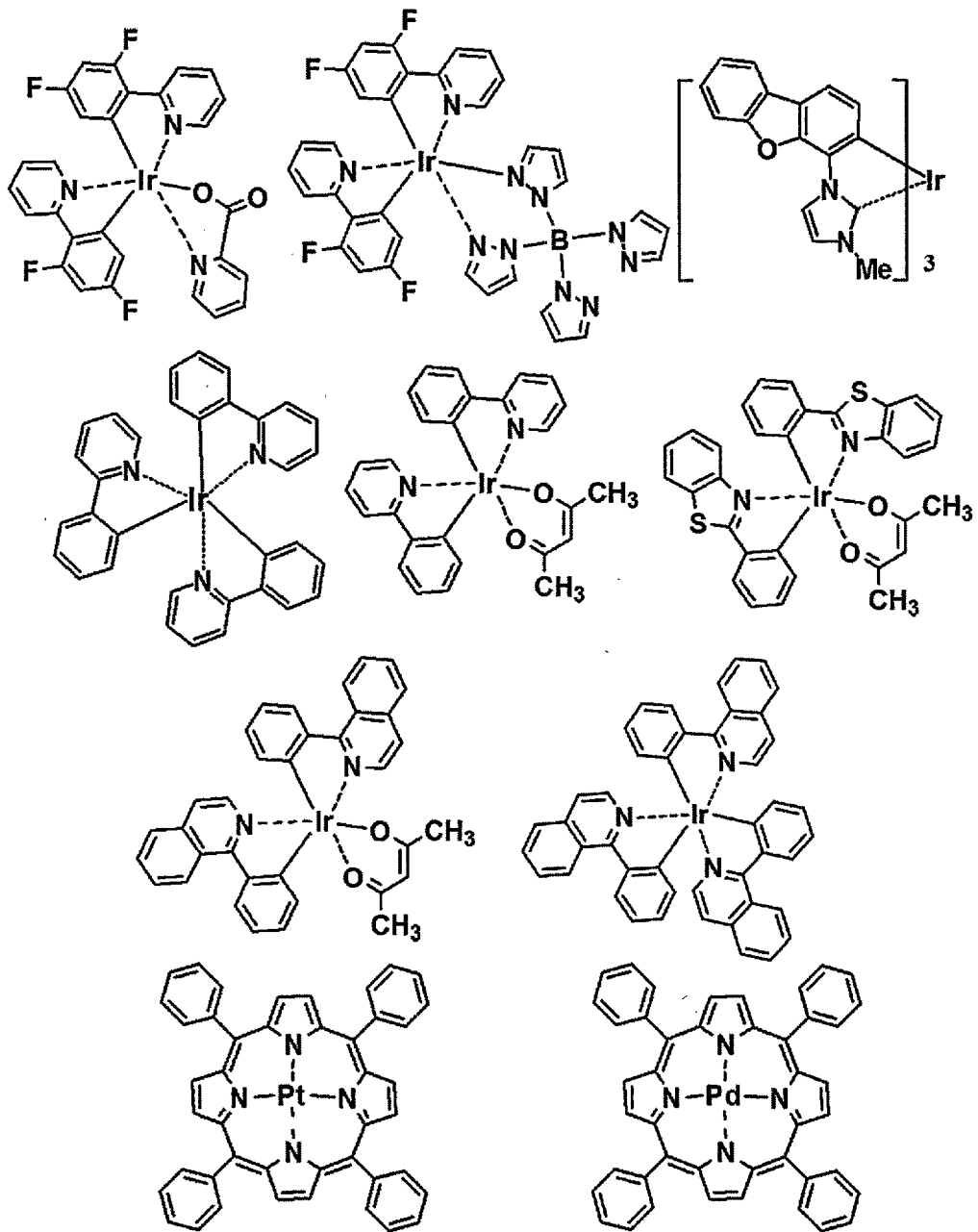
フェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。またドーパント材料には、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリアル環を有する化合物やその誘導体(例えば2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-9, 10-ジフェニルアントラセンや5, 6, 11, 12-テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9, 9'-スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピリジン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリアル環を有する化合物やその誘導体、ボラン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4'-ビス(2-(4-ジフェニルアミノフェニル)エテニル)ビフェニル、4, 4'-ビス(N-(スチルベン-4-イル)-N-フェニルアミノ)スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3, 4-c]ピロール誘導体、2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-(2'-ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9, 9a, 1-g h]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾー

ル、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などを用いることができる。

[0136] また発光層にリン光発光材料が含まれていてもよい。リン光発光材料とは、室温でもリン光発光を示す材料である。ドーパントしてリン光発光材料を用いる場合は基本的に室温でもリン光発光が得られる必要があるが、特に限定されるものではなく、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、オスミウム(Os)、及びレニウム(Re)からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体化合物であることが好ましい。中でも室温でも高いリン光発光収率を有するという観点から、イリジウム、もしくは白金を有する有機金属錯体がより好ましい。リン光発光性のドーパントと組み合わせて用いられるホストとしては、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ピリジン、ピリミジン、トリアジン骨格を有する含窒素芳香族化合物誘導体、ポリアリールベンゼン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トルキセン誘導体、トリフェニレン誘導体といった芳香族炭化水素化合物誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフェン誘導体といったカルコゲン元素を含有する化合物、ベリリウムキノリノール錯体といった有機金属錯体などが好適に用いられるが、基本的に用いるドーパントよりも三重項エネルギーが大きく、電子、正孔がそれぞれの輸送層から円滑に注入され、また輸送するものであればこれらに限定されるものではない。また2種以上の三重項発光ドーパントが含有されていてもよいし、2種以上のホスト材料が含有されていてもよい。さらに1種以上の三重項発光ドーパントと1種以上の蛍光発光ドーパントが含有されていてもよい。

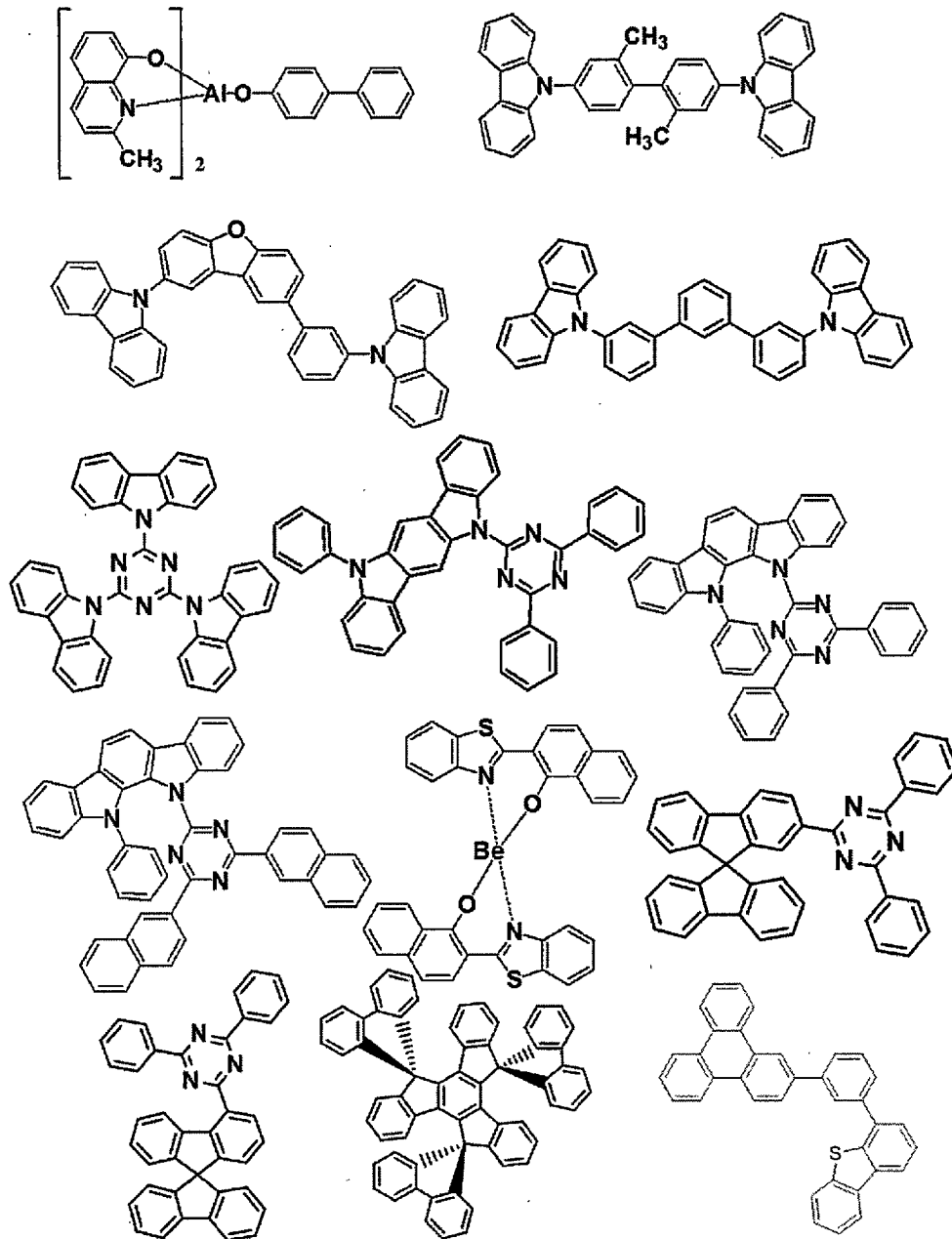
[0137] 好ましいリン光発光性ホストまたはドーパントとしては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

[0138] [化28]



[0139]

[化29]



[0140] また、発光層に熱活性化遅延蛍光材料が含まれていてもよい。熱活性化遅延蛍光材料は、一般的に、TADF材料とも呼ばれ、一重項励起状態のエネルギー準位と三重項励起状態エネルギー準位のエネルギーギャップを小さくすることで、三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差を促進し、一重項励起子生成確率を向上させた材料である。熱活性化遅延蛍光材料は、単一の材料で熱活性化遅延蛍光を示す材料であってもいいし、複数の材料で

熱活性化遅延蛍光を示す材料であってよい。用いられる熱活性化遅延蛍光材料は、単一でも複数の材料でもよく、公知の材料を用いることができる。具体的には、例えば、ベンゾニトリル誘導体、トリアジン誘導体、ジスルホキシド誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ジヒドロフェナジン誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。

[0141] 本発明のフルオランテン誘導体も、高い発光性能を有することから、発光材料として用いることができる。本発明のフルオランテン誘導体は、青色～緑色領域（400～600nm領域）に強い発光を示すことから、青色および緑色発光材料として好適に用いることができる。本発明のフルオランテン誘導体は、高い蛍光量子収率をもつことから、蛍光ドーパント材料として好適に用いられる。また、フルオランテン骨格は高い三重項エネルギー準位を有しており、燐光ホストとしても好適に用いることができる。特に、緑色燐光ホスト、赤色燐光ホストに好適に用いることができる。

[0142] （電子輸送層）

本発明において、電子輸送層とは、陰極と発光層との間にある層である。電子輸送層は単層でも複数層であってもよく、陰極もしくは発光層に接していてもいいし、接していなくてもよい。電子輸送層には、陰極からの電子注入効率が高いこと、注入された電子を効率良く輸送すること、発光への電子注入効率が高いことなどが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質で構成されることが好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。したがって、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

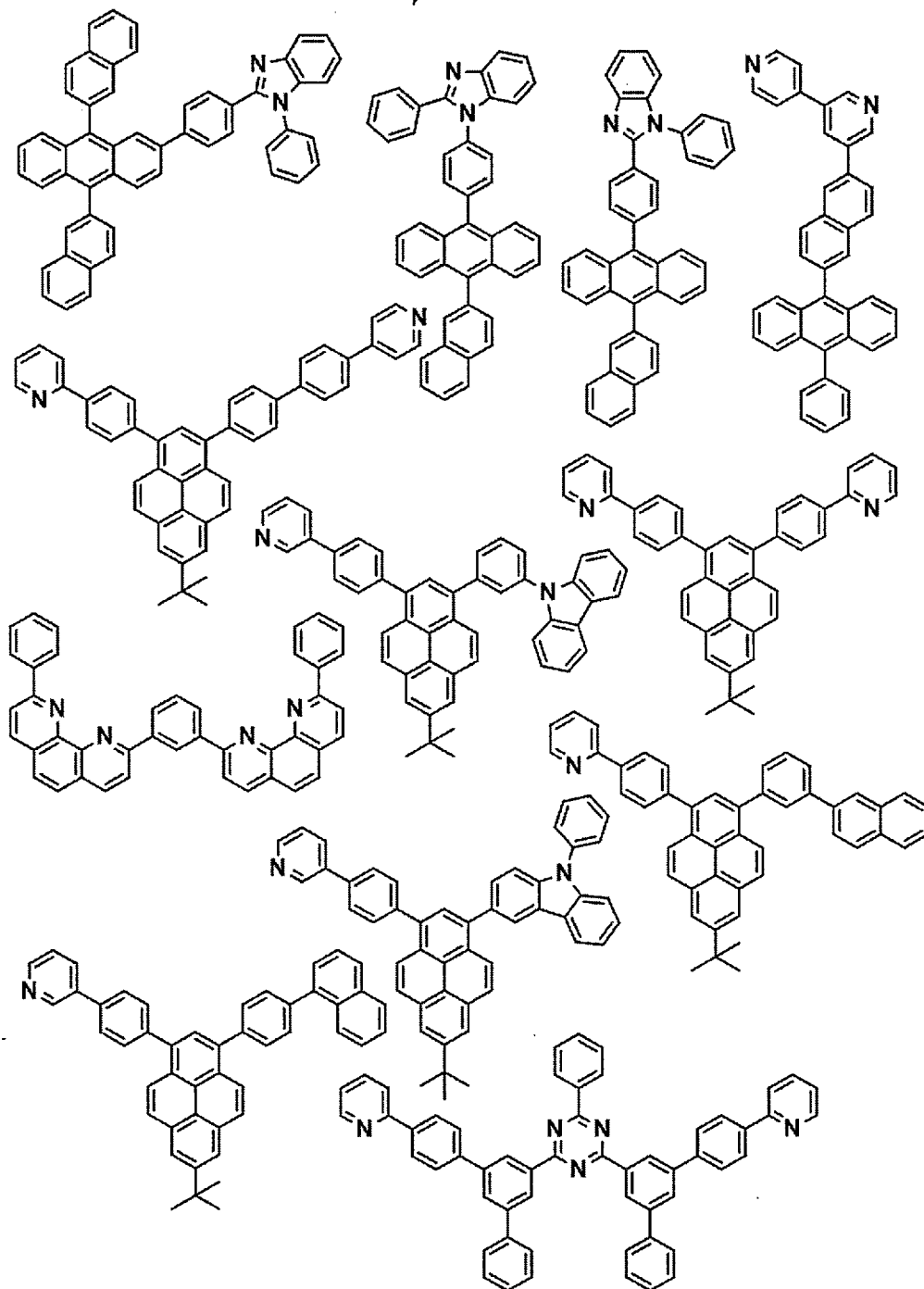
- [0143] 電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、4, 4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体が挙げられるが、駆動電圧を低減し、高効率発光が得られることから、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成され、電子受容性窒素を含む芳香族複素環構造を有する化合物を用いることが好ましい。
- [0144] 電子受容性窒素を含む芳香族複素環構造を有する化合物としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナンスロイミダゾール環などが挙げられる。
- [0145] これらの電子受容性窒素を含む芳香族複素環を有する化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1, 3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾリル]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロ

インや1, 3-ビス(1, 10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2, 2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9, 9'-スピロピフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2, 5-ビス(6'-(2', 2''-ビピリジル))-1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1, 3-ビス(4'-(2, 2': 6' 2''-ターピリジニル))ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス(1-ナフチル)-4-(1, 8-ナフチリジン-2-イル)フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の観点から好ましく用いられる。また、これらの誘導体が、縮合多環芳香族骨格を有している、ガラス転移温度が向上すると共に、電子移動度も大きくなり発光素子の低電圧化の効果が大きいのでより好ましい。さらに、素子耐久寿命が向上し、合成のし易さ、原料入手が容易であることを考慮すると、縮合多環芳香族骨格はアントラセン骨格、ピレン骨格またはフェナントロリン骨格であることが特に好ましい。上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料を2種以上混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いたりしても構わない。

[0146] 好ましい電子輸送材料としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

[0147]

[化30]



[0148] これら以外にも、国際公開第2004-63159号、国際公開第2003-60956号、Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)、Org. Electron. 4, 113 (2003)、国際公開第2010-113743号、国際公開第2010-1817号等に掲載された電子輸送材料も用いることができる。

- [0149] また、本発明のフルオランテン誘導体も高い電子注入輸送能を有することから電子輸送材料として好適に用いられる。
- [0150] 本発明のフルオランテン誘導体が電子輸送材料として用いられる場合には、その各一種のみに限る必要はなく、本発明の複数のフルオランテン誘導体の複数種を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を本発明の効果を損なわない範囲で本発明のフルオランテン誘導体と混合して用いたりしてもよい。混合しうる電子輸送材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、4, 4'-ビス（ジフェニルエテニル）ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、リチウムキノリノール、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（III）などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体が挙げられる。
- [0151] 上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いたりしても構わない。また、ドナー性材料を含有してもよい。ここで、ドナー性材料とは電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。
- [0152] 本発明におけるドナー性材料の好ましい例としては、アルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体などが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の好ましい種類としては、低仕事関数で電子輸送能向上の効果が大きいリチウム、ナトリウム、セシウムといったアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウムといっ

たアルカリ土類金属が挙げられる。

[0153] また、真空中での蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩、あるいは有機物との錯体の状態であることが好ましい。さらに、大気中での取扱を容易にし、添加濃度の制御のし易さの点で、有機物との錯体の状態にあることがより好ましい。無機塩の例としては、 Li_2O 、 Li_2O 等の酸化物、窒化物、 LiF 、 NaF 、 KF 等のフッ化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等の炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の好ましい例としては、原料が安価で合成が容易な点から、リチウムが挙げられる。また、有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキソトリアゾールなどが挙げられる。中でも、アルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、リチウムと有機物との錯体がより好ましく、リチウムキノリノールが特に好ましい。これらのドナー性材料を2種以上混合して用いてもよい。

[0154] 好適なドーピング濃度は材料やドーピング領域の膜厚によっても異なるが、例えばドナー性材料がアルカリ金属、アルカリ土類金属といった無機材料の場合は、電子輸送材料とドナー性材料の蒸着速度比が $10000:1\sim 2:1$ の範囲となるようにして共蒸着して電子輸送層としたものが好ましい。蒸着速度比は $100:1\sim 5:1$ がより好ましく、 $100:1\sim 10:1$ がさらに好ましい。またドナー性材料が金属と有機物との錯体である場合は、電子輸送材料とドナー性材料の蒸着速度比が $100:1\sim 1:100$ の範囲となるようにして共蒸着して電子輸送層としたものが好ましい。蒸着速度比は $10:1\sim 1:10$ がより好ましく、 $7:3\sim 3:7$ がより好ましい。

[0155] また、上記のような本発明のフルオランテン誘導体にドナー性材料がドーピングされた電子輸送層は、複数の発光素子を連結するタンデム構造型素子における電荷発生層として用いられていてもよい。特に、ドナー性材料としてアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属がドーピングされるとき電荷発生層として好適に用いることができる。

[0156] 電子輸送層にドナー性材料をドーピングして電子輸送能を向上させる方法は、薄膜層の膜厚が厚い場合に特に効果を発揮するものである。電子輸送層および発光層の合計膜厚が50 nm以上の場合に特に好ましく用いられる。例えば、発光効率を向上させるために干渉効果を利用する方法があるが、これは発光層から直接放射される光と、陰極で反射された光の位相を整合させて光の取り出し効率を向上させるものである。この最適条件は光の発光波長に応じて変化するが、電子輸送層および発光層の合計膜厚が50 nm以上となり、赤色などの長波長発光の場合には100 nm近くの厚膜になる場合がある。

[0157] ドーピングする電子輸送層の膜厚は、電子輸送層の一部分または全部のどちらでも構わない。一部分にドーピングする場合、少なくとも電子輸送層／陰極界面にはドーピング領域を設けることが望ましく、陰極界面付近にドーピングするだけでも低電圧化の効果は得られる。一方、ドナー性材料が発光層に直接接していると発光効率を低下させる悪影響を及ぼす場合があり、その場合には発光層／電子輸送層界面にノンドープ領域を設けることが好ましい。

[0158] (電子注入層)

本発明において、陰極と電子輸送層の間に電子注入層を設けてもよい。一般的に電子注入層は陰極から電子輸送層への電子の注入を助ける目的で挿入されるが、挿入する場合は、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物を用いてもよいし、上記のドナー性材料を含有する層を用いてもよい。本発明のフルオランテン誘導体が電子注入層に含まれていてもよい。

[0159] また電子注入層に絶縁体や半導体の無機物を用いることもできる。これらの材料を用いることで発光素子の短絡を有効に防止して、かつ電子注入性を向上させることができるので好ましい。

[0160] このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属の

ハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点でより好ましい。

[0161] 具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 Na_2S 及び Na_2Se が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0162] さらに有機物と金属の錯体も好適に用いられる。電子注入層に有機物と金属の錯体を用いる場合は膜厚調整が容易であるのでより好ましい。このような有機金属錯体の例としては有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、ピリジルフェノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキシトリアゾールなどが挙げられる。中でも、アルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、リチウムと有機物との錯体がより好ましく、リチウムキノリノールが特に好ましい。

[0163] (電荷発生層)

本発明において、電荷発生層とは、上記のタンデム構造型素子における、陽極と陰極の間にある中間層であり、電荷分離により正孔および電子を発生させる層である。電荷発生層は、一般に、陰極側のp型層と陽極側のn型層から形成される。これらの層には、効率的な電荷分離と、生じたキャリアの効率的な輸送が望まれる。

[0164] p型の電荷発生層には、上述の正孔注入層や正孔輸送層に用いられる材料を用いることができる。例えば、HAT-CN6、NPDやTBDBなどの

ベンジジン誘導体、*m*-MTDATAや1-TNATAなどのスターバーストアリアルアミンと呼ばれる材料群、一般式(11)および(12)で表される骨格を有する材料などを好適に用いることができる。

[0165] *n*型の電荷発生層には、上述の電子注入層や電子輸送層に用いられる材料を用いることができ、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物を用いてもよいし、上記のドナー性材料を含有する層を用いてもよい。本発明のフルオランテン誘導体に上記のドナー性材料がドーピングされた層も好適に用いることができる。

[0166] 発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

[0167] 有機層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmであることが好ましい。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1nm以上200nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上100nm以下である。

[0168] 本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばれるべきである。

[0169] 本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

[0170] マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素

を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクス of 駆動方法は、線順次駆動方法やアクティブマトリクス of のどちらでもよい。線順次駆動はその構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクス of の方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

[0171] 本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

[0172] 本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のもより薄型で軽量のバックライトを提供できる。

実施例

[0173] 以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0174] 合成例 1

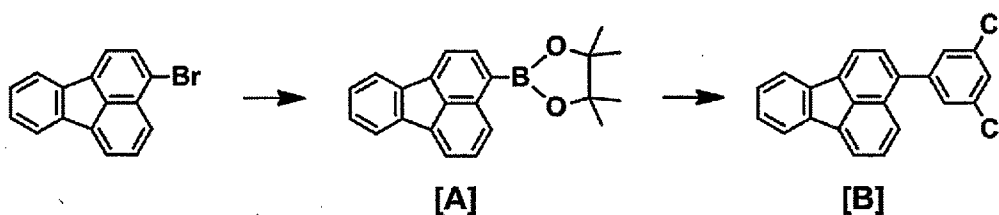
化合物 [1] の合成

ブロモフルオランテン 26.0 g、ビス (ピナコラート) ジボロン 35.2 g、酢酸カリウム 27.2 g、ジメチルホルムアミド 462 mL を混合し、窒素置換した。この混合溶液に [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・ジクロロメタン錯体 0.75 g

を加え、100℃に加熱した。1時間後、室温に冷却した後、酢酸エチル250mL、トルエン250mL、水250mLを加え分液した。水層を酢酸エチル200mL、トルエン200mLで抽出した後、先の有機層と合わせ、水500mLで3回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をエバポレートし、真空乾燥することにより、中間体Aを16.4g得た。

[0175] 次に、中間体A 10.7g、1-ブromo-3,5-ジクロロベンゼン7.0g、ジメトキシエタン155mL、1.5M炭酸ナトリウム水溶液45mLを混合し、窒素置換した。この混合溶液にビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド218mgを加え、加熱還流した。1時間後、室温に冷却した後、水155mLを加え、析出物をろ過し、真空乾燥機で乾燥した。ろ過物をトルエンに溶解した後、活性炭3.0gを加え、シリカパッドでろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、酢酸ブチル120mLで再結晶し、ろ過した後、真空乾燥することにより、中間体Bの黄緑色固体を8.6g得た。

[0176] [化31]



[0177] 次に、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸3.81g、中間体B 2.77g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)184mg、トリクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン235mg、リン酸カリウム8.5g、ジオキササン80mL、水20mLを混合し、窒素置換し、加熱還流した。12時間後、室温に冷却した後、析出した固体をろ過し、固体を水50mLで3回洗浄した。ろ過物をキシレン100mLに溶解した後、活性炭2.0gと“QuadraSil” (登録商標) 2.5gを加え、セ

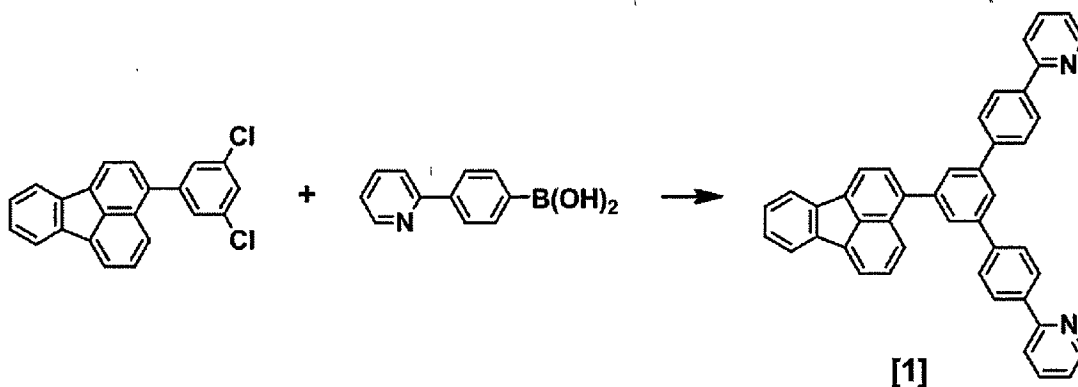
ライトろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、メタノールを加え、析出した固体をろ過し、真空乾燥することにより、中間体 [1] の黄緑色固体を 3.1 g 得た。

[0178] 得られた黄色固体の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄緑色固体が化合物 [1] であることが確認された。

[0179] 化合物 [1] : ¹H-NMR (CDCl₃ (d = ppm)) δ 7.40–7.43 (m, 3H), 7.64–7.16 (m, 23H), 8.72 (d, 2H)。

[0180] なお、化合物 [1] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約320℃で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。

[0181] [化32]



[0182] 合成例 2

化合物 [2] の合成

次に、4-(3-ピリジル)フェニルボロン酸 3.85 g、中間体 B 2.80 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 185 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 143 mg、リン酸カリウム 8.6 g、ジオキサン 100 mL、水 20 mL を混合し、窒素置換し、加熱還流した。1 時間後、室温に冷却した後、水 100 mL を添加し、析出した固体をろ過し、得られた固体を水 70 mL で 3 回洗浄した。ろ過物をピリジン 100 mL に加熱溶解した後、活性炭 1.0 g と “Quadrasil” (登録商標) 1.5 g を加え、100℃で 30 分攪拌後、室温にてセ

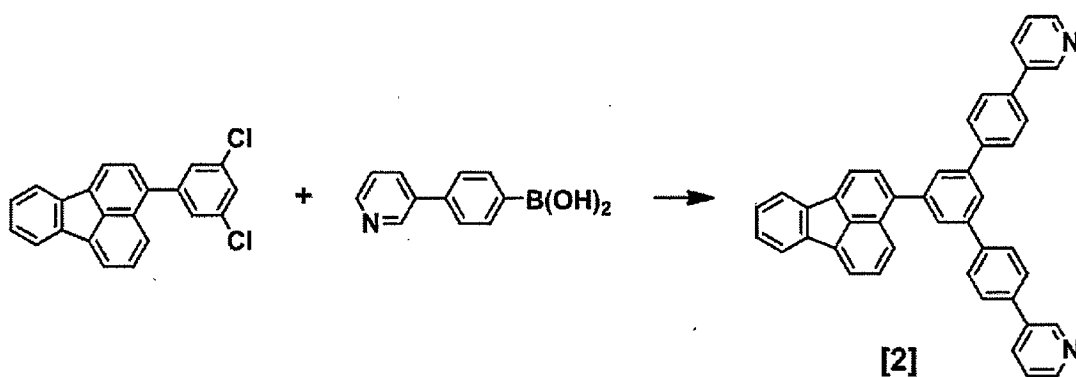
ライトろ過した。ろ液の溶媒を50 mL留去した後、マイナス20度の冷蔵庫で2時間冷却した。析出した固体をろ過し、固体をピリジン/メタノールで再結晶をおこなった。析出した固体をろ過し、固体をo-キシレン40 mLで再結晶し、得られた固体をろ過し、真空乾燥することにより、化合物[2]の黄緑色固体を4.2 g得た。

[0183] 得られた黄色固体の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄緑色固体が化合物[2]であることが確認された。

[0184] 化合物[2]：¹H-NMR (CDCl₃ (d = ppm)) δ 7.37–7.43 (m, 3H), 7.64–8.06 (m, 21H), 8.62 (dd, 2H), 8.93 (d, 2H)。

[0185] なお、化合物[2]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約330°Cで昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。

[0186] [化33]



[0187] 合成例3

化合物[3]の合成

次に、4-(4-ピリジル)フェニルボロン酸6.88 g、中間体B 5.00 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 331 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 255 mg、リン酸カリウム 15.3 g、ジオキサン 200 mL、水 40 mLを混合し、窒素置換し、加熱還流した。5時間後、4-(4-ピリジル)フェニルボロン酸 1.50 gを追加し、さらに加熱還流にて2時間攪拌した。室温に冷却した後、水

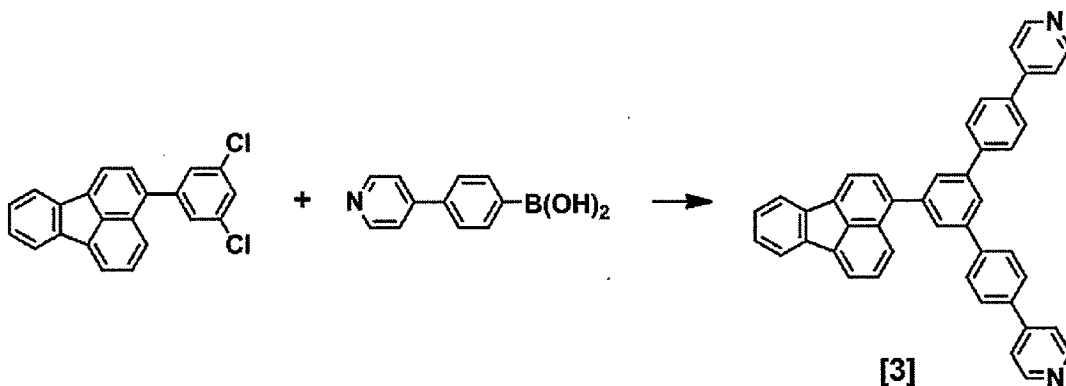
200 mLを添加し、析出した固体をろ過し、得られた固体を水100 mLで3回洗浄した。ろ過物をピリジン200 mLに加熱溶解した後、活性炭5.0 gと“Quadrasil”（登録商標）3.0 gを加え、100°Cで30分攪拌後、室温にてセライトろ過した。ろ液の溶媒を150 mL留去した後、メタノール100 mLを加え、マイナス20度の冷蔵庫で18時間冷却した。析出した固体をろ過したところ、7.3 gの固体が得られた。固体をトルエン450 mLで再結晶をおこい、析出した固体をろ過したところ、5.8 gの固体が得られた。さらにこの固体をo-キシレン150 mLで再結晶し、得られた固体をろ過し、真空乾燥することにより、化合物[3]の黄緑色固体を5.2 g得た。

[0188] 得られた黄色固体の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄緑色固体が化合物[3]であることが確認された。

[0189] 化合物[3]：¹H-NMR (CDCl₃ (d = ppm)) δ 7.40–7.43 (m, 3H), 7.56–8.05 (m, 21H), 8.69 (dd, 4H)。

[0190] なお、化合物[3]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約340°Cで昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。

[0191] [化34]



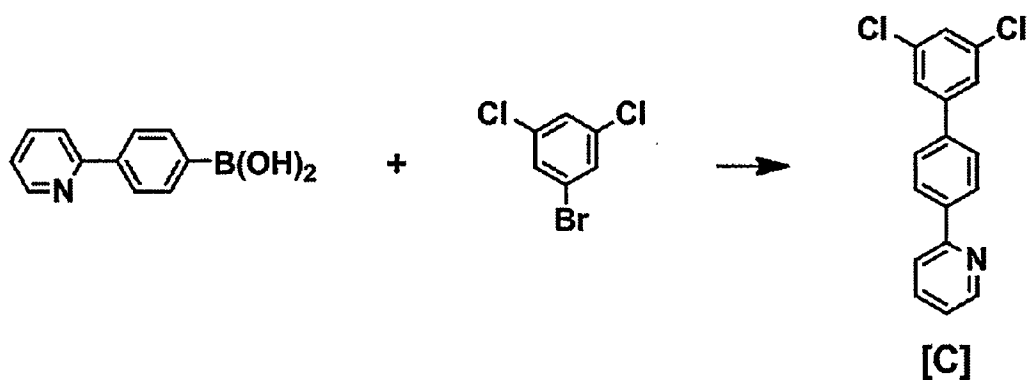
[0192] 合成例4

化合物[4]の合成

次に、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸10.00 g、1-ジブロ

モ-3, 5-ジクロロベンゼン 10.3 g、ジメトキシエタン 251 mL、1.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 67 mL を混合し、窒素置換した。この混合溶液にビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 321 mg を加え、3 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 400 mL を加え、析出物をろ過した。トルエン 200 mL に加熱溶解後、硫酸ナトリウムで乾燥した。活性炭 2.0 g と “QuadraSil” (登録商標) 2.0 g を加えた後、攪拌し、セライトろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、酢酸ブチル 30 mL に加熱溶解後、メタノール 200 mL を加え、析出した固体をろ過し、真空乾燥することにより、中間体 C の黄緑色固体を 9.8 g 得た。

[0193] [化35]



[0194] 次に、中間体 C 2.8 g、3-フルオランテンボロン酸 5.0 g、ジオキサン 92 mL、1.27 M リン酸カリウム水溶液 22 mL を混合し、窒素置換した。この混合溶液にビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 106 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 82 mg を加え、加熱還流した。2 時間後、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 106 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 82 mg を加え、加熱還流した。さらに 1 時間後、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 106 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 82 mg を加え、加熱還流した。室温に冷却した後、析出した固体をろ過し、水とメタノールで洗浄した。o-キシレン 100 mL に加熱溶解後、活性炭 1.0 g と QuadraSil (登録商標) 1.

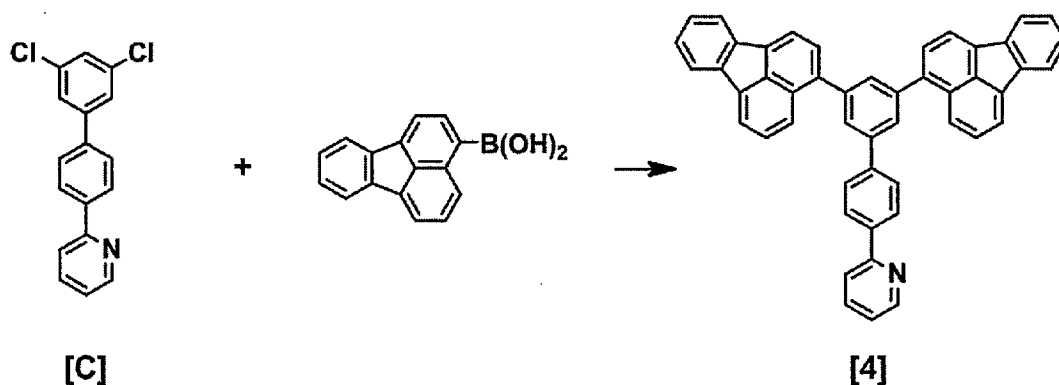
0 gを加えた後、加熱還流攪拌し、トルエン200 mLを加ええセライトろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をエバポレートした。溶媒を留去した溶出液にメタノールを加えろ過し、真空乾燥することにより、化合物[4]の黄緑色固体を4.7 g得た。

[0195] 得られた黄色固体の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄緑色固体が化合物[4]であることが確認された。

[0196] 化合物[4]：¹H-NMR (CDCl₃ (d = ppm)) δ 7.39–7.42 (m, 3H), 7.64–8.15 (m, 25H), 7.72 (d, 1H)。

[0197] なお、化合物[1]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約350°Cで昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。

[0198] [化36]



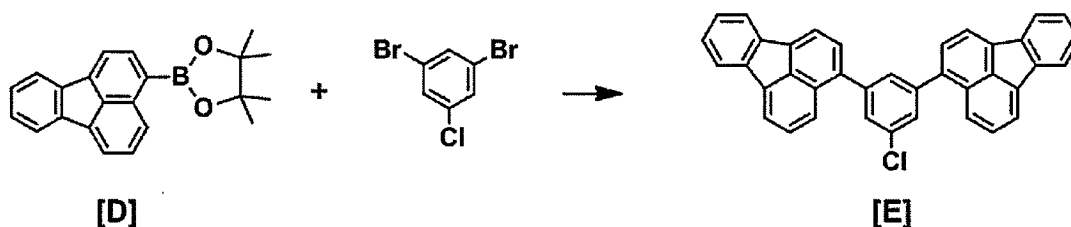
[0199] 合成例5

化合物[5]の合成

次に、中間体D30.0 g、1,3-ジブromo-5-クロロベンゼン11.8 g、ジメトキシエタン435 mL、1.5 M炭酸ナトリウム水溶液87 mLを混合し、窒素置換した。この混合溶液にビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド306 mgを加え、加熱還流した。5.5時間後、室温に冷却した後、水435 mLを加え、析出物をろ過し、水とメタノールで洗浄した。オーキシレンとトルエンを添加し、蒸留することで系中の残

留水およびメタノールを抜き、活性炭 2.5 g と QuadraSil (登録商標) 2.5 g を加えた後、30 分間加熱還流攪拌し、シリカパッドろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、*o*-キシレン 200 mL に加熱溶解後、酢酸ブチル 400 mL を加え、析出した固体をろ過し、真空乾燥することにより、中間体 E の黄緑色固体を 19.6 g 得た。

[0200] [化37]



[0201] 次に、中間体 4.0 g、4-(8-キノリニル)フェニルボロン酸エステル 2.7 g、ジオキサン 78 mL、1.27 M リン酸カリウム水溶液 10 mL を混合し、窒素置換した。この混合溶液にビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 90 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 69 mg を加え、加熱還流した。反応の進行を確認しながら、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0) 360 mg、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボラン 276 mg を加え加熱攪拌を続けた。室温に冷却し、析出した固体をろ過し、水とメタノールで洗浄し乾燥した。*o*-キシレン 49 mL に加熱溶解後、活性炭 1.5 g と QuadraSil (登録商標) 1.5 g を加えた後、加熱還流攪拌し、*o*-キシレン 99 mL を加えセライトろ過した。ろ液の溶媒を留去した後、*o*-キシレンで再結晶し、得られた固体をろ過し、真空乾燥することにより、中間体 [5] の黄緑色固体を 3.8 g 得た。

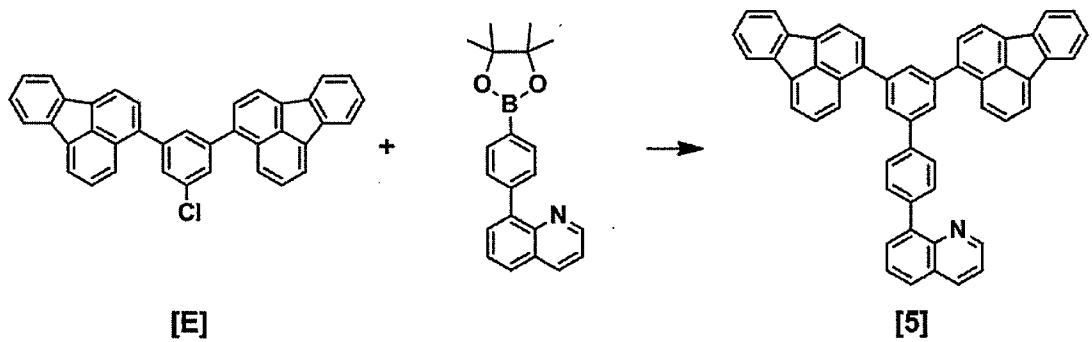
[0202] 得られた黄色固体の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた黄緑色固体が化合物 [5] であることが確認された。

[0203] 化合物 [5] : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (δ ppm)) δ 7.39–7.46 (m, 5H), 7.61–7.24 (m, 25H), 8.9

O (s, 1H)。

[0204] なお、化合物 [5] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 360°C で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。

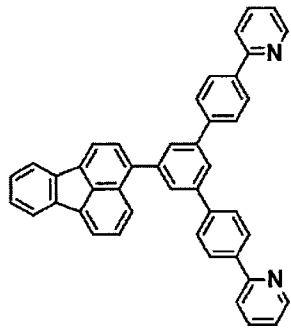
[0205] [化38]



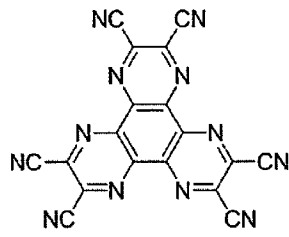
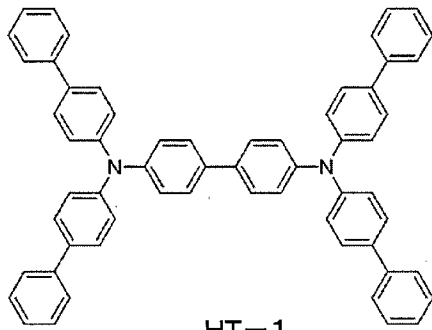
[0206] 実施例 1

ITO透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、 $11\ \Omega/\square$ 、スパッタ品）を $38 \times 46\text{ mm}$ に切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入層として、HAT-CN₆ を 5 nm 、正孔輸送層として、HT-1 を 50 nm 蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料 H-1、ドーパント材料 D-1 をドーパ濃度が 5 重量%になるようにして 20 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物 [1] を 35 nm の厚さに蒸着して積層した。次に、フッ化リチウムを 0.5 nm 蒸着した後、アルミニウムを 1000 nm 蒸着して陰極とし、 $5 \times 5\text{ mm}$ 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子の $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 時の特性は、駆動電圧 4.6 V 、外部量子効率 4.4% であった。また初期輝度を $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ に設定し、定電流駆動させたところ輝度 20% 低下する時間は 1500 時間であった。なお化合物 [1]、HAT-CN₆、HT-1、H-1、D-1 は以下に示す化合物である。

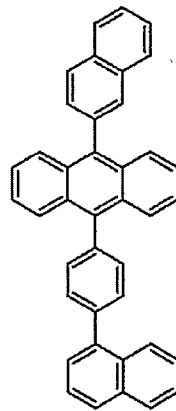
[0207] [化39]



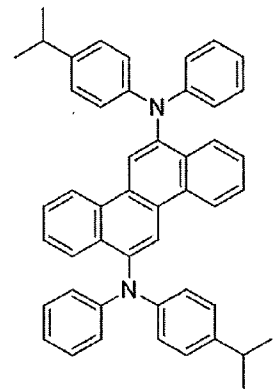
[1]

HAT - CN₆

HT-1



H-1



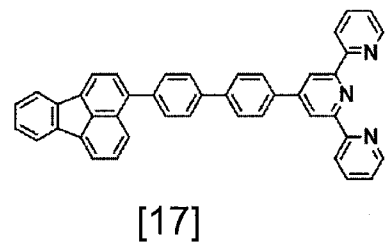
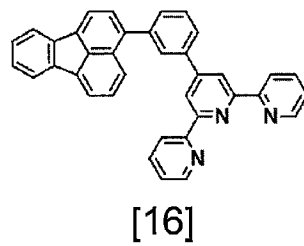
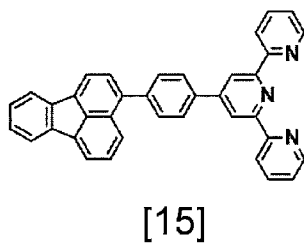
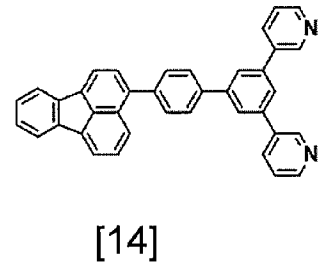
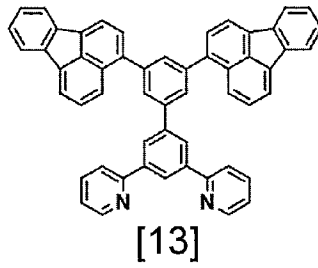
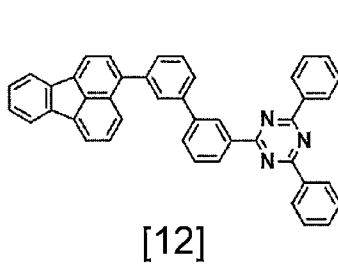
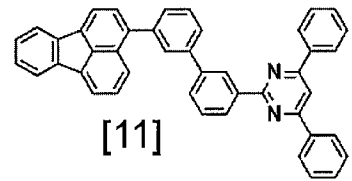
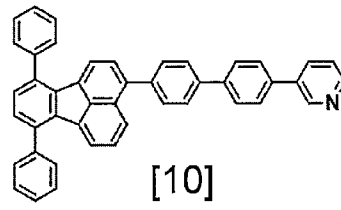
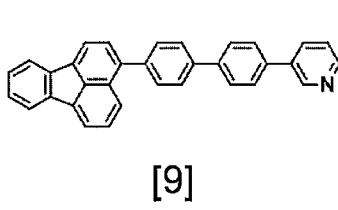
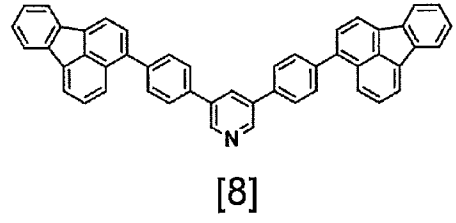
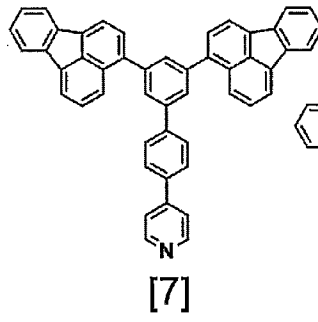
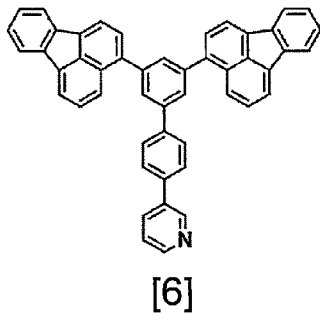
D-1

[0208] 実施例 2 ~ 3 1

電子輸送層に表 1 に記載した化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。なお、化合物 [6] ~ [3 1] は以下に示す化合物である。

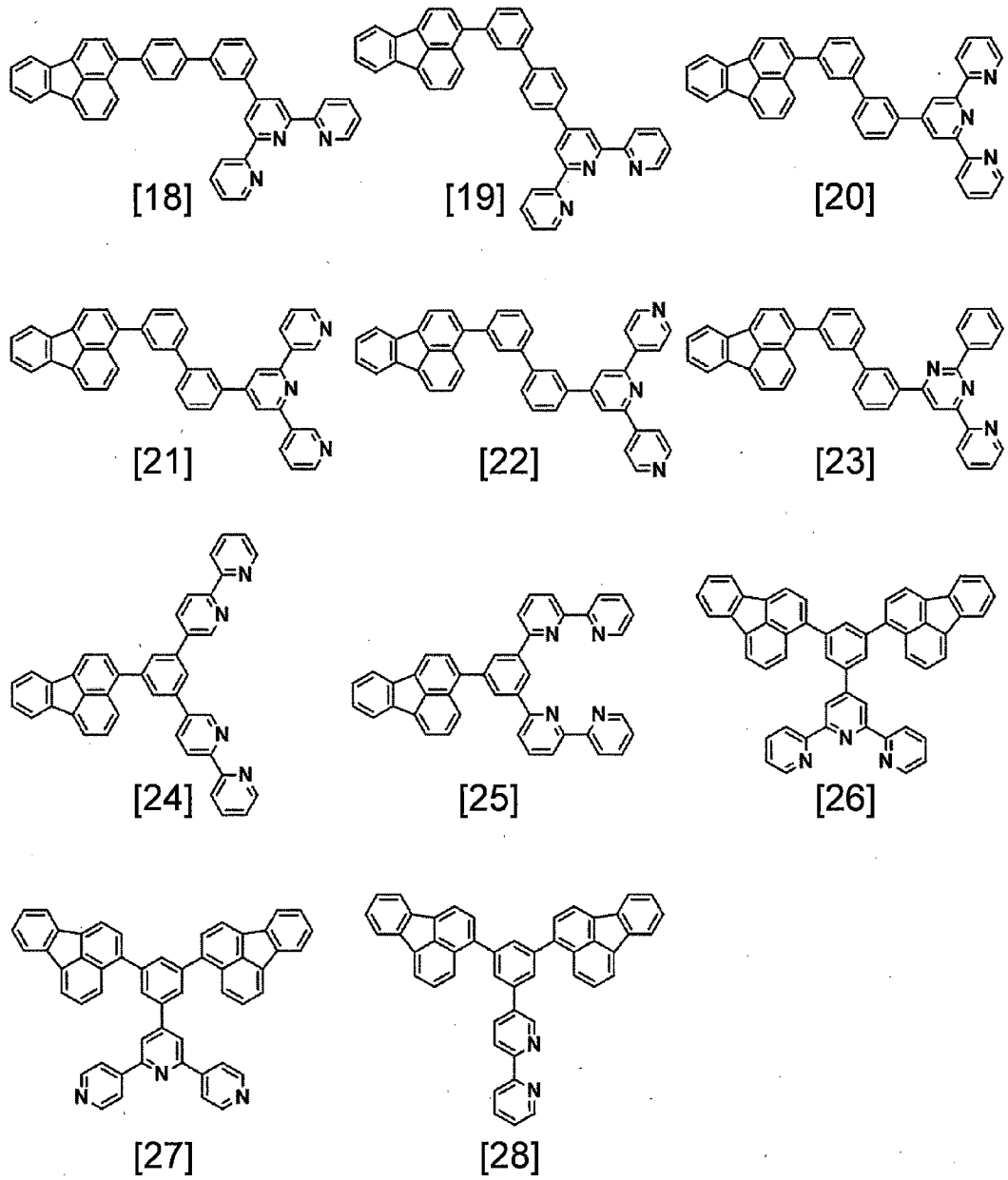
[0209]

[化40]



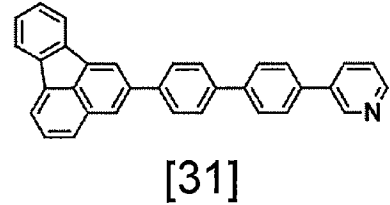
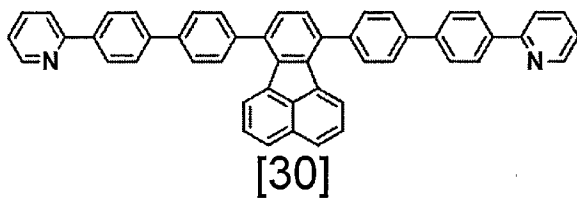
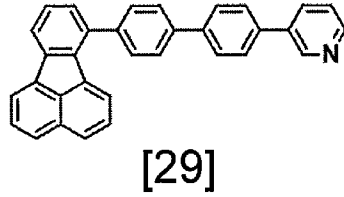
[0210]

[化41]



[0211]

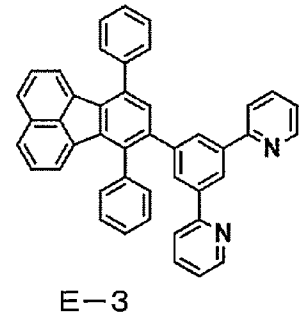
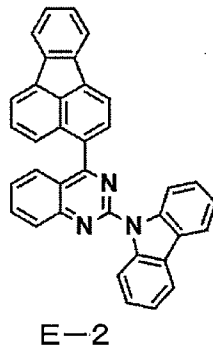
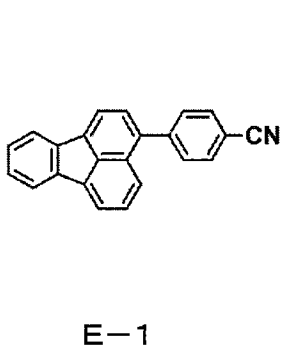
[化42]



[0212] 比較例 1～3

電子輸送層に表 1 に記載した化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。なお、E-1～E-3 は以下に示す化合物である。

[0213] [化43]



[0214] 実施例 3 2

ITO透明導電膜を165nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、 $11\Omega/\square$ 、スパッタ品）を $38\times 46\text{mm}$ に切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱法に

よって、まず正孔注入層として、HAT-CN₆を5 nm、正孔輸送層として、HT-1を50 nm蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料H-1、ドーパント材料D-1をドーパ濃度が5重量%になるようにして20 nmの厚さに蒸着した。次に、第1電子輸送層として化合物[1]を25 nmの厚さに蒸着して積層した。さらに第2電子輸送層として電子輸送材料に化合物[1]を、ドナー性材料としてリチウムを用い、化合物[1]とリチウムの蒸着速度比が20:1になるようにして10 nmの厚さに積層した。次に、フッ化リチウムを0.5 nm蒸着した後、アルミニウムを1000 nm蒸着して陰極とし、5×5 mm角の素子を作製した。この発光素子の1000 cd/m²時の特性は、駆動電圧3.8 V、外部量子効率5.3%であった。また初期輝度を1000 cd/m²に設定し、定電流駆動させたところ輝度20%低下する時間は1500時間であった。

[0215] 実施例33～39

電子輸送層に表2に記載した化合物を用いた以外は実施例6と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表2に示す。

[0216] 比較例4～6

電子輸送層に表2に記載した化合物を用いた以外は実施例6と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表2に示す。

[0217] 実施例40

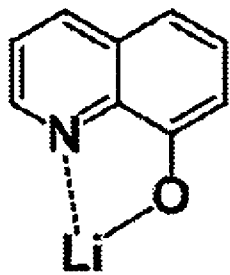
ITO透明導電膜を165 nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11Ω/□、スパッタ品）を38×46 mmに切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入層として、HAT-CN₆を5 nm、正孔輸送層として、HT-1を50 nm蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料H-1、ドーパント材料D-1をドーパ濃度が5重量%になるようにして20 nmの

厚さに蒸着した。さらに電子輸送層として電子輸送材料に化合物 [1] を、ドナー性材料として 2E-1 を用い、化合物 [1] と 2E-1 の蒸着速度比が 1 : 1 になるようにして 35 nm の厚さに積層した。この電子輸送層は表 3 では第 2 電子輸送層として示す。次に、フッ化リチウムを 0.5 nm 蒸着した後、マグネシウムと銀を 1000 nm 共蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。この発光素子の 1000 cd/m² 時の特性は、駆動電圧 4.2 V、外部量子効率 5.5% であった。また初期輝度を 1000 cd/m² に設定し、定電流駆動させたところ輝度 20% 低下する時間は 3500 時間であった。

[0218] 実施例 4 1 ~ 4 4

電子輸送層、ドナー性材料として表 3 に記載した化合物を用いた以外は実施例 1 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。2E-1 は下記に示す化合物である。

[0219] [化44]



2E-1

[0220] 比較例 7 ~ 9

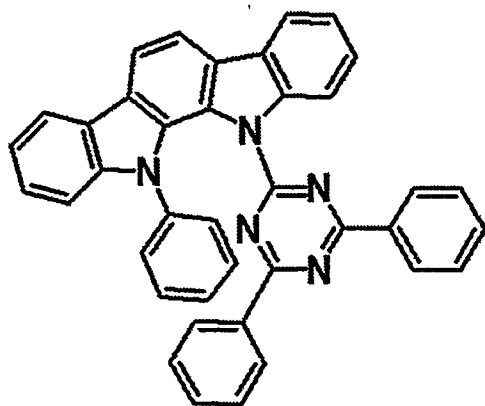
電子輸送層、ドナー性材料として表 3 に記載した化合物を用いた以外は実施例 1 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

[0221] 実施例 4 5

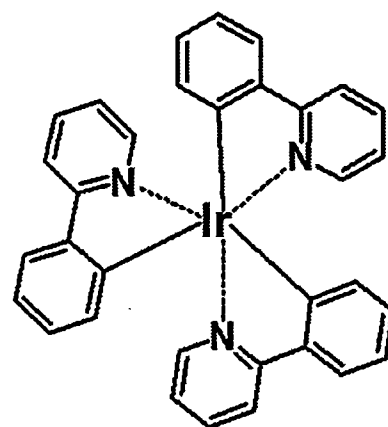
ITO 透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11 Ω/□、スパッタ品）を 38 × 46 mm に切断し、エッチングを

行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入層として、HAT-CN₆を5 nm、正孔輸送層として、HT-1を50 nm蒸着した。この正孔輸送層は表4では第1正孔輸送層として示す。次に、発光層として、ホスト材料H-2、ドーパント材料D-2をドーパント濃度が10重量%になるようにして20 nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物[3]を35 nmの厚さに蒸着して積層した。次に、フッ化リチウムを0.5 nm蒸着した後、アルミニウムを1000 nm蒸着して陰極とし、5×5 mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子の4000 cd/m²時の特性は、駆動電圧3.9 V、外部量子効率10.1%であった。また初期輝度を4000 cd/m²に設定し、定電流駆動させたところ輝度20%低下する時間は1500時間であった。なおH-2、D-2は以下に示す化合物である。

[0222] [化45]



H-2



D-2

[0223] 比較例10

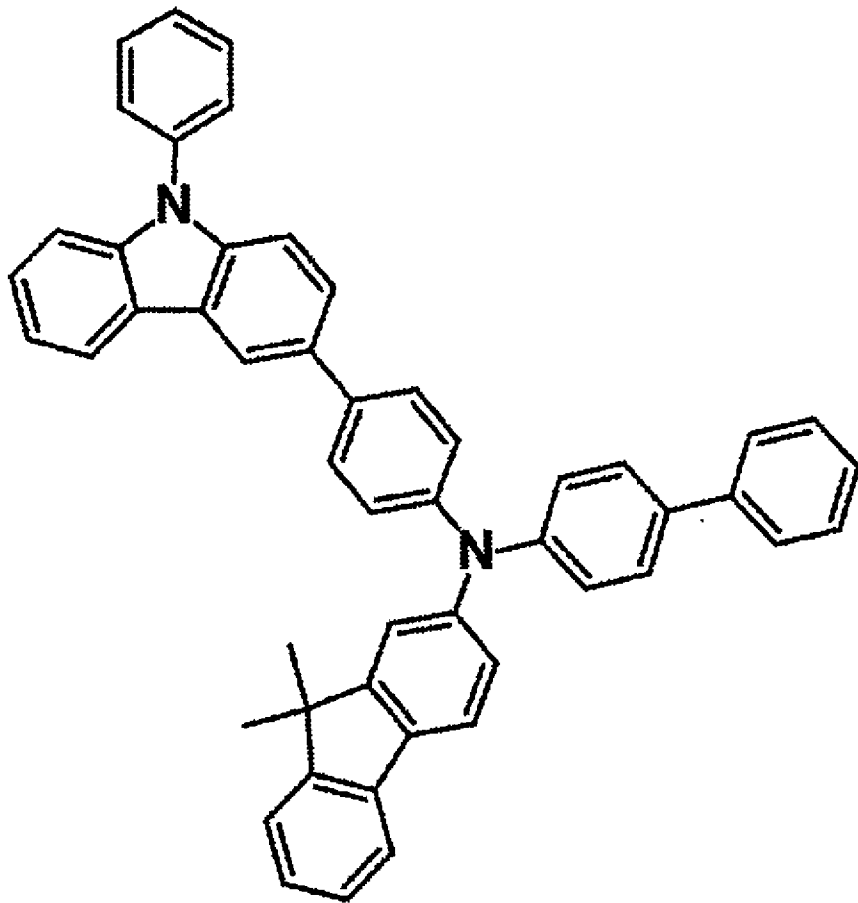
電子輸送層として表4記載の化合物を用いた以外は実施例10と同様に発光素子を作製し、評価した。結果を表4に示す。

[0224] 実施例46

ITO透明導電膜を165nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、 $11\Omega/\square$ 、スパッタ品）を $38\times 46\text{mm}$ に切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入層として、HAT-CN₆を5nm、第1正孔輸送層として、HT-1を40nm蒸着した。さらに第2正孔輸送層としてHT-2を10nm蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料H-2、ドーパント材料D-2をドーパ濃度が10重量%になるようにして20nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物[3]を35nmの厚さに蒸着して積層した。次に、フッ化リチウムを0.5nm蒸着した後、アルミニウムを1000nm蒸着して陰極とし、 $5\times 5\text{mm}$ 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子の $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 時の特性は、駆動電圧3.9V、外部量子効率13.8%であった。また初期輝度を $4000\text{cd}/\text{m}^2$ に設定し、定電流駆動させたところ輝度20%低下する時間は1900時間であった。なお、HT-2は以下に示す化合物である。

[0225]

[化46]



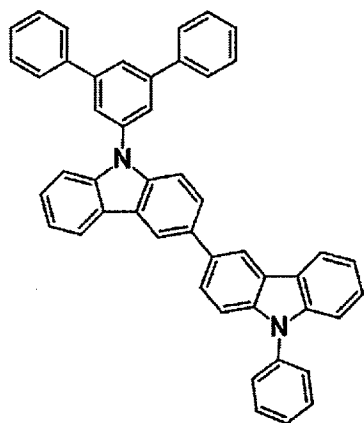
HT-2

[0226] 実施例 47、48

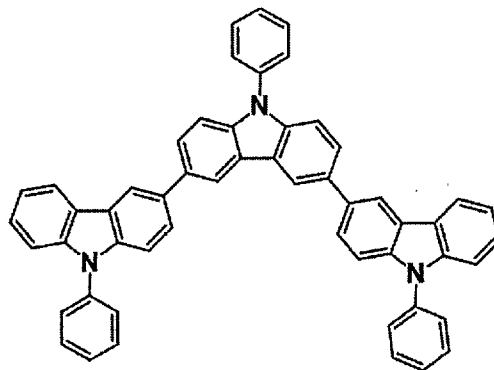
第2正孔輸送層および電子輸送層として表4記載の化合物を用いた以外は、実施例11と同様にして素子を作製し、評価した。結果を表4に示す。なおHT-3、HT-4は以下に示す化合物である。

[0227]

[化47]



HT-3



HT-4

[0228] 比較例 1 1 ~ 1 3

第 2 正孔輸送層および電子輸送層として表 4 記載の化合物を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして素子を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

[0229]

[表1]

【表1】

	発光材料			電子 輸送層	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)	耐久性 (h)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物			
実施例1	H-1	D-1	青色	[1]	4.4	4.6	1500
実施例2			青色	[2]	4.4	4.6	1600
実施例3			青色	[3]	4.3	4.7	1700
実施例4			青色	[4]	4.6	4.3	1200
実施例5			青色	[5]	4.5	4.3	1100
実施例6			青色	[6]	4.6	4.4	1300
実施例7			青色	[7]	4.6	4.4	1200
実施例8			青色	[8]	4.4	4.5	1100
実施例9			青色	[9]	4.2	4.8	1400
実施例10			青色	[10]	4.2	4.9	1400
実施例11			青色	[11]	4.2	4.7	1400
実施例12			青色	[12]	4.2	4.8	1400
実施例13			青色	[13]	4.6	4.3	2000
実施例14			青色	[14]	4.5	4.5	2000
実施例15			青色	[15]	4.7	4.4	2200
実施例16			青色	[16]	4.8	4.3	2300
実施例17			青色	[17]	4.8	4.4	2200
実施例18			青色	[18]	4.7	4.3	2300
実施例19			青色	[19]	4.8	4.3	2300
実施例20			青色	[20]	4.9	4.3	2400
実施例21			青色	[21]	4.7	4.4	2200
実施例22			青色	[22]	4.7	4.4	2300
実施例23			青色	[23]	4.6	4.3	2200
実施例24			青色	[24]	4.6	4.3	2300
実施例25			青色	[25]	4.6	4.3	2200
実施例26			青色	[26]	4.8	4.2	2000
実施例27			青色	[27]	4.7	4.2	2000
実施例28			青色	[28]	4.7	4.2	2100
実施例29			青色	[29]	3.5	5.5	700
実施例30			青色	[30]	3.6	5.5	800
実施例31			青色	[31]	3.7	5.4	700
比較例1	H-1	D-1	青色	E-1	1.3	6.1	300
比較例2			青色	E-2	1.5	6.2	300
比較例3			青色	E-3	1.4	6.1	300

[0230]

[表2]

【表2】

	発光材料			第1電子 輸送層	第2電子 輸送層		外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)	耐久性 (h)
	宿主 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	化合物	ドナー性 化合物			
実施例32	H-1	D-1	青色	[1]	[1]	Li	5.3	3.8	1500
実施例33			青色	[2]	[2]	Li	5.1	3.8	1600
実施例34			青色	[3]	[3]	Li	5.1	3.9	1800
実施例35			青色	[4]	[4]	Li	5.3	3.6	1200
実施例36			青色	[5]	[5]	Li	5.2	3.7	1300
実施例37			青色	[17]	[17]	Li	5.5	3.6	2100
実施例38			青色	[18]	[18]	Li	5.6	3.6	2300
実施例39			青色	[19]	[19]	Li	5.7	3.5	2300
比較例4			H-1	D-1	青色	E-1	E-1	Li	2.2
比較例5	青色	E-2			E-2	Li	2.3	6.1	400
比較例6	青色	E-3			E-3	Li	2.5	5.8	500

[0231] [表3]

【表3】

	発光材料			第1電子 輸送層	第2電子 輸送層		外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)	耐久性 (h)
	宿主 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	化合物	ドナー性 化合物			
実施例40	H-1	D-1	青色	なし	[1]	2E-1	5.5	4.2	3500
実施例41			青色	なし	[2]	2E-1	5.6	4.2	3800
実施例42			青色	なし	[3]	2E-1	5.5	4.3	3800
実施例43			青色	なし	[4]	2E-1	5.9	4.0	3000
実施例44			青色	なし	[5]	2E-1	5.8	3.9	3200
比較例7	H-1	D-1	青色	なし	E-1	2E-1	2.9	6.3	800
比較例8			青色	なし	E-2	2E-1	2.9	6.2	900
比較例9			青色	なし	E-3	2E-1	3.0	5.9	900

[0232] [表4]

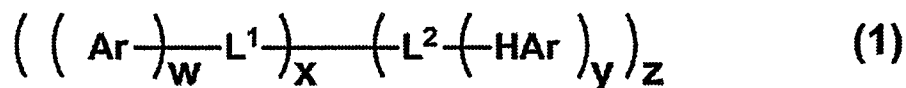
【表4】

	正孔 注入層	第1正孔 輸送層	第2正孔 輸送層	発光層		電子 輸送層	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)	耐久性 (h)
				宿主 材料	ドーパント 材料				
実施例45	HAT-CN6	HT-1	なし	H-2	D-2	[4]	10.1	3.9	1500
実施例46			HT-2				13.8	3.9	1900
実施例47			HT-3				17.2	4.1	2700
実施例48			HT-4				18.1	4.0	3000
比較例10	HAT-CN6	HT-1	なし	H-2	D-2	E-1	5.9	7.6	400
比較例11			HT-2				6.2	7.6	600
比較例12			HT-3				6.6	7.5	800
比較例13			HT-4				6.5	7.6	800

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるフルオランテン誘導体。

[化1]

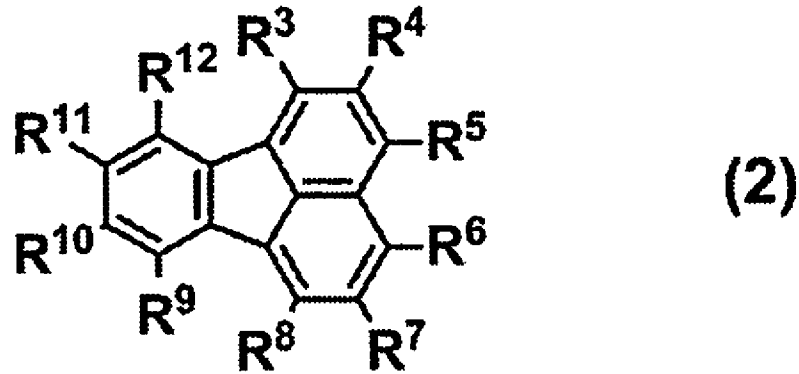


（式中、Arはフルオランテン骨格を含む基を表す。L¹は、置換もしくは無置換のアリーレン基である。L²は単結合、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。HArは、置換もしくは無置換の電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。上記の各基が置換されている場合の置換基は、それぞれ、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基および-P（=O）R¹R²からなる群より選ばれる。R¹およびR²はアリール基またはヘテロアリール基である。またR¹およびR²が縮合して環を形成していてもよい。w、x、yおよびzは1～3の整数である。但し、アリーレン基はアントラセン含有基もしくはピレン含有基になることはない。また、L²およびHArが電子供与性窒素を含む基になることはない。w=x=1のとき、L²は、置換もしくは無置換のアリーレン基、または置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基である。w=1で且つx=2ときHArがピリミジンになることはない。w=2で且つx=1ときL¹に置換する置換基がフェナントレンになることはない。w、x、yおよびzが2もしくは3のとき、Ar、L¹、L²およびHArはそれぞれ同じでも異なってもよい。）

[請求項2] Arが下記一般式（2）で表される請求項1記載のフルオランテン誘

導体。

[化2]

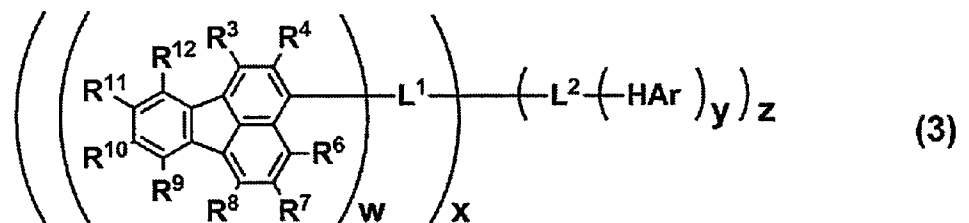


(式中、 $R^3 \sim R^{12}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ基、アミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基およびカルバモイル基からなる群より選ばれる。 $R^3 \sim R^{12}$ は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい。但し、 $R^3 \sim R^{12}$ のうちいずれか一つの位置で L^1 と連結する。)

[請求項3]

前記一般式(1)が下記一般式(3)で表される請求項2記載のフルオランテン誘導体。

[化3]



(式中、 $R^3 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^{12}$ は一般式(2)におけるものと同

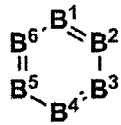
様である。L¹、L²およびH A rならびにw、x、yおよびzは前記一般式（1）におけるものと同様である。）

[請求項4] R⁹およびR¹²が水素である請求項2または3記載のフルオランテン誘導体。

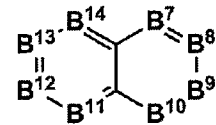
[請求項5] R⁹およびR¹²が置換もしくは無置換のアリール基である請求項2または3記載のフルオランテン誘導体。

[請求項6] H A rが下記一般式（4）～（7）のいずれかで表される構造を含む基である請求項1～5のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。

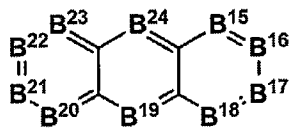
[化4]



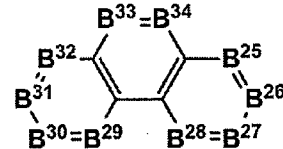
(4)



(5)



(6)

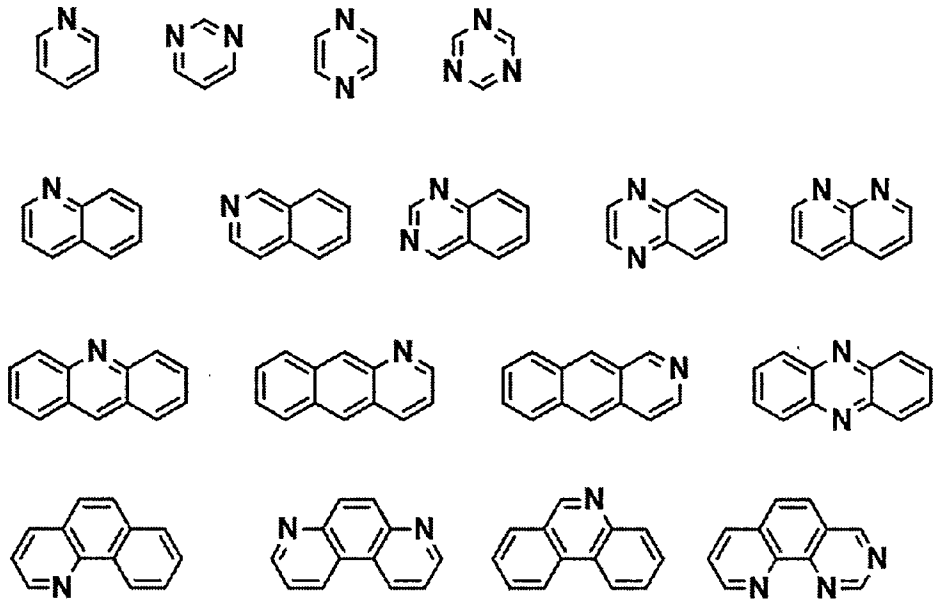


(7)

（式中、B¹～B³⁴はC H、置換された炭素原子、または窒素原子を表す。B¹～B³⁴が置換されている場合の置換基は前記一般式（1）におけるものと同様である。）

[請求項7] H A rが以下に示す基からなる群より選ばれる請求項1～6のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。

[化5]



- [請求項8] $w + x = 3$ である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。
- [請求項9] $w = 2$ で且つ $x = 1$ である請求項 8 記載のフルオランテン誘導体。
- [請求項10] $w = x = 1$ である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。
- [請求項11] $y = z = 1$ である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。
- [請求項12] $y + z = 3$ である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体。
- [請求項13] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含む電子デバイス材料。
- [請求項14] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含む発光素子材料。
- [請求項15] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含む光電変換素子材料。
- [請求項16] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含む

電子デバイス。

- [請求項17] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含有する発光素子。
- [請求項18] 陽極と陰極の間に有機層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記有機層に請求項1～12のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含有する発光素子。
- [請求項19] 前記有機層が電子輸送層を有し、前記電子輸送層に請求項1～12のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含有する請求項18記載の発光素子。
- [請求項20] 前記有機層に少なくとも電荷発生層が存在し、電荷発生層が請求項1～12いずれかに記載のフルオランテン誘導体を含むことを特徴とする請求項18または19記載の発光素子。
- [請求項21] 請求項1～12のいずれかに記載のフルオランテン誘導体を含有する光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D213/16(2006.01)i, C07D213/22(2006.01)i, C07D213/53(2006.01)i,
C07D215/04(2006.01)i, C07D239/26(2006.01)i, C07D251/24(2006.01)i,
C07D401/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D213/16, C07D213/22, C07D213/53, C07D215/04, C07D239/26, C07D251/24,
C07D401/04, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/046839 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1 to 10; paragraphs [0073] to [0078], [0081] to [0086], [0088], [0089], [0091] to [0094], [0099], [0100] & US 2012/0211743 A1 & EP 2626346 A1 & CN 102574797 A & KR 10-2013-0025858 A & TW 201215659 A	1-7, 10-21
X	WO 2014/007287 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims 1 to 13; paragraphs [0046] to [0069]; paragraph [0076], compounds of 5th paragraph from the top & EP 2871686 A1 & CN 104428916 A & KR 10-2015-0035706 A & TW 201406762 A	1-6, 10, 13-21

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

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

Date of the actual completion of the international search 04 August 2015 (04.08.15)	Date of mailing of the international search report 18 August 2015 (18.08.15)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/187258 A1 (Toray Industries, Inc.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims 1 to 15; paragraphs [0042] to [0069]; paragraph [0078], compounds of 5th paragraph from the top & EP 2860784 A1 & CN 104350627 A & KR 10-2015-0029617 A & TW 201402571 A	1-6,10,13-21
X	WO 2011/086935 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 9 to 17; pages 33 to 34; examples 14 to 16, 24, 25 & JP 5722238 B & US 2012/0132899 A1 & EP 2524913 A1 & CN 102471269 A & KR 10-2012-0115083 A & TW 201137084 A	1-5,10,11, 13-21
X	WO 2011/086941 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1 to 15; pages 42 to 43; examples 12, 14; ETB9, ETB12 & JP 5238889 B & US 2012/0153268 A1 & EP 2525425 A1 & CN 102473857 A & TW 201144406 A & KR 10-2012-0100709 A	1-4,10,11, 13-21
X	WO 2012/005009 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1 to 11; pages 16 to 17, 19 to 21, 24; examples; compounds 3, 4 & JP 5315420 B & US 2012/0187392 A1 & EP 2597094 A1 & CN 102471340 A & KR 10-2012-0119981 A & TW 201223953 A	1-5,10,11, 13-21
X	WO 2009/148269 A2 (DOOSAN CORP.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims 1 to 3; table 1; compounds Inv-14 to Inv-25, Inv-73 to Inv-84; examples & KR 10-2009-0126539 A	1-5,10,11, 13-21
X	US 2009/0149649 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., Ltd.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims 1 to 20; formula 26 & KR 10-2009-0059849 A	1,2,10,11, 13-21
X	JP 2003-105332 A (Canon Inc.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims 1 to 15; paragraph [0065]; illustrative compound No.13; example 3 (Family: none)	1,2,4,6-9, 11,13-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-244075 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 07 September 2001 (07.09.2001), claims 1 to 8; paragraphs [0013], [0021] to [0050]; examples (Family: none)	1-9, 11, 13-21
P, X	WO 2015/037675 A1 (Tosoh Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), claims 1 to 17; example 5 (Family: none)	1-4, 6, 7, 10, 11, 13-21
P, X	WO 2015/008866 A1 (Tosoh Corp.), 22 January 2015 (22.01.2015), claims 1 to 24; paragraphs [0023] to [0028], (A-22) to (A-24), (A-27) to (A-40), (A-42) to (A-44), (A-47) to (A-60), (A-69) to (A-72); synthesis example 3; element example 1 & JP 2015-38062 A & JP 2015-96486 A & JP 2015-44792 A	1-4, 6, 7, 10, 11, 13-21
P, X	WO 2014/097711 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims 1 to 39; synthesis example 2; compound 6 & JP 2014-123687 A	1-4, 6, 10, 11, 13-21
P, X	JP 2014-216576 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), claims 1 to 28; paragraph [0220] (Family: none)	1-4, 10, 11, 13-21
P, X	JP 2014-138006 A (Toray Industries, Inc.), 28 July 2014 (28.07.2014), claims 1 to 14; paragraph [0142] (Family: none)	1-6, 10, 13-21
P, X	WO 2014/081168 A1 (LG CHEM, LTD.), 30 May 2014 (30.05.2014), claims 1 to 15; compound 38; example 10; tables 1, 2 & CN 104703969 A & KR 10-2014-0065342 A & KR 10-2014-0065345 A & TW 201434818 A	1, 2, 5-7, 10, 11, 13-21
A	WO 2013/038944 A1 (Toray Industries, Inc.), 21 March 2013 (21.03.2013), entire text & JP 2013-838944 A & CN 103814453 A & KR 10-2014-0075674 A & TW 201319044 A	1-21
A	US 2012/0286249 A1 (LEE JAE-YONG), 15 November 2012 (15.11.2012), claims 1 to 20; compound 32 & KR 10-2012-0127683 A	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-308486 A (Canon Inc.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text & JP 2008-308485 A & JP 2008-308487 A & US 2011/0049479 A1 & US 2010/0019661 A1 & US 2010/0237328 A1 & GB 2449319 A & GB 717449 D0 & WO 2008/140132 A1 & WO 2008/140133 A1 & WO 2008/140134 A1 & EP 2160373 A1 & EP 2162414 A1 & EP 2162415 A1 & CN 101547877 A & CN 101558028 A & KR 10-2009-0100438 A & KR 10-2009-0122927 A	1-21
A	WU, Difeng et al., Superaromatic terpyridines based on corannulene responsive to metal ions, Dalton Transactions, 2014, 43(4), pp. 1753-1761	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/16(2006.01)i, C07D213/22(2006.01)i, C07D213/53(2006.01)i, C07D215/04(2006.01)i, C07D239/26(2006.01)i, C07D251/24(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/16, C07D213/22, C07D213/53, C07D215/04, C07D239/26, C07D251/24, C07D401/04, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/046839 A1 (出光興産株式会社) 2012.04.12, 請求項1-10、段落[0073]-[0078], [0081]-[0086], [0088], [0089], [0091]-[0094], [0099], [0100] & US 2012/0211743 A1 & EP 2626346 A1 & CN 102574797 A & KR 10-2013-0025858 A & TW 201215659 A	1-7, 10-21
X	WO 2014/007287 A1 (東レ株式会社) 2014.01.09, 請求項1-13、段落[0046]-[0069]、段落[0076] 上から5段めの化合物 & EP 2871686 A1 & CN 104428916 A & KR 10-2015-0035706 A & TW 201406762 A	1-6, 10, 13-21

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
04.08.2015

国際調査報告の発送日
18.08.2015

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 P	3759
早乙女 智美		
電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/187258 A1 (東レ株式会社) 2013. 12. 19, 請求項 1-15、段落[0042]-[0069]、段落[0078] 上から 5 段めの化合物 & EP 2860784 A1 & CN 104350627 A & KR 10-2015-0029617 A & TW 201402571 A	1-6, 10, 13-21
X	WO 2011/086935 A1 (出光興産株式会社) 2011. 07. 21, 請求項 9-17、第 33-34 頁、実施例 14-16, 24, 25 & JP 5722238 B & US 2012/0132899 A1 & EP 2524913 A1 & CN 102471269 A & KR 10-2012-0115083 A & TW 201137084 A	1-5, 10, 11, 13-21
X	WO 2011/086941 A1 (出光興産株式会社) 2011. 07. 21, 請求項 1-15、第 42-43 頁、実施例 12, 14、ETB9, ETB12 & JP 5238889 B & US 2012/0153268 A1 & EP 2525425 A1 & CN 102473857 A & TW 201144406 A & KR 10-2012-0100709 A	1-4, 10, 11, 13-21
X	WO 2012/005009 A1 (出光興産株式会社) 2012. 01. 12, 請求項 1-11、第 16-17, 19-21, 24 頁、実施例、化合物 3, 4 & JP 5315420 B & US 2012/0187392 A1 & EP 2597094 A1 & CN 102471340 A & KR 10-2012-0119981 A & TW 201223953 A	1-5, 10, 11, 13-21
X	WO 2009/148269 A2 (DOOSAN CORPORATION) 2009. 12. 10, 請求項 1-3、表 1、化合物 Inv-14-In-25, Inv-73-In-84、実施例 & KR 10-2009-0126539 A	1-5, 10, 11, 13-21
X	US 2009/0149649 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., Ltd.) 2009. 06. 11, 請求項 1-20、式 26 & KR 10-2009-0059849 A	1, 2, 10, 11, 13-21
X	JP 2003-105332 A (キヤノン株式会社) 2003. 04. 09, 請求項 1-15、段落[0065]、例示化合物 No. 13、実施例 3 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-9, 11, 13-21
X	JP 2001-244075 A (三井化学株式会社) 2001. 09. 07, 請求項 1-8、段落[0013], [0021]-[0050]、実施例 (ファミリーなし)	1-9, 11, 13-21
P X	WO 2015/037675 A1 (東ソー株式会社) 2015. 03. 19, 請求項 1-17、実施例 5 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7, 10, 11, 13-21
P X	WO 2015/008866 A1 (東ソー株式会社) 2015. 01. 22, 請求項 1-24、段落[0023]-[0028]、(A-22)-(A-24), (A-27)-(A-40), (A-42)-(A-44), (A-47)-(A-60), (A-69)-(A-72)、合成実施例-3、素子実施例-1 & JP 2015-38062 A & JP 2015-96486 A & JP 2015-44792 A	1-4, 6, 7, 10, 11, 13-21

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P X	WO 2014/097711 A1 (出光興産株式会社) 2014. 06. 26, 請求項 1-39、 合成例 2、化合物 6 & JP 2014-123687 A	1-4, 6, 10, 11, 13-21
P X	JP 2014-216576 A (出光興産株式会社) 2014. 11. 17, 請求項 1-28、 段落[0220] (ファミリーなし)	1-4, 10, 11, 13-21
P X	JP 2014-138006 A (東レ株式会社) 2014. 07. 28, 請求項 1-14、段落 [0142] (ファミリーなし)	1-6, 10, 13-21
P X	WO 2014/081168 A1 (LG CHEM, LTD.) 2014. 05. 30, 請求項 1-15、化 合物 38、実施例 10、表 1、表 2 & CN 104703969 A & KR 10-2014-0065342 A & KR 10-2014-0065345 A & TW 201434818 A	1, 2, 5-7, 10, 11, 13-21
A	WO 2013/038944 A1 (東レ株式会社) 2013. 03. 21, 全文 & JP 2013-838944 A & CN 103814453 A & KR 10-2014-0075674 A & TW 201319044 A	1-21
A	US 2012/0286249 A1 (LEE JAE-YONG) 2012. 11. 15, 請求項 1-20、化 合物 32 & KR 10-2012-0127683 A	1-21
A	JP 2008-308486 A (キヤノン株式会社) 2008. 12. 25, 全文 & JP 2008-308485 A & JP 2008-308487 A & US 2011/0049479 A1 & US 2010/0019661 A1 & US 2010/0237328 A1 & GB 2449319 A & GB 717449 D0 & WO 2008/140132 A1 & WO 2008/140133 A1 & WO 2008/140134 A1 & EP 2160373 A1 & EP 2162414 A1 & EP 2162415 A1 & CN 101547877 A & CN 101558028 A & KR 10-2009-0100438 A & KR 10-2009-0122927 A	1-21
A	WU, Difeng et al., Superaromatic terpyridines based on corannulene responsive to metal ions, Dalton Transactions, 2014, 43(4), pp. 1753-1761	1-21