(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
2022年2月10日(10.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/030265 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 487/22* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/027317

(22) 国際出願日： 2021年7月21日(21.07.2021)

(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 2020-135008 2020年8月7日(07.08.2020) JP

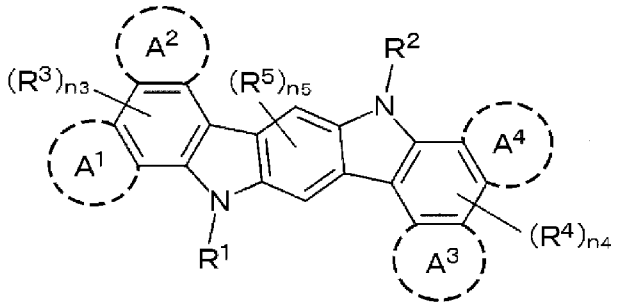
(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ Kyoto (JP).

(72) 発明者: 佐藤 徹(SATO Tohru); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 大田 航(OTA Wataru); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 平 翔太(HIRA Shota); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 上島 基之(UEJIMA Motoyuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 藤原 絵美子(FUJIWARA Emiko); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 坂上 恵(SAKANOUE Kei); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町３６番地１ 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(54) **Title:** COMPOUND, LIGHT-EMITTING MATERIAL, AND ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称： 化合物、発光材料および有機発光素子

（１）



(57) **Abstract:** A compound represented by general formula (1) has a narrow line width of an emission spectrum and exhibits satisfactory light emission properties. A^1 and A^4 independently represent a condensed polycyclic structure containing a benzene ring, and each of A^2 and A^3 does not represent a cyclic structure; or A^2 and A^3 independently represent a condensed polycyclic structure containing a benzene ring, and each of A^1 and A^4 does not represent a cyclic structure. The condensed polycyclic structure has a structure such that the benzene ring therein is condensed with a benzene ring in an indolocarbazole skeleton. R^1 and R^2 independently represent a hydrogen atom or a substituent; R^3 to R^5 independently represent a substituent; and n3 to n5 independently represent an integer of 0 to 2.

(57) 要約：下記一般式（１）で表される化合物は、発光スペクトルの線幅が狭く、良好な発光特性を示す。A^1およびA^4がベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、A^2およびA^3が環状構造ではないか、あるいは、A^2およびA^3がベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、A^1およびA^4が環状構造ではない。縮合多環構造は、そのベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^1およびR^2は水素原子または置換基を表し、R^3～R^5は置換基を表し、ｎ３～ｎ５は０～２の整数を表す。

WO 2022/030265 A1

［続葉有］

(74) 代理人：特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.)；〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号 京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, 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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 化合物、発光材料および有機発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、発光材料として有用な化合物、および、その発光材料を用いた有機発光素子に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子の特性をより改善すべく、特性に優れた発光材料を提供するための研究開発が盛んに行われている。

例えば、通常の蛍光発光材料を室温下で電流励起すると、スピン統計則にしたがって一重項励起子と三重項励起子が２５：７５の確率で生成し、このうち一重項励起子は蛍光放射を伴って失活（輻射失活）し、基底一重項状態へ戻る。一方、三重項励起子は、基底一重項状態への遷移がスピン禁制遷移であるために、光を放射する前に、熱を放出して無輻射失活してしまう。そのため、通常の蛍光発光材料は、生成確率が高い三重項励起子のエネルギーを発光に有効利用することができず、発光効率の向上に限界があった。

そこで、近年、三重項励起子のエネルギーも発光に利用できる熱活性型の遅延蛍光材料（ＴＡＤＦ材料）が開発されている（例えば、特許文献１、非特許文献１、２参照）。従来の遅延蛍光材料は、最低励起一重項エネルギー準位E_{S1}と最低励起三重項エネルギー準位E_{T1}のエネルギー差ΔE_{ST}が小さくなるように設計されており、これにより、熱エネルギーを吸収して最低励起三重項状態から最低励起一重項状態へ容易に逆項間交差し、その最低励起一重項状態からの輻射失活により蛍光を放射する。この逆項間交差を介した経路により、遅延蛍光材料では、生成確率が高い三重項励起子のエネルギーも間接的に蛍光発光に利用することができるため、通常の蛍光発光材料に比べて格段に高い発光効率を発揮することになる。

こうした遅延蛍光材料としては、電子供与性のドナー部と電子受容性のア

クセプター部を有する、ドナー・アクセプター型化合物が一般的である。ドナー・アクセプター型分子では、ＨＯＭＯ（Highest Occupied Molecular Orbital）とＬＵＭＯ（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）が空間的に分離していることにより、ＨＯＭＯとＬＵＭＯの交換相互作用が小さくなり、最低励起三重項エネルギー準位E_{T1}と最低励起一重項エネルギー準位E_{S1}とのエネルギー差ΔE_{ST}が小さくなる。そのため、ドナー・アクセプター型化合物は逆項間交差を起こし易く、遅延蛍光材料として有用であるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：中国特許出願公開第１０８３４２１９２号明細書

非特許文献

[0004] 非特許文献1：C. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 060101 (2014).

非特許文献2：A. Endo et al., Adv. Mater., 21, 4802 (2009).

非特許文献3：Y. Shigemitsu et al., J. Phys. Chem. A, 116, 9100 (2012).

非特許文献4：M. Uejima et al., Chem. Phys. Lett, 602, 80 (2014).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のように、遅延蛍光材料としては、ＨＯＭＯとＬＵＭＯが空間的に分離したドナー・アクセプター型化合物が一般的である。しかし、ＨＯＭＯとＬＵＭＯを空間的に分離することは、言い換えればＨＯＭＯとＬＵＭＯの重なりが小さくなることを意味している。そうすると、今度は振電相互作用定数が大きくなって振動緩和が大きくなり、発光スペクトルの線幅が広くなる結果、低い色純度の発光特性を示すという不都合が生じる。したがって、ドナー・アクセプター化合物は、原理的に振動緩和を抑制して発光の色純度を改善することが難しいという、課題がある。そのため、ドナー・アクセプタ

一型化合物は、蛍光スペクトルの線幅が広くて、特に深青色発光が困難であるという制約がある。

[0006] そこで本発明者らは、これらの課題に対処できる新たな発光材料を提供することを目的として鋭意検討を進めた。

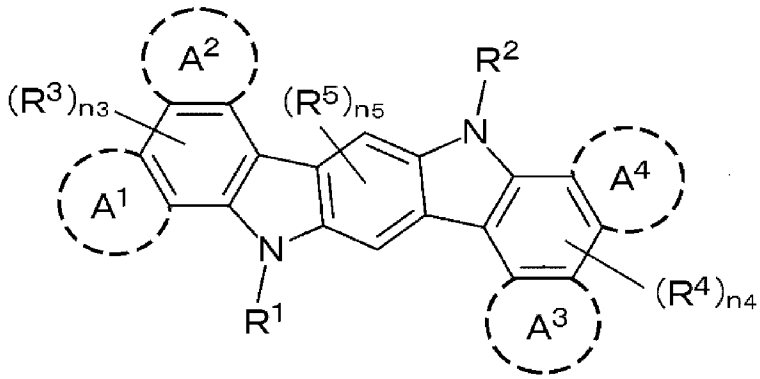
課題を解決するための手段

[0007] 上記の課題を解決するために、本発明者らが様々な化合物について分子の振電相互作用解析を行った結果、インドロ[3,2-b]カルバゾール骨格の特定の２辺に縮合環が縮合した化合物群において、再配列エネルギーが極めて小さく、線幅が狭い蛍光スペクトルを示す傾向があることを見出した。本発明は、こうした知見に基づいて提案されたものであり、具体的に以下の構成を有する。

[0008] ［１］ 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]

一般式（１）

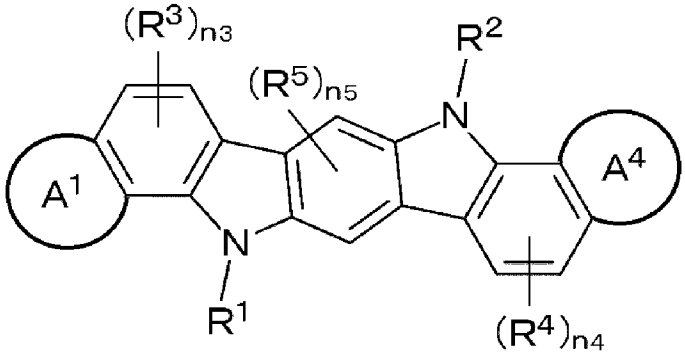


［一般式（１）において、Ａ[1]およびＡ[4]が各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、Ａ[2]およびＡ[3]が環状構造ではないか、あるいは、Ａ[2]およびＡ[3]が各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、Ａ[1]およびＡ[4]が環状構造ではない。前記縮合多環構造は、前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[3]～Ｒ[5]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

［２］ 下記一般式（２ａ）で表される、［１］に記載の化合物。

[化2]

一般式（２ａ）

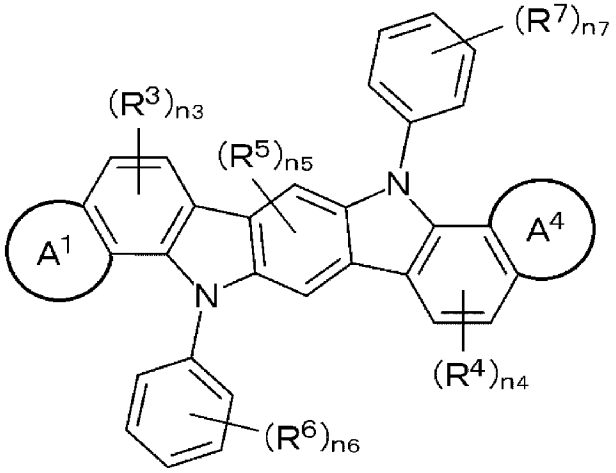


［一般式（２ａ）において、Ａ[1]およびＡ[4]は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[3]～Ｒ[5]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

［３］　下記一般式（２ｂ）で表される、［１］に記載の化合物。

[化3]

一般式（２ｂ）



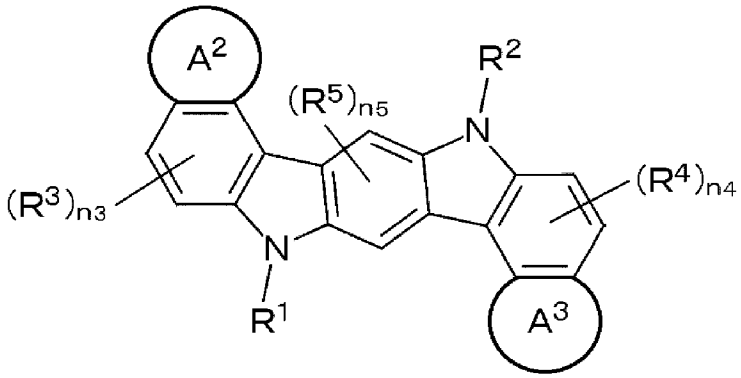
［一般式（２ｂ）において、Ａ[1]およびＡ[4]は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[3]～Ｒ[7]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。ｎ６が２以上であるとき２つのＲ[6]が互いに結合して

環状構造を形成してもよく、ｎ７が２以上であるとき２つのＲ^{7}が互いに結合して環状構造を形成してもよい。］

［４］　下記一般式（３ａ）で表される、［１］に記載の化合物。

[化4]

一般式（３ａ）

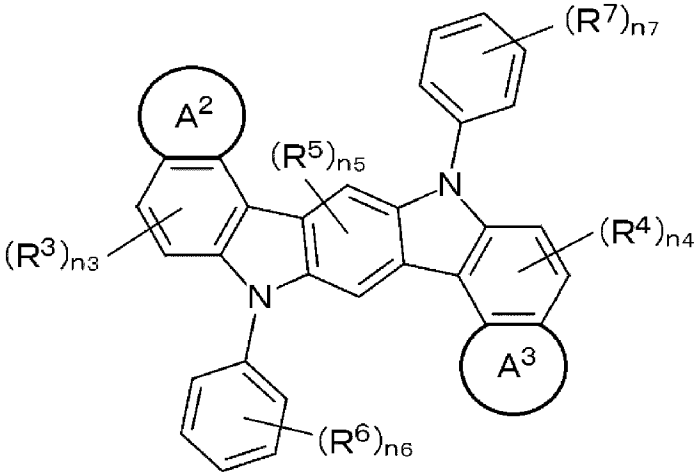


［一般式（３ａ）において、Ａ^{2}およびＡ^{3}は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ^{1}およびＲ^{2}は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ^{3}～Ｒ^{5}は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

［５］　下記一般式（３ｂ）で表される、［１］に記載の化合物。

[化5]

一般式（３ｂ）



［一般式（３ｂ）において、Ａ^{2}およびＡ^{3}は各々独立にベンゼン環を含む縮

合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^3～R^7は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。ｎ６が２以上であるとき２つのR^6が互いに結合して環状構造を形成してもよく、ｎ７が２以上であるとき２つのR^7が互いに結合して環状構造を形成してもよい。］

［６］　R^1およびR^2が各々独立に置換基である。［１］、［２］または［４］に記載の化合物。

［７］　A^1～A^4がナフタレン環である、［１］～［６］のいずれか１項に記載の化合物。

［８］　A^1～A^4がカルバゾール環である、［１］～［６］のいずれか１項に記載の化合物。

［９］　A^1～A^4がＮ－アリール置換のカルバゾール環である、［８］に記載の化合物。

［１０］　ｎ３～ｎ５が０である、［１］～［９］のいずれか１項に記載の化合物。

［１１］　対称化合物である、［１］～［１０］のいずれか１項に記載の化合物。

［１２］　位数が２以上の点群対称性を有する、［１１］に記載の化合物。

［１３］　水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびハロゲン原子からなる群より選択される原子のみから構成される、［１］～［１２］のいずれか１項に記載の化合物。

［１４］　［１］～［１３］のいずれか１項に記載の化合物からなる発光材料。

［１５］　［１］～［１３］のいずれか１項に記載の化合物を含む有機発光素子。

発明の効果

[0009]　本発明によれば、発光材料として有用な化合物を提供することができる。

本発明の化合物を発光層に含む有機発光素子は、良好な発光特性を実現しうる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]化合物１の溶液で実測した発光スペクトルと計算で得た発光スペクトルである。

[図2]化合物１を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子で実測した発光スペクトルである。

発明を実施するための形態

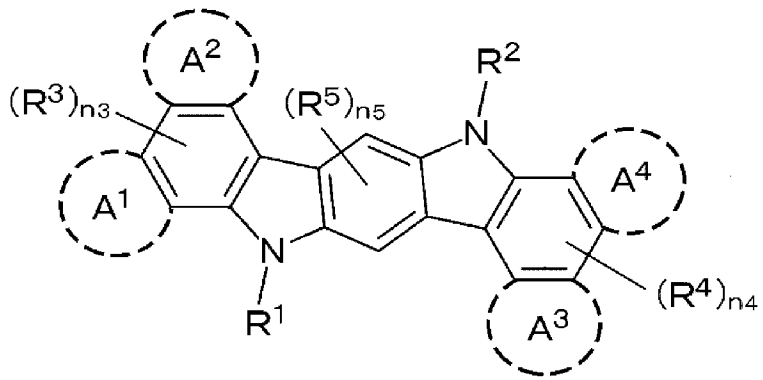
[0011] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、本発明に用いられる化合物の分子内に存在する水素原子の同位体種は特に限定されず、例えば分子内の水素原子がすべて^{1}Ｈであってもよいし、一部または全部が^{2}Ｈ（デューテリウムＤ）であってもよい。

[0012] ＜一般式（１）で表される化合物＞

本発明の化合物は、下記一般式（１）で表される構造を有する化合物である。

[0013] [化6]

一般式（１）



[0014] 一般式（１）において、Ａ^{1}およびＡ^{4}が各々独立にベンゼン環を含む縮合

多環構造を表し、A^2およびA^3が環状構造ではないか、あるいは、A^2およびA^3が各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、A^1およびA^4が環状構造ではない。ここで、「ベンゼン環を含む縮合多環構造」とは、ベンゼン環に他の環が縮合して構成された構成環数２以上の縮合環を有する構造を意味する。A^1およびA^4がそれぞれベンゼン環を含む縮合多環構造であって、A^2およびA^3が環状構造ではないとき、A^1が表す縮合多環構造とA^4が表す縮合多環構造は互いに同一であっても異なっていてもよい。A^2およびA^3がそれぞれベンゼン環を含む縮合多環構造であって、A^1およびA^4が環状構造ではないとき、A^2が表す縮合多環構造とA^3が表す縮合多環構造は互いに同一であっても異なっていてもよい。

A^1～A^4の縮合多環構造を構成する縮合環は、ベンゼン環を含む縮合炭化水素環であってもよいし、ベンゼン環を含む縮合複素環であってもよい。

[0015] A^1～A^4における縮合炭化水素環は、ベンゼン環と１以上の芳香族炭化水素環が縮合した縮合環であっても、ベンゼン環と１以上の脂環式炭化水素環が縮合した縮合環であっても、ベンゼン環と１以上の芳香族炭化水素環と１以上の脂環式炭化水素環が縮合した縮合環であってもよい。縮合炭化水素環の炭素数（インドロカルバゾールのベンゼン環と縮合する炭素も含む）は、９～２０であり、好ましくは９～１８であり、より好ましくは９～１４であり、さらに好ましくは９～１０である。ベンゼン環と１以上の芳香族炭化水素環が縮合した縮合環の例としてナフタレン環を挙げることができる。ナフタレン環がインドロカルバゾール骨格に縮合する辺は特に限定されないが、ナフタレン環がA^1およびA^4の縮合多環構造を構成するとき、１，２－位の辺でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合することが好ましく、ナフタレン環がA^2およびA^3の縮合多環構造を構成するとき、３，４－位の辺でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合することが好ましい。また、ナフタレン環には他の環が縮合してもよい。ナフタレン環に縮合する他の環はベンゼン環等の芳香環であってもよいし、脂環式炭化水素環であってもよい。ナフタレン環に縮合する他の環がベンゼン環であるとき、縮合するベ

ンゼン環の数は１つまででであること、すなわち、縮合環を構成するベンゼン環の数が３つまででであることが好ましい。また、ベンゼン環と脂環式炭化水素環が縮合した縮合環の例としては、インデン、インダンを挙げることができる。

[0016] Ａ[1]～Ａ[4]における縮合複素環は、ベンゼン環と１以上の複素環が縮合した縮合環であってもよいし、ベンゼン環と１以上の複素環と１以上の芳香環が縮合した縮合環であってもよい。縮合複素環の環骨格構成原子数（インドロカルバゾールのベンゼン環と縮合する炭素原子も含む）は９～２０であり、好ましくは９～１８であり、より好ましくは９～１４であり、さらに好ましくは９～１０である。縮合複素環を構成する複素原子として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げることができ、窒素原子であることが好ましい。縮合複素環は、１つ以上のベンゼン環と環構成原子数が５または６の複素環が縮合した縮合環であることがより好ましい。複素芳香環の具体例として、インドール環、イソインドリン環、フタルイミド環、キノキサリン環、ベンゾフラン環、１，３－ジヒドロイソベンゾフラン環、１，３－ベンゾジオキソール環、ベンゾチオフェン環、カルバゾール環を挙げることができ、カルバゾール環が好ましく、Ｎ－アリール置換のカルバゾール環がより好ましい。アリール基の説明と好ましい範囲、具体例については、Ｒ[1]～Ｒ[5]におけるアリール基についての記載を参照することができる。カルバゾール環がインドロカルバゾール骨格に縮合する辺は特に限定されないが、カルバゾール環がＡ[1]およびＡ[4]の縮合多環構造を構成するとき、１，２－位の辺でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合することが好ましく、カルバゾール環がＡ[2]およびＡ[3]の縮合多環構造を構成するとき、３，４－位の辺でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合することが好ましい。

[0017] Ａ[1]～Ａ[4]が表す縮合多環構造の水素原子は置換基で置換されていてもよい。置換基の好ましい例については、下記のＲ[1]～Ｒ[5]における置換基の好ましい例を参照することができる。

[0018] 一般式（１）において、Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基

を表す。R^1およびR^2は共に、置換基であるのが好ましく、芳香族基であるのがより好ましい。R^1とR^2は互いに同一であっても異なっていてもよい。R^3～R^5は各々独立に置換基を表す。R^3～R^5の結合手は、該結合手が重なるベンゼン環の置換可能な位置のいずれかに結合する。R^3～R^5は互いに同一であっても異なっていてもよい。

ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、０であることが好ましい。ｎ３～ｎ５は互いに同一であっても異なっていてもよい。ｎ３が２であるとき、２つのR^3は互いに同一であっても異なっていてもよく、これと同様に、ｎ４、ｎ５が２であるとき、２つのR^4、２つのR^5は、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。

また、R^3～R^5は他の基と連結して環状構造を形成していない。ここで他の基とは、他の記号で表される基の他、同じ記号で表される基も含むこととする。すなわち、例えばｎ３が２であるとき、２つのR^3は互いに結合して環状構造を形成しておらず、これと同様に、ｎ４、ｎ５が２であるとき、２つのR^4、２つのR^5は互いに結合して環状構造を形成していない。

[0019] R^1～R^5における置換基の好ましい例として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリールオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロアリールチオ基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基またはシアノ基を挙げることができる。なお、R^1～R^5における置換基のより好ましい例として、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、シアノ基を挙げることができる。

R^1～R^5において、アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は、好ましくは１～２０であり、より好ましくは１～１０であり、さらに好ましくは１～６である。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、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基などを例示することができる。アルキル基は置換基で置換されていてもよい。アルキル基の置換基の好ましい例として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、シアノ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のヘテロアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数２～２０のヘテロアリールオキシ基、およびアミノ基を挙げることができる。アルキル基の置換基のより好ましい例として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、シアノ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、およびアミノ基を挙げることができる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。ハロゲン原子で置換されたアルキル基の具体例として、例えばトリフルオロメチル基、ヘキサフルオロエチル基などのパーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基、ヘキサクロロエチル基などのパークロロアルキル基を例示することができる。

アルコキシ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルコキシ基の炭素数は１～２０であり、好ましくは１～１０であり、より好ましくは１～６である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ｎ－ヘキソキシ基などを例示することができる。

アルキルチオ基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。アルキルチオ基の炭素数は１～２０であり、好ましくは１～１０であり、より好ましくは１～６である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ｎ－ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ｎ－ヘキシルチオ基などを例示することができる。

アミノ基は、１級アミノ基、２級アミノ基、３級アミノ基のいずれであっ

てもよく、３級アミノ基であることが好ましい。３級アミノ基として、例えばジアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基を挙げることができる。ここでいうジアリールアミノ基の２つのアリール基は同一であっても異なっていてもよく、また、ジアルキルアミノ基の２つのアルキル基は同一であっても異なっていてもよい。ジアルキルアミノ基とアルキルアリールアミノ基を構成するアルキル基の説明と好ましい範囲、具体例については、上記のR^1～R^5におけるアルキル基についての説明と好ましい範囲、具体例を参照することができる。ジアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基を構成するアリール基とアルキル基は、それぞれ置換されていてもよい。

アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ジアリールアミノ基およびアルキルアリールアミノ基におけるアリール基、並びに、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基およびヘテロアリールチオ基におけるヘテロアリール基の好ましい範囲と具体例を以下に説明する。

アリール基を構成する芳香環は、単環であっても、２以上の芳香環が縮合した縮合環であってもよい。芳香環の炭素数は、６～２０であり、好ましくは６～１８であり、より好ましくは６～１４であり、さらに好ましくは６～１０である。アリール基の具体例として、フェニル基、ナフタレニル基、ビフェニル基を挙げることができる。アリールオキシ基の具体例として、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基を挙げることができる。アリールチオ基の具体例として、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ビフェニルチオ基を挙げることができる。

ヘテロアリール基を構成する複素芳香環は、単環であっても、１以上の複素環と１以上の芳香環または複素環が縮合した縮合環であってもよい。複素芳香環の炭素数は２～２０であり、２～１８であることが好ましく、２～１４であることがより好ましく、２～１０であることがさらに好ましい。複素芳香環を構成する複素原子として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げることができ、窒素原子であることが好ましい。ヘテロアリール基を構成する

複素芳香環の具体例として、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアゾール環、トリアジン環、ベンゾトリアゾール環を挙げることができる。ヘテロアリールオキシ基の具体例として、これらの列挙した環をＲとしたとき、Ｒ－Ｏ－で表される基を挙げることができる。ヘテロアリールチオ基の具体例として、これらの列挙した環をＲとしたとき、Ｒ－Ｓ－で表される基を挙げることができる。

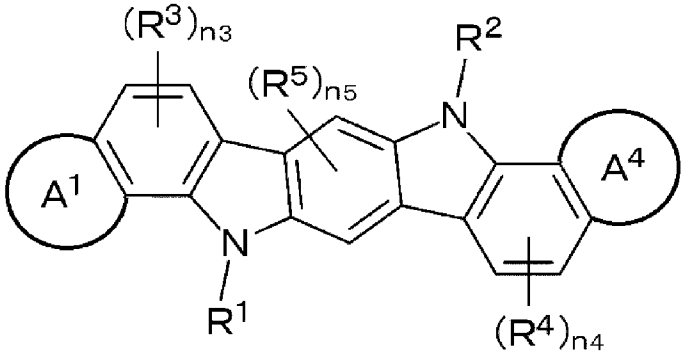
[0020] 一般式（１）で表される化合物は、対称化合物であることが好ましく、位数が２以上の点群対称性を有する化合物であることがより好ましく、C_i対称性を有する化合物であることがさらに好ましい。こうした対称性を付与する点から、一般式（１）において、A^1およびA^4がそれぞれ縮合多環構造であって、A^2およびA^3が環状構造ではないとき、A^1が表す縮合多環構造とA^4が表す縮合多環構造は同一であることが好ましく、それらのC_i対称の対応する位置は同一の基になっていることがより好ましい。また、A^2およびA^3が縮合多環構造であって、A^1およびA^4が環状構造ではないとき、A^2が表す縮合多環構造とA^3が表す縮合多環構造は同一であることが好ましく、それらのC_i対称の対応する位置は同一の基になっていることがより好ましい。そして、いずれの場合にも、R^1とR^2は同一の基であることが好ましく、（R^3）ｎ３と（R^4）ｎ４は同一であることが好ましく、ｎ３およびｎ４が１または２であるとき、C_i対称の対応する位置のR^3とR^4は同一の基であることがより好ましい。さらに、ｎ５は０または２であることが好ましく、ｎ５が２であるとき、２つのR^5は同一の基であることがより好ましい。

[0021] 一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[0022]

[化7]

一般式（２ａ）



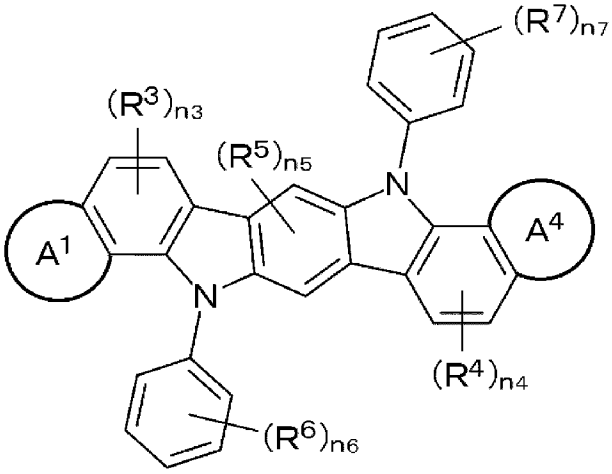
[0023] 一般式（２ａ）において、Ａ[1]およびＡ[4]は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、縮合多環構造は、そのベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[3]～Ｒ[5]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。Ｒ[3]～Ｒ[5]の結合手は、該結合手が重なるベンゼン環の置換可能な位置のいずれかに結合する。

Ａ[1]およびＡ[4]、Ｒ[1]～Ｒ[5]、ｎ３～ｎ５の説明と好ましい範囲、具体例については、一般式（１）における対応する記載を参照することができる。

[0024] 一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２ｂ）で表される化合物であることがより好ましい。

[0025] [化8]

一般式（２ｂ）



[0026] 一般式（２ｂ）において、Ａ[1]およびＡ[4]は各々独立にベンゼン環を含む縮

合多環構造を表し、縮合多環構造は、そのベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^3～R^7は各々独立に置換基を表す。R^3～R^7の結合手は、該結合手と重なるベンゼン環の置換可能な位置のいずれかに結合する。ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。

A^1およびA^4、R^3～R^5、ｎ３～ｎ５の説明と好ましい範囲、具体例については、一般式（１）の対応する記載を参照することができる。

R^3～R^7は互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ６およびｎ７は互いに同一であっても異なっていてもよい。ｎ６が２以上であるとき、ｎ６個のR^6は互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ７が２以上であるとき、ｎ７個のR^7は互いに同一であっても異なっていてもよい。また、ｎ６が２以上であるとき、２つのR^6が互いに結合して環状構造を形成してもよく、ｎ７が２以上であるとき、２つのR^7が互いに結合して環状構造を形成してもよい。

R^6およびR^7が表す置換基の好ましい例については、上記のR^1～R^5における置換基の好ましい例を参照することができる。２つのR^6が互いに結合して形成する環状構造、および、２つのR^7が互いに結合して形成する環状構造の例として、ナフタレン、アントラセン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチオフェン、カルバゾール等を挙げることができる。

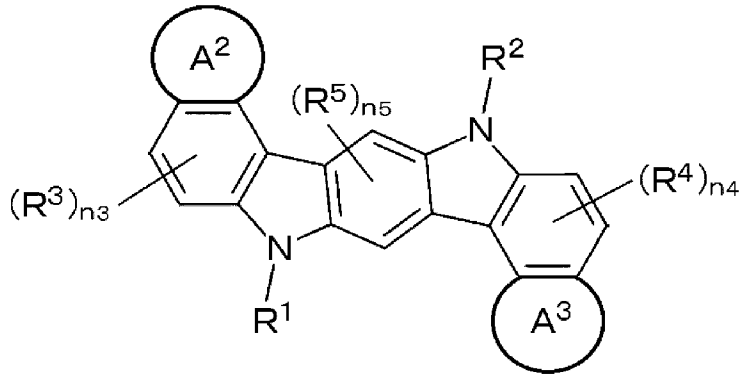
一般式（２ｂ）で表される化合物に対称性を付与する点から、(R^6)ｎ６および(R^7)ｎ７は同一であることが好ましく、ｎ６およびｎ７が１～５であるとき、C_i対称の対応する位置のR^6とR^7は同一の基であることがより好ましい。

[0027] 一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（３ａ）で表される化合物であることも好ましい。

[0028]

[化9]

一般式（３ａ）



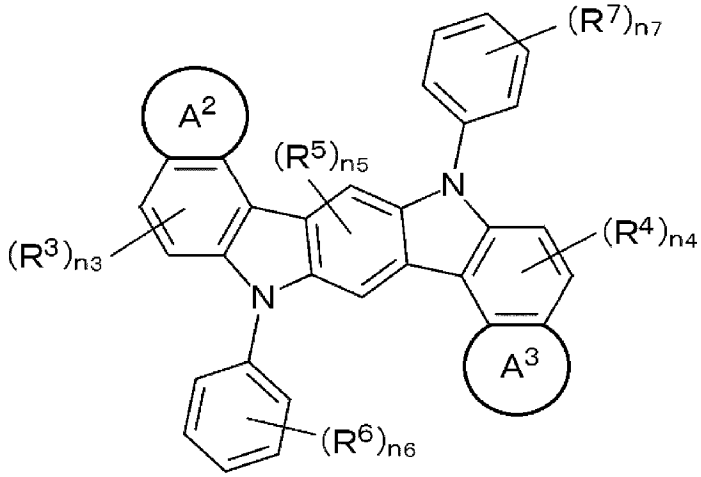
[0029] 一般式（３ａ）において、Ａ[2]およびＡ[3]は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、縮合多環構造は、そのベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[3]～Ｒ[5]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。Ｒ[3]～Ｒ[5]の結合手は、該結合手が重なるベンゼン環の置換可能な位置のいずれかに結合する。

Ａ[2]およびＡ[3]、Ｒ[1]～Ｒ[5]、ｎ３～ｎ５の説明と好ましい範囲、具体例については、一般式（１）における対応する記載を参照することができる。

[0030] 一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（３ｂ）で表される化合物であることもより好ましい。

[0031] [化10]

一般式（３ｂ）



[0032] 一般式（３ｂ）において、A^2およびA^3は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、縮合多環構造は、そのベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^3～R^7は各々独立に置換基を表す。R^3～R^7の結合手は、該結合手と重なるベンゼン環の置換可能な位置のいずれかに結合する。ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。

A^2およびA^3、R^3～R^5、ｎ３～ｎ５の説明と好ましい範囲、具体例については、一般式（１）の対応する記載を参照することができる。

R^3～R^7は互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ６およびｎ７は互いに同一であっても異なっていてもよい。ｎ６が２以上であるとき、ｎ６個のR^6は互いに同一であっても異なっていてもよく、ｎ７が２以上であるとき、ｎ７個のR^7は互いに同一であっても異なっていてもよい。また、ｎ６が２以上であるとき、２つのR^6が互いに結合して環状構造を形成してもよく、ｎ７が２以上であるとき、２つのR^7が互いに結合して環状構造を形成してもよい。

R^6およびR^7が表す置換基の好ましい例については、上記のR^1～R^5における置換基の好ましい例を参照することができる。２つのR^6が互いに結合して形成する環状構造、および、２つのR^7が互いに結合して形成する環状構造の例として、ナフタレン、アントラセン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチオフェン、カルバゾール等を挙げることができる。

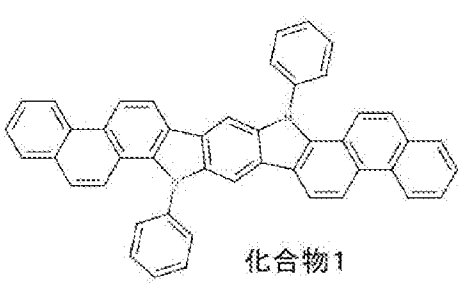
また、一般式（３ｂ）で表される化合物に対称性を付与する点から、（R^6）ｎ６および（R^7）ｎ７は同一であることが好ましく、ｎ６およびｎ７が１～５であるとき、C_i対称の対応する位置のR^6とR^7は同一の基であることがより好ましい。

[0033] 一般式（１）で表される化合物は、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびハロゲン原子からなる群より選択される原子のみから構成されること、水素原子、炭素原子、窒素原子および酸素原子からなる群より選択される原子のみから構成されること、水素原子、炭素原子、窒素原

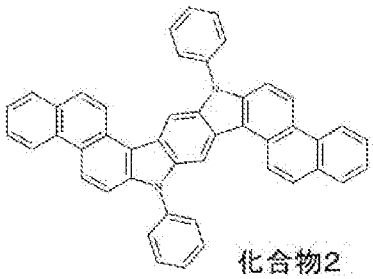
子および硫黄原子からなる群より選択される原子のみから構成されること、水素原子、炭素原子、窒素原子およびハロゲン原子からなる群より選択される原子のみから構成されること、または、水素原子、炭素原子および窒素原子からなる群より選択される原子のみから構成されることが好ましい。これにより、良好な発光特性を示す蛍光発光化合物を安価に提供することができる。

[0034] 以下において、一般式（１）で表される化合物の具体例を挙げる。ただし、本発明において用いることができる発光材料はこれらの具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

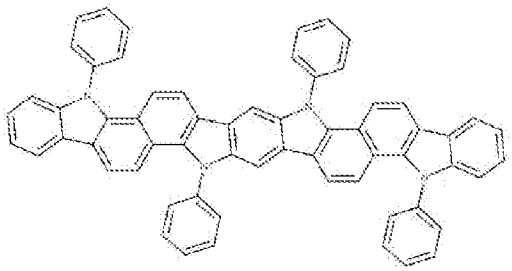
[化11]



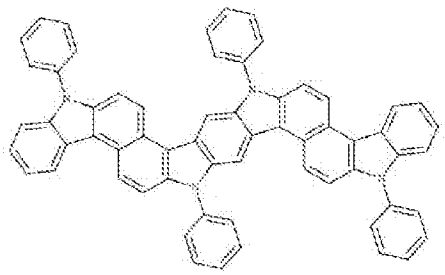
化合物1



化合物2



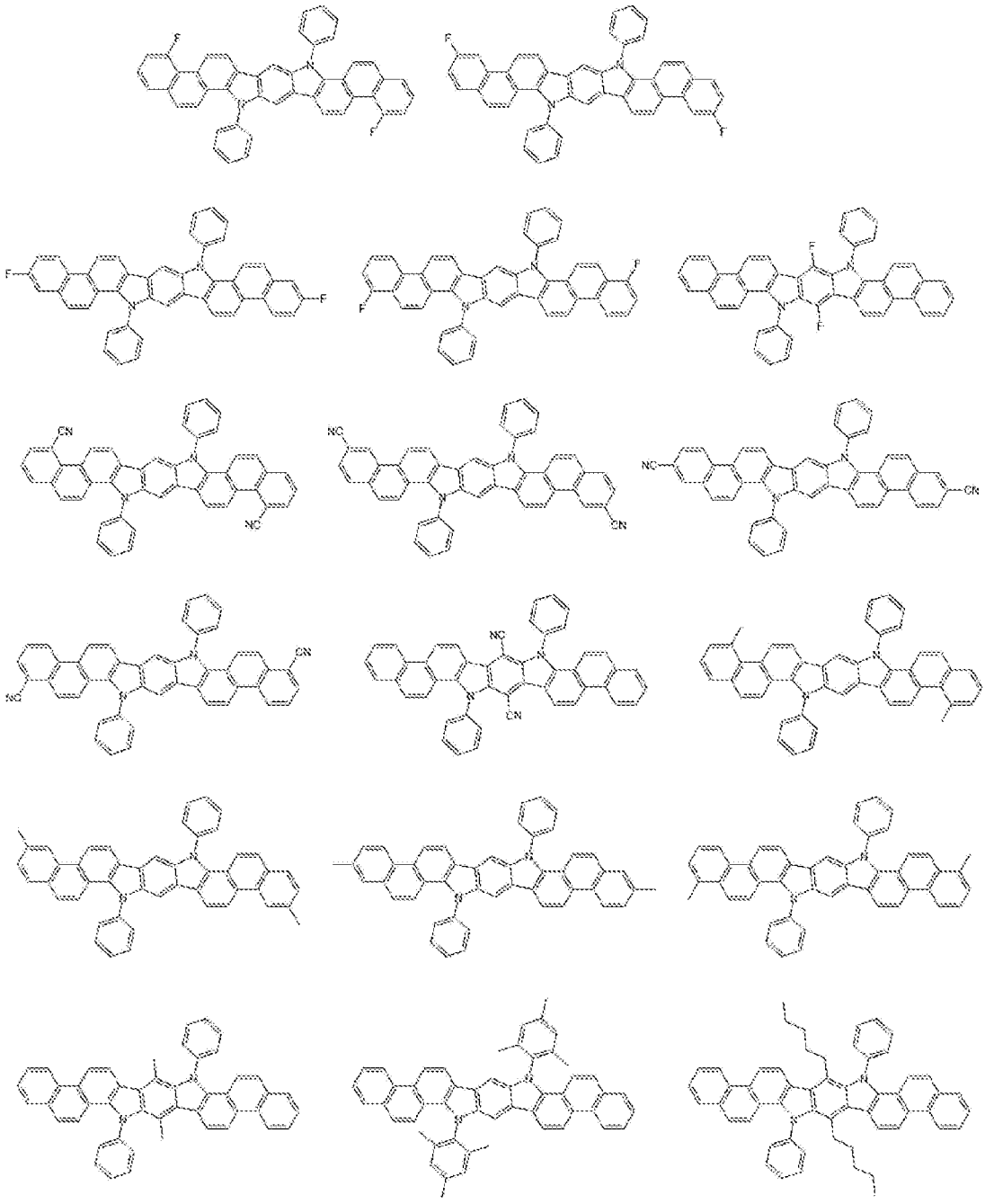
化合物3



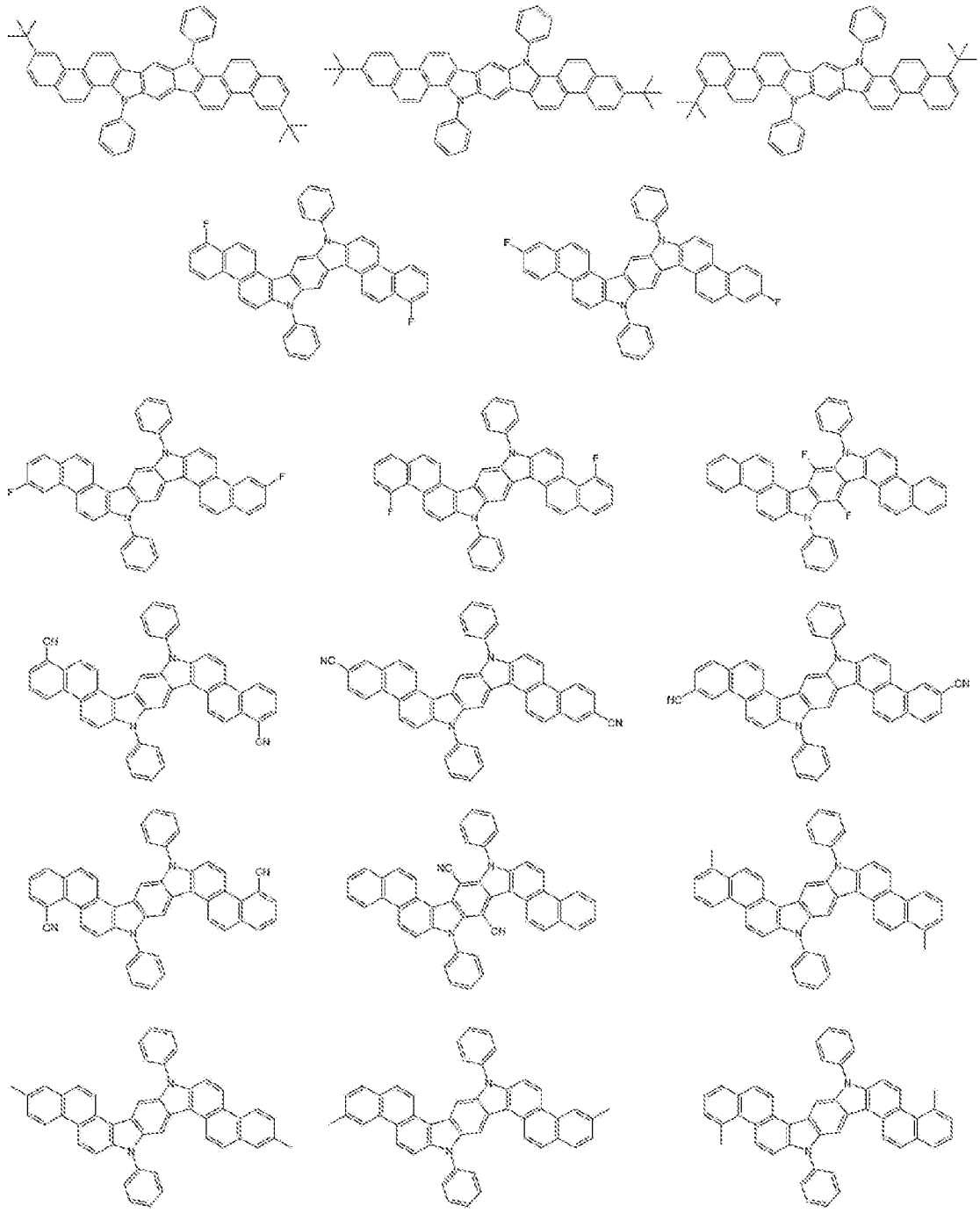
化合物4

さらに、下記の化合物も具体例として挙げることができる。

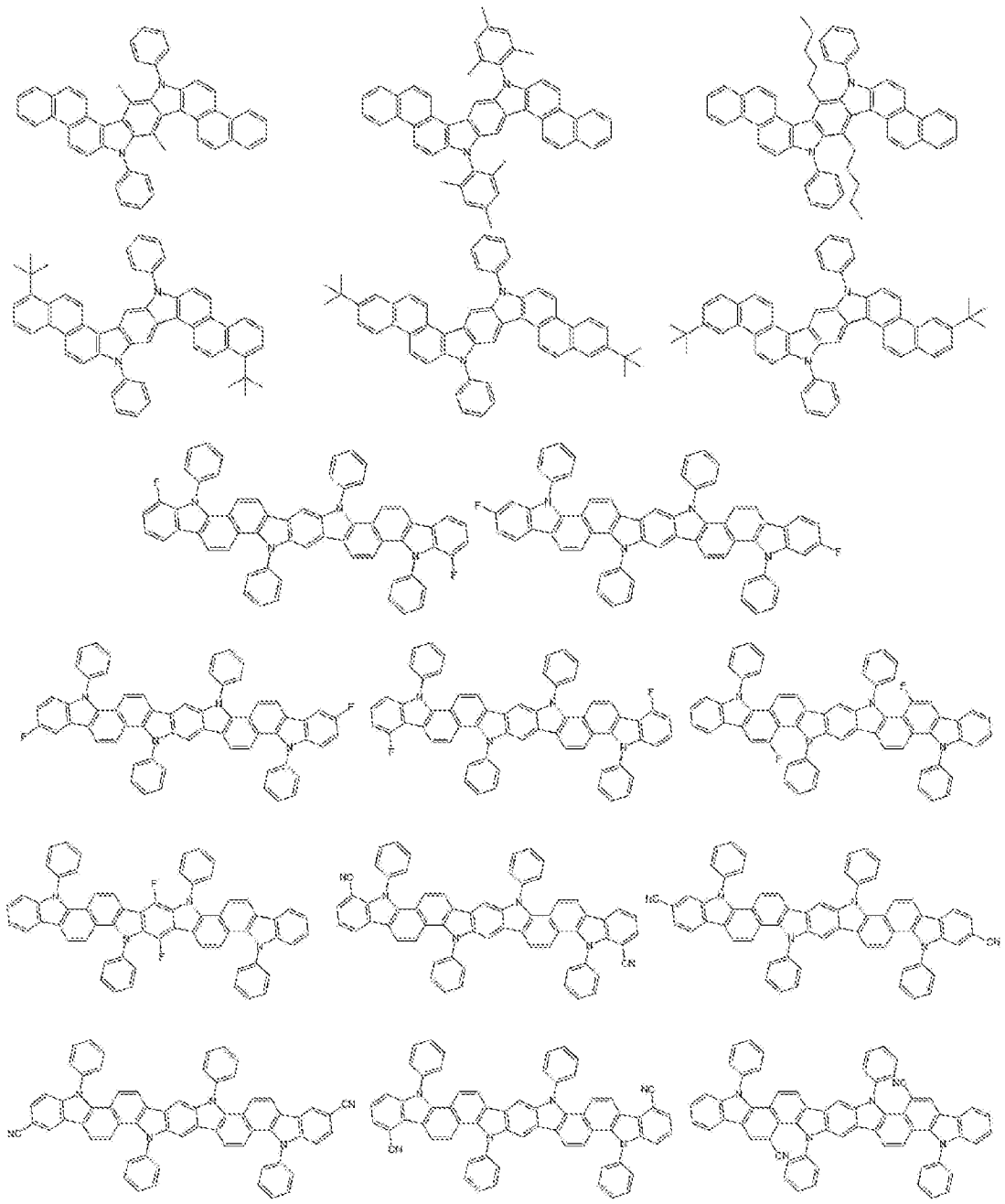
[化12-1]



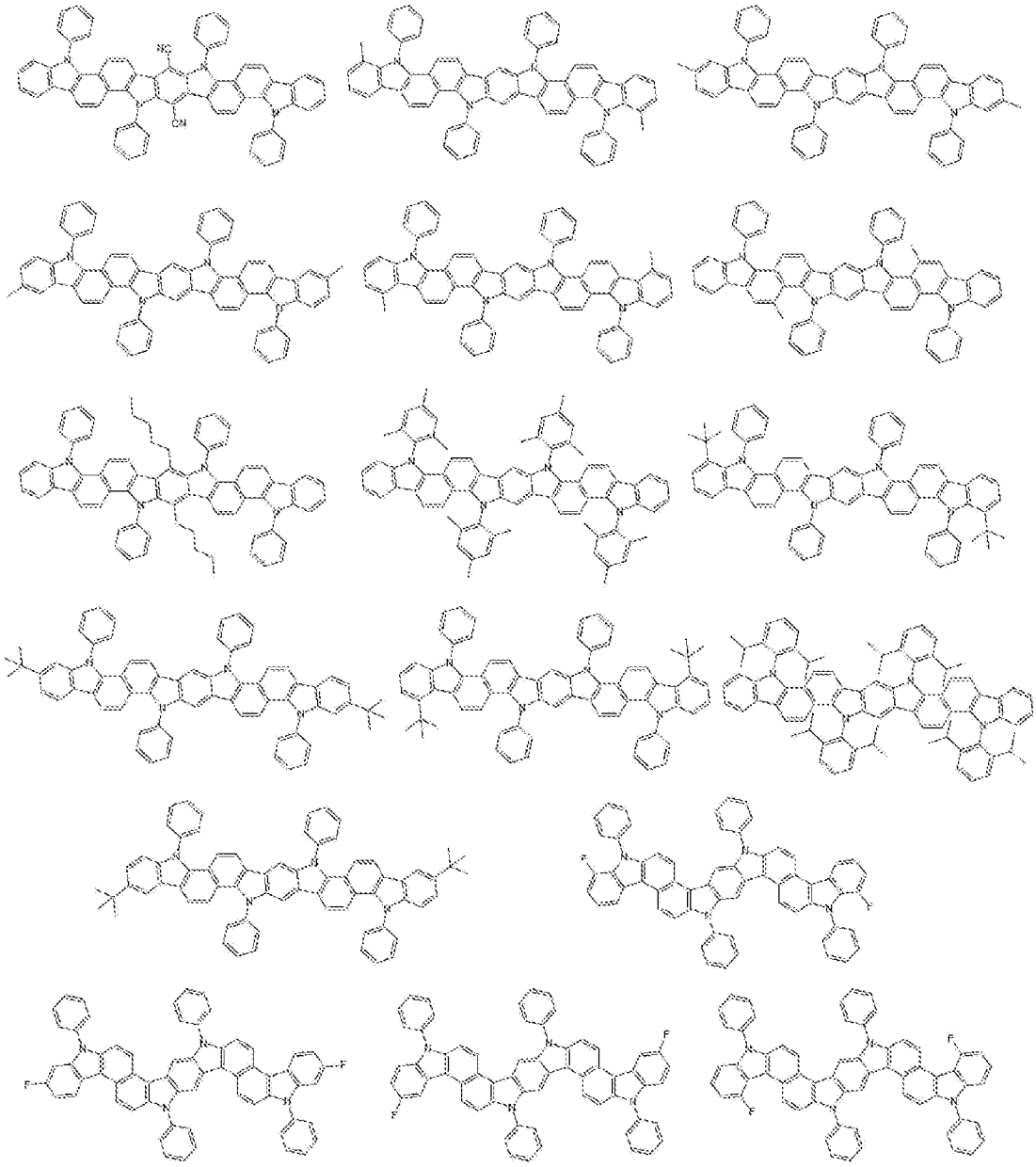
[化12-2]



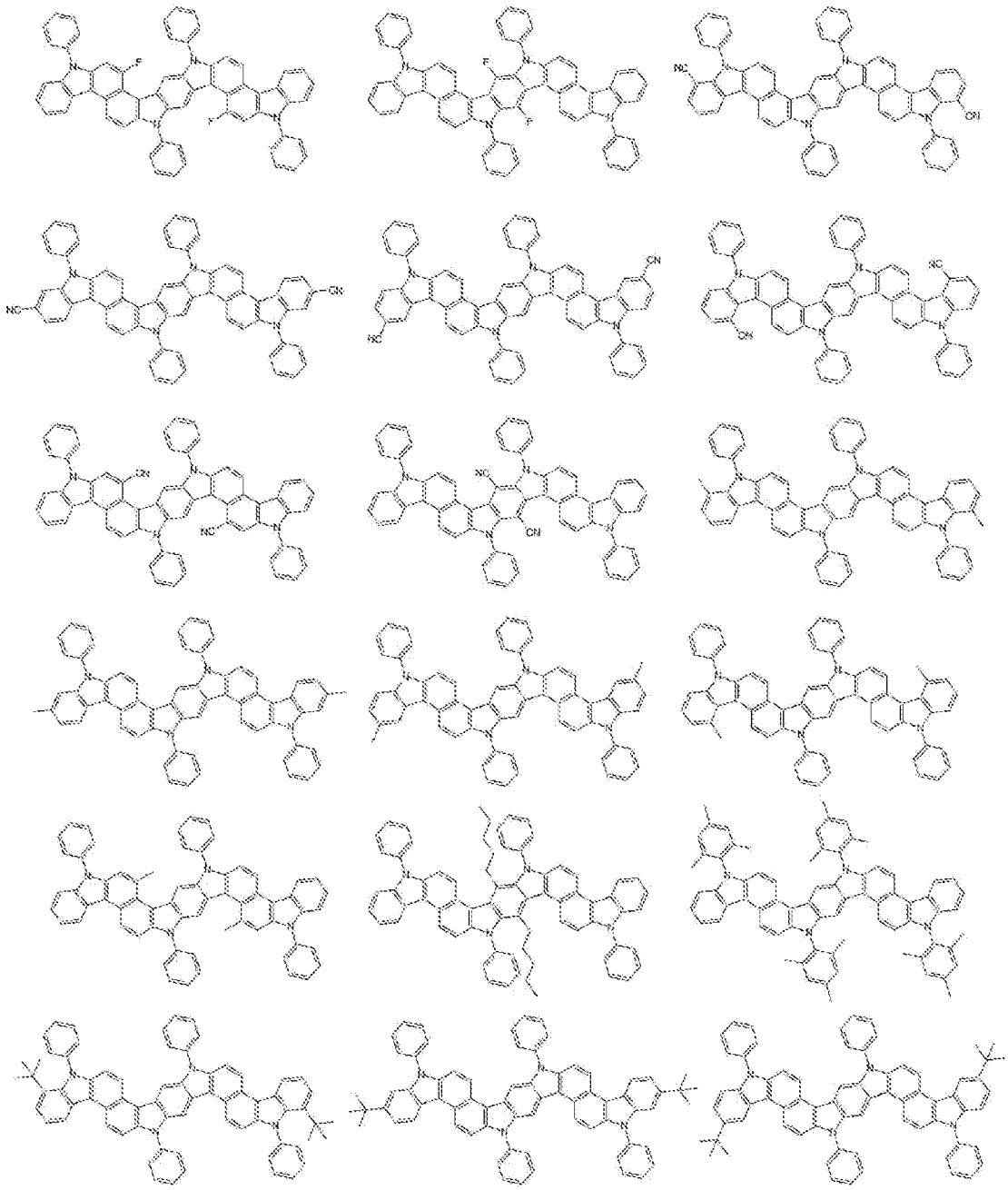
[化12-3]



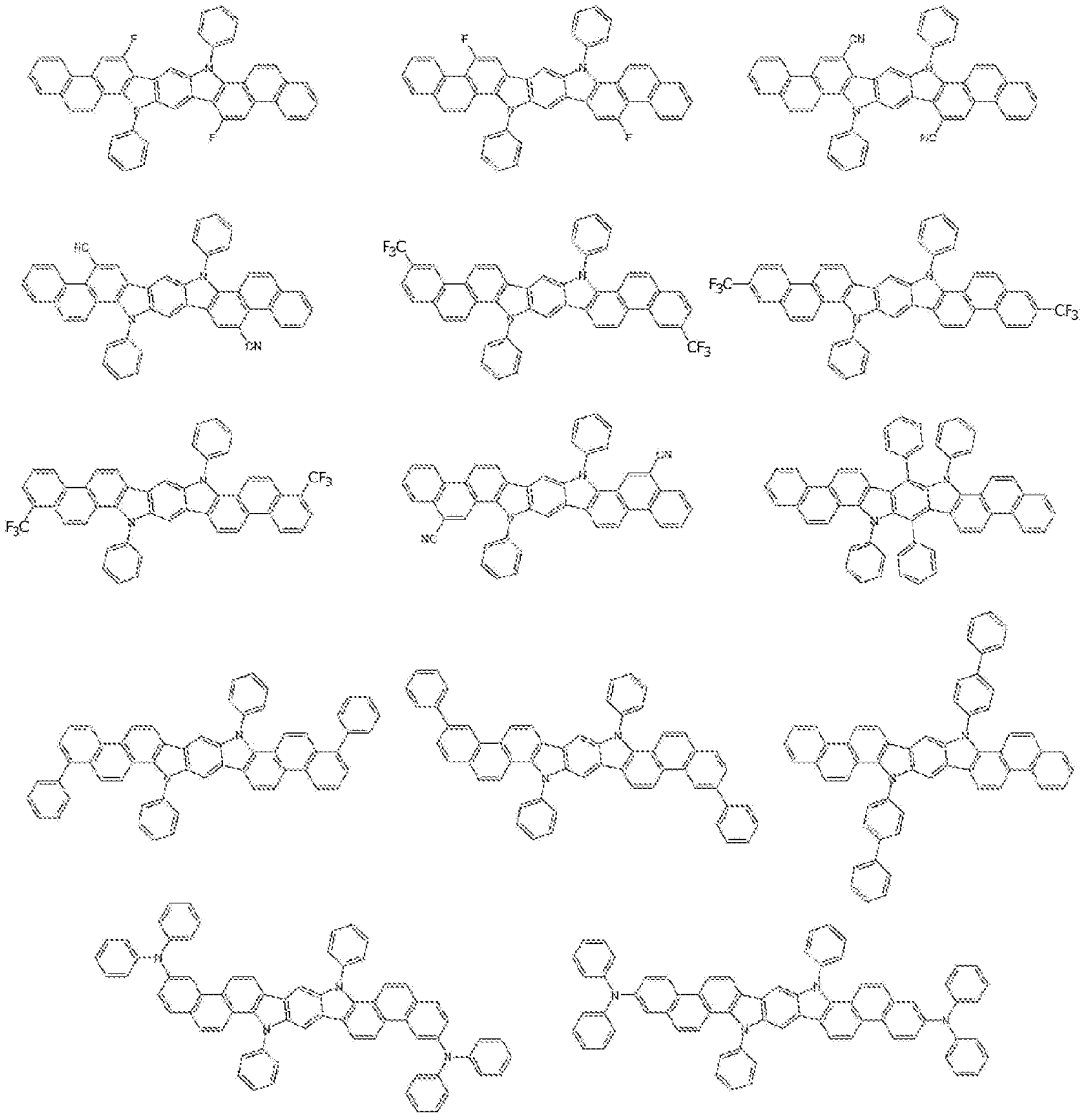
[化12-4]



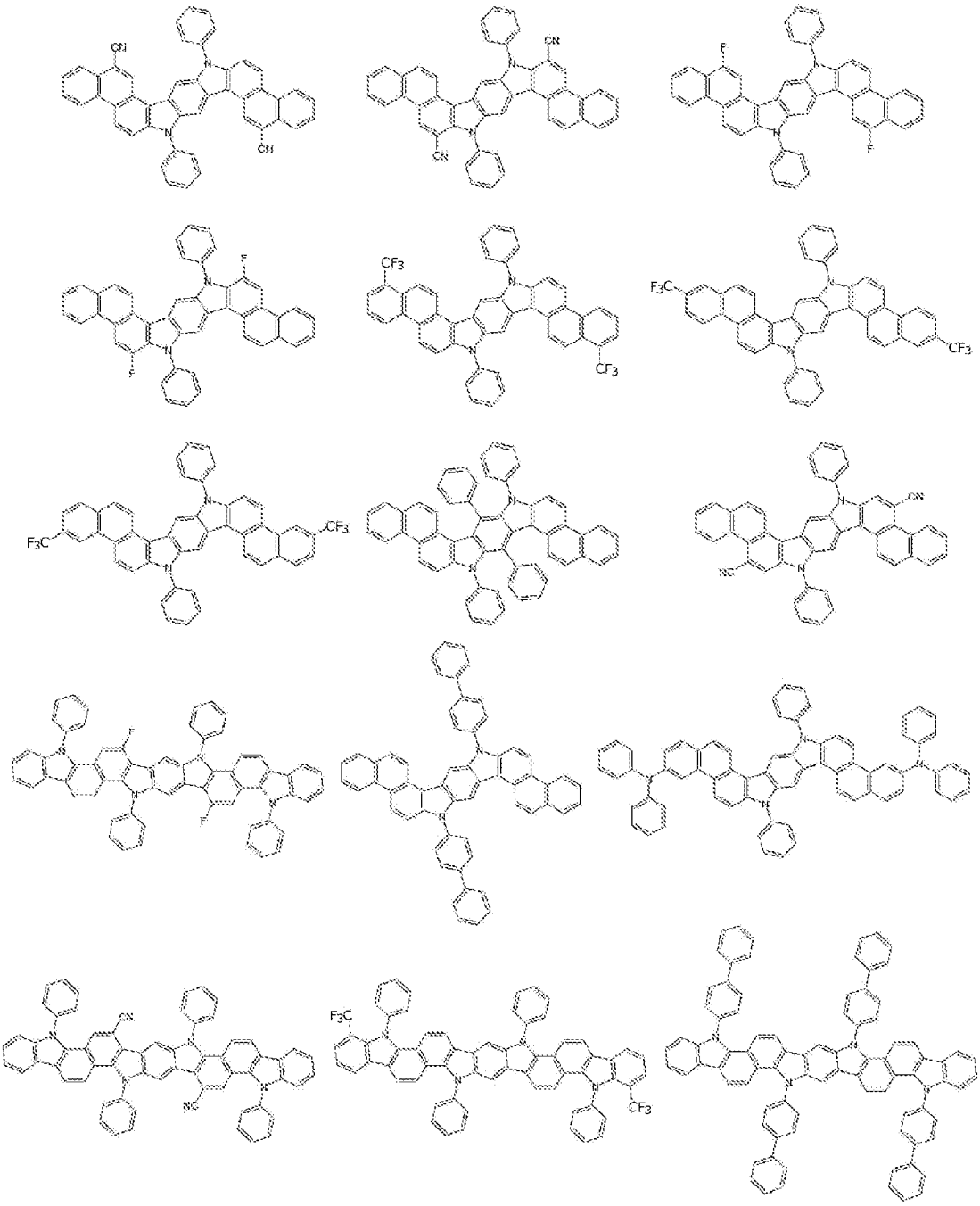
[化12-5]



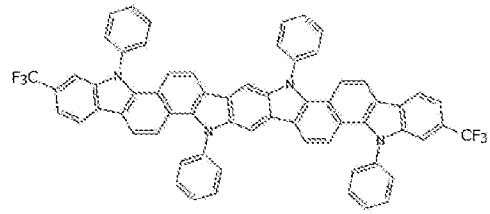
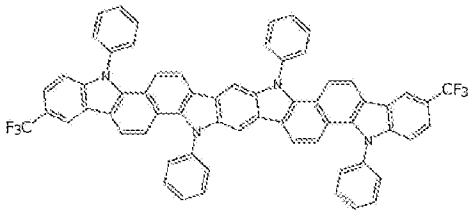
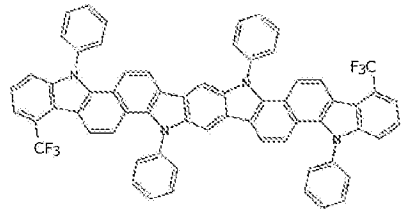
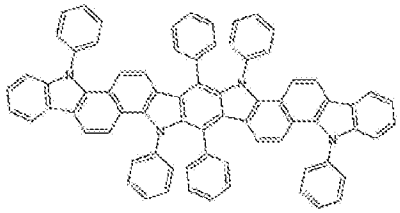
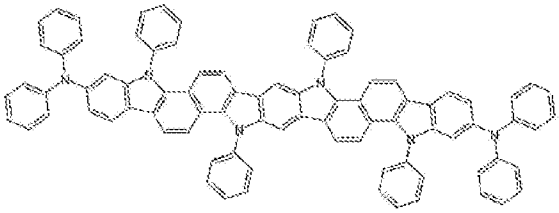
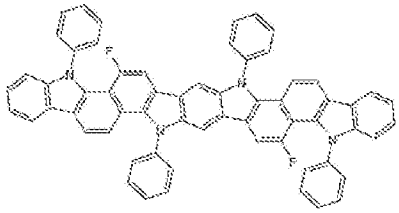
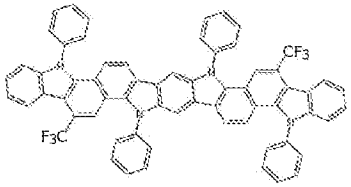
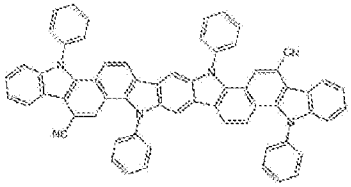
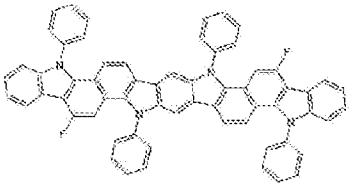
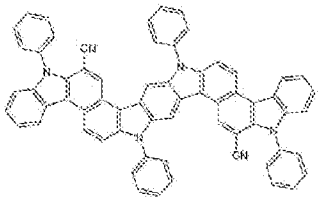
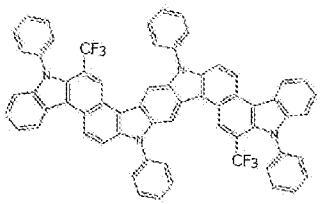
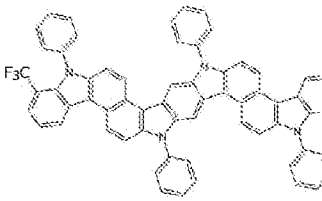
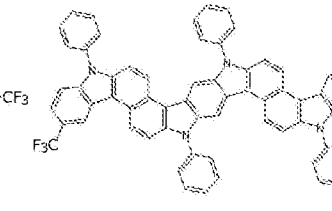
[化12-6]



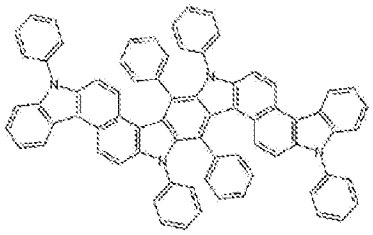
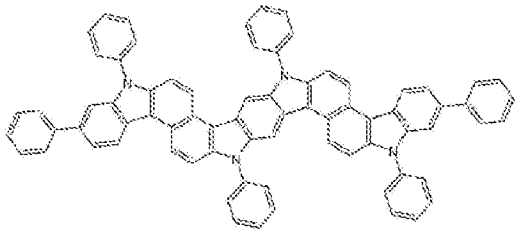
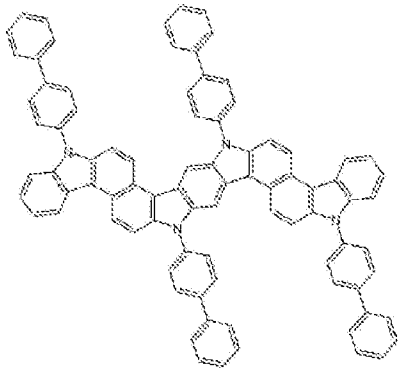
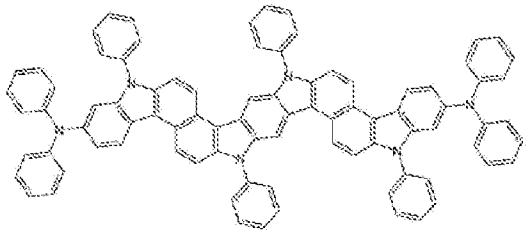
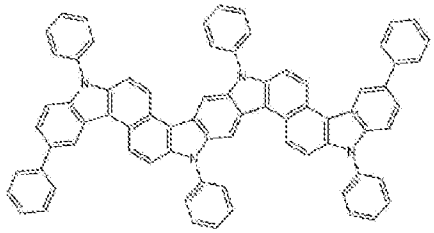
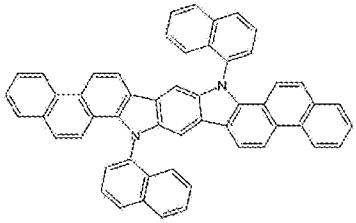
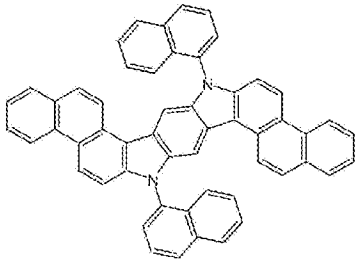
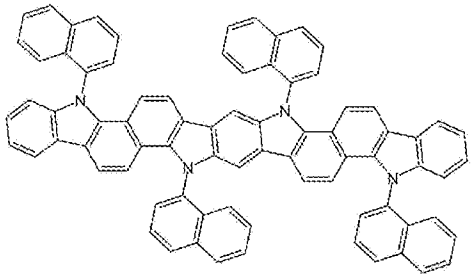
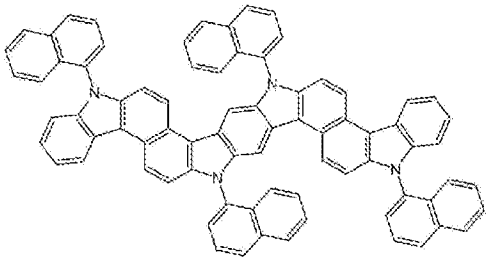
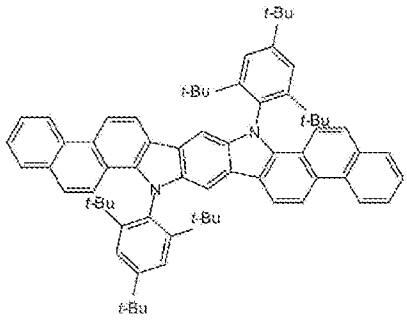
[化12-7]



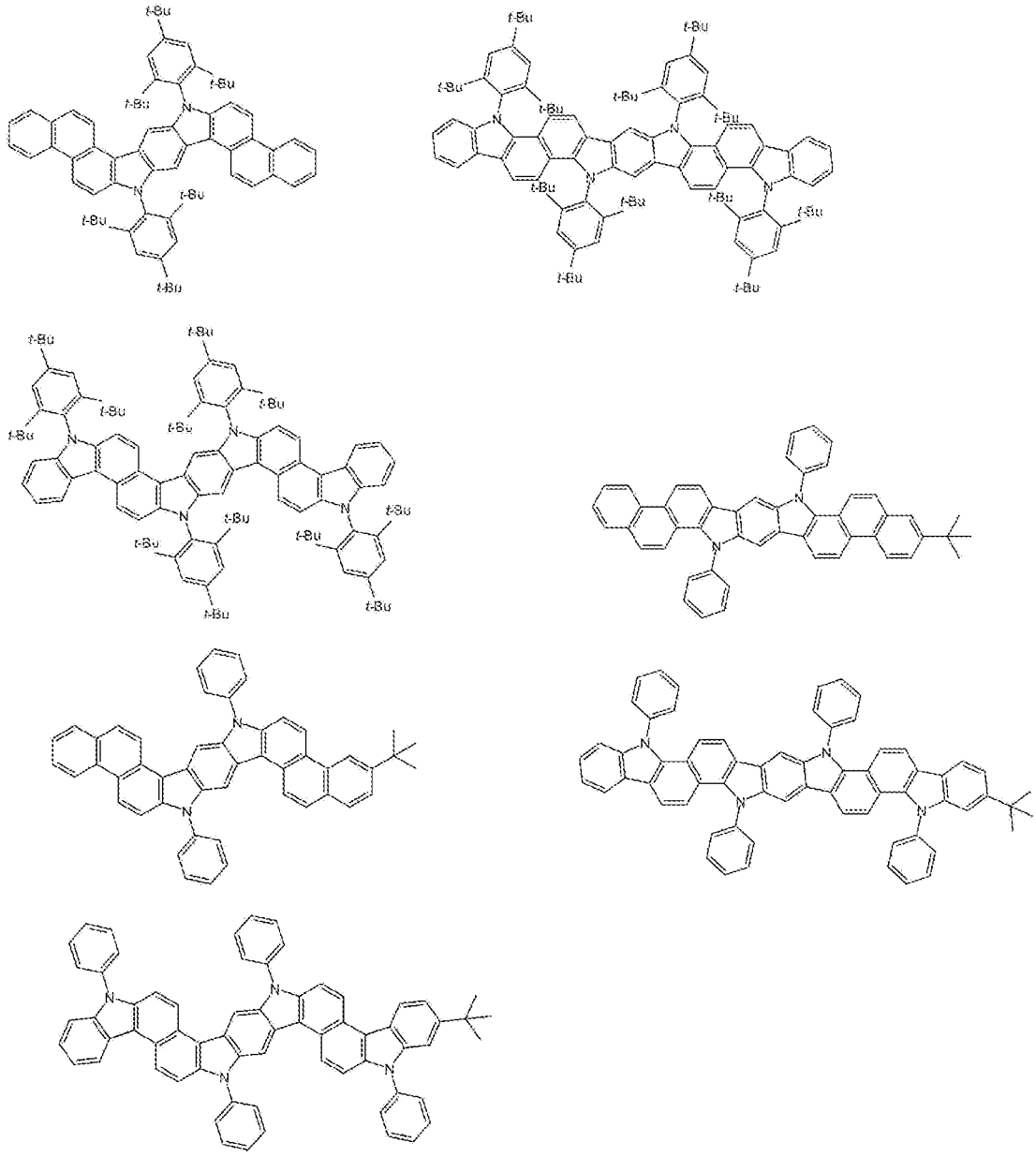
[化12-8]


[化12-9]

[化12-10]

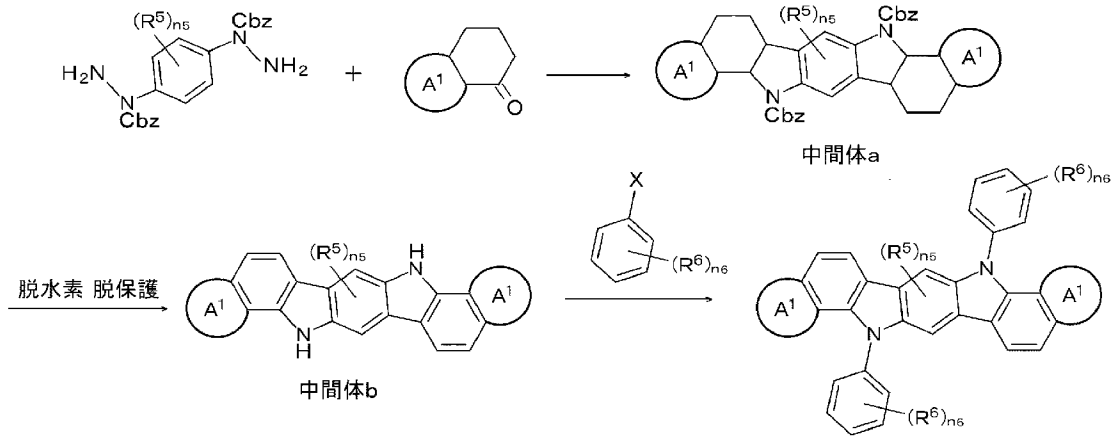


[0035] ＜一般式（１）で表される化合物の合成方法＞

一般式（１）で表される化合物は、既知の反応を組み合わせることによって合成することができる。例えば、一般式（２ｂ）で表され、Ａ^{1}とＡ^{4}が互いに同一であり、ｎ３およびｎ４が０である化合物は、以下の反応スキームに示すように、２つの化合物を反応させて得た中間体ａを脱水素、脱保護して中間体ｂを合成し、この中間体ｂとハロゲン化ベンゼンとをカップリング反応（例えばゴールドバーグアミノ化反応）させることにより合成すること

が可能である。

[化13]



[0036] 上記の反応式におけるA^1、R^5、R^6、ｎ５、ｎ６の説明については、一般式（１）における対応する記載を参照することができる。Ｘはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、ヨウ素原子がより好ましい。Ｃｂｚはベンジルオキシカルボニル基を表す。

上記の反応は、例えばAdv. Mater. 2013, 25, 3351-3356、Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 1109-1116、国際公開第２０１０／１５１０１１号に記載される方法および条件を用いて行うことができる。上記の反応の詳細については、後述の合成例を参考にすることができる。

[0037] ＜発光材料＞

一般式（１）で表される化合物は、良好な発光特性を示すため、発光材料として有用であり、例えば色純度の高い青色蛍光材料として効果的に用いることができる。また、一般式（１）で表される化合物の中には、青色以外の発光色の色純度が高い蛍光材料も含まれている。一般に、一般式（１）のA^1およびA^2を含む共役系や、A^3およびA^4を含む共役系の共役を広げることにより、発光波長を長波長側へシフトすることができる。このため、これらの共役系を調節することにより、純度が高い所望の色を発光する蛍光材料を提供することができる。なお、本明細書において青色蛍光材料とは、発光スペクトルの発光ピーク波長が３８０～５００ｎｍの範囲内にある発光材料であ

る。

一般式（１）で表される化合物が良好な発光特性を示すのは、ドナー・アクセプター型構造を有していないために振動緩和が抑制されるためであると推測される。

ここで、一般式（１）の全体にわたって、良好な発光特性が得られることは、計算による分子の振電相互作用解析により裏付けられている。

[0038] 本発明の化合物は、蛍光を発する断熱一重項励起状態において再配列エネルギーが小さいこと、具体的には０．２０ｅＶ以下であることが好ましく、０．１５ｅＶ以下であることがより好ましく、０．１２ｅＶ以下であることがさらに好ましく、０．１０ｅＶ以下であることがさらにより好ましく、０．０８ｅＶ以下であることがなおより好ましく、０．０７ｅＶ以下であることが特に好ましい。これにより振動緩和が抑制され線幅が狭い発光スペクトルを得ることができる。

ここで断熱励起一重項状態とは対応する励起一重項状態の安定構造における励起一重項状態を意味する。また、振電相互作用定数ＶＣＣは下記数式１で定義されるＶ$_\alpha$であり、再配列エネルギーはＶ$_\alpha$を用いて下記数式２で定義されるΔＥである。

[0039] [数1]

$$V_\alpha = \left\langle \Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}_0) \left| \left(\frac{\partial H(\mathbf{r},\mathbf{R})}{\partial Q_\alpha} \right)_{\mathbf{R}_0} \right| \Psi(\mathbf{x},\mathbf{R}_0) \right\rangle \qquad \text{（数式１）}$$

$$\Delta E = \sum_\alpha \frac{V_\alpha^2}{2\omega_\alpha^2} \qquad \text{（数式２）}$$

[0040] 数式１において、Ψは電子波動関数を表し、ｒは分子に含まれるＮ個の電子の空間座標を表し、Ｒは分子に含まれるＭ個の核の空間座標を表し、Ｈは分子ハミルトニアンを表し、Ｒ$_0$は参照核配置を表し、Ｑ$_\alpha$は基準振動モードαの質量加重基準振動座標を表す。

ｘは、具体的には座標（ｒ$_1$，ｓ$_1$，・・・，ｒ$_i$，ｓ$_i$，・・・ｒ$_N$，ｓ$_N$）であり、ここでｒ$_i$は電子ｉの空間座標であり、ｓ$_i$は電子ｉのスピン座標で

ある。

数式２において、ω_αは基準振動モードαの振動数を表す。

数式１および数式２におけるΨ、R_0、Q_α、ω_αは、分子ハミルトニアンＨ（ｒ，Ｒ）が与えられたとき、次のようにして求めることができる。参照核配置R_0は、分子ハミルトニアンＨ（ｒ，Ｒ）の電子状態の構造最適化により求められる。基準振動モードαの質量加重基準振動座標Q_αは、参照核配置R_0での振動解析により定められる。Ψは参照核配置R_0における電子状態の電子状態計算により求められる。

またＶＣＣには選択則があるのでΔＥを小さくするためにはより高い点群対称性を有する分子構造が望ましい。ここでいう分子構造は各々の電子状態の安定構造であり、高い点群対称性とはその点群の位数が大きいことを意味する。位数が１である点群C_1よりも、例えば位数が２である点群C_2、C_s、C_iが好ましい。

さらに蛍光スペクトルは振電相互作用定数V_αと振動数ω_αから計算によって求められる（例えば、非特許文献３、非特許文献４参照）。蛍光スペクトルの半値全幅ＦＷＨＭは再配列エネルギーΔＥに依存しており、ΔＥが小さければ線幅の狭い蛍光スペクトルすなわち小さなＦＷＨＭが得られる。

[0041] ＜有機発光素子＞

次に、本発明の有機発光素子について説明する。

本発明の有機発光素子は、本発明の化合物を含むことを特徴とする。

本発明の化合物の説明と好ましい範囲、具体例については、＜一般式（１）で表される化合物＞の欄の記載を参照することができる。本発明の化合物は、蛍光スペクトルの線幅が狭く、良好な発光特性を示すため、この化合物を含む有機発光素子は、優れた発光特性を発揮する。有機発光素子は、本発明の化合物を発光層に含むことが好ましい。

本発明の有機発光素子は、有機フォトルミネッセンス素子であっても有機エレクトロルミネッセンス素子であってもよい。有機フォトルミネッセンス素子は、少なくとも基板と発光層を有して構成される。基板と発光層の説明

については、下記の有機エレクトロルミネッセンス素子で用いる基板、発光層についての説明を参照することができる。

有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極および陰極と、陽極と陰極との間に設けられた有機層を有して構成され、これら各部を支持する基板を有することが好ましい。有機層は少なくとも発光層を含み、発光層以外の有機機能層を含んでいてもよい。発光層以外の有機機能層として、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層などを挙げることができる。ここで、正孔輸送層は正孔注入層を兼ねていてもよいし、電子輸送層は電子注入層を兼ねていてもよい。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の材料には、本発明の化合物が用いられる。本発明の化合物は一般式（１）で表される構造を有する。発光層に用いる一般式（１）で表される化合物は、１種類であっても、２種類以上の組み合わせであってもよい。発光層に用いる一般式（１）で表される化合物のＦＷＨＭは、４５ｎｍ以下であるのが好ましく、４０ｎｍ以下であるのがより好ましく、３５ｎｍ以下であるのがさらに好ましく、２５ｎｍ以下であるのがさらにより好ましく、２０ｎｍ以下であるのが特に好ましい。また、発光層は、本発明の化合物のみから構成されていてもよいし、本発明の化合物以外の材料（その他の材料）を含んでいてもよい。その他の材料としてホスト材料を挙げることができる。ホスト材料には、本発明の化合物よりも励起一重項エネルギー準位E_{S1}が高い有機化合物を用いることが好ましい。また、ホスト材料は、正孔輸送能、電子輸送能を有し、高いガラス転移温度を示す有機化合物であることがより好ましい。発光層が、その他の材料も含むとき、発光層からの発光は、本発明の化合物に由来する発光とともに、その他の材料に由来する発光を含んでいてもよいが、発光層に含まれる材料の中では、本発明の化合物からの発光量が最大であることが好ましい。

発光層以外の有機層の材料には、公知の材料から選択して用いることができる。

例えば、基板には、ガラス、透明樹脂材料、石英などからなるものを用いることができる。

陽極には、仕事関数が大きい導電性材料を用いることでき、透明な材料であることが好ましい。陽極材料として、ＩＴＯ（インジウムスズオキサイド）、SnO_2、Ｓｂ含有SnO_2、Ａｌ含有ＺｎＯ等の酸化物、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｃｕやこれらの合金等を挙げることができる。

陰極には、仕事関数が小さい材料からなるものを用いることができる。陰極材料として、Ａｇ，Ａｌ，Ｃｕ等の金属、これらの金属を含む合金などを挙げることができる。

正孔注入材料には、銅フタロシアニン（ＣｕＰｃ）、ポリ（４－スチレンスルホン酸）をドープしたポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）や４，４’，４’’－トリス［フェニル（ｍ－トリル）アミノ］トリフェニルアミン（ｍ－ＭＴＤＡＴＡ）等の芳香族第３級アミン化合物などを用いることができる。正孔輸送材料には、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－１，１－ビフェニル－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）、Ｎ，Ｎ’－ジ－１－ナフチル－Ｎ，Ｎ’－ジフェニルベンジジン（α－ＮＰＤ）、トリス（４－カルバゾイル－９－イルフェニル）アミン（ＴＣＴＡ）等の芳香族第３級アミン化合物などを挙げることができる。

電子輸送材料には、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム（Alq_3）、２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＢＣＰ）、ｔ－ブチルビフェニリルフェニルオキサジアゾール（ｔ－Ｂｕ－ＰＢＤ）、シロール誘導体などを挙げることができる。

また、有機層は、電子阻止層や正孔阻止層など、その他の有機機能層を含んでいてもよい。

これらの有機層は、真空蒸着法等のドライプロセスで形成してもよいし、ウェットプロセスで形成してもよい。

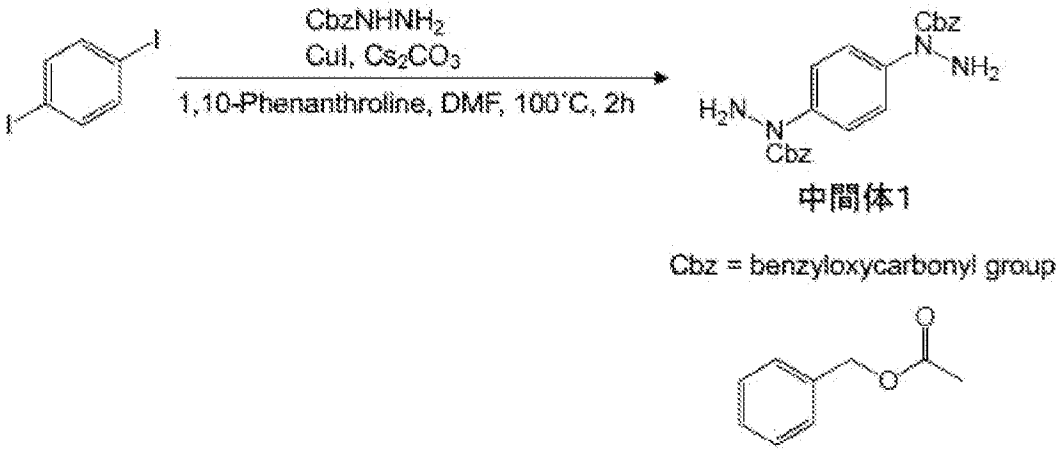
実施例

[0042] 以下に合成例と実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、発光特性の評価は、絶対ＰＬ量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製）を用いて行った。また、振電相互作用定数ＶＣＣおよび振電相互作用密度ＶＣＤは、基底状態および励起状態の最適化構造での振電相互作用解析結果に基づいて計算した。基底状態および励起状態の構造最適化と、エネルギー準位および蛍光スペクトルの計算は、密度汎関数（ＤＦＴ）法および時間依存密度汎関数（ＴＤ－ＤＦＴ）法により、プログラムパッケージGaussian16 Rev. B 01にてB3LYP/6-31G(d,p)、TD-B3LYP/6-31G(d,p)の計算方法を用いて行った。

また、下記合成例１～４における合成条件は、当業者に既知の条件を適宜選択して採用することができる。

[0043] （合成例１）化合物１の合成

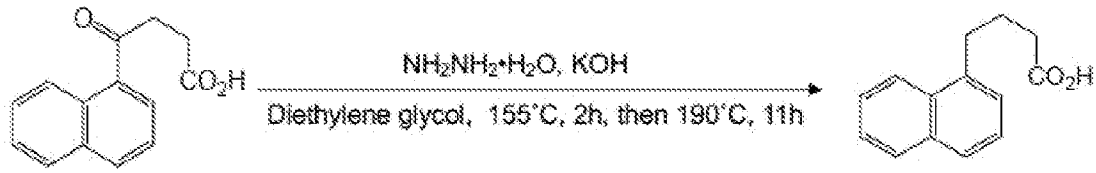
[化14]



[0044] ジヨードベンゼン（２３．５ｇ、０．０７１１ｍｏｌ）、ベンジルオキシカルボニルヒドラジン（２８．４ｇ、０．１７１ｍｏｌ、２．４ｅｑ）、１，１０－フェナントロリン（２．８ｇ、０．０１５５ｍｏｌ、０．２ｅｑ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（１２０ｍＬ）および炭酸セシウム（５６

．３ｇ、０．１７３ｍｏｌ、２．４ｅｑ）を四つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で３０分撹拌後、ヨウ化銅（Ｉ）（１．８７ｇ、０．００９８２ｍｏｌ、０．１４ｅｑ）を加えた。この混合物を１００℃まで昇温し、２時間加熱撹拌して反応させた後、空冷した。この反応溶液に、酢酸エチル（１０００ｍＬ）と水（５００ｍＬ）を加えて分液し、その有機相を１％重亜硫酸ソーダ（２００ｍＬ）と水（２００ｍＬ）で洗浄した。有機相をシリカゲルカラム（シリカゲル２０ｇ）に注入し、酢酸エチルで溶出した。溶出液を濃縮した。この濃縮物にトルエン（２５０ｍＬ）を加え、－２３℃程度に冷却して一晩保持した。析出した結晶をろ別し、トルエンで洗浄した後、５０℃で４時間乾燥することにより、中間体１の固体を収量９．９ｇ、収率３４％で得た。ここで、中間体１のＨＰＬＣ（High Performance Liquid Chromatography）法による純度は９０％であった。

[0045] [化15]

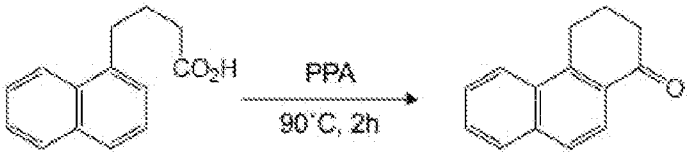


中間体2

[0046] アルゴン雰囲気下で、粉末にした水酸化カリウム（２０．０ｇ、３５６ｍｍｏｌ）とジエチレングリコール（２８３ｍＬ）を５００ｍＬの四つ口フラスコに入れて懸濁させた。この懸濁液に、４－（ナフタレン－１－イル）－４－オキソブタン酸（４７．８ｇ、２０９ｍｍｏｌ）とヒドラジン・一水和物（１９．３ｍＬ、３９８ｍｍｏｌ）を加えて透明な混合溶液を得た。この混合溶液を１５５℃で２時間撹拌して、中間体としてのヒドラゾンを生成させ、さらに、１９０℃で１１時間撹拌した。この反応溶液を室温まで放冷して水（６２３ｍＬ）を加え、ジエチルエーテル（２２６ｍＬ）を用いて２回分液して水相を洗浄した。この水相に１Ｎ塩酸（６２３ｍＬ）を加えてｐＨ１に調整し、析出した固体をトルエン（４５０ｍＬ）で４回抽出した。併せた有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過し、そのろ液を４０℃で減圧

濃縮することにより、淡褐色固体の粗生成物（４９．７ｇ）を得た。この粗生成物を８０℃でトルエンに溶解させ、室温まで放冷して一晩放置した。析出した固体を吸引ろ過によりろ別するとともに、ろ液を４０℃で減圧濃縮し、得られた濃縮物に同様の操作（８０℃のトルエンへの溶解、放冷、放置、吸引ろ過によるろ別）を行って固体を回収した。得られた固体を併せて４０℃で真空乾燥することにより、４－（ナフタレン－１－イル）ブタン酸（中間体２）の淡褐色固体を収量３３．８ｇ、収率７６％で得た。ここで、中間体２のＨＰＬＣ法による純度は９８．７％であった。

[0047] [化16]

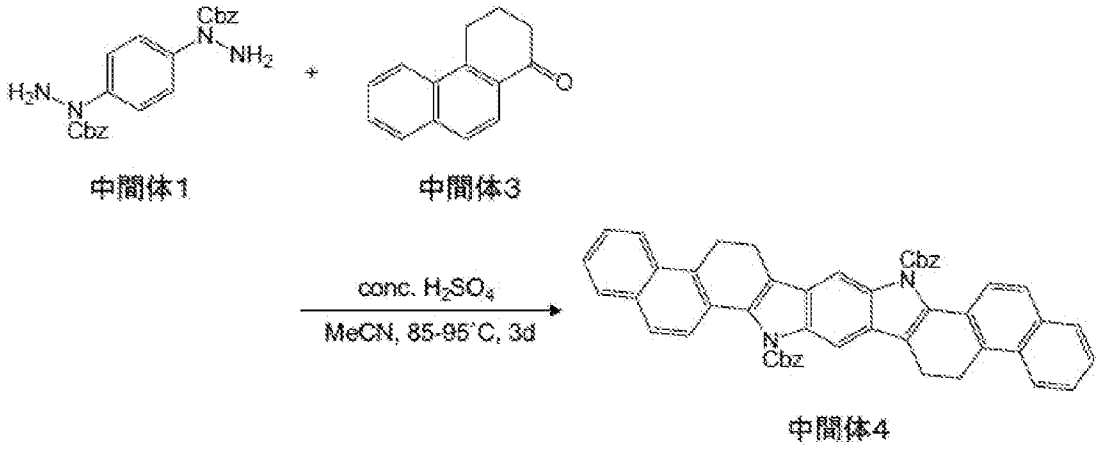


中間体2 中間体3

[0048] アルゴン雰囲気下で、中間体２（３３．８ｇ、１５８ｍｍｏｌ）とポリりん酸（１３２ｍＬ）を３００ｍＬの四つ口フラスコに入れて懸濁させ、９０℃で２時間撹拌することにより透明な反応溶液を得た。この反応溶液を放冷した後、氷水（３３０ｍＬ）に加え、ジクロロメタン（３３０ｍＬ）で抽出を行った。さらに、その水相について、ジクロロメタン（３３０ｍＬ）で４回抽出を行い、有機相を回収した。併せた有機相を飽和食塩水（６６０ｍＬ）で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過し、ろ液を４０℃で減圧濃縮することにより褐色固体の粗生成物（３１．４ｇ）を得た。この粗生成物をトルエン：ヘキサン＝１：１の混合溶媒（９０ｍＬ）に溶解して、シリカゲルカラム（シリカゲル：３００ｇ）に注入し、トルエンとヘキサンをグラジェント溶離液（トルエン濃度：５０～１００％）に用いて溶出させた。目的物を含む溶出フラクションを集めて４０℃で減圧濃縮した後、真空乾燥することにより、中間体３の淡褐色固体を収量１７．２ｇ、収率５６％で得た。ここで、中間体３のＨＰＬＣ法による純度は９８．７％であった。

[0049]

[化17]



中間体1　　中間体3　　中間体4

[0050] 窒素雰囲気下で、中間体１（９．２４ｇ、２２．７ｍｍｏｌ）と中間体３（１０ｇ、５０．９ｍｍｏｌ）をアセトニトリル（３５０ｍＬ）に溶解し、室温で撹拌しながら濃硫酸（４．５ｇ）を滴下し、８５℃で１７時間加熱撹拌した。この反応溶液を冷却して沈殿物をろ別し、水とメタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、中間体４の粗生成物を収量１５．４ｇ、収率９３．４％で得た。ここで、中間体４のＨＰＬＣ法による純度は８０％程度であった。

この粗生成物（１５．４ｇ）と中間体３（４．６６ｇ）をアセトニトリル（３００ｍＬ）に懸濁させて濃硫酸（１．９ｇ）を加え、湯浴を用いて９３℃で４８時間加熱撹拌した。この反応溶液を冷却して沈殿物をろ別し、炭酸カリウム水溶液とメタノールの混合溶液に加えて加熱撹拌した。この混合物をろ過し、残った結晶を水とメタノールで洗浄した後、６０℃で減圧乾燥することにより、中間体４を収量１３ｇ、収率７９％で得た。ここで、中間体４のＨＰＬＣ法による純度は９７％であった。

[0051] [化18]

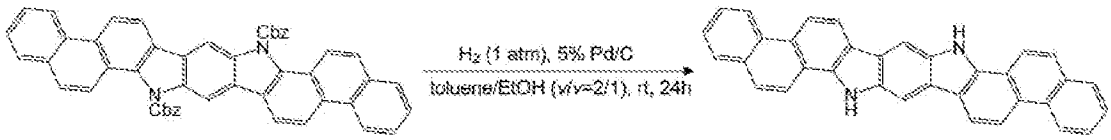


中間体4　　中間体5

[0052] 窒素雰囲気下、中間体４（５ｇ）と２，３－ジクロロ－５，６－ジシアノ

－ｐ－ベンゾキノン（１０ｇ）をトルエン（５００ｍＬ）に懸濁させて１００℃で１２時間撹拌した。この反応溶液を冷却した後、溶媒をエバポレーターで減圧留去し、残渣に、メタノール（３００ｍＬ）、水（１００ｍＬ）および炭酸カリウム（８ｇ）を加えて６０℃で１時間撹拌した。この反応溶液を冷却した後、沈殿物をろ別し、水とメタノールで洗浄した。得られた結晶を減圧乾燥することにより、中間体５を収量４．７ｇ、収率９５％で得た。

[0053] [化19]

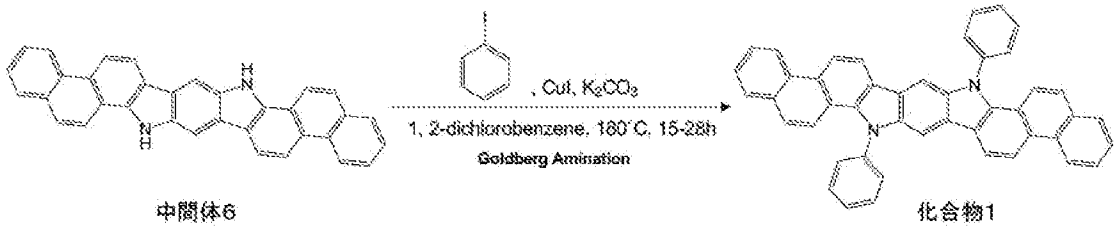


中間体5　　中間体6

[0054] 中間体５（３．８４ｇ、５．３０ｍｍｏｌ）、トルエン（２５６ｍＬ）およびエタノール（１２８ｍＬ）を５００ｍＬの四つ口フラスコに入れて撹拌した後、パラジウム炭素（Ｐｄ：５％、含水率：５６％）０．３９４ｇ（０．０１６ｍｍｏｌ、１．６ｍｏｌ％）を加えた。このフラスコ内の空気を真空ポンプで吸引し、水素ガスによるパージを３回行って反応系内を水素ガスで満たした後、室温、常圧で、混合物を２４時間撹拌した。撹拌後、フラスコ内のガスを真空ポンプで吸引し、アルゴンガスによるパージを３回行って反応系内の水素ガスを除去することにより、反応を停止させた。反応溶液から溶媒を留去し、残渣にテトラヒドロフラン（４００ｍＬ）を加え、孔径０．４５μｍのディスポーザブルフィルターを用いてろ過した。このろ液から溶媒を留去して得た濃褐色の残渣（１．９８ｇ）に、少量のテトラヒドロフランを加えて溶解させた後、トルエンを加えて固体を析出させた。析出した固体をろ別し、テトラヒドロフラン：トルエン＝１：２の混合溶媒で洗浄した後、風乾し、５０℃で２．５時間真空乾燥することにより、中間体６の半黄褐色固体を収量１．２９２ｇ（２．８３ｍｍｏｌ）、収率５３％で得た。ここで、中間体６のＨＰＬＣ法による純度は９７．３％であった。

[0055]

[化20]



[0056] アルゴン気流下で、中間体６（０．２２９ｇ、０．５０１ｍｍｏｌ）、ヨードベンゼン（０．２２ｍＬ、２．００６ｍｍｏｌ、４．０ｅｑ．）、ヨウ化銅（Ｉ）（０．１９１ｇ、１．００３ｍｍｏｌ、２．０ｅｑ．）、炭酸カリウム（０．２７７ｇ、２．００６ｍｍｏｌ、４．０ｅｑ．）および1,2-ジクロロベンゼン（２５ｍＬ）を１００ｍＬの三ツ口フラスコに入れ、撹拌しながら系内の温度を１８１℃まで昇温し、２８時間還流して反応混合物（１回目の反応混合物）を得た。

また、これとは別に、アルゴン気流下で、中間体６（１．０００ｇ、２．１９０ｍｍｏｌ）、ヨードベンゼン（０．９７ｍＬ、８．７９１ｍｍｏｌ、４．０ｅｑ．）、ヨウ化銅（Ｉ）（０．８３４ｇ、４．３８０ｍｍｏｌ、２．０ｅｑ．）、炭酸カリウム（１．２１１ｇ、８．７６１ｍｍｏｌ、４．０ｅｑ．）および1,2-ジクロロベンゼン（５０ｍＬ）を２００ｍＬの三ツ口フラスコに入れ、撹拌しながら系内の温度を１８１℃まで昇温し、１５時間還流して反応混合物（２回目の反応混合物）を得た。

１回目と２回目の反応混合物を併せて減圧濃縮し、生じた固体を吸引ろ過によりろ別した。この固体を少量のトルエンとイオン交換水で洗浄した後、風乾し、６０℃で２時間真空乾燥することにより、褐色固体の粗生成物を得た。この粗生成物を、９５℃のトルエンを溶離液に用いてシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的の化合物１を収量１．３３２ｇ（２．１８８ｍｍｏｌ）、収率８１％で得た。ここで、化合物１のＨＰＬＣ法による純度は９８．９％であった。

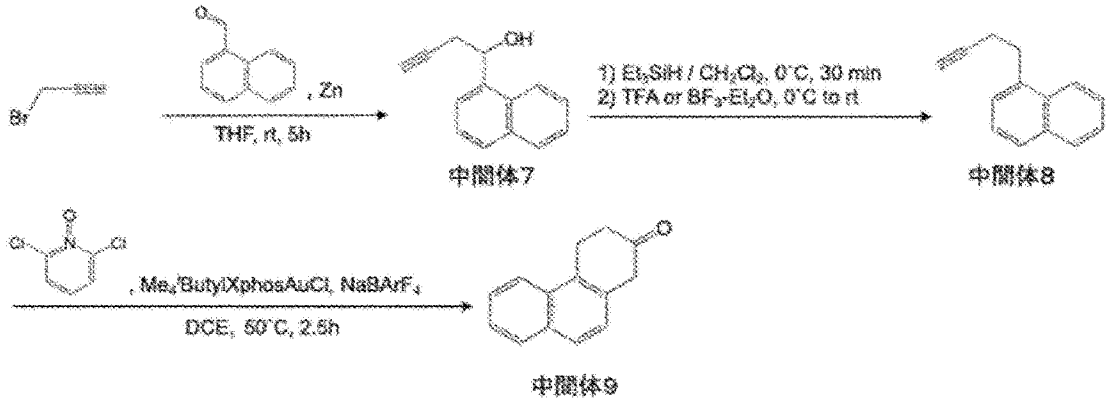
Chemical Formula: $C_{46}H_{28}N_2$

Exact Mass: 608.744

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.396 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 8.933 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.879 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.863 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.78-7.64 (m, 8H), 7.64-7.57 (m, 6H), 7.529 (s, 4H), 7.237 (s, 2H).

[0057] （合成例２～４）化合物２～４の合成

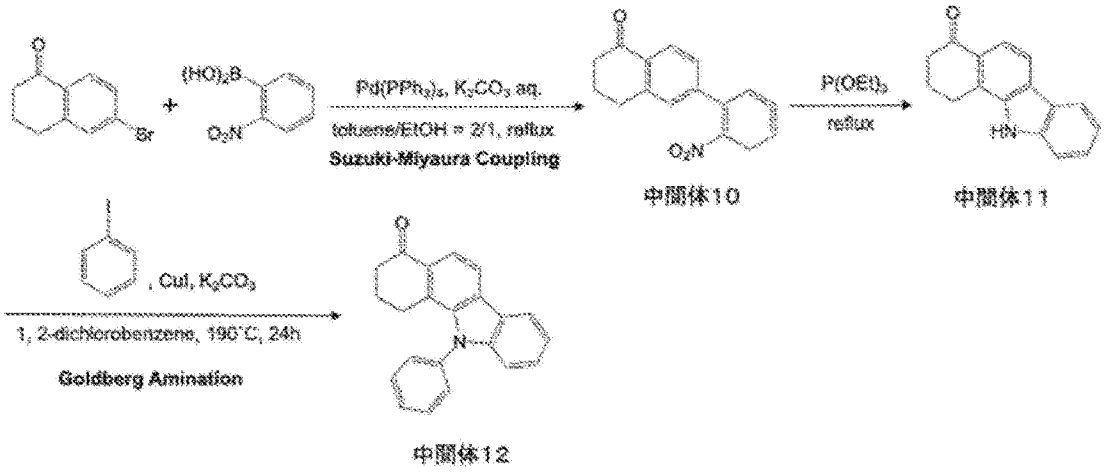
[化21]



[0058] １－ナフトアルデヒドと亜鉛をテトラヒドロフランに溶解し１０分撹拌後、プロパルギルブロミドを加え室温で５時間反応させることにより中間体７を合成する。この反応は、J. Org. Chem. 2017, 82, 9012-9022に記載の方法に準じて行う。次に、中間体７のジクロロメタン溶液に０℃下、トリエチルシリルヒドリドを加え３０分撹拌後、トリフルオロ酢酸、またはトリフルオロボラン－ジエチルエーテル錯体を加え室温までゆっくり昇温することで、中間体８を合成する。さらに、１，２－ジクロロエタンに、中間体８、２，６－ジクロロピリジン－１－オキシド、金錯体$Me_4{}^t$ButylXphosAuClおよびホウ素化合物$NaBArF_4$を加え、５０℃で撹拌することにより、中間体９を合成する。中間体８と９を合成する反応は、J. Org. Chem. 2017, 82, 7070-7076に記載の方法に準じて行う。

[0059]

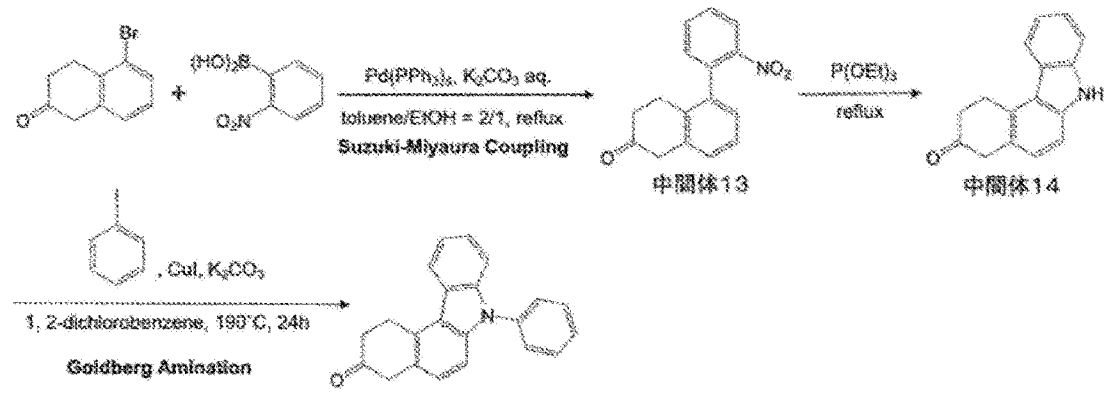
[化22]



中間体10　中間体11　中間体12

[0060] ６－ブロモ－３，４－ジヒドロ－１－ナフタレノンとo－ニトロフェニルボロン酸、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、炭酸カリウム水溶液をトルエンおよびエタノール混合溶液に加え、１０時間還流することにより、中間体１０を合成する。次に、中間体１０を亜リン酸トリエチルに加え、２０時間還流することにより、中間体１１を合成する。さらに、中間体１１に、ヨウ化ベンゼン、ヨウ化銅（Ｉ）、炭酸カリウムおよび１，２－ジクロロベンゼンを加え、１９０℃で２４時間撹拌してゴールドバーグアミノ化反応を行うことにより、中間体１２を合成する。中間体１０から中間体１２を合成する一連の反応は、国際公開第２０１０／１５１０１１号に記載の方法に準じて行う。

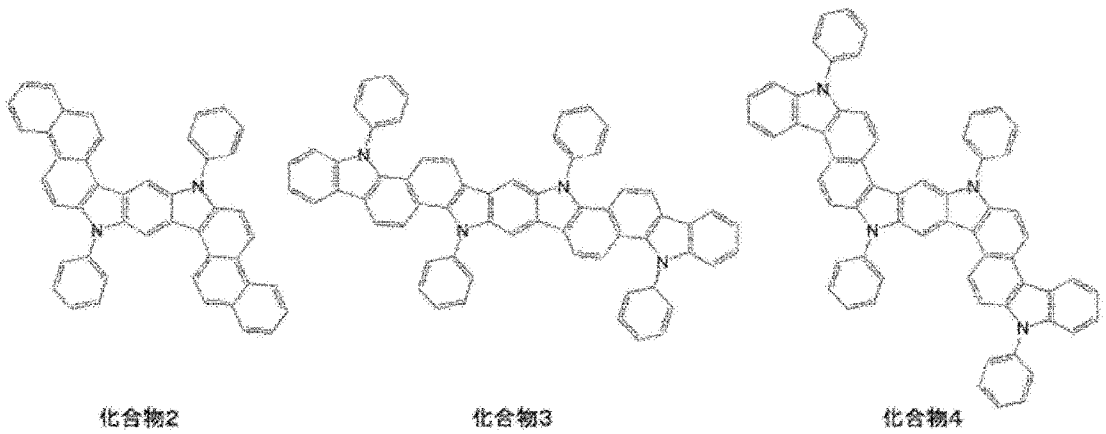
[0061] [化23]



中間体13　中間体14　中間体15

[0062] ５－ブロモ－３，４－ジヒドロ－２－ナフタレノンとo－ニトロフェニルボロン酸、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、炭酸カリウム水溶液をトルエンおよびエタノール混合溶液に加え、１０時間還流することにより、中間体１３を合成する。次に、中間体１３を亜リン酸トリエチルに加え、２０時間還流することにより、中間体１４を合成する。さらに、中間体１４に、ヨウ化ベンゼン、ヨウ化銅（Ｉ）、炭酸カリウムおよび１，２－ジクロロベンゼンを加え、１９０℃で２４時間撹拌してゴールドバーグアミノ化反応を行うことにより、中間体１５を合成する。中間体１３から中間体１５を合成する一連の反応は、国際公開第２０１０／１５１０１１号に記載の方法に準じて行う。

[0063] [化24]



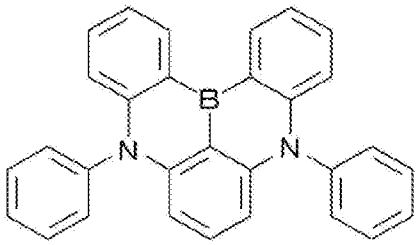
化合物2 化合物3 化合物4

[0064] 中間体３の代わりに中間体９、１２、１５を用い、中間体１から化合物１を合成する反応と同様の反応を行うことにより化合物２～４を合成する。

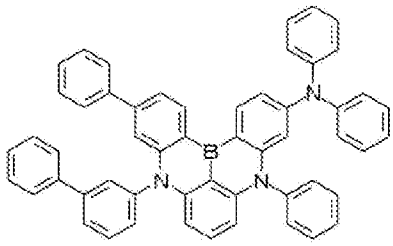
[0065] （比較例１、２）

比較のため下記比較化合物１、２を使用した。

[化25]



比較化合物1



比較化合物2

[0066]（実施例１）化合物１のフォトルミネッセンス特性の評価

合成した化合物１のジクロロメタン溶液（濃度０．０１ｍＭ）について、窒素バブリングを１０分間行った後、２８９ｎｍ励起光による発光スペクトルを測定した結果を図１に示す。また、図１には、計算で得た化合物１の発光スペクトルも併せて示す。フォトルミネッセンス量子収率は５８．４％であり、ＣＩＥ色度座標（ｘ、ｙ）の測定値は（０．１５，０．０４）であった。色度座標のｙ値が小さい値であることから、化合物１が深青色発光を示すことがわかった。また、実測による発光スペクトルと計算による発光スペクトルでピーク位置がよく一致していることも確認された。

[0067]（実施例２）化合物１のエレクトロルミネッセンス特性の評価

５０ｎｍ厚のインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）からなる陽極上にＨＡＴ－ＣＮを蒸着して１０ｎｍ厚の正孔注入層を形成し、さらにα－ＮＰＤを蒸着して４０ｎｍ厚の正孔輸送層を形成した。その上に、化合物１とｍＣＢＰを共蒸着して２０ｎｍ厚の発光層を形成した。このとき、化合物１の濃度は１２％とした。次に、ＴｍＰｙＰＢを蒸着して４０ｎｍ厚の電子輸送層を形成し、さらにＬｉＦを蒸着して１ｎｍ厚の電子注入層を形成した。その上にアルミニウム（Ａｌ）を蒸着して１００ｎｍ厚の陰極を形成することにより、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に通電したところ、ＣＩＥ色度座標（ｘ、ｙ）が（０．１５，０．０６）である深青色発光が観測された。２０ｃｄ／ｍ^{2}で発光させたときの発光スペクトルを測定した結果を図２に

示す。有機エレクトロルミネッセンス素子においても、実測による発光スペクトルと計算による発光スペクトルでピーク位置がよく一致していることが確認された。

[0068] （計算例）

合成した化合物１～４および比較化合物１、２について、計算により得られた断熱第一励起状態の分子構造の点群対称性、垂直励起一重項エネルギー、再配列エネルギー、蛍光スペクトルの半値全幅ＦＷＨＭ、最大ピーク波長の計算結果を表１に示す。ここで垂直励起一重項エネルギーとは基底状態の安定構造での対応する励起一重項状態への励起エネルギーを意味する。

[0069] [表1]

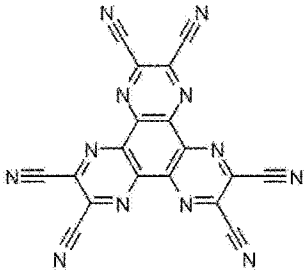
化合物 No	点群対称性		垂直励起一重項エネルギー (nm)	再配列エネルギーΔE (eV)	半値全幅 FWHM (nm)	最大ピーク波長 (nm)
	Frank-Condon 状態	断熱 S_1 状態				
比較化合物１	C_2	C_2	428.62	0.104	－	－
比較化合物２	C_1	C_1	460.33	0.118	－	－
化合物１	C_i	C_i	420.27	0.071	18	455
化合物２	C_i	C_i	439.55	0.074	20	469
化合物３	C_i	C_i	436.54	0.096	19	462
化合物４	C_i	C_i	469.86	0.069	24	504

表中、「－」は計算値を得ていないことを示す。

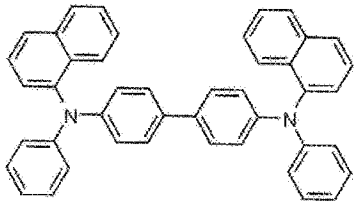
[0070] 表１に示すように、化合物１～４は比較化合物１、２に比べて再配列エネルギーΔＥが顕著に小さい。また、半値全幅が２５nm以下であり、色純度が高い発光を示すと考えられる。また化合物１の計算で求めたＣＩＥ色度座標のｙ値は、０．０３０～０．０４３の範囲にある。このことから、化合物１のＣＩＥ色度座標のy値は、実測値のｙ値とほぼ一致しており、上記計算結果の信頼性が確認できた。なお、化合物２～４の計算で求めたＣＩＥ色度座標のｙ値は、それぞれ、０．０８９～０．１５８、０．０５５～０．０９３、０．６４２～０．７３４の範囲にある。このことから、化合物２は、色純度の高い青色発光を示し、化合物３は、色純度の高い深青色発光を示し、化合物４は、色純度の高い緑色発光を示すと推測される。

[0071]

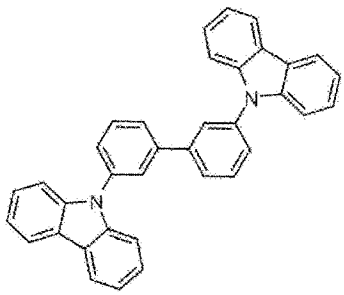
[化26]



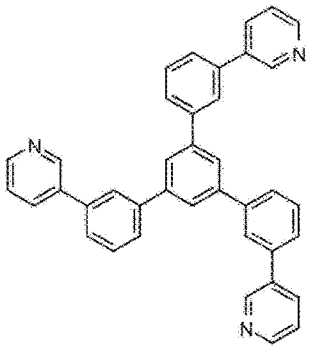
HAT-CN



α-NPD



mCBP



TmPyPB

産業上の利用可能性

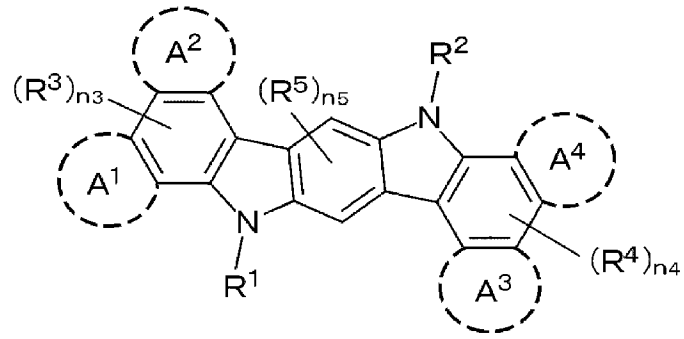
[0072] 本発明によれば、色純度が高くて発光材料として有用な化合物を提供することができる。本発明の化合物を用いれば、有機エレクトロルミネッセンス素子等の有機発光素子の発光特性を改善することができる。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]

一般式（１）

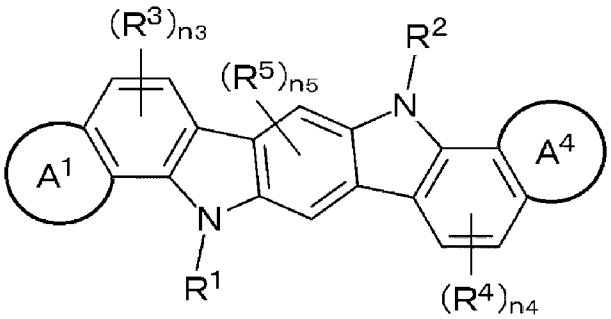


［一般式（１）において、Ａ[1]およびＡ[4]が各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、Ａ[2]およびＡ[3]が環状構造ではないか、あるいは、Ａ[2]およびＡ[3]が各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、Ａ[1]およびＡ[4]が環状構造ではない。前記縮合多環構造は、前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ[1]およびＲ[2]は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ[3]～Ｒ[5]は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

[請求項2] 下記一般式（２ａ）で表される、請求項１に記載の化合物。

[化2]

一般式（２ａ）



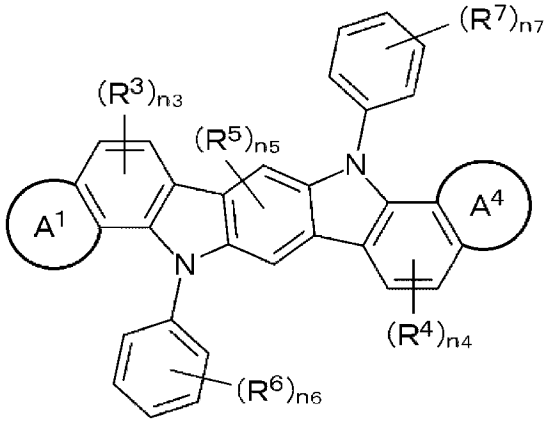
［一般式（２ａ）において、Ａ[1]およびＡ[4]は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造はベンゼン環でインド

ロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表し、R^3～R^5は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

[請求項3] 下記一般式（２ｂ）で表される、請求項１に記載の化合物。

[化3]

一般式（２ｂ）

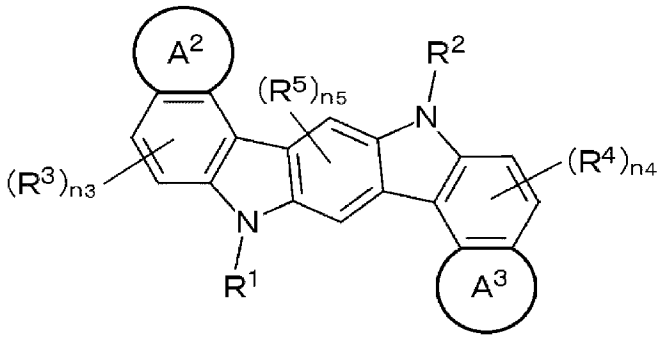


［一般式（２ｂ）において、A^1およびA^4は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。R^3～R^7は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。ｎ６が２以上であるとき２つのR^6が互いに結合して環状構造を形成してもよく、ｎ７が２以上であるとき２つのR^7が互いに結合して環状構造を形成してもよい。］

[請求項4] 下記一般式（３ａ）で表される、請求項１に記載の化合物。

[化4]

一般式（３ａ）

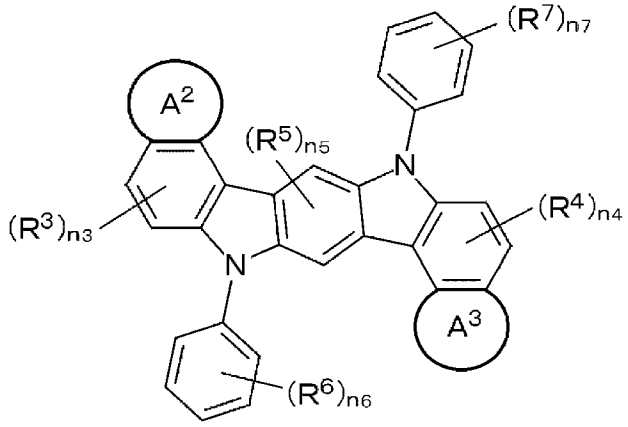


［一般式（３ａ）において、Ａ^{2}およびＡ^{3}は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ^{1}およびＲ^{2}は各々独立に水素原子または置換基を表し、Ｒ^{3}～Ｒ^{5}は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表す。］

［請求項5］ 下記一般式（３ｂ）で表される、請求項１に記載の化合物。

[化5]

一般式（３ｂ）



［一般式（３ｂ）において、Ａ^{2}およびＡ^{3}は各々独立にベンゼン環を含む縮合多環構造を表し、前記縮合多環構造は前記ベンゼン環でインドロカルバゾール骨格のベンゼン環に縮合している。Ｒ^{3}～Ｒ^{7}は各々独立に置換基を表し、ｎ３～ｎ５は各々独立に０～２の整数を表し、ｎ６およびｎ７は各々独立に０～５の整数を表す。ｎ６が２以上であるとき２つのＲ^{6}が互いに結合して環状構造を形成してもよく、

ｎ７が２以上であるとき２つのＲ[7]が互いに結合して環状構造を形成してもよい。]

[請求項6] Ｒ[1]およびＲ[2]が各々独立に置換基である。請求項１、２または４に記載の化合物。

[請求項7] Ａ[1]～Ａ[4]がナフタレン環である、請求項１～６のいずれか１項に記載の化合物。

[請求項8] Ａ[1]～Ａ[4]がカルバゾール環である、請求項１～６のいずれか１項に記載の化合物。

[請求項9] Ａ[1]～Ａ[4]がＮ－アリール置換のカルバゾール環である、請求項８に記載の化合物。

[請求項10] ｎ３～ｎ５が０である、請求項１～９のいずれか１項に記載の化合物。

[請求項11] 対称化合物である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の化合物。

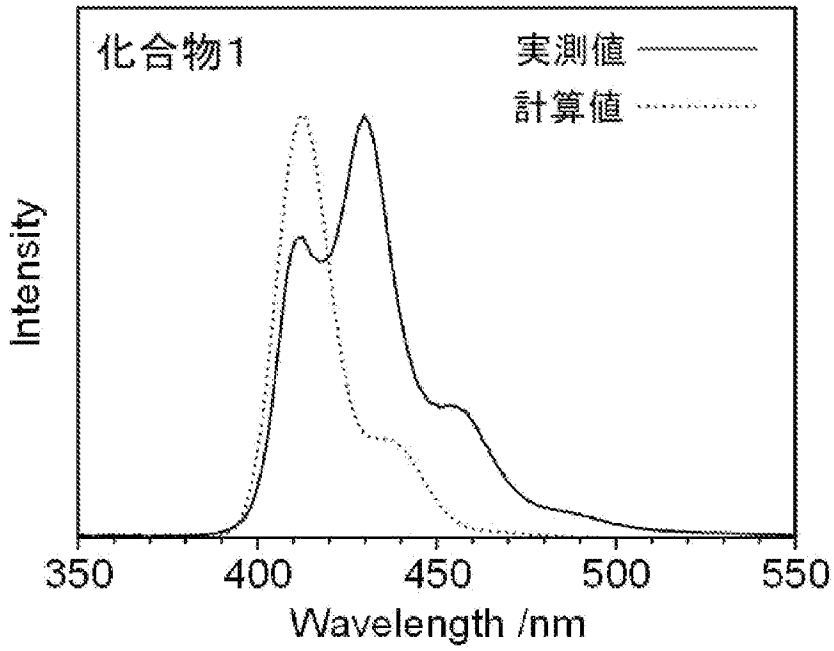
[請求項12] 位数が２以上の点群対称性を有する、請求項１１に記載の化合物。

[請求項13] 水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびハロゲン原子からなる群より選択される原子のみから構成される、請求項１～１２のいずれか１項に記載の化合物。

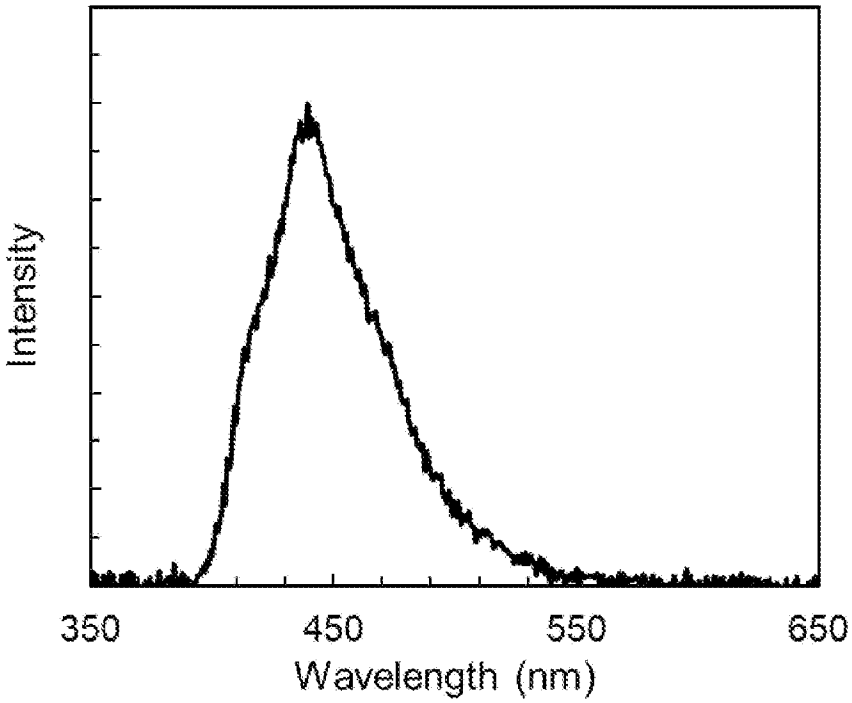
[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の化合物からなる発光材料。

[請求項15] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の化合物を含む有機発光素子。

[図1]


化合物1
実測値
計算値
Intensity
350
400
450
500
550
Wavelength /nm

[図2]


Intensity
350
450
550
650
Wavelength (nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/027317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C07D487/22(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i
FI: C07D487/04137, H05B33/14B, C09K11/06650, C09K11/06640, C07D487/22CSP
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)
Int.Cl. C09K11/06, C07D487/04, C07D487/22, H01L51/50

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-520872 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 10 September 2012 (2012-09-10), claims, paragraph [0023]	1-15
A	JP 2006-193729 A (XEROX CORPORATION) 27 July 2006 (2006-07-27), entire text, all drawings	1-15
A	CN 108017654 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2018 (2018-05-11), entire text, all drawings	1-15
A	CN 109929095 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 June 2019 (2019-06-25), entire text, all drawings	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 August 2021	07 September 2021

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/027317

JP 2012-520872 A	10 September 2012	WO 2010/107244 A2 claims, page 7 KR 10-2010-0105099 A CN 102482571 A
JP 2006-193729 A	27 July 2006	US 2006/0124921 A1 entire text, all drawings EP 1672713 A1
CN 108017654 A	11 May 2018	KR 10-2018-0048306 A entire text, all drawings
CN 109929095 A	25 June 2019	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/027317

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09K 11/06(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C07D 487/22(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i
FI: C07D487/04 137; H05B33/14 B; C09K11/06 650; C09K11/06 640; C07D487/22 CSP

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））

C09K11/06; C07D487/04; C07D487/22; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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); JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

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	JP 2012-520872 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド) 10.09.2012 (2012-09-10) [特許請求の範囲]、段落[0023]	1-15
A	JP 2006-193729 A (ゼロックス コーポレイション) 27.07.2006 (2006-07-27) 全文、全図	1-15
A	CN 108017654 A (LG CHEM, LTD.) 11.05.2018 (2018-05-11) 全文、全図	1-15
A	CN 109929095 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25.06.2019 (2019-06-25) 全文、全図	1-15

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
31.08.2021	07.09.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
池上　佳菜子 4P 1151
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/027317

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-520872 A	10.09.2012	WO 2010/107244 A2 claims, 第7頁 KR 10-2010-0105099 A CN 102482571 A	
JP 2006-193729 A	27.07.2006	US 2006/0124921 A1 全文、全図 EP 1672713 A1	
CN 108017654 A	11.05.2018	KR 10-2018-0048306 A 全文、全図	
CN 109929095 A	25.06.2019	（ファミリーなし）	