

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



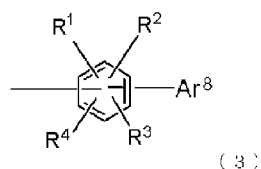
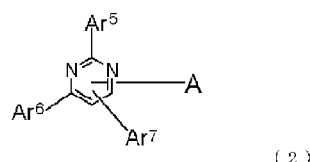
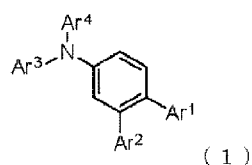
(10) 国際公開番号

WO 2018/168674 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009163
- (22) 国際出願日: 2018年3月9日(09.03.2018)
- (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 2017-049617 2017年3月15日(15.03.2017) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月 俊二(MOCHIZUKI, Shunji); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 山本 剛史(YAMAMOTO, Takeshi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 榎澤 直朗(KABASAWA, Naoaki); 〒1040028 東京都
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番2号 西新橋第一法規ビル 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, 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, 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,

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide an organic EL element which (1) has high luminous efficiency and high power efficiency, (2) has a low light emission start voltage, (3) has a low practical driving voltage, and (4) particularly has a long service life. According to the present invention, an organic electroluminescent (EL) element is provided, which is provided with at least a positive electrode, a hole injection layer, a first hole transport layer, a second hole transport layer, a light-emitting layer, an electron transport layer and a negative electrode in this order and is characterized in that the second hole transport layer contains an arylamine compound represented by general formula (1) and the electron transport layer contains a pyrimidine derivative represented by general formula (2). In general formula (2), A represents a monovalent group represented by structural formula (3).

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)）

(57) 要約：本発明の目的は、（１）発光効率および電力効率が高く、（２）発光開始電圧が低く、（３）実用駆動電圧が低く、（４）特に長寿命である有機EL素子を提供することにある。本発明によれば、少なくとも陽極、正孔注入層、第一正孔輸送層、第二正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記第二正孔輸送層が下記一般式（１）で表されるアリーールアミン化合物を含有し、前記電子輸送層が下記一般式（２）で表されるピリミジン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子が提供される。尚、下記一般式（２）におけるAは、下記構造式（３）で示される1価基を表す。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは特定のアリールアミン化合物と特定のピリミジン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以後、有機EL素子と略称する）に関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子は自己発光性素子であり、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能である。そのため、有機EL素子について活発な研究がなされてきた。

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは、発光のための各種の役割を各材料に分担した積層構造とすることにより、実用的な有機EL素子の開発に成功した。かかる有機EL素子は、電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物を積層することにより構成されるものであり、正電荷と負電荷とを蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度を得られるというものである（特許文献1、特許文献2参照）。

[0004] 現在まで、有機EL素子には多くの改良がなされている。例えば、積層構造における各層の役割をさらに細分化し、基板上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層および陰極を設けると、高効率と耐久性が達成されることが一般に知られている。

[0005] また、発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている。更に、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されている。2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させている。

[0006] 発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性

化合物、燐光発光性化合物または遅延蛍光を放射する材料をドーピングして作製することもできる。有機EL素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える。

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

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

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

また、特許文献1および2に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上と優れた移動度を有する化合物もあるが、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できない。よって、さらなる高効率化のため、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められている。

[0010] 更に、特許文献3には、耐久性の高い芳香族アミン誘導体が報告されてい

る。しかし、特許文献3の芳香族アミン誘導体は、電子写真感光体の電荷輸送材料として用いられるものであり、有機EL素子に用いた例については全く検討されていない。

[0011] 耐熱性や正孔注入性などの特性を改良した化合物として、置換カルバゾール構造を有するアリールアミン化合物が提案されている（特許文献4、特許文献5参照）。これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているが、その程度は未だ十分とはいえず、さらなる低駆動電圧化やさらなる高発光効率化が求められている。

[0012] このように、正孔の注入・輸送性、電子の注入・輸送性、薄膜の安定性、耐久性等に優れた材料を各種組み合わせ、素子作製の歩留まり向上や、有機EL素子の素子特性の改善、例えば、正孔と電子が高効率で再結合でき、発光効率が高く、駆動電圧が低く、長寿命である素子の実現が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開平8-048656号公報
特許文献2：特許第3194657号公報
特許文献3：特許第4943840号公報
特許文献4：特開2006-151979号公報
特許文献5：国際公開第2008/62636号
特許文献6：国際公開第2011/059000号
特許文献7：国際公開第2003/060956号
特許文献8：特開平7-126615号公報
特許文献9：特開2005-108804号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性、電子の注入・輸送性、電子阻止性、薄膜状態での安定性、耐久性等に優れた有機EL素子用の各種材料を、それぞれの材料が有する特性が効果的に発現できるように組み合わせることで、（１）発光効率および電力効率が高く、（２）発光開始電圧が低く、（３）実用駆動電圧が低く、（４）特に長寿命である有機EL素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、アリールアミン系材料が、正孔の注入・輸送性、薄膜の安定性および耐久性に優れている点に着目した。また、ピリミジン誘導体が電子の注入・輸送性、薄膜の安定性および耐久性に優れている点にも着目した。

本発明者らは、正孔輸送層を二層構成とし、且つ、特定の構造を有するアリールアミン化合物を発光層に隣接する正孔輸送層（第二正孔輸送層）の材料として選択すると、発光層へ正孔を効率良く注入・輸送できるという知見を得た。更に、特定の構造を有するピリミジン誘導体を電子輸送層の材料として選択すると、発光層へ電子を効率良く注入・輸送できるという知見も得た。

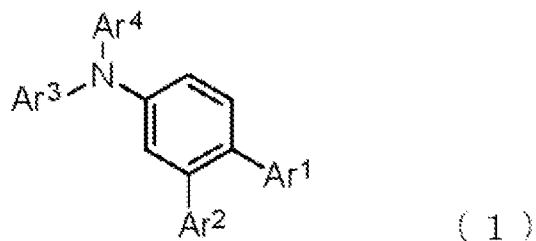
そして、かかるアリールアミン化合物とピリミジン誘導体の組み合わせに対して更に種々の材料を組み合わせ、キャリアバランスが精緻化された材料の組み合わせを検討し、素子の特性評価を鋭意行った。その結果、本発明を完成するに至った。

[0016] すなわち本発明によれば、少なくとも陽極、正孔注入層、第一正孔輸送層、第二正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第二正孔輸送層が、下記一般式（１）で表されるアリールアミン化合物を含有し、

前記電子輸送層が、下記一般式（２）で表されるピリミジン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子が提供される。

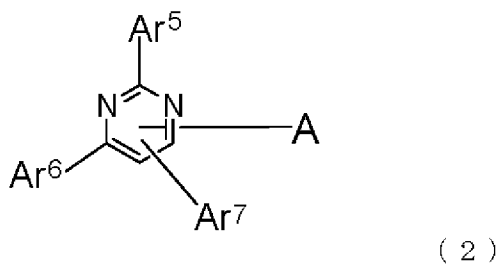
[化1]



式中、

Ar¹~Ar⁴は、同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表す。

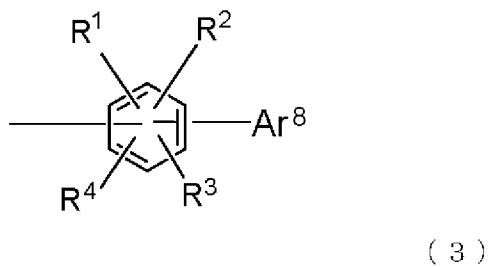
[化2]



式中、

Ar⁵は、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表し、
 Ar⁶、Ar⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表し、
 Ar⁶とAr⁷が同時に水素原子となることはなく、
 Aは、下記構造式(3)で示される1価基を表す。

[化3]



式中、

Ar⁸は、芳香族複素環基を表し、

$R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1～6のアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表し、

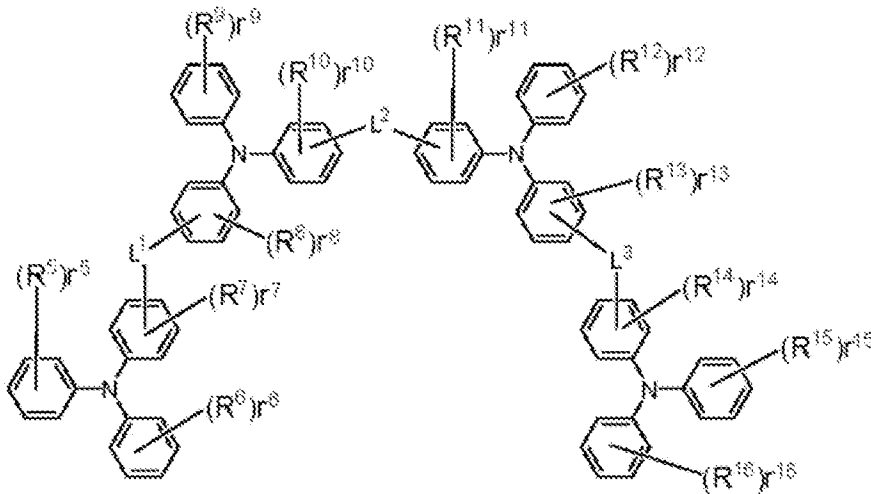
$R^1 \sim R^4$ と Ar^8 は、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0017] 本発明の有機EL素子の好適な態様は以下の通りである。

1) 前記第一正孔輸送層が、分子中にトリアリールアミン構造を3～6個有するトリアリールアミン化合物であって、前記トリアリールアミン構造がヘテロ原子を含まない2価基または単結合で連結しているトリアリールアミン化合物を含有すること。

2) 前記トリアリールアミン化合物が、下記一般式(4)で表される、分子中にトリアリールアミン構造を4個有するトリアリールアミン化合物であること。

[化4]



(4)

式中、

$R^5 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、

炭素数 1～6 のアルキルオキシ基、炭素数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基を表す。

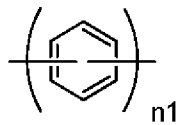
r^5 、 r^6 、 r^9 、 r^{12} 、 r^{15} 、 r^{16} は、同一でも異なってもよく、0～5の整数を表し、

r^7 、 r^8 、 r^{10} 、 r^{11} 、 r^{13} 、 r^{14} は、同一でも異なってもよく、0～4の整数を表す。

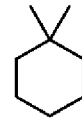
r^5 、 r^6 、 r^9 、 r^{12} 、 r^{15} 、 r^{16} が2～5の整数である場合または r^7 、 r^8 、 r^{10} 、 r^{11} 、 r^{13} 、 r^{14} が2～4の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R^5 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、且つ、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

$L^1 \sim L^3$ は、同一でも異なってもよく、下記構造式 (B) ～ (G) のいずれかで示される2価基または単結合を表す。

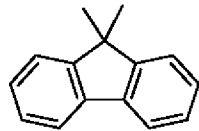
[化5]



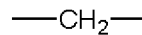
(B)



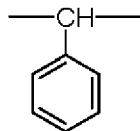
(C)



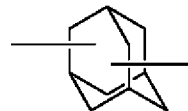
(D)



(E)



(F)



(G)

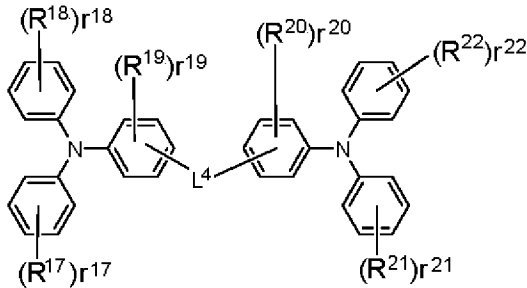
式中、 $n1$ は1～3の整数を表す。

3) 前記第一正孔輸送層が、分子中にトリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物であって、前記トリアリールアミン構造が、ヘテ

口原子を含まない2価基または単結合で連結しているトリアリールアミン化合物を含有すること。

4) 前記トリアリールアミン化合物が、下記一般式(5)で表されること。

[化6]



(5)

式中、

$R^{17} \sim R^{22}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数1~6のアルキルオキシ基、炭素数5~10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基を表す。

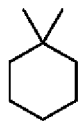
r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} は、同一でも異なってもよく、0~5の整数を表し、

r^{19} 、 r^{20} は、同一でも異なってもよく、0~4の整数を表す。

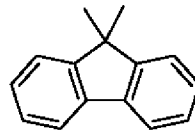
r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} が2~5の整数である場合または r^{19} 、 r^{20} が2~4の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R^{17} \sim R^{22}$ は、同一でも異なってもよく、且つ、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

L^4 は、下記構造式(C)~(G)のいずれかで示される2価基または単結合を表す。

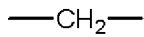
[化7]



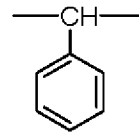
(C)



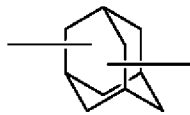
(D)



(E)



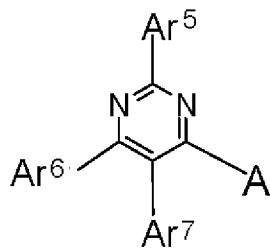
(F)



(G)

5) 前記ピリミジン誘導体が、下記一般式(2a)で表されること。

[化8]

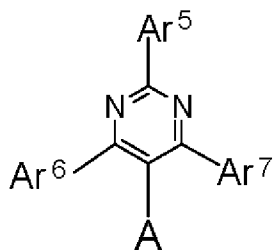


(2a)

式中、 $Ar^5 \sim Ar^7$ およびAは、前記一般式(2)に記載した通りの意味である。

6) 前記ピリミジン誘導体が、下記一般式(2b)で表されること。

[化9]



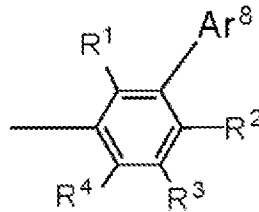
(2b)

式中、 $Ar^5 \sim Ar^7$ およびAは、前記一般式(2)に記載した通り

の意味である。

7) 前記一般式 (2) において、A が下記構造式 (3 a) で示される 1 価基であること。

[化10]



(3 a)

式中、A r⁸およびR¹~R⁴は、前記構造式 (3) で記載した通りの意味である。

[0018] 本明細書では、特記しない限り、A r¹~A r⁸およびR¹~R²²で表される炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基、炭素数 2~6 のアルケニル基、炭素数 1~6 のアルキルオキシ基、炭素数 5~10 のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基およびアリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。同様に、A r¹~A r⁸およびR¹~R²²で表される基が置換基を有する場合、かかる置換基も、特記しない限り、更に置換基を有していてもよく、無置換でもよい。環形成に寄与するメチレン基も、特記しない限り、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。

[0019] また、本明細書において「縮合多環芳香族基」は、ヘテロ原子を有さないものとする。

[0020] アルキル基、アルケニル基、アルキルオキシ基等の脂肪族炭化水素基は、特記しない限り、直鎖状でも分岐状でもよい。

発明の効果

[0021] 本発明では、前記一般式 (1) で表されるアリールアミン化合物を正孔輸送層の構成材料として使用し、好適な態様においては、前記一般式 (4) で表されるトリアリールアミン化合物または前記一般式 (5) で表されるトリ

アリールアミン化合物も正孔輸送層の構成材料として使用する。これらの化合物は、正孔の移動度が高いからである。

[0022] 本発明では、前記一般式(2)で表されるピリミジン誘導体を、有機EL素子の電子輸送層の構成材料として使用する。かかるピリミジン誘導体は、電子注入・輸送性に優れているからである。

[0023] 本発明では、正孔注入・輸送性、電子注入・輸送性、薄膜の安定性または耐久性に優れた有機EL素子用の材料のうち、正孔の注入・輸送の役割および電子の注入・輸送の役割が効果的に発現されるようにキャリアバランスを考慮して、特定の構造を有するアリールアミン化合物と特定の構造を有するピリミジン環構造を有する化合物を組み合わせている。そのため、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子に比べて、正孔輸送層から発光層への正孔輸送効率および電子輸送層から発光層への電子輸送効率が向上する。

[0024] かくして、本発明の有機EL素子では、発光効率が向上するとともに、駆動電圧が低下して、耐久性が向上する。即ち、高効率、低駆動電圧であって、特に長寿命の有機EL素子を実現する。

[0025] また、好適な態様においては、上述の第二正孔輸送層用材料であるアリールアミン化合物に対し、特定の構造を有するトリアリールアミン化合物を第一正孔輸送層の材料として組み合わせ、キャリアバランスをより精緻化させて発光層へ正孔をより効率良く注入・輸送できるようにした。その結果、高効率、低駆動電圧であって、より長寿命の有機EL素子を実現した。本発明の好適な態様によれば、従来の有機EL素子の発光効率および駆動電圧を改良することができ、更に耐久性を大幅に改良することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]アリールアミン化合物Iである化合物1-1~1-6の構造式を示す図である。

[図2]アリールアミン化合物Iである化合物1-8~1-12の構造式を示す図である。

[図3]アリールアミン化合物Iである化合物1-13~1-18の構造式を示

す図である。

[図4]アリールアミン化合物Iである化合物1-19~1-24の構造式を示す図である。

[図5]アリールアミン化合物Iである化合物1-25~1-30の構造式を示す図である。

[図6]アリールアミン化合物Iである化合物1-31~1-36の構造式を示す図である。

[図7]アリールアミン化合物Iである化合物1-37~1-42の構造式を示す図である。

[図8]アリールアミン化合物Iである化合物1-43~1-48の構造式を示す図である。

[図9]アリールアミン化合物Iである化合物1-49~1-54の構造式を示す図である。

[図10]アリールアミン化合物Iである化合物1-55~1-60の構造式を示す図である。

[図11]アリールアミン化合物Iである化合物1-61~1-66の構造式を示す図である。

[図12]アリールアミン化合物Iである化合物1-67~1-72の構造式を示す図である。

[図13]アリールアミン化合物Iである化合物1-73~1-78の構造式を示す図である。

[図14]アリールアミン化合物Iである化合物1-79~1-84の構造式を示す図である。

[図15]アリールアミン化合物Iである化合物1-85~1-90の構造式を示す図である。

[図16]アリールアミン化合物Iである化合物1-91~1-96の構造式を示す図である。

[図17]アリールアミン化合物Iである化合物1-97~1-102の構造式

を示す図である。

[図18]アリールアミン化合物Iである化合物1-103~1-108の構造式を示す図である。

[図19]アリールアミン化合物Iである化合物1-109~1-114の構造式を示す図である。

[図20]アリールアミン化合物Iである化合物1-115~1-120の構造式を示す図である。

[図21]アリールアミン化合物Iである化合物1-121~1-126の構造式を示す図である。

[図22]アリールアミン化合物Iである化合物1-127~1-132の構造式を示す図である。

[図23]アリールアミン化合物Iである化合物1-133~1-136の構造式を示す図である。

[図24]アリールアミン化合物Iである化合物1-139~1-144の構造式を示す図である。

[図25]アリールアミン化合物Iである化合物1-145の構造式を示す図である。

[図26]ピリミジン誘導体IIである化合物2-1~2-6の構造式を示す図である。

[図27]ピリミジン誘導体IIである化合物2-7~2-12の構造式を示す図である。

[図28]ピリミジン誘導体IIである化合物2-13~2-18の構造式を示す図である。

[図29]ピリミジン誘導体IIである化合物2-19~2-24の構造式を示す図である。

[図30]ピリミジン誘導体IIである化合物2-25~2-30の構造式を示す図である。

[図31]ピリミジン誘導体IIである化合物2-31~2-36の構造式を示す図である。

す図である。

[図32]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-37~2-42の構造式を示す図である。

[図33]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-43~2-48の構造式を示す図である。

[図34]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-49~2-54の構造式を示す図である。

[図35]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-55~2-60の構造式を示す図である。

[図36]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-61~2-66の構造式を示す図である。

[図37]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-67~2-72の構造式を示す図である。

[図38]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-73~2-78の構造式を示す図である。

[図39]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-79~2-84の構造式を示す図である。

[図40]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-85~2-90の構造式を示す図である。

[図41]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-91~2-96の構造式を示す図である。

[図42]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-97~2-102の構造式を示す図である。

[図43]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-103~2-108の構造式を示す図である。

[図44]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-109~2-114の構造式を示す図である。

[図45]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-115~2-120の構造式

を示す図である。

[図46]ピリミジン誘導体ⅠⅠである化合物2-121~2-125の構造式を示す図である。

[図47]トリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠである化合物4-1~4-7の構造式を示す図である。

[図48]トリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠである化合物4-8~4-13の構造式を示す図である。

[図49]トリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠである化合物4-14~4-17の構造式を示す図である。

[図50]トリアリールアミン構造を3~6個有するトリアリールアミン化合物のうち、トリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠ以外の化合物の構造式を示す図である。

[図51]トリアリールアミン化合物ⅠⅤである化合物5-1~5-6の構造式を示す図である。

[図52]トリアリールアミン化合物ⅠⅤである化合物5-7~5-12の構造式を示す図である。

[図53]トリアリールアミン化合物ⅠⅤである化合物5-13~5-18の構造式を示す図である。

[図54]トリアリールアミン化合物ⅠⅤである化合物5-19~5-23の構造式を示す図である。

[図55]トリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物のうち、トリアリールアミン化合物ⅠⅤ以外の化合物の構造式を示す図である。

[図56]実施例1~8および比較例1~5の有機EL素子構成を示した図である。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明の有機EL素子は、ガラス基板や透明プラスチック基板（例えばポリエチレンテレフタレート基板）などの基板上に、陽極、正孔注入層、第一正孔輸送層、第二正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極がこの順に設

けられた基本構造を有している。

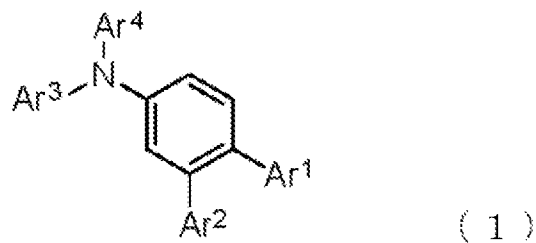
[0028] このような基本構造を有している限り、本発明の有機EL素子の層構造は種々の態様を採ることができる。例えば、第二正孔輸送層と発光層の間に電子阻止層を有する態様、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有する態様、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有する態様があげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略あるいは兼ねることが可能であり、例えば電子注入層と電子輸送層を兼ねた構成とすることなどができる。

[0029] 各層の詳細な説明は後述するが、本発明では、第二正孔輸送層が、一般式(1)で表されるアリールアミン化合物(以下、これを「アリールアミン化合物I」と呼ぶことがある。)を含有しており、更に、電子輸送層が、一般式(2)で表されるピリミジン誘導体(以下、これを「ピリミジン誘導体II」と呼ぶことがある。)を含有している点に重要な特徴を有する。以下、アリールアミン化合物Iとピリミジン誘導体IIについて説明する。

[0030] <アリールアミン化合物I>

第二正孔輸送層に含有されるアリールアミン化合物Iは、下記一般式(1)で表される構造を有する。

[化11]



[0031] (Ar¹~Ar⁴)

Ar¹~Ar⁴は、同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表す。

[0032] Ar¹~Ar⁴で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、具体的に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、

スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などをあげることができる。

[0033] $A r^1 \sim A r^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、重水素原子、シアノ基およびニトロ基の他に以下の基を挙げることができる。

ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

炭素原子数1～6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-メチルブチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基

炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、例えばメチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基；

アルケニル基、例えばビニル基、アリル基；

アリールオキシ基、例えばフェニルオキシ基、トリルオキシ基；

アリールアルキルオキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基；

芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基、例えばフェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、

スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基；

芳香族複素環基、例えばピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基；

これらの置換基は、無置換でもよいが、更に前記例示した置換基が置換していても良い。

また、これらの置換基同士は、独立して存在して環を形成していなくてもよいが、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0034] (好適な態様)

アリールアミン化合物 I の中で、好ましい化合物の具体例を図 1～図 25 に示すが、アリールアミン化合物 I は、これらの化合物に限定されるものではない。尚、化合物 1-7、化合物 1-14、化合物 1-137 および化合物 1-138 は欠番である。

[0035] 具体例中、化合物 1-108～1-144 は、「芳香族炭化水素基、芳香族複素環基および縮合多環芳香族基から選ばれる置換基を 2 つ有するフェニル基」を複数有するが、かかるフェニル基のうち紙面上最も右に描かれるフェニル基が、一般式 (1) 中の $A r^1$ および $A r^2$ で置換されたフェニル基に該当する。

[0036] $A r^1$ としては、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基またはフルオレニル基がより好ましい。

[0037] $A r^1$ で表される基が置換基を有する場合、置換基としては、炭素原子数 1～6 のアルキル基または縮合多環芳香族基が好ましく、炭素原子数 1～6 の

アルキル基、ナフチル基またはフルオレニル基がより好ましい。

[0038] $A r^2$ としては、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましく、芳香族炭化水素基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。

[0039] $A r^2$ で表される基が置換基を有する場合、置換基としては、炭素原子数1～6のアルキル基または縮合多環芳香族基が好ましい。

[0040] $A r^3$ としては、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましく、ビフェニリル基またはフルオレニル基がより好ましい。

$A r^3$ がフェニル基であり、かかるフェニル基が置換基として芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を有する場合、置換基の数は1つが好ましい。

$A r^3$ で表される基が置換基を有する場合、置換基の種類としては、炭素原子数1～6のアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基または芳香族炭化水素基がより好ましい。

[0041] $A r^4$ としては、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましい。

$A r^4$ がフェニル基であり、かかるフェニル基が置換基として芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を有する場合、置換基の数は1つが好ましい。

$A r^4$ で表される基が置換基を有する場合、置換基としては、炭素原子数1～6のアルキル基、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましく、炭素原子数1～6のアルキル基または芳香族炭化水素基がより好ましい。

[0042] あるいは、 $A r^1 \sim A r^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基としては、重水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましく、重水素原子、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基またはビニル基がより好ましい。

これらの置換基同士が単結合を介して互いに結合して縮合芳香環を形成する態様も好ましい。

[0043] アリールアミン I は、鈴木カップリング等の公知の方法により製造することができる。

[0044] アリールアミン化合物 I には、合成後、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などを行う。最終的に、昇華精製などによる精製を行ってもよい。化合物の同定は、NMR分析によって行う。物性値として、ガラス転移点 (T_g) と仕事関数の測定を行う。ガラス転移点 (T_g) は薄膜状態の安定性の指標である。仕事関数は正孔輸送性の指標である。

[0045] ガラス転移点 (T_g) は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100S) によって求めることができる。

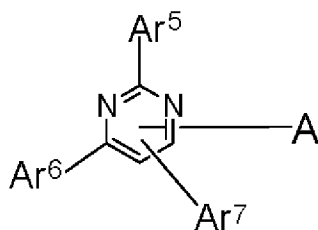
[0046] 仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置 (住友重機械工業株式会社、PYS-202) によって求めることができる。

[0047] アリールアミン化合物 I 以外の本発明の有機EL素子に用いられる化合物 {具体的には、後述するピリミジン誘導体 I I、トリアリールアミン化合物 I I I、トリアリールアミン化合物 I V など} についても、合成後、同様の方法により精製および各種測定をすることができる。

[0048] <ピリミジン誘導体 I I >

電子輸送層に含まれるピリミジン誘導体 I I は、下記一般式 (2) で表される。

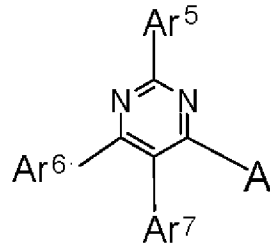
[化12]



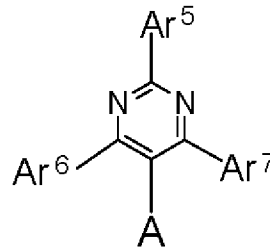
(2)

[0049] ピリミジン誘導体 I I は、-Ar⁷と-Aの位置関係に応じて、以下の2態様に大別される。

[化13]



(2 a)



(2 b)

[0050] (Ar⁵~Ar⁷)

Ar⁵は、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表す。Ar⁶、Ar⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表す。Ar⁶とAr⁷が同時に水素原子となることはない。

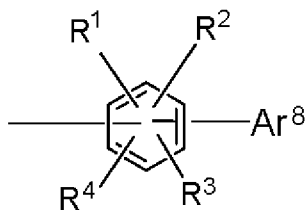
[0051] Ar⁵~Ar⁷で表される芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基としては、具体的に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などをあげることができる。

[0052] Ar⁵~Ar⁷で表される、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、前記Ar¹~Ar⁴で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基として示したものと同様のものをあげることができる。置換基がとりうる態様も同様である。

[0053] (A)

Aは、下記構造式(3)で示される1価基を表す。

[化14]



(3)

[0054] Ar⁸は、芳香族複素環基を表す。Ar⁸で表される芳香族複素環基としては、具体的に、トリアジニル基、ピリジニル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などをあげることができる。

[0055] Ar⁸で表される芳香族複素環基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、前記Ar¹～Ar⁴で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基として示したものと同様のものをあげることができる。置換基がとりうる態様も同様である。

[0056] R¹～R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1～6のアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表す。R¹～R⁴とAr⁸は、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0057] R¹～R⁴で表される炭素原子数1～6のアルキル基としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-メチルブチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、*tert*

ーヘキシル基などをあげることができる。

[0058] $R^1 \sim R^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、具体的に、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などをあげることができる。

[0059] $R^1 \sim R^4$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、前記 $A r^1 \sim A r^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基として示したものと同様のものをあげることができる。置換基がとりうる態様も同様である。

[0060] ピリミジン誘導体 11 は、それ自体公知の方法によって合成することができる（特許文献6～7参照）。

[0061] （好適な態様）

ピリミジン誘導体 11 の中で、好ましい化合物の具体例を図26～図46に示すが、ピリミジン誘導体 11 は、これらの化合物に限定されるものではない。尚、Dは重水素を表す。

[0062] ピリミジン誘導体 11 は、前記一般式（2a）で表されることが好ましい。

[0063] 図26～図46に示す具体例のうち2-1～2-49、2-66～2-9

9、2-103~2-105および2-107~2-125が、一般式(2a)に該当する。

[0064] また、一般式(2)中の $A r^5$ としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基またはトリフェニレニル基が好ましく、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基またはトリフェニレニル基がより好ましい。

$A r^5$ で表される基が置換基を有する場合、置換基としては、重水素原子または縮合多環芳香族基が好ましく、重水素原子、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基またはトリフェニレニル基がより好ましい。

[0065] $A r^6$ としては、無置換であるかまたは芳香族複素環基以外の基を置換基として有する芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましい。特に、芳香族複素環基以外の置換基を有するフェニル基が好ましい。この場合の置換基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの芳香族炭化水素基；またはナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの縮合多環芳香族基；が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基またはトリフェニレニル基がより好ましい。

[0066] $A r^7$ としては、水素原子が好ましい。

[0067] 構造式(3)中の $A r^8$ としては、含窒素複素環基、例えばトリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリ

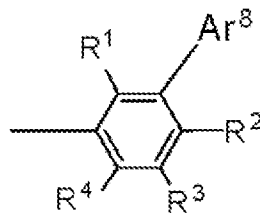
ジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などが好ましく、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基またはアクリジニル基がより好ましく、ピリジル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、フェナントロリニル基またはアクリジニル基が特に好ましい。

かかる含窒素複素環基は、無置換であることが好ましい。

[0068] $R^1 \sim R^4$ としては、水素原子または重水素原子が好ましい。

[0069] 構造式(3)中のベンゼン環における Ar^8 の結合位置は、薄膜の安定性の観点からは、下記構造式(3a)に示されるように、一般式(2)に示されるピリミジン環の結合位置に対してメタ位であることが好ましい。

[化15]



(3 a)

式中、 Ar^8 、 $R^1 \sim R^4$ は、前記構造式(3)に記載した通りの意味である。

[0070] 図26～図46に示す具体例のうち2-1～2-66、2-68、2-71～2-72、2-105～2-107および2-112～2-122が、構造式(3a)で表される基Aを有している。

[0071] あるいは、合成しやすさの観点からは、構造式(3)中のベンゼン環における Ar^8 の結合位置が、一般式(2)に示されるピリミジン環の結合位置に対し、パラ位であることが好ましい。

[0072] 一般式(2)において、 Ar^5 と Ar^6 が同一ではないことが、薄膜の安定性の観点から好ましい。

ここで、 $A r^5$ と $A r^6$ が同一の基である場合、異なる置換基であってもよいし、あるいは、異なる置換位置であってもよい。 $A r^6$ と $A r^7$ が同一の基である場合も同様である。

[0073] 一般式(2)において、 $A r^6$ と $A r^7$ は同一の基であってもよいが、分子全体の対称性がよくなることによって結晶化し易くなる虞があるので薄膜の安定性の観点から、 $A r^6$ と $A r^7$ は異なる基であることが好ましい。また、 $A r^6$ と $A r^7$ の一方が水素原子であることが好ましい。

[0074] <有機EL素子>

本発明の有機EL素子においては、上記アリールアミン化合物Iが第二正孔輸送層に含まれており、且つ、上記ピリミジン誘導体IIが電子輸送層に含まれているという条件を満たしている限り、各層は種々の態様を採ることができる。以下、図56を参照して、各層について詳細に説明する。

[0075] (陽極2)

陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。

[0076] (正孔注入層3)

陽極2と第一正孔輸送層4との間には、正孔注入層3を設ける。正孔注入層3には、前記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物I、後述の一般式(4)で表されるトリアリールアミン化合物IIIまたは後述の一般式(5)で表されるトリアリールアミン化合物IVを用いることが好ましい。これらの化合物は、正孔の移動度が高いからである。

[0077] あるいは、正孔注入層3には、公知の材料を用いることもできる。公知の材料としては、例えば、スターバースト型のトリアリールアミン誘導体、種々のトリアリールアミン4量体などの材料；銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物、；塗布型の高分子材料：などを用いることができる。

[0078] また、正孔注入層3には、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレン誘導体(WO

2014/009310参照)などをPドーピングしたものや、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

[0079] これらの材料を用いて、蒸着法、スピコート法、インクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うと、正孔注入層3を形成することができる。以下に述べる各層も同様に、蒸着法、スピコート法、インクジェット法などの公知の方法により薄膜形成を行うことで得ることができる。

[0080] (第一正孔輸送層4)

第一正孔輸送層4は、上記の正孔注入層3と第二正孔輸送層5との間に設けられる。第一正孔輸送層4には、以下に例示される公知の材料を含有させることができる。

ベンジジン誘導体、例えば

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン
(以後、TPDと略称する)、

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)ベンジジン
(以後、NPDと略称する)、

N, N, N', N'-テトラビフェニルベンジジンなど；

1, 1-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサ
ン(TAPC)；

正孔輸送性のトリアリールアミン化合物、例えば

分子中にトリアリールアミン構造を3~6個有するトリアリールアミン化合物であって、該トリアリールアミン構造が、ヘテロ原子を含まない2価基または単結合で連結した構造を有するトリアリールアミン化合物(以下、トリアリールアミン構造を3~6個有するトリアリールアミン化合物と略称することがある。)、

分子中にトリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物であって、該トリアリールアミン構造が、ヘテロ原子を含まない2価基または単結合で連結した構造を有するトリアリールア

ミン化合物（以下、トリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物と略称することがある。）；

但し、第一正孔輸送層4に正孔輸送性のトリアリールアミン化合物を用いる場合、第一正孔輸送層4の組成は正孔注入層3の組成とは異なっていないなければならない。

[0081] 第一正孔輸送層4には、トリアリールアミン構造を3～6個有するトリアリールアミン化合物；またはトリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物；が好適に用いられる。

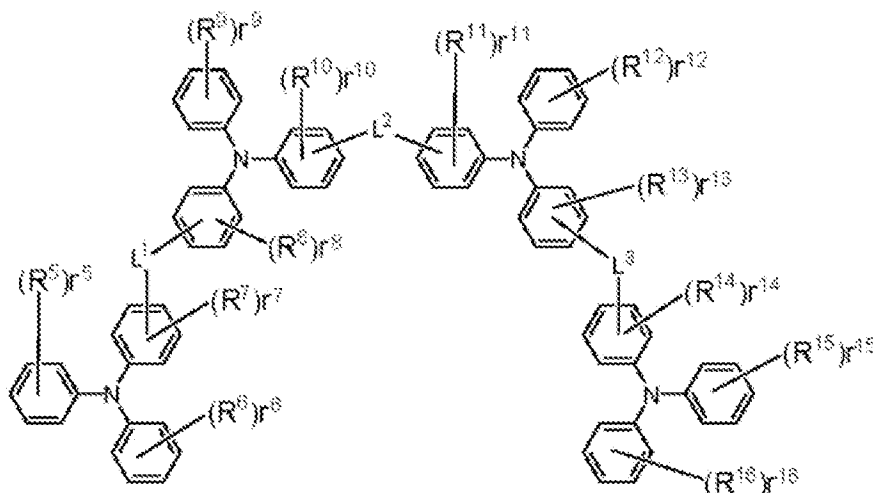
[0082] 尚、トリアリールアミン化合物には、例えば図55の5'-1および5'-2のように、トリアリールアミン構造中の2つのベンゼン環が単結合を介して結合している態様、即ち、カルバゾール環構造を有する態様も含まれるものとする。

[0083] トリアリールアミン構造を3～6個有するトリアリールアミン化合物としては、後述の一般式（4）で表されるトリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠが好ましい。正孔輸送性に加え、薄膜安定性や耐熱性に優れており、更に合成が容易だからである。

[0084] トリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物としては、後述の一般式（5）で表されるトリアリールアミン化合物ⅠⅤが好ましい。正孔輸送性に加え、薄膜安定性や耐熱性に優れており、更に合成が容易だからである。

[0085] 一般式（4）で表されるトリアリールアミン化合物ⅠⅠⅠ；

[化16]



(4)

[0086] 前記一般式(4)で表されるトリアリールアミン化合物は、分子中にトリアリールアミン構造を4個有する。トリアリールアミン構造同士は、ヘテロ原子を含まない2価基または単結合で連結している。

[0087] ($r^5 \sim r^{16}$)

$r^5 \sim r^{16}$ は、それぞれ、ベンゼン環に結合している基 $R^5 \sim R^{16}$ の数を示す。 r^5 、 r^6 、 r^9 、 r^{12} 、 r^{15} 、 r^{16} は、同一でも異なってもよく、0～5の整数を表し、 r^7 、 r^8 、 r^{10} 、 r^{11} 、 r^{13} 、 r^{14} は、同一でも異なってもよく、0～4の整数を表す。

[0088] $r^5 \sim r^{16}$ が0である場合とは、ベンゼン環上に $R^5 \sim R^{16}$ が存在しないこと、すなわち、 $R^5 \sim R^{16}$ で表される基でベンゼン環が置換されていないことを表す。

[0089] r^5 、 r^6 、 r^9 、 r^{12} 、 r^{15} 、 r^{16} が2～5の整数である場合または r^7 、 r^8 、 r^{10} 、 r^{11} 、 r^{13} 、 r^{14} が2～4の整数である場合、同一のベンゼン環に $R^5 \sim R^{16}$ が複数結合している。この場合、複数結合している基は、同一でも異なってもよい。また、互いに独立して存在して環を形成しなくてもよいが、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。例えば図48の化合物4-8では、2つの基 R^5 (2つのビニル基)が単結合を介して結合してナフタレン環を形成しており、且

つ、2つの基 R^{15} （2つのビニル基）も単結合を介して結合してナフタレン環を形成している。

[0090] ($R^5 \sim R^{16}$)

$R^5 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリーロキシ基を表す。

[0091] $R^5 \sim R^{16}$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基または炭素原子数2～6のアルケニル基としては、具体的に、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、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などをあげることができる。

[0092] $R^5 \sim R^{16}$ で表される炭素原子数1～6のアルキルオキシ基または炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができる。

[0093] $R^5 \sim R^{16}$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基としては、前記 $Ar^1 \sim Ar^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基として示したものと同様のものをあげることができる。とりうる態様も同様である。

[0094] $R^5 \sim R^{16}$ で表されるアリーロキシ基としては、具体的に、フェニルオキ

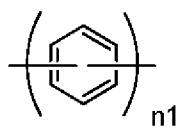
シ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができる。

[0095] $R^5 \sim R^{16}$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、前記 $Ar^1 \sim Ar^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基として示したものと同様のものをあげることができる。置換基がとりうる態様も同様である。

[0096] ($L^1 \sim L^3$)

$L^1 \sim L^3$ は、トリアリールアミン構造同士を結合する橋絡基である。 $L^1 \sim L^3$ は、同一でも異なってもよく、下記構造式(B)～(G)のいずれかで示される2価基または単結合を表す。下記構造式(B)～(G)で示される2価基は無置換でもよいが、重水素で置換されていてもよい。下記構造式(B)中、 n_1 は1～3の整数を表す。

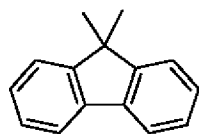
[化17]



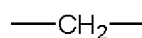
(B)



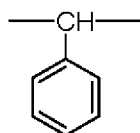
(C)



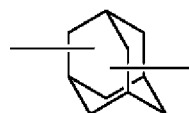
(D)



(E)



(F)



(G)

[0097] (好適な態様)

トリアリールアミン化合物 I I I の中で、好ましい化合物の具体例を図 47 ~ 図 49 に示すが、トリアリールアミン化合物 I I I は、これらの化合物に限定されるものではない。

[0098] 前述したトリアリールアミン構造を 3 ~ 6 個有するトリアリールアミン化合物のうち、トリアリールアミン化合物 I I I 以外の好ましい化合物の具体例を図 50 に示すが、トリアリールアミン構造を 3 ~ 6 個有するトリアリールアミン化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

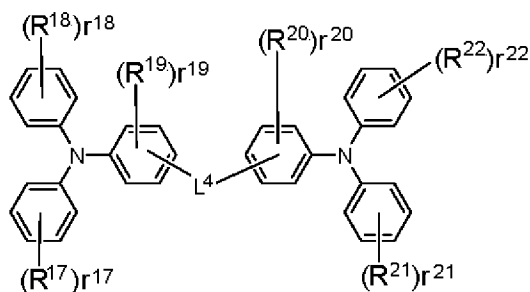
[0099] $R^5 \sim R^{16}$ としては、重水素原子、塩素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基が好ましい。

[0100] $L^1 \sim L^3$ としては、前記構造式 (B) ~ (F) で表される 2 価基または単結合が好ましい。

[0101] 前述したトリアリールアミン構造を 3 ~ 6 個有するトリアリールアミン化合物は、それ自体公知の方法によって合成することができる (特許文献 1、8、9 参照)。

[0102] 一般式 (5) で表されるトリアリールアミン化合物 I V ;

[化 18]



(5)

[0103] 前記一般式 (5) で表されるトリアリールアミン化合物は、分子中にトリアリールアミン構造を 2 個有している。トリアリールアミン構造同士は、ヘテロ原子を含まない 2 価基または単結合で連結している。

[0104] ($r^{17} \sim r^{22}$)

$r^{17} \sim r^{22}$ は、それぞれ、ベンゼン環に結合している基 $R^{17} \sim R^{22}$ の数を示す。 r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} は、同一でも異なってもよく、0～5の整数を表し、 r^{19} 、 r^{20} は、同一でも異なってもよく、0～4の整数を表す。

[0105] $r^{17} \sim r^{22}$ が0である場合とは、ベンゼン環上に $R^{17} \sim R^{22}$ が存在しないこと、すなわち、 $R^{17} \sim R^{22}$ で表される基で、ベンゼン環が置換されていないことを表す。

[0106] r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} が2～5の整数である場合または r^{19} 、 r^{20} が2～4の整数である場合、同一のベンゼン環に $R^{17} \sim R^{22}$ が複数結合している。この場合、複数結合している基は、同一でも異なってもよい。また、互いに独立して存在して環を形成していなくてもよいが、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。例えば図53の化合物5-13では、2つの基 R^{18} （2つのビニル基）が単結合を介して結合してナフタレン環を形成している。

[0107] ($R^{17} \sim R^{22}$)

$R^{17} \sim R^{22}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリーロオキシ基を表す。

[0108] $R^{17} \sim R^{22}$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリーロオキシ基としては、前記一般式(4)の説明で $R^5 \sim R^{16}$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合

多環芳香族基またはアリールオキシ基として示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

[0109] $R^{17} \sim R^{22}$ で表される炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基は、無置換でもよいが置換基を有していてもよい。置換基としては、前記 $Ar^1 \sim Ar^4$ で表される芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が有してもよい置換基として示したものと同様のものをあげることができる。置換基がとりうる態様も同様である。

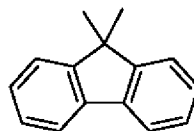
[0110] (L^4)

L^4 は、2つのトリアリールアミン構造を結合する橋絡基である。 L^4 は下記構造式(C)～(G)のいずれかで示される2価基または単結合を表す。

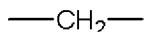
[化19]



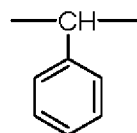
(C)



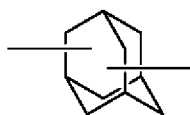
(D)



(E)



(F)



(G)

[0111] 前述したトリアリールアミン構造を2個有するトリアリールアミン化合物は、それ自体公知の方法によって合成することができる(特許文献1, 8, 9参照)。

[0112] (好適な態様)

トリアリールアミン化合物 I V の中で、好ましい化合物の具体例を図 5 1 ~ 5 4 に示すが、トリアリールアミン化合物 I V は、これらの化合物に限定されるものではない。

[0113] 前述したトリアリールアミン構造を 2 個有するトリアリールアミン化合物のうち、トリアリールアミン化合物 I V 以外の好ましい化合物の具体例を図 5 5 に示すが、トリアリールアミン構造を 2 個有するトリアリールアミン化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

[0114] $R^{17} \sim R^{22}$ としては、重水素原子、炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基が好ましく、芳香族炭化水素基がより好ましい。

[0115] L^4 としては、前記構造式 (C) ~ (F) で表される 2 価基または単結合が好ましく、単結合がより好ましい。

[0116] 上記の第一正孔輸送層用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。第一正孔輸送層は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0117] 第一正孔輸送層には、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスブプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレン誘導体 (WO 2014/009310 参照) などを P ドーピングしたものや、TPD などのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

[0118] 正孔注入層兼第一正孔輸送層を設ける場合には、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) / ポリ (スチレンスルフォネート) (PSS) などの塗布型の高分子材料を用いることができる。

[0119] (第二正孔輸送層 5)

本発明の有機 EL 素子においては、第一正孔輸送層 4 と発光層 6 の間に第二正孔輸送層 5 が設けられ、かかる第二正孔輸送層 5 に前記一般式 (1) で

表されるアリーールアミン化合物Ⅰが用いられる。

[0120] 第二正孔輸送層5では、本発明の効果を損なわない限りにおいて、公知の正孔輸送性材料を併用してもよい。公知の正孔輸送性材料としては、第一正孔輸送層4で説明したものと同一ものを挙げることができる。但し、第二正孔輸送層5の組成は第一正孔輸送層4の組成とは異なっていなければならない。

[0121] 第二正孔輸送層5用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。第二正孔輸送層5は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0122] (電子阻止層)

図56には示されていないが、第二正孔輸送層と発光層との間には電子阻止層を設けることができる。電子阻止層には、電子阻止性が高いという観点から、前記アリーールアミン化合物Ⅰ、前記トリアリーールアミン化合物ⅠⅠⅠまたは前記トリアリーールアミン化合物ⅠⅤを用いることができる。ただし、電子阻止層の組成は、前述の第二正孔輸送層5の組成とは異なっていなければならない。

[0123] また、電子阻止作用を有する公知の化合物を用いることもできる。電子阻止作用を有する公知の化合物としては、

カルバゾール誘導体、例えば

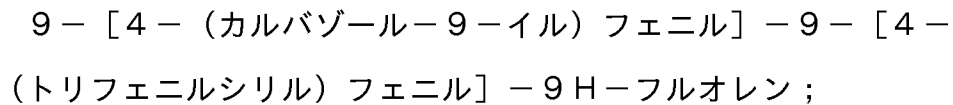
4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン
(TCTA)、

9, 9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フル
オレン、

1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(mCP)、

2, 2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマン
タン(Ad-Cz)など;

トリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物、
例えば



を用いることができる。

[0124] 上記の電子阻止層用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。電子阻止層は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0125] (発光層 6)

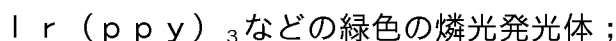
発光層 6 は、前記第二正孔輸送層 5 (または電子阻止層) の上に形成される。発光層 6 には、 Alq_3 をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビスチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。

[0126] また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよい。

ホスト材料として、前記発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。

ドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレン、ピレン、およびそれらの誘導体；ベンゾピラン誘導体；インデノフェナントレン誘導体；ローダミン誘導体；アミノスチリル誘導体；などを用いることができる。

[0127] また、発光材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。具体的には、以下を用いることができる。



F l r p i c、F l r₆などの青色の燐光発光体；

B t p₂ l r (a c a c) などの赤色の燐光発光体；

[0128] このときのホスト材料としては、例えば以下の正孔注入・輸送性のホスト材料を用いることができる。

カルバゾール誘導体、例えば4, 4' -ジ (N-カルバゾリル)

ビフェニル (C B P)、T C T A、m C P など；

また、以下の電子輸送性のホスト材料を用いることができる。

p-ビス (トリフェニルシリル) ベンゼン (U G H 2)、2, 2',

2' ' - (1, 3, 5-フェニレン) - トリス (1-フェニル-1

H-ベンズイミダゾール) (T P B I) など；

このようなホスト材料を用いると、高性能の有機E L素子を作製することができる。

[0129] 燐光発光体のホスト材料へのドーブは、濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によっておこなうことが好ましい。

[0130] また、発光材料としてP I C - T R Z、C C 2 T A、P X Z - T R Z、4 C z I P NなどのC D C B誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である。

[0131] 発光層用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。発光層は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0132] (正孔阻止層)

発光層と電子輸送層との間には、正孔阻止層 (図示せず) を設けることができる。正孔阻止層には、公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。公知の正孔阻止作用を有する化合物としては、バソクプロイン (B C P) などのフェナントロリン誘導体；アルミニウム (III) ビス (2-メチル-8-キノリナート) -4-フェニルフェノレート (以後、B A l qと

略称する) などのキノリノール誘導体の金属錯体; 各種の希土類錯体; トリアゾール誘導体; トリアジン誘導体; オキサジアゾール誘導体; などを挙げることができる。

[0133] 正孔阻止層用の材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。

正孔阻止層用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。正孔阻止層は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0134] (電子輸送層 7)

本発明において、電子輸送層 7 には前記ピリミジン誘導体 11 が用いられる。更に、本発明の効果を損なわない限りにおいて、公知の電子輸送性の材料を併用してもよい。公知の電子輸送性の材料としては、 Alq_3 、 $BAIq$ をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体; 各種金属錯体; トリアゾール誘導体; トリアジン誘導体; オキサジアゾール誘導体; ピリジン誘導体; ピリミジン誘導体; ベンズイミダゾール誘導体; チアジアゾール誘導体; アントラセン誘導体; カルボジイミド誘導体; キノキサリン誘導体; ピリドインドール誘導体; フェナントロリン誘導体; シロール誘導; などをを用いることができる。

[0135] 上記の電子輸送層用の材料は、単独で成膜に供してもよいが、他の材料とともに混合して成膜に供してもよい。電子輸送層は、単層構造を有してもよく、単独で成膜した層同士を積層した構造、混合して成膜した層同士を積層した構造または単独で成膜した層と混合して成膜した層を積層した構造を有してもよい。

[0136] (電子注入層 8)

電子輸送層 7 の上には、電子注入層 8 を設けても良い。電子注入層には、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩; フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩; 酸化アルミニウムなどの金属酸化物; などを

用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、電子注入層を省略することができる。

[0137] (陰極 9)

陰極 9 には、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

実施例

[0138] 以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0139] <合成例 1 : 化合物 1 - 2 >

ビス (ビフェニル - 4 - イル) - (6 - フェニルビフェニル - 3 - イル) アミンの合成 ;

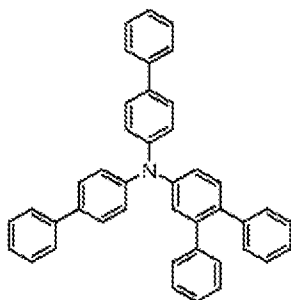
窒素置換した反応容器に、

ビス (ビフェニル - 4 - イル) - (6 - ブロモビフェニル - 3 - イル) アミン	11.8 g、
トルエン	94 mL、
フェニルボロン酸	2.7 g、

を加え、さらに予め炭酸カリウム 5.9 g を水 36 mL に溶解した水溶液を加えて混合液を得た。混合液に 30 分間超音波を照射しながら窒素ガスを通気した。

次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.74 g を加えて加熱し、72°C で 18 時間攪拌した。室温まで冷却し、分液操作によって有機層を採取した。水を用いた洗浄、飽和食塩水を用いた洗浄を順次行った後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、濃縮した。これによって、粗製物を得た。続いて、カラムクロマトグラフィーを用いた精製を行った。その結果、化合物 1 - 2 の白色粉体 8.4 g (収率 72%) を得た。

[化20]



(1 - 2)

[0140] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の31個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.56 – 7.68 (7H)
 7.45 – 7.52 (4H)
 7.14 – 7.41 (20H)

[0141] <合成例2：化合物1-3>

ビス(ビフェニル-4-イル) – {6-(ナフチル-1-イル) ビフェニル-3-イル} アミンの合成；

合成例1において、

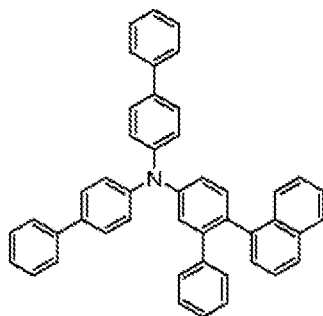
フェニルボロン酸

に代えて

1-ナフチルボロン酸

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-3の白色粉体9.2g (収率61%) を得た。

[化21]



(1 - 3)

[0142] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の33個の水素のシグナルを検出した。

$$\begin{aligned} \delta (\text{ppm}) &= 7.84 - 7.87 (3\text{H}) \\ &7.67 - 7.83 (6\text{H}) \\ &7.26 - 7.64 (18\text{H}) \\ &7.02 - 7.04 (6\text{H}) \end{aligned}$$

[0143] <合成例3：化合物1-1>

ビス(ビフェニル-4-イル) - {6 - (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) ビフェニル-3-イル} アミンの合成；

合成例1において、

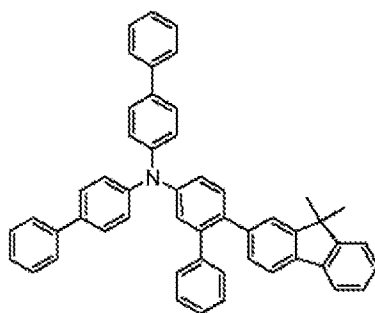
フェニルボロン酸

に代えて

(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) ボロン酸

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-1の白色粉体9.0g (収率57%) を得た。

[化22]



(1-1)

[0144] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

$$\begin{aligned} \delta (\text{ppm}) &= 7.56 - 7.64 (10\text{H}) \\ &7.26 - 7.50 (18\text{H}) \\ &7.02 - 7.16 (5\text{H}) \\ &1.26 (6\text{H}) \end{aligned}$$

[0145] <合成例4：化合物1-4>

ビス(ビフェニル-4-イル) - {6-(ビフェニル-4-イル) ビフェニル-3-イル} アミンの合成；

合成例1において、

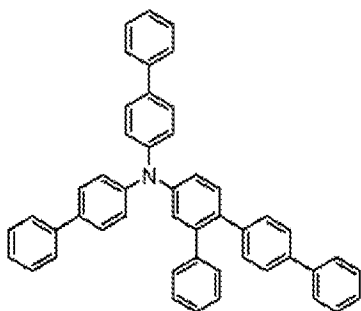
フェニルボロン酸

に代えて

4-ビフェニルボロン酸

を用い、同様の条件で反応を行った。化合物1-4の白色粉体8.6g(収率64%)を得た。

[化23]



(1-4)

[0146] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR (CDCl₃)で以下の35個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.66 - 7.53 (8H)

7.51 - 7.15 (27H)

[0147] <合成例5：化合物1-9>

ビス(ビフェニル-4-イル) - {6-(1, 1' ; 4', 1''-ターフェニル-4-イル) ビフェニル-3-イル} アミンの合成；

合成例1において、

フェニルボロン酸

に代えて

4-ブromo-1, 1' ; 4', 1''-ターフェニル

を用い、

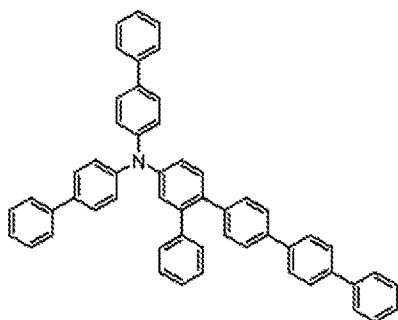
ビス(ビフェニル-4-イル) - (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

に代えて

ビス(ビフェニル-4-イル) - {3-フェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル} アミン

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-9の白色粉体4.5 g (収率40%)を得た。

[化24]



(1-9)

[0148] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR (THF-d₈) で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.73-7.58 (15H)

7.46-7.12 (24H)

[0149] <合成例6 : 化合物1-16>

ビス(ビフェニル-4-イル) - [6-{4-(ナフタレン-1-イル)フェニル}ビフェニル-3-イル] アミンの合成 ;

合成例1において、

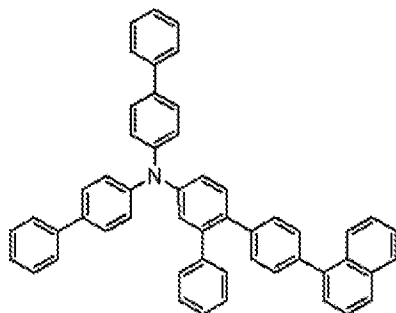
フェニルボロン酸

に代えて、

4-(ナフタレン-1-イル)フェニルボロン酸

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-16の白色粉体11.6 g (収率77%)を得た。

[化25]



(1-16)

[0150] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.95 – 7.84 (3H)

7.67 – 7.18 (34H)

[0151] <合成例7：化合物1-20>

ビス(ビフェニル-4-イル) – [6 – (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) フェニル] } ビフェニル-3-イル] アミンの合成；

合成例1において、

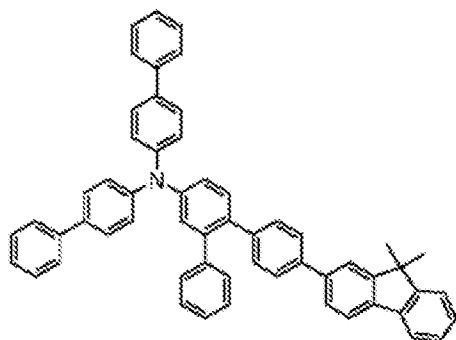
フェニルボロン酸

に代えて、

4 – (9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル) フェニルボロン
酸

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-20の白色粉体13.1g (収率81%) を得た。

[化26]



(1 - 2 0)

[0152] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の43個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.78 (2H)

7.68 – 7.15 (35H)

1.55 (6H)

[0153] <合成例8：化合物1-56>

(ビフェニル-4-イル) – {6 – (ビフェニル-4-イル) ビフェニル-3-イル} – (9,9-ジメチルフルオレン-2-イル) アミンの合成；
合成例1において、

フェニルボロン酸

に代えて、

4-ビフェニルボロン酸

を用い、

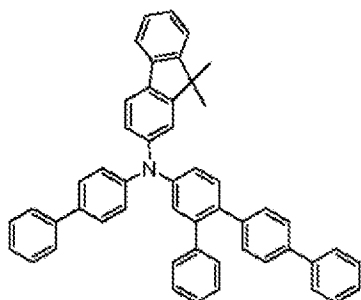
ビス(ビフェニル-4-イル) – (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

に代えて、

(ビフェニル-4-イル) – (9,9-ジメチルフルオレン-2-イル) – (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-56の白色粉体 17.8g (収率89%) を得た。

[化27]



(1 - 5 6)

[0154] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 7.72 – 7.57 (7H)
 7.52 – 7.33 (9H)
 7.32 – 7.19 (17H)
 1.45 (6H)

[0155] <合成例9：化合物1-62>

ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル) – (6-フェニルビフェニル-3-イル) アミンの合成；

合成例1において、

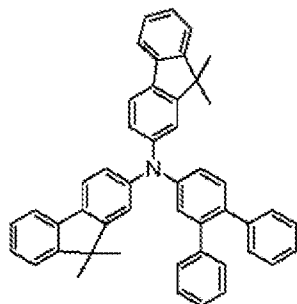
ビス(ビフェニル-4-イル) – (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

に代えて、

ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル) – (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-62の白色粉体 11.5g (収率57%) を得た。

[化28]



(1 - 6 2)

[0156] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

$$\begin{aligned} \delta \text{ (ppm)} &= 7.70 - 7.63 \text{ (3H)} \\ &7.44 - 7.02 \text{ (24H)} \\ &1.46 \text{ (12H)} \end{aligned}$$

[0157] <合成例10：化合物1-108>

ビス(6-フェニルビフェニル-3-イル) - (ビフェニル-4-イル) アミンの合成；

合成例1において、

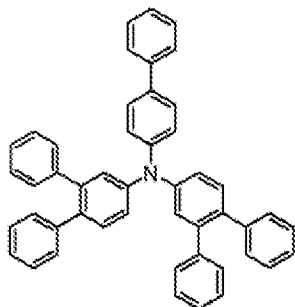
ビス(ビフェニル-4-イル) - (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

に代えて、

ビス(6-ブロモビフェニル-3-イル) - (ビフェニル-4-イル) アミン

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物1-108の白色粉体10.2g (収率73%) を得た。

[化29]



(1 - 1 0 8)

[0158] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の35個の水素のシグナルを検出した。

$$\delta (\text{ppm}) = 7.57 - 7.66 (4\text{H})$$

$$7.10 - 7.49 (31\text{H})$$

[0159] <合成例 11 : 化合物 1-143>

トリス (6-フェニルビフェニル-3-イル) アミンの合成 ;

合成例 1 において、

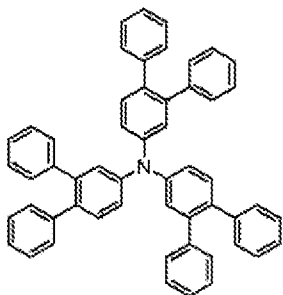
ビス (ビフェニル-4-イル) - (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

に代えて、

トリス (6-ブロモビフェニル-3-イル) アミン

を用い、同様の条件で反応を行った。その結果、化合物 1-143 の白色粉体 11.1 g (収率 75%) を得た。

[化30]



(1 - 1 4 3)

[0160] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

$$\delta \text{ (ppm)} = 7.35 - 7.42 \text{ (6H)}$$

$$7.15 - 7.35 \text{ (33H)}$$

[0161] <融点とガラス転移点>

アリールアミン化合物 I について、高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって融点とガラス転移点を測定した。

	融点	ガラス転移点
合成例 2 : 化合物 1-3	242℃	103℃
合成例 3 : 化合物 1-1	観測されず	115℃
合成例 4 : 化合物 1-4	観測されず	104℃
合成例 5 : 化合物 1-9	観測されず	117℃
合成例 6 : 化合物 1-16	観測されず	107℃
合成例 7 : 化合物 1-20	240℃	127℃
合成例 8 : 化合物 1-56	観測されず	116℃
合成例 9 : 化合物 1-62	観測されず	119℃
合成例 10 : 化合物 1-108	観測されず	101℃
合成例 11 : 化合物 1-143	観測されず	112℃

[0162] アリールアミン化合物 I は、100℃以上のガラス転移点を有しており、即ち、薄膜状態で安定であった。

[0163] <仕事関数>

アリールアミン化合物 I を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社、PYS-202）によって仕事関数を測定した。

	仕事関数
合成例 1 : 化合物 1-2	5.68 eV
合成例 2 : 化合物 1-3	5.72 eV
合成例 3 : 化合物 1-1	5.66 eV
合成例 4 : 化合物 1-4	5.67 eV

合成例 5 : 化合物 1 - 9	5. 7 0 e V
合成例 6 : 化合物 1 - 1 6	5. 7 1 e V
合成例 7 : 化合物 1 - 2 0	5. 6 6 e V
合成例 8 : 化合物 1 - 5 6	5. 6 2 e V
合成例 9 : 化合物 1 - 6 2	5. 5 5 e V
合成例 1 0 : 化合物 1 - 1 0 8	5. 7 2 e V
合成例 1 1 : 化合物 1 - 1 4 3	5. 7 5 e V

[0164] アリールアミン化合物 I は NPD、TPD などの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5. 4 e V と比較して、好適なエネルギー準位を示しており、即ち、良好な正孔輸送性を有していた。

[0165] <実施例 1 >

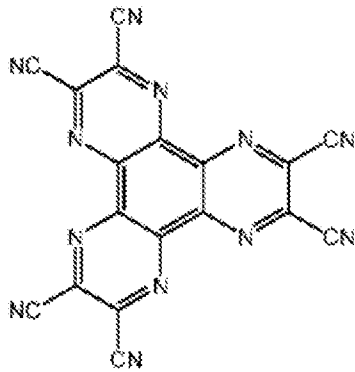
ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、第一正孔輸送層 4、第二正孔輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8、陰極（アルミニウム電極）9 をこの順に蒸着して、図 5 6 に示す有機 EL 素子を作製した。

[0166] 具体的には、膜厚 150 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を、イソプロピルアルコール中にて 20 分間超音波洗浄し、200℃ に加熱したホットプレート上にて 10 分間乾燥させた。

その後、UV オゾン処理を 15 分間行った後、この ITO 付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、真空蒸着機内を 0. 001 Pa 以下まで減圧した。

続いて、透明陽極 2 を覆うようにして下記構造式の化合物 6 を蒸着し、膜厚 5 nm の正孔注入層 3 を形成した。

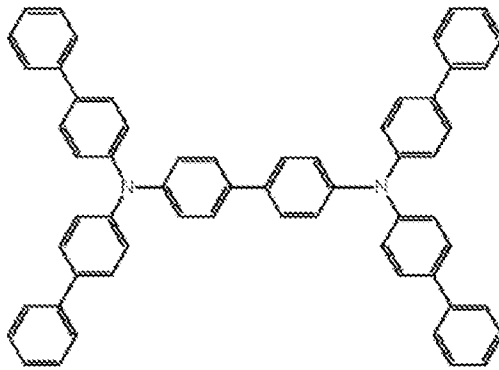
[化31]



(6)

正孔注入層3の上に、下記構造式の化合物5-1を蒸着し、膜厚60nmの第一正孔輸送層4を形成した。

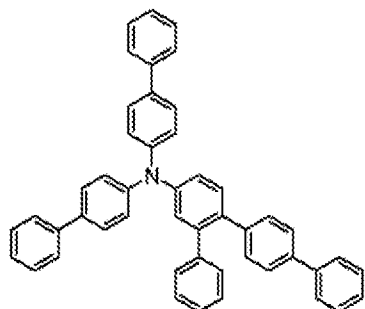
[化32]



(5-1)

第一正孔輸送層4の上に、合成例4の化合物1-4を蒸着し、膜厚5nmの第二正孔輸送層5を形成した。

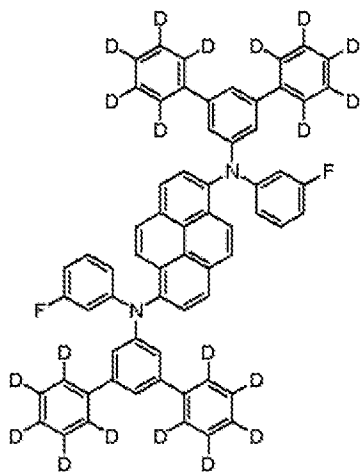
[化33]



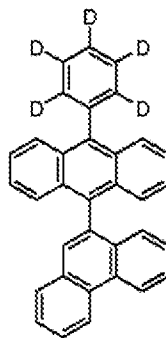
(1 - 4)

第二正孔輸送層 5 の上に、下記構造式の化合物 7 - A と下記構造式の化合物 8 - A を、蒸着速度比が化合物 7 - A : 化合物 8 - A = 5 : 95 となる速度で二元蒸着し、膜厚 20 nm の発光層 6 を形成した。

[化34]



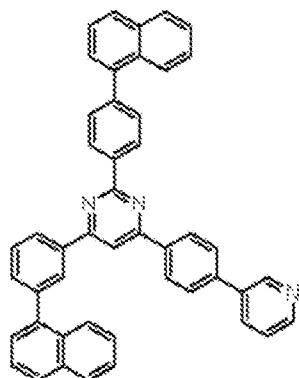
(7 - A)



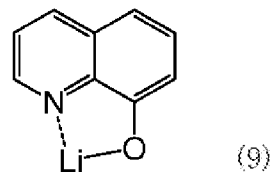
(8 - A)

発光層 6 の上に、下記構造式の化合物 2 - 92 と下記構造式の化合物 9 を、蒸着速度比が化合物 2 - 92 : 化合物 9 = 50 : 50 となる速度で二元蒸着し、膜厚 30 nm の電子輸送層 7 を形成した。

[化35]



(2 - 9 2)



(9)

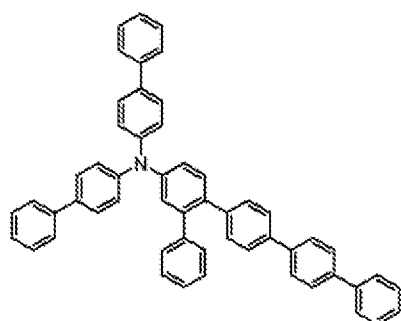
電子輸送層 7 の上に、フッ化リチウムを蒸着し、膜厚 1 nm の電子注入層 8 を形成した。

最後に、アルミニウムを 100 nm 蒸着し、陰極 9 を形成した。

[0167] <実施例 2>

実施例 1 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1-4 に代えて合成例 5 の化合物 1-9 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[化36]

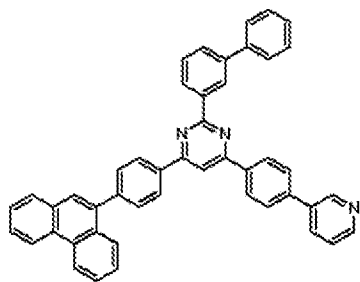


(1 - 9)

[0168] <実施例 3>

実施例 1 において、電子輸送層 7 の材料として化合物 2-92 に代えて下記構造式の化合物 2-123 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[化37]



(2 - 1 2 3)

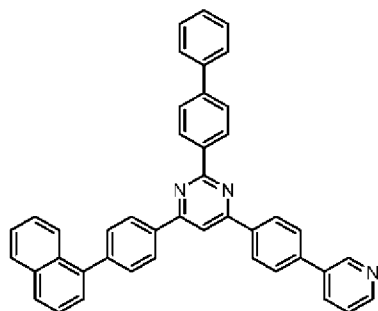
[0169] <実施例 4 >

実施例 3 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1 - 4 に代えて合成例 5 の化合物 1 - 9 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[0170] <実施例 5 >

実施例 1 において、電子輸送層 7 の材料として化合物 2 - 9 2 に代えて下記構造式の化合物 2 - 1 2 4 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[化38]



(2 - 1 2 4)

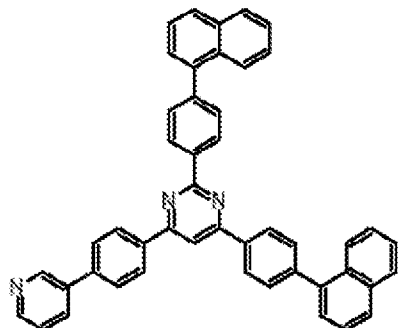
[0171] <実施例 6 >

実施例 5 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1 - 4 に代えて合成例 5 の化合物 1 - 9 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[0172] <実施例 7 >

実施例 1 において、電子輸送層 7 の材料として化合物 2-92 に代えて下記構造式の化合物 2-125 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[化39]



(2 - 1 2 5)

[0173] <実施例 8>

実施例 7 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1-4 に代えて合成例 5 の化合物 1-9 を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[0174] <比較例 1>

実施例 1 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1-4 に代えて前記化合物 5-1 を用いた点以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。この場合、第一正孔輸送層 4 と第二正孔輸送層 5 は一体の正孔輸送層（膜厚 65 nm）として機能した。

[0175] <比較例 2>

実施例 3 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1-4 に代えて前記化合物 5-1 を用いた点以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。この場合、第一正孔輸送層 4 と第二正孔輸送層 5 は一体の正孔輸送層（膜厚 65 nm）として機能した。

[0176] <比較例 3>

実施例 5 において、第二正孔輸送層 5 の材料として合成例 4 の化合物 1-4 に代えて前記化合物 5-1 を用いた点以外は、同様の条件で有機 EL 素子

を作製した。この場合、第一正孔輸送層4と第二正孔輸送層5は一体の正孔輸送層（膜厚65nm）として機能した。

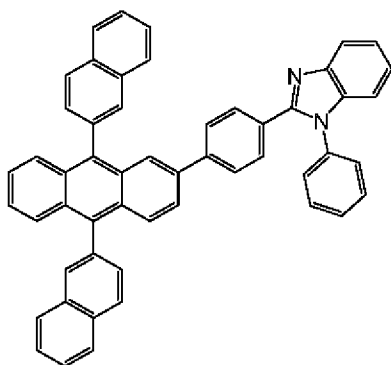
[0177] <比較例4>

実施例7において、第二正孔輸送層5の材料として合成例4の化合物1-4に代えて前記化合物5-1を用いた点以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。この場合、第一正孔輸送層4と第二正孔輸送層5は一体の正孔輸送層（膜厚65nm）として機能した。

[0178] <比較例5>

実施例1において、第二正孔輸送層5の材料として合成例4の化合物1-4に代えて前記化合物5-1を用いた点、および、電子輸送層7の材料として化合物2-92に代えて下記構造式のETM-1（国際公開第2003/060956号参照）を用いた点以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。この場合、第一正孔輸送層4と第二正孔輸送層5は一体の正孔輸送層（膜厚65nm）として機能した。

[化40]



(ETM-1)

[0179] 実施例1～8および比較例1～5で作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。結果を表1に示した。

また、素子寿命を測定し、結果を表1に示した。素子寿命は、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を2000cd/m²として定電流駆動を行った時、発光輝度が1900cd/m²（初期輝度を100%とした時の95%に相当

: 95%減衰) に減衰するまでの時間として測定した。

[表1]

実施例	第一 多孔輸送層	第二 多孔輸送層	電子輸送層	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電流効率[lm/W] (@10mA/cm ²)	赤子寿命 95%減衰
実施例1	化合物5-1	化合物1-4	化合物2-92/ 化合物9	3.86	958	9.55	7.77	130時間
実施例2	化合物5-1	化合物1-9	化合物2-92/ 化合物9	3.86	945	9.42	7.67	215時間
実施例3	化合物5-1	化合物1-4	化合物2-123/ 化合物9	3.87	964	9.61	7.80	237時間
実施例4	化合物5-1	化合物1-9	化合物2-123/ 化合物9	3.87	940	9.35	7.60	221時間
実施例5	化合物5-1	化合物1-4	化合物2-124/ 化合物9	3.85	945	9.42	7.69	130時間
実施例6	化合物5-1	化合物1-9	化合物2-124/ 化合物9	3.86	910	9.09	7.40	150時間
実施例7	化合物5-1	化合物1-4	化合物2-125/ 化合物9	3.84	975	9.81	8.02	331時間
実施例8	化合物5-1	化合物1-9	化合物2-125/ 化合物9	3.84	980	9.85	8.06	253時間
比較例1	化合物5-1	化合物5-1	化合物2-92/ 化合物9	3.78	796	7.95	6.63	63時間
比較例2	化合物5-1	化合物5-1	化合物2-123/ 化合物9	3.69	796	7.96	6.79	87時間
比較例3	化合物5-1	化合物5-1	化合物2-124/ 化合物9	3.72	770	7.73	6.54	88時間
比較例4	化合物5-1	化合物5-1	化合物2-125/ 化合物9	3.72	796	7.99	6.75	95時間
比較例5	化合物5-1	化合物5-1	ETM-1/ 化合物9	3.84	635	6.36	5.20	35時間

[0180] 電流密度 10 mA/cm² の電流を流したときの発光効率は、比較例 1 ~ 5

よりも実施例 1～8 のほうが高効率であった。

電力効率も、比較例 1～5 よりも実施例 1～8 のほうが高効率であった。

素子寿命（95%減衰）も、比較例 1～5 に比べ実施例 1～8 では大きく長寿命化した。

[0181] 本発明では、特定のアリーールアミン化合物と特定のピリミジン誘導体を、発光層へ正孔および電子を効率良く注入・輸送できるように組み合わせることによって、高発光効率、長寿命の有機EL素子を実現した。さらに、好適な態様では、特定のトリアリーールアミン化合物を第一正孔輸送層の材料とすることによって、第一正孔輸送層の材料と第二正孔輸送層の材料が、発光層へ正孔をより効率良く注入・輸送できるようにキャリアバランスがより精緻化された組み合わせとなった。そのため、高発光効率であって、より長寿命の有機EL素子を実現できる。

産業上の利用可能性

[0182] 特定のアリーールアミン化合物と特定のピリミジン誘導体を組み合わせ、好適には更に特定のトリアリーールアミン化合物を組み合わせた本発明の有機EL素子は、発光効率が向上するとともに耐久性が大きく改善している。そのため、本発明の有機EL素子は、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能である。

符号の説明

[0183]

1	ガラス基板
2	透明陽極
3	正孔注入層
4	第一正孔輸送層
5	第二正孔輸送層
6	発光層
7	電子輸送層
8	電子注入層
9	陰極

請求の範囲

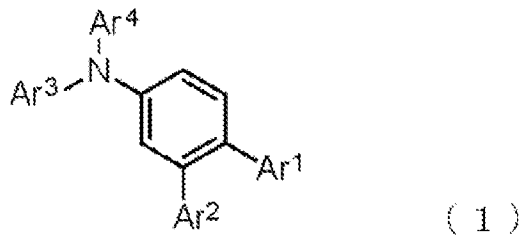
[請求項1]

少なくとも陽極、正孔注入層、第一正孔輸送層、第二正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第二正孔輸送層が、下記一般式(1)で表されるアリアルアミン化合物を含有し、

前記電子輸送層が、下記一般式(2)で表されるピリミジン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、

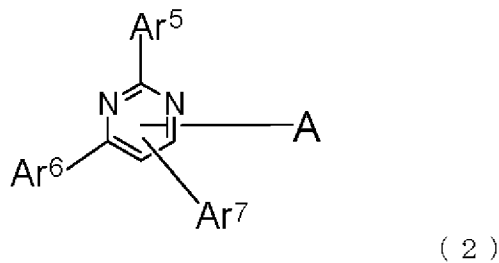
[化1]



式中、

Ar¹~Ar⁴は、同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表す、

[化2]



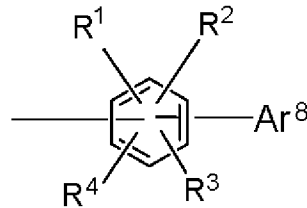
式中、

Ar⁵は、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表し、

Ar⁶、Ar⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子、芳香族炭化水素基または縮合多環芳香族基を表し、

$A r^6$ と $A r^7$ が同時に水素原子となることはなく、
 A は、下記構造式(3)で示される1価基を表す、

[化3]



(3)

式中、

$A r^8$ は、芳香族複素環基を表し、

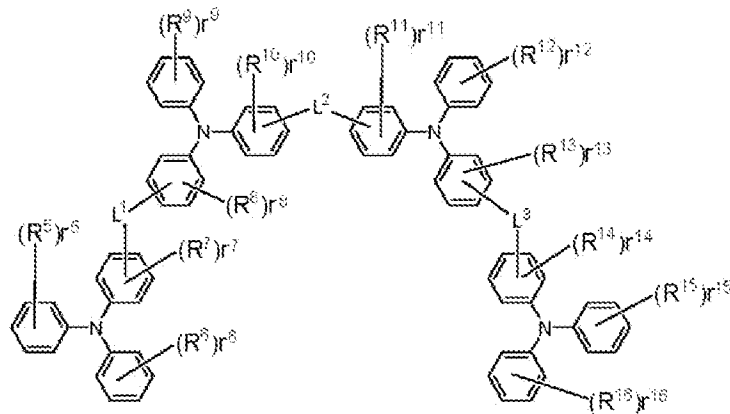
$R^1 \sim R^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、
 重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフル
 オロメチル基、炭素数1～6のアルキル基、芳香族炭
 化水素基、芳香族複素環基または縮合多環芳香族基を表
 し、

$R^1 \sim R^4$ と $A r^8$ は、単結合、メチレン基、酸素原
 子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成して
 いてもよい。

[請求項2] 前記第一正孔輸送層が、分子中にトリアリールアミン構造を3～6
 個有するトリアリールアミン化合物であって、前記トリアリールアミ
 ン構造がヘテロ原子を含まない2価基または単結合で連結しているト
 リアリールアミン化合物を含有する、請求項1に記載の有機エレクト
 ロルミネッセンス素子。

[請求項3] 前記トリアリールアミン化合物が、下記一般式(4)で表される、
 分子中にトリアリールアミン構造を4個有するトリアリールアミン化
 合物である、請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

[化4]



(4)

式中、

$R^5 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリーールオキシ基を表し、

$r^5, r^6, r^9, r^{12}, r^{15}, r^{16}$ は、同一でも異なってもよく、0～5の整数を表し、

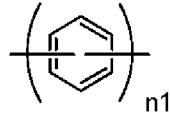
$r^7, r^8, r^{10}, r^{11}, r^{13}, r^{14}$ は、同一でも異なってもよく、0～4の整数を表し、

$r^5, r^6, r^9, r^{12}, r^{15}, r^{16}$ が2～5の整数である場合または $r^7, r^8, r^{10}, r^{11}, r^{13}, r^{14}$ が2～4の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R^5 \sim R^{16}$ は、同一でも異なってもよく、且つ、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

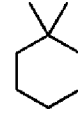
$L^1 \sim L^3$ は、同一でも異なってもよく、下記構造式

(B) ~ (G) のいずれかで示される 2 価基または単結合を表す、

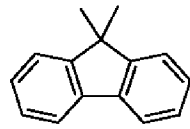
[化5]



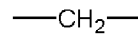
(B)



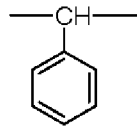
(C)



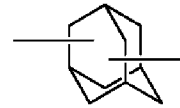
(D)



(E)



(F)



(G)

式中、n 1 は 1 ~ 3 の整数を表す。

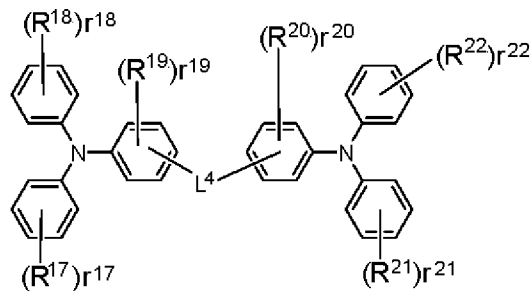
[請求項4]

前記第一正孔輸送層が、分子中にトリアリールアミン構造を 2 個有するトリアリールアミン化合物であって、前記トリアリールアミン構造が、ヘテロ原子を含まない 2 価基または単結合で連結しているトリアリールアミン化合物を含有する、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項5]

前記トリアリールアミン化合物が、下記一般式 (5) で表される、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

[化6]



(5)

式中、

$R^{17} \sim R^{22}$ は、同一でも異なってもよく、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、縮合多環芳香族基またはアリールオキシ基を表し、

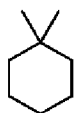
r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} は、同一でも異なってもよく、0～5の整数を表し、

r^{19} 、 r^{20} は、同一でも異なってもよく、0～4の整数を表し、

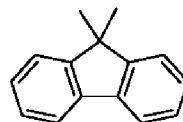
r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{22} が2～5の整数である場合または r^{19} 、 r^{20} が2～4の整数である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R^{17} \sim R^{22}$ は、同一でも異なってもよく、且つ、単結合、メチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよく、

L^4 は下記構造式(C)～(G)のいずれかで示される2価基または単結合を表す。

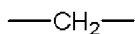
[化7]



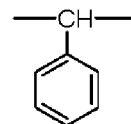
(C)



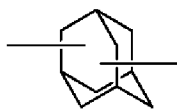
(D)



(E)



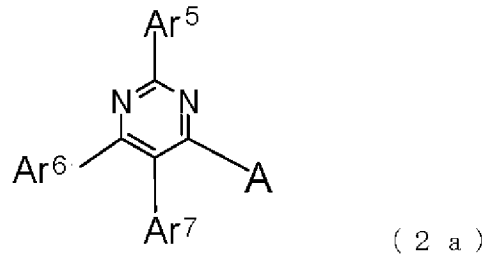
(F)



(G)

[請求項6] 前記ピリミジン誘導体が、下記一般式(2a)で表される、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

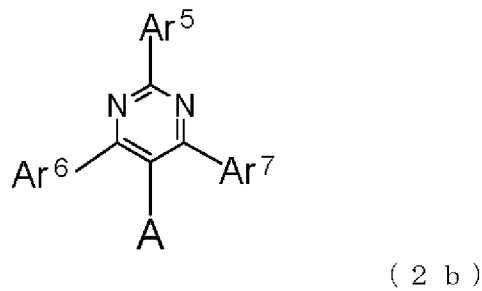
[化8]



式中、Ar⁵~Ar⁷およびAは、前記一般式(2)に記載した通りの意味である。

[請求項7] 前記ピリミジン誘導体が、下記一般式(2b)で表される、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

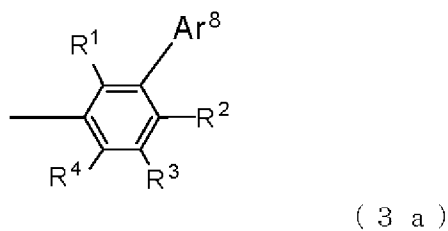
[化9]



式中、Ar⁵~Ar⁷およびAは、前記一般式(2)に記載した通りの意味である。

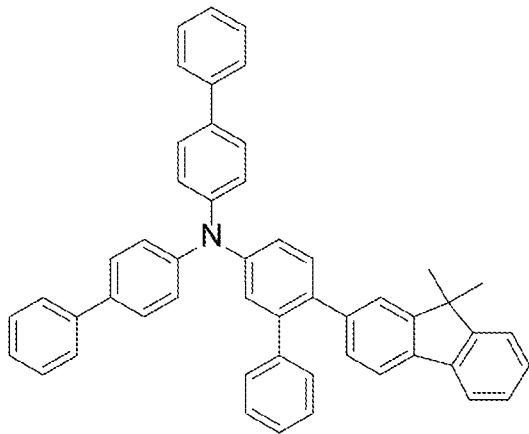
[請求項8] 前記一般式(2)において、Aが下記構造式(3a)で示される1価基である、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

[化10]

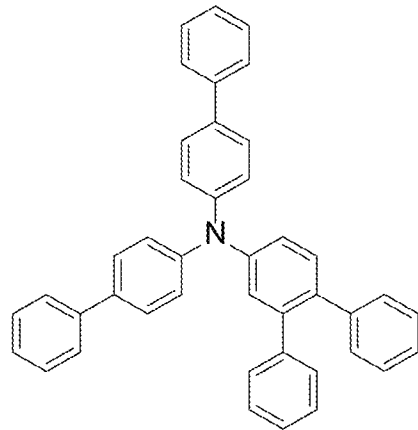


式中、 A 、 r^8 および $R^1 \sim R^4$ は、前記構造式(3)で記載した通りの意味である。

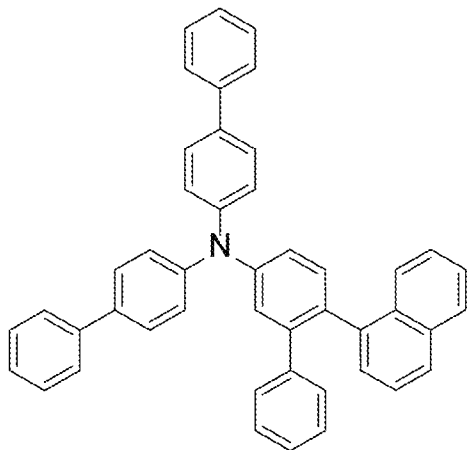
[図1]



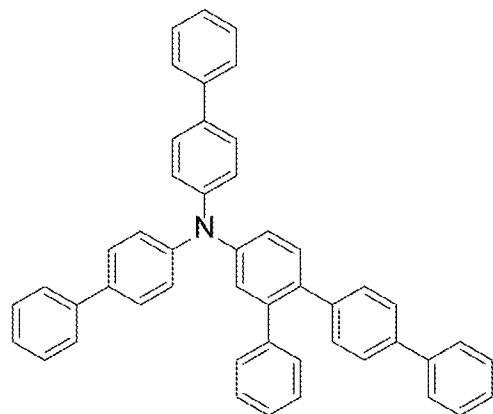
(1-1)



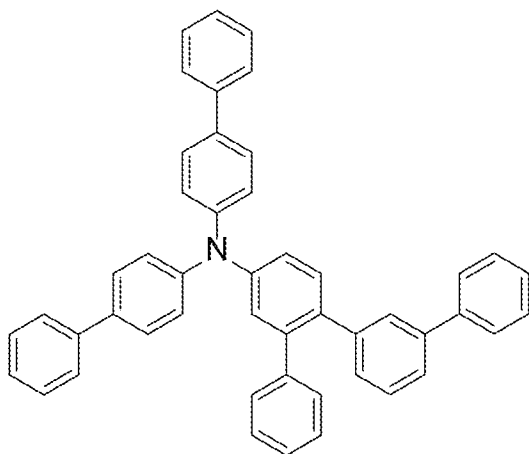
(1-2)



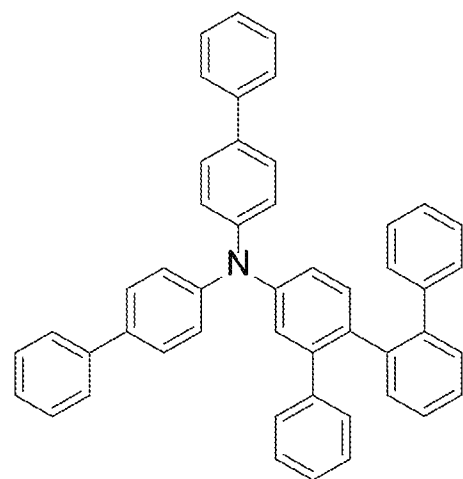
(1-3)



(1-4)

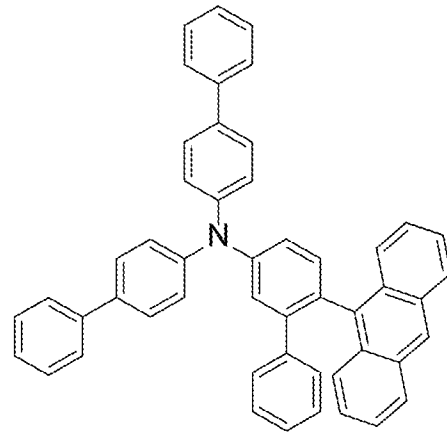


(1-5)

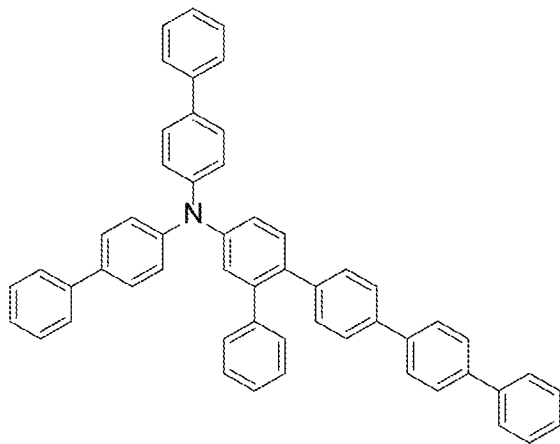


(1-6)

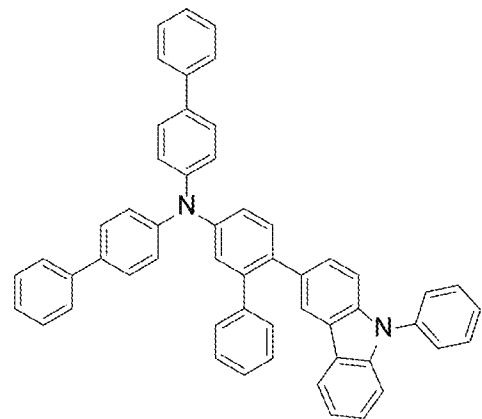
[図2]



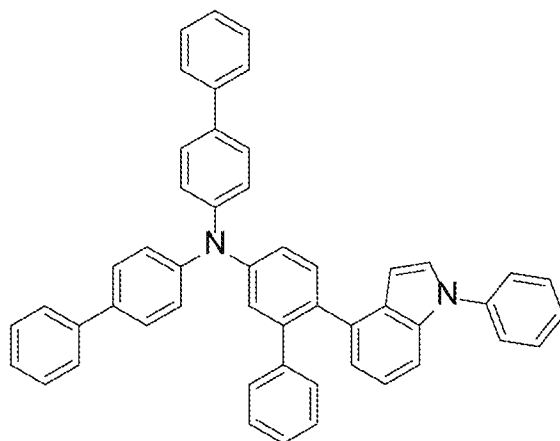
(1-8)



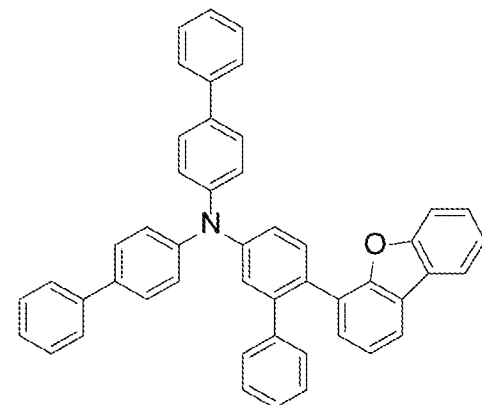
(1-9)



(1-10)

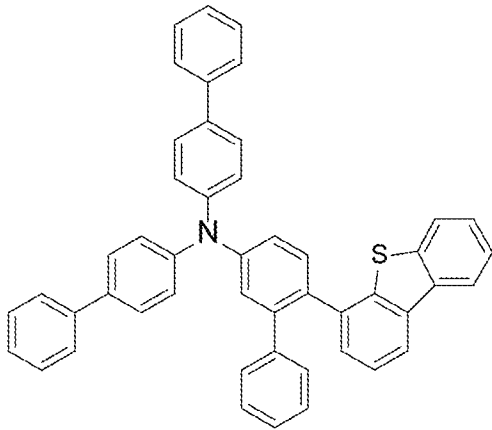


(1-11)

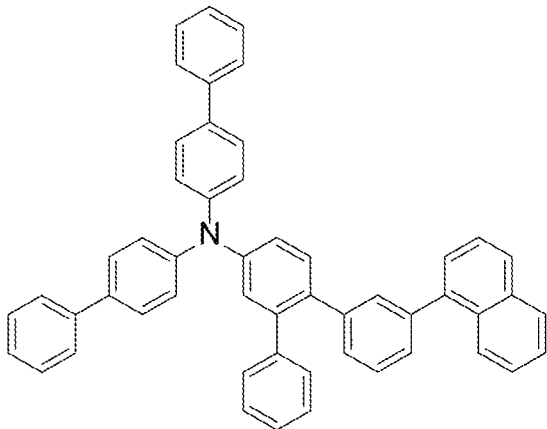


(1-12)

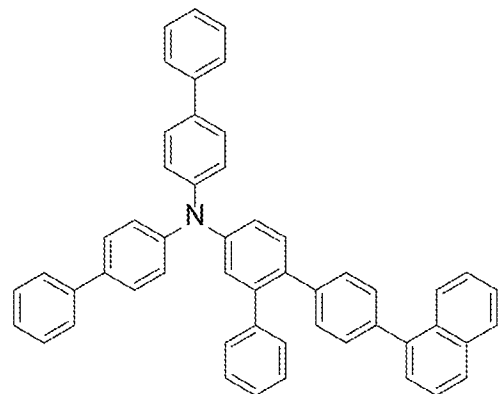
[図3]



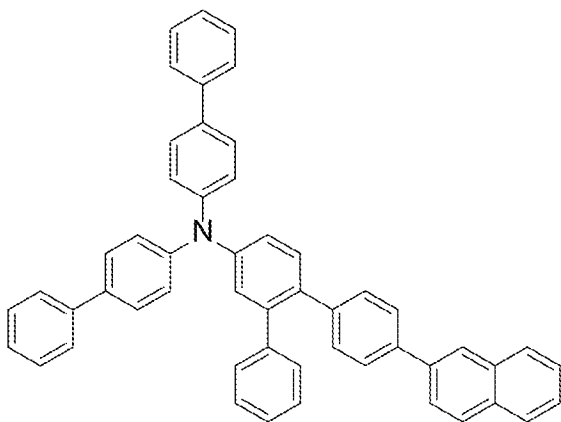
(1-13)



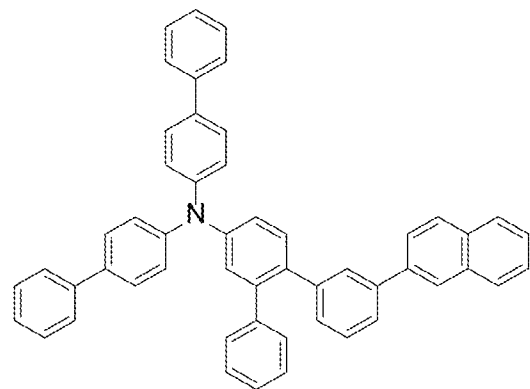
(1-15)



(1-16)

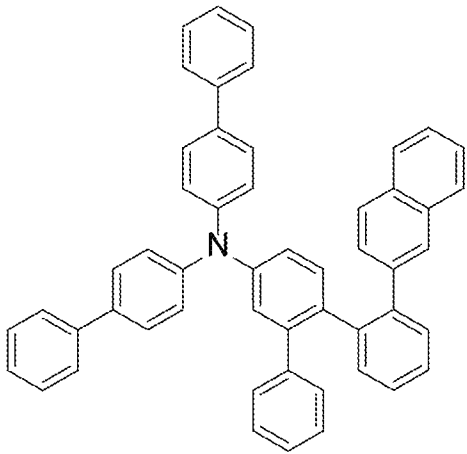


(1-17)

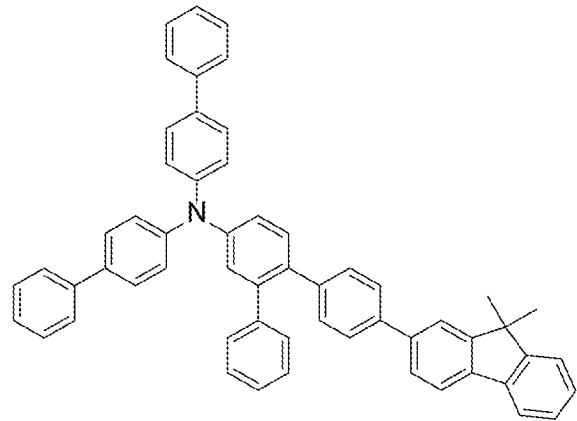


(1-18)

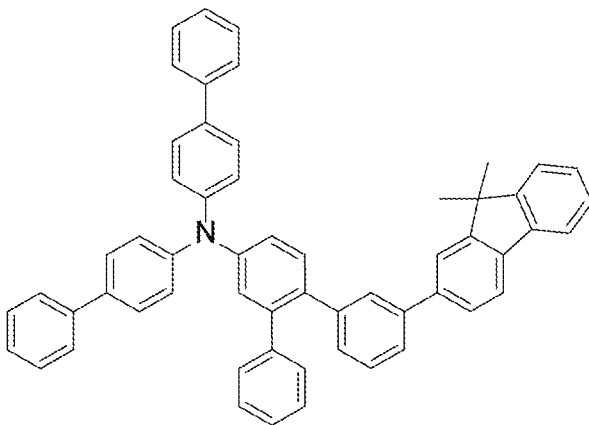
[図4]



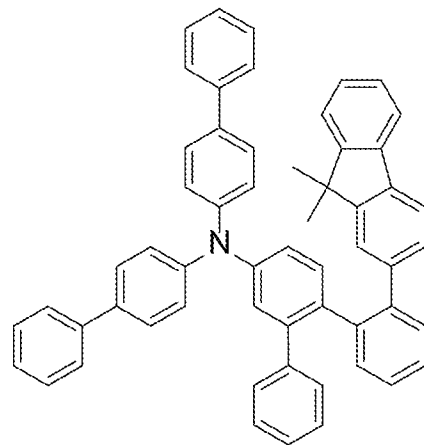
(1-19)



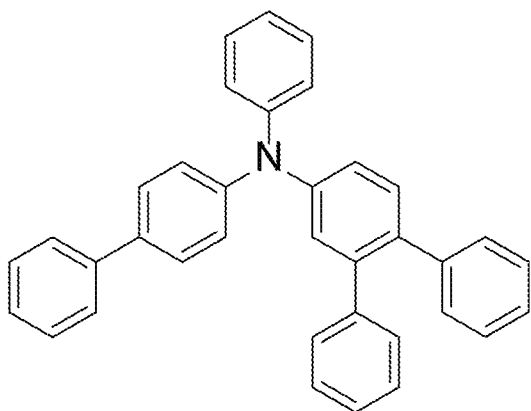
(1-20)



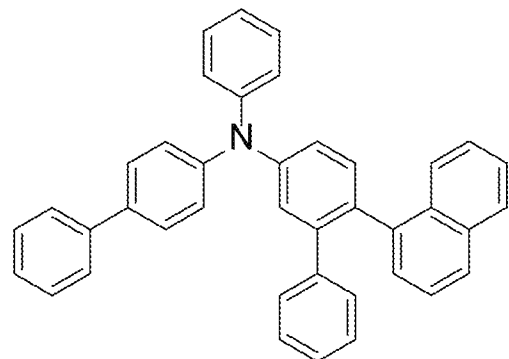
(1-21)



(1-22)

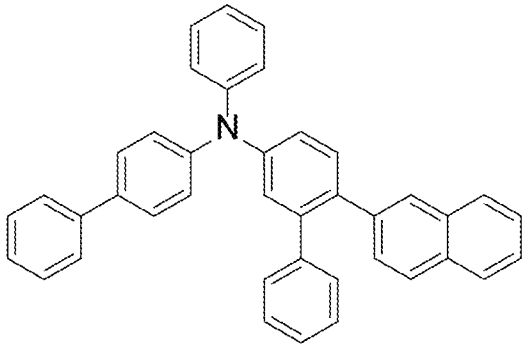


(1-23)

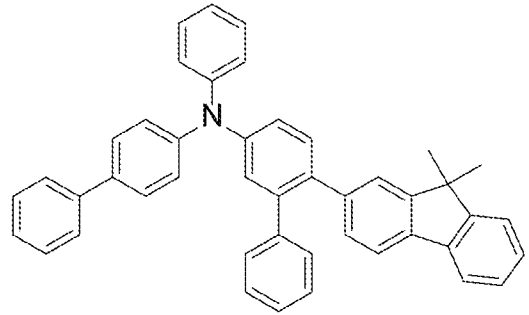


(1-24)

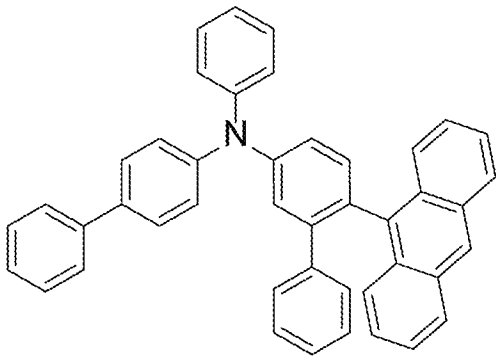
[図5]



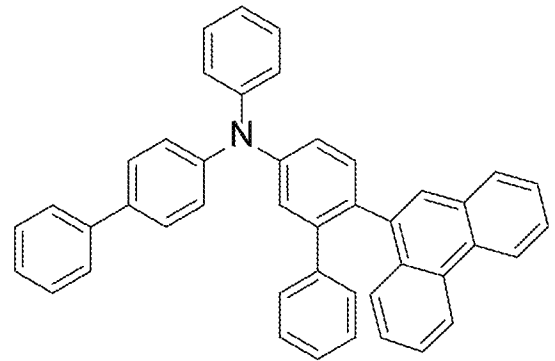
(1 - 2 5)



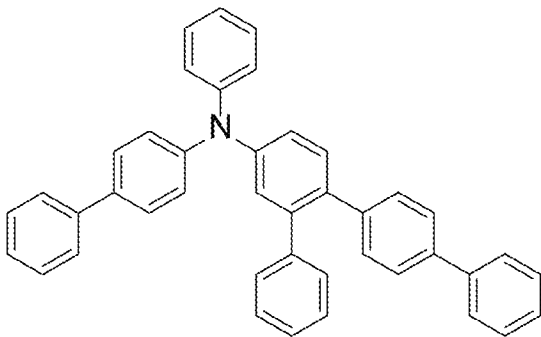
(1 - 2 6)



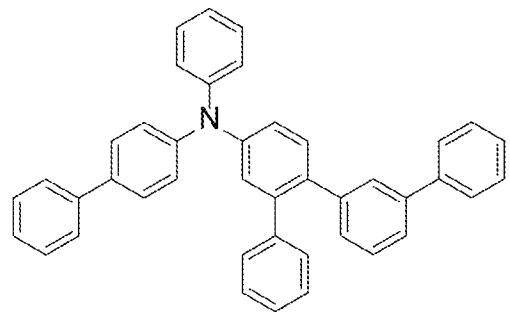
(1 - 2 7)



(1 - 2 8)

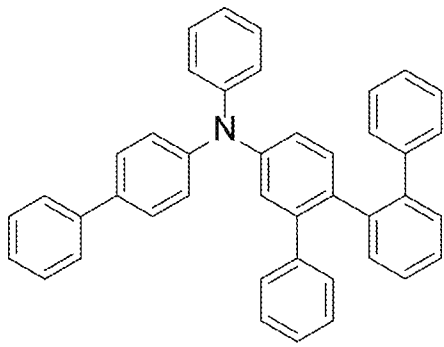


(1 - 2 9)

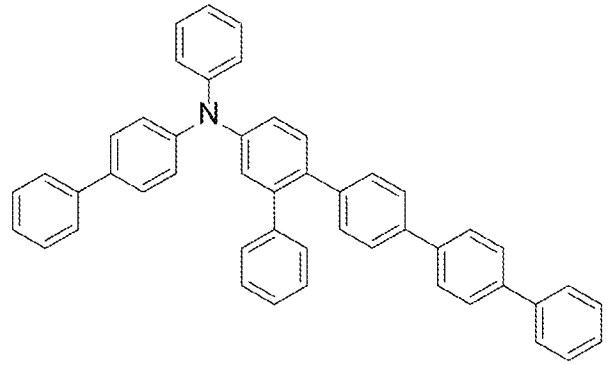


(1 - 3 0)

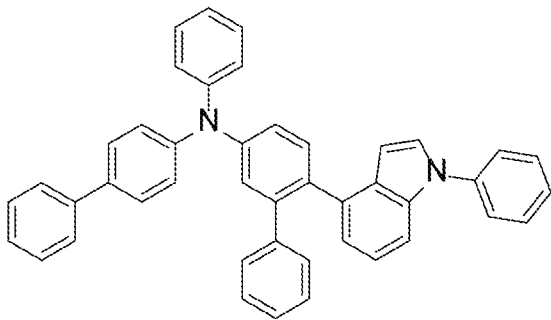
[図6]



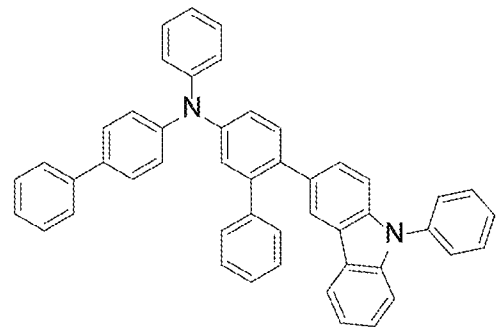
(1-31)



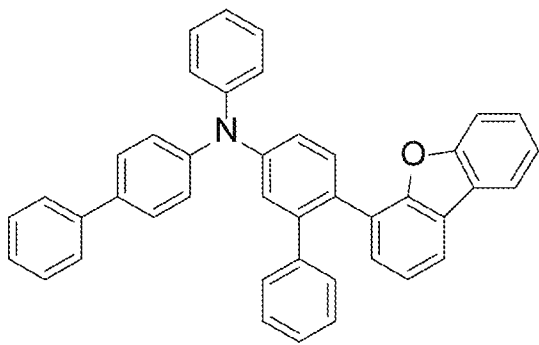
(1-32)



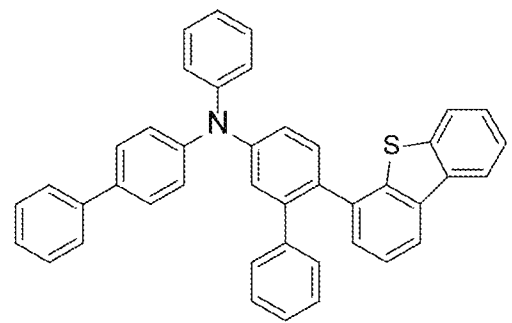
(1-33)



(1-34)

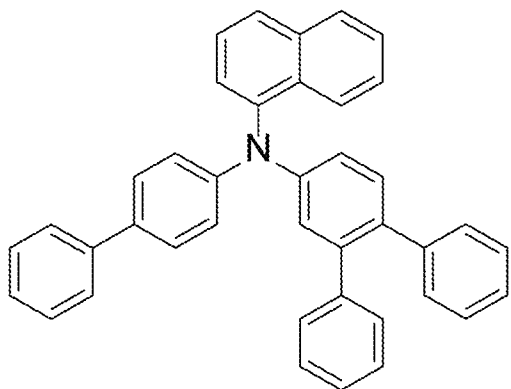


(1-35)

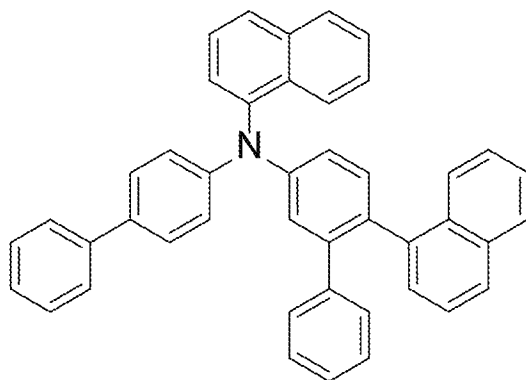


(1-36)

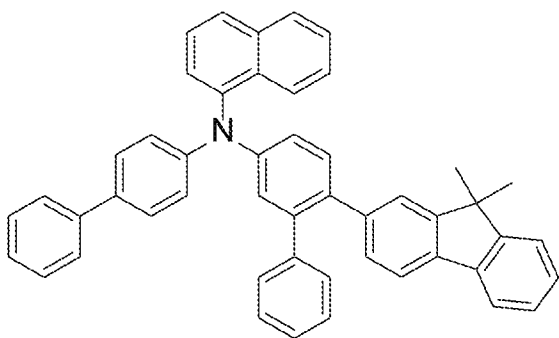
[図7]



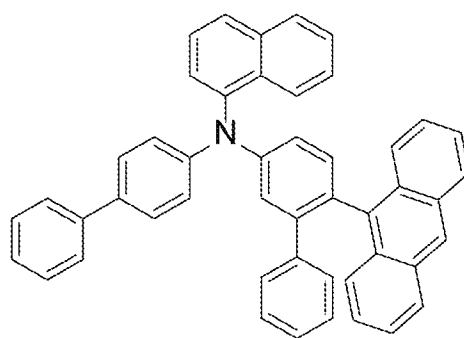
(1-37)



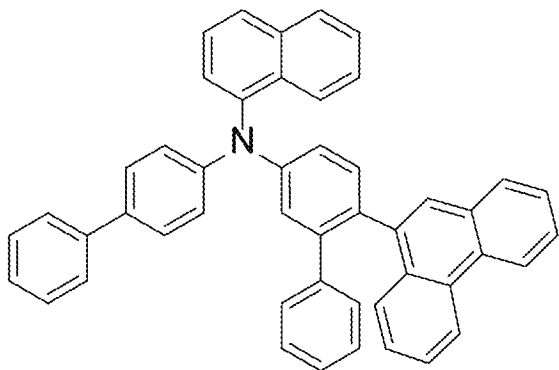
(1-38)



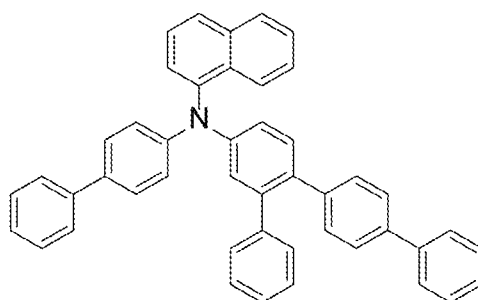
(1-39)



(1-40)

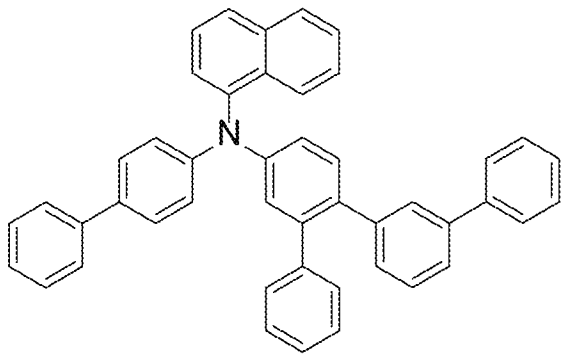


(1-41)

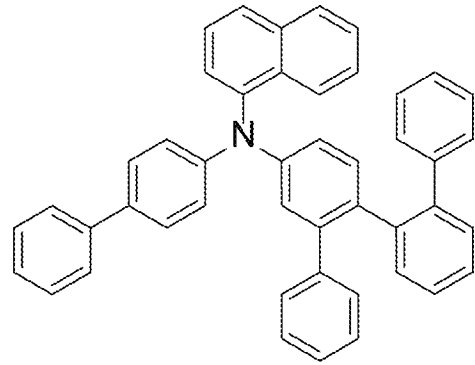


(1-42)

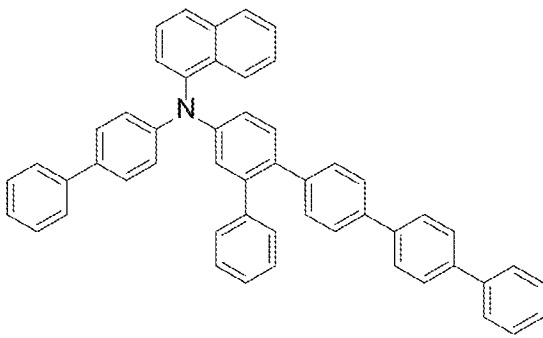
[図8]



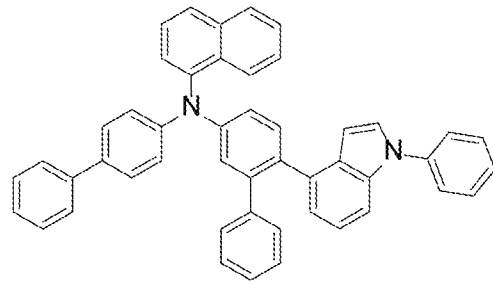
(1 - 4 3)



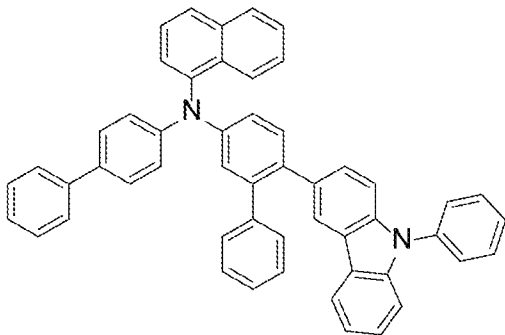
(1 - 4 4)



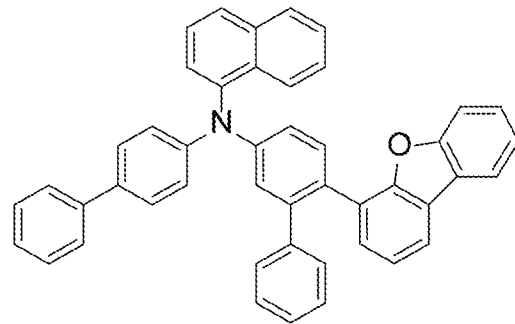
(1 - 4 5)



(1 - 4 6)

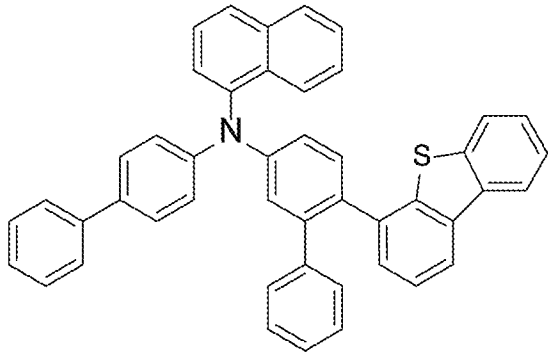


(1 - 4 7)

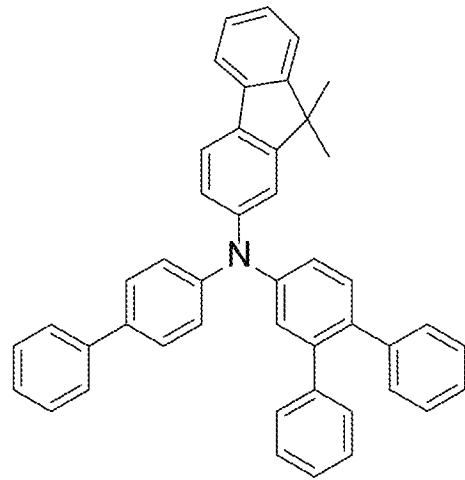


(1 - 4 8)

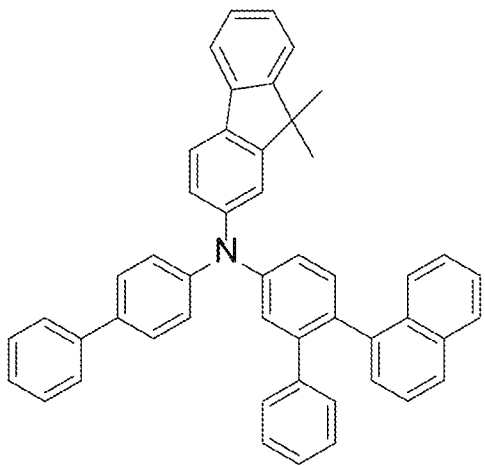
[図9]



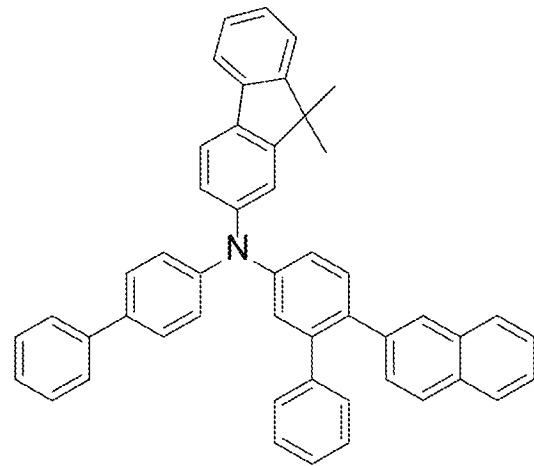
(1-49)



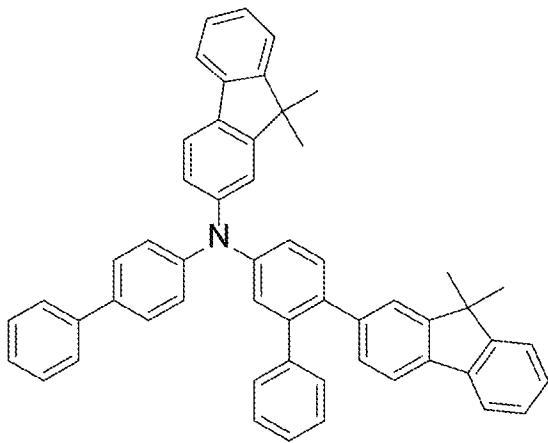
(1-50)



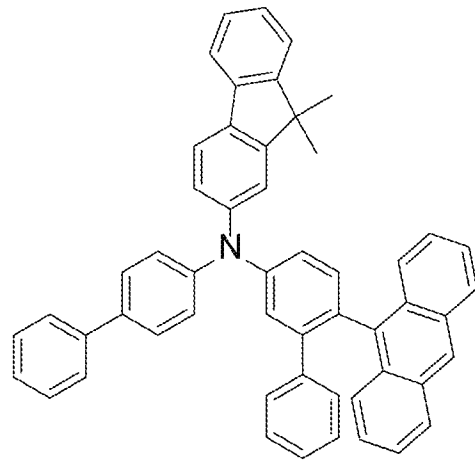
(1-51)



(1-52)

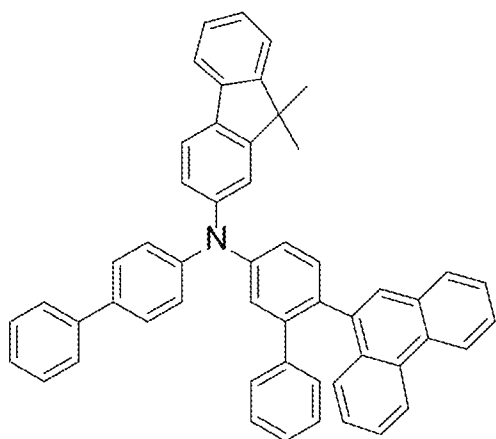


(1-53)

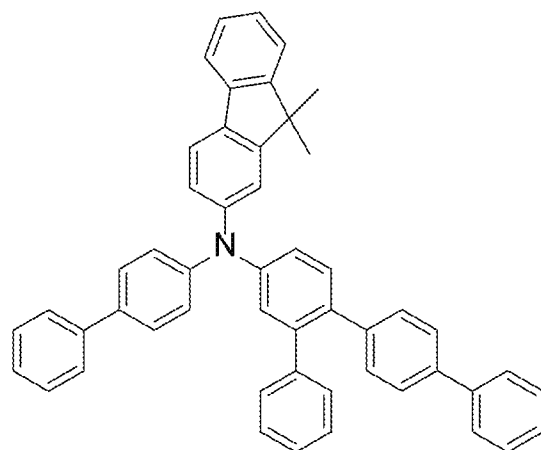


(1-54)

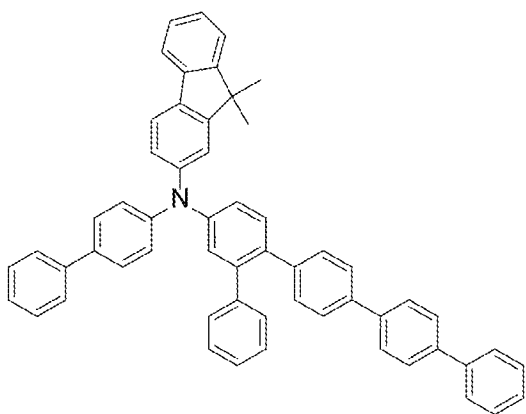
[図10]



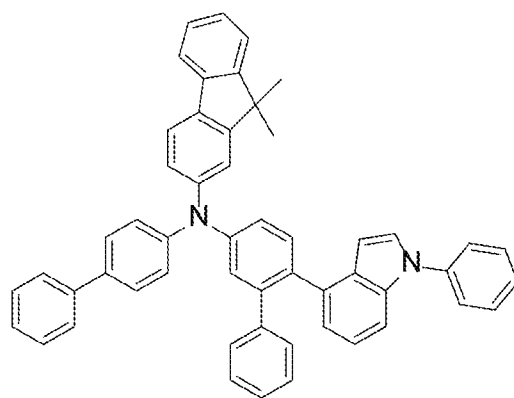
(1-55)



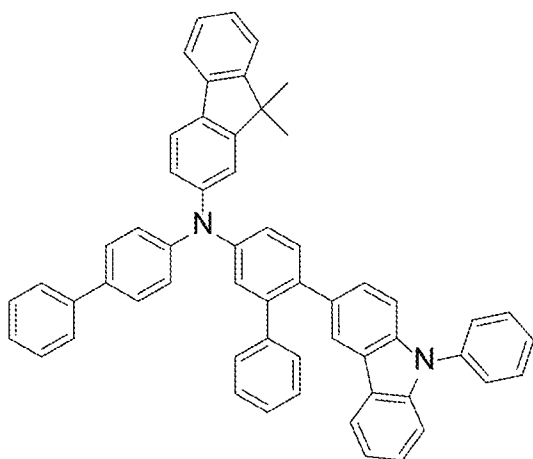
(1-56)



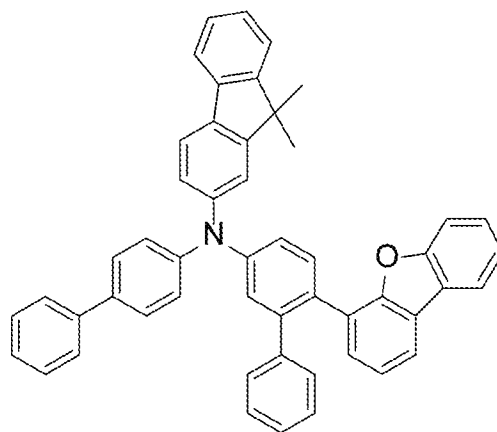
(1-57)



(1-58)

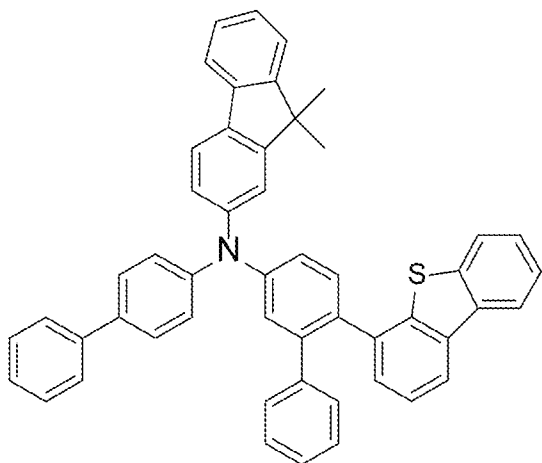


(1-59)

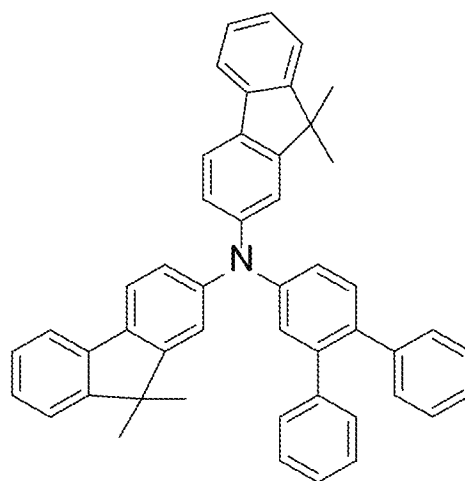


(1-60)

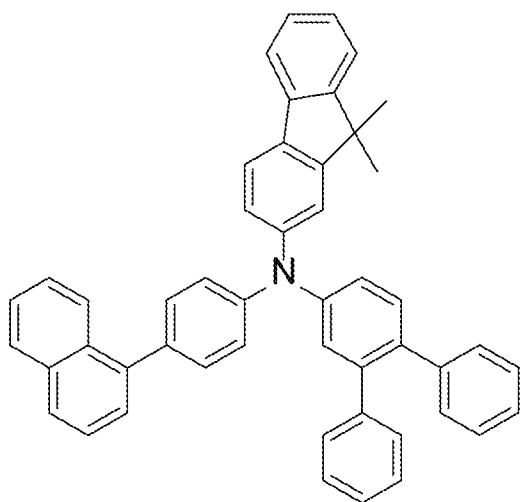
[図11]



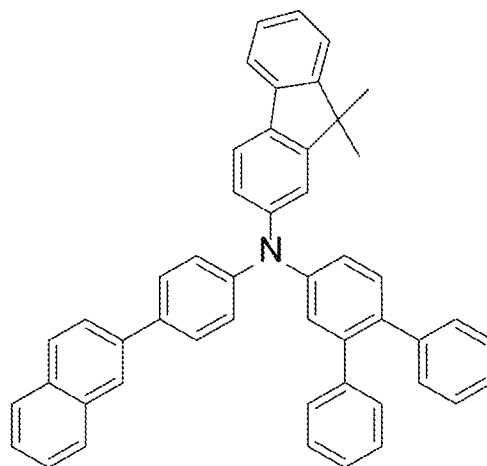
(1-61)



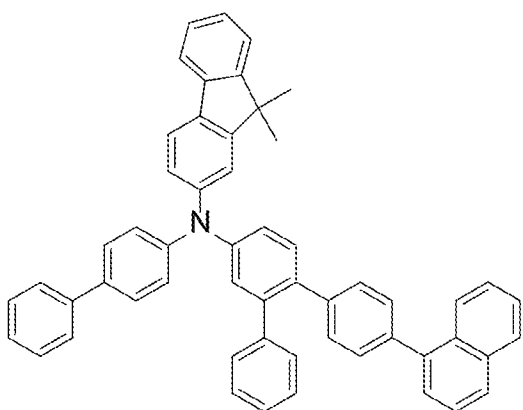
(1-62)



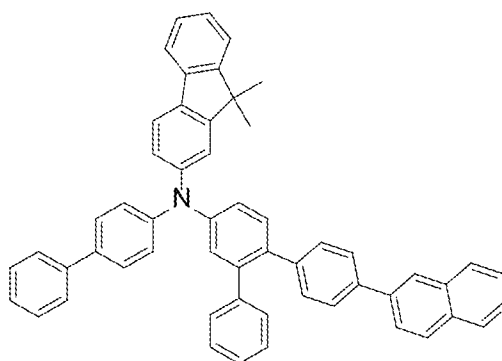
(1-63)



(1-64)

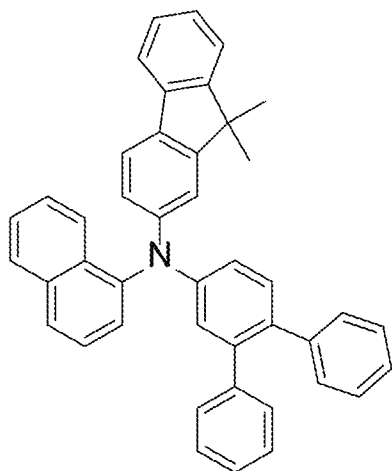


(1-65)

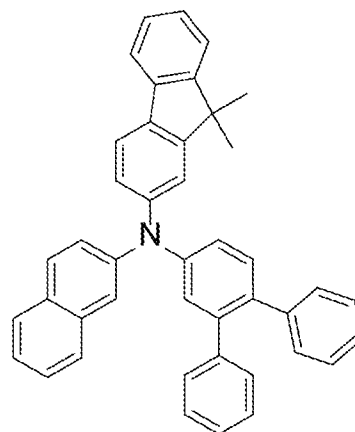


(1-66)

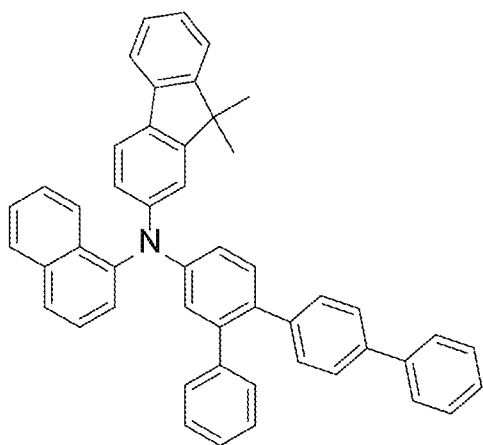
[図12]



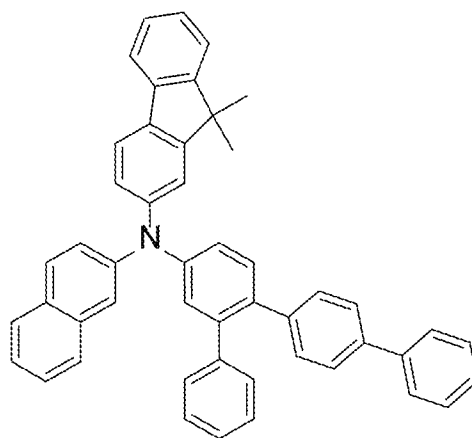
(1-67)



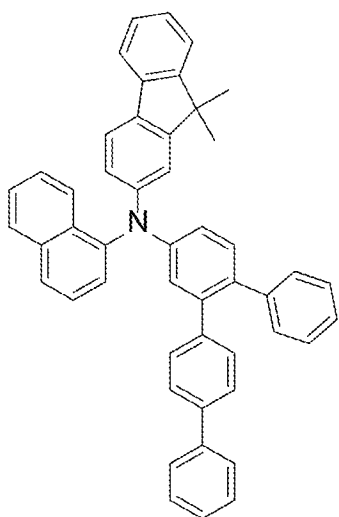
(1-68)



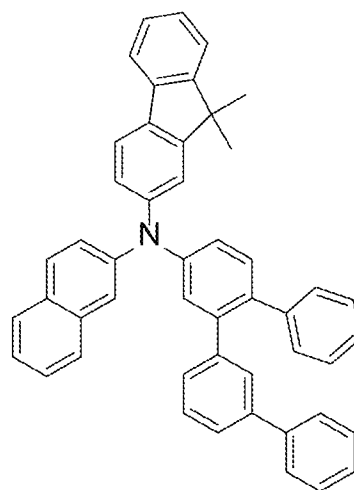
(1-69)



(1-70)

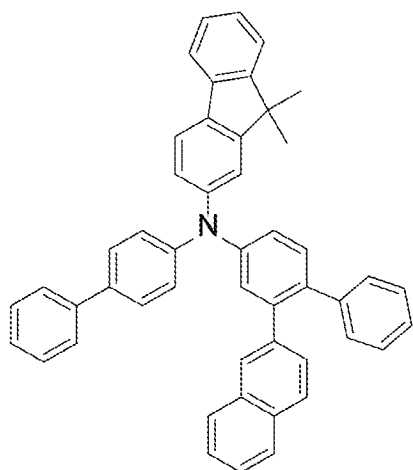


(1-71)

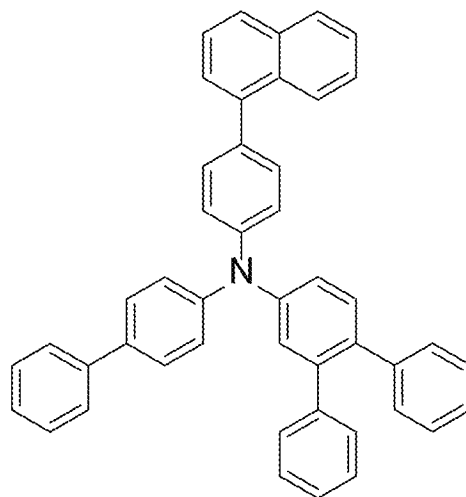


(1-72)

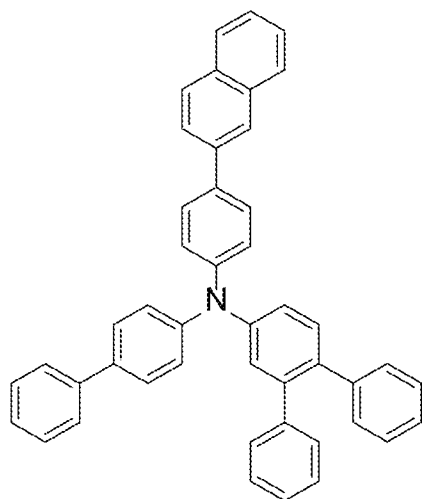
[図13]



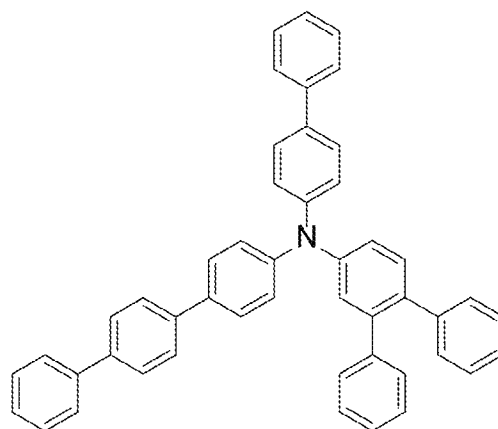
(1-73)



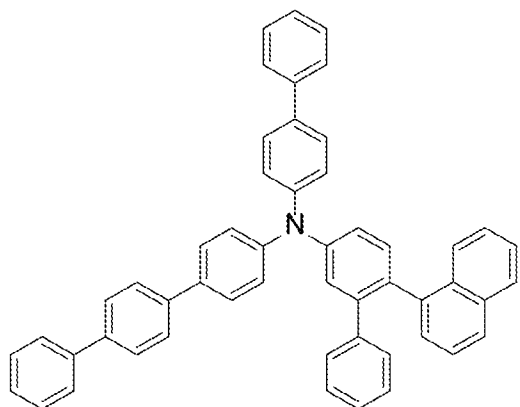
(1-74)



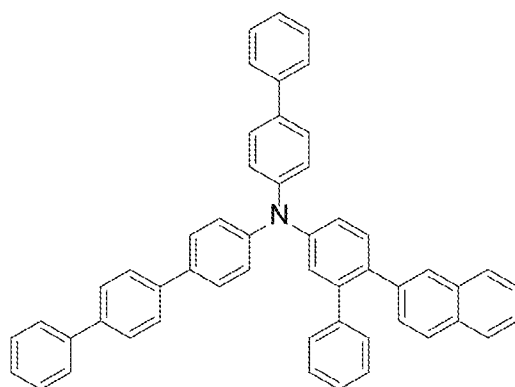
(1-75)



(1-76)

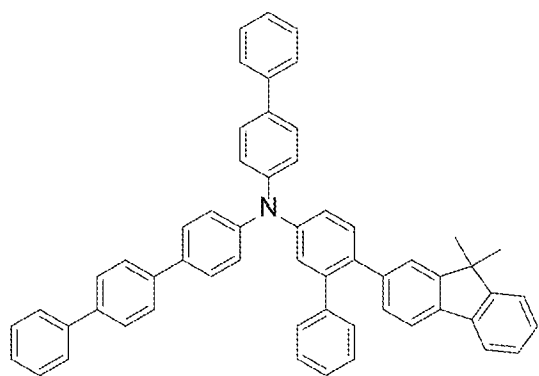


(1-77)

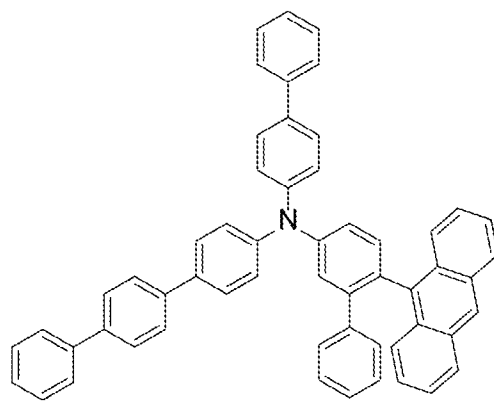


(1-78)

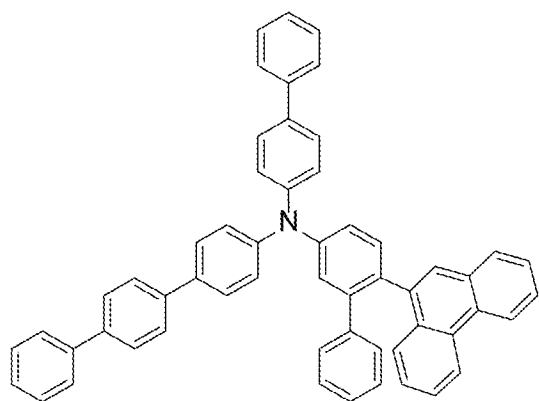
[圖14]



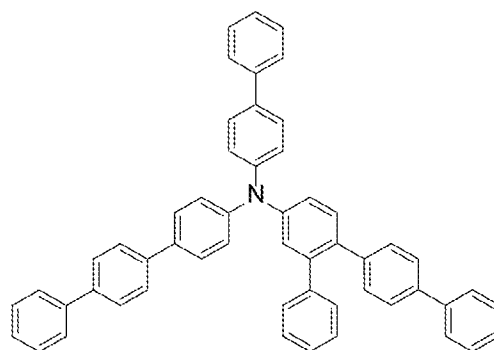
(1 - 7 9)



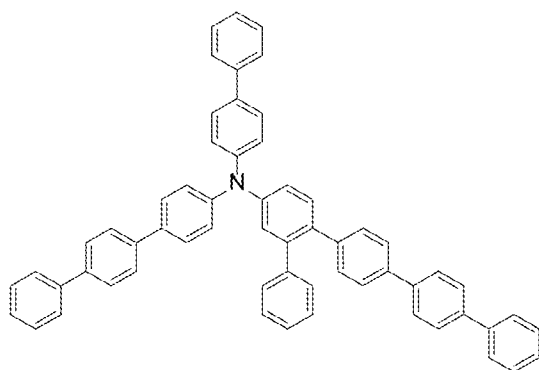
(1 - 8 0)



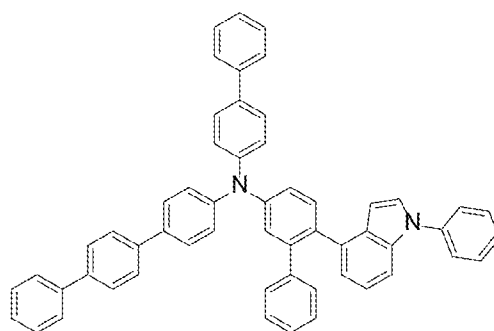
(1 - 8 1)



(1 - 8 2)

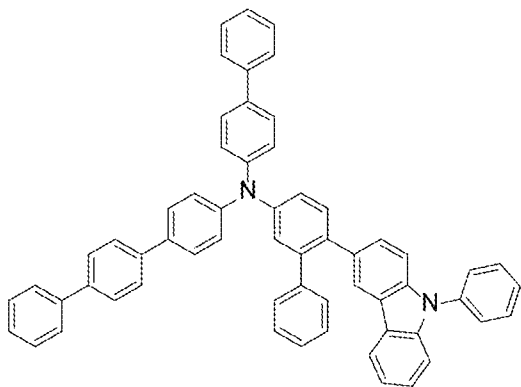


(1 - 8 3)

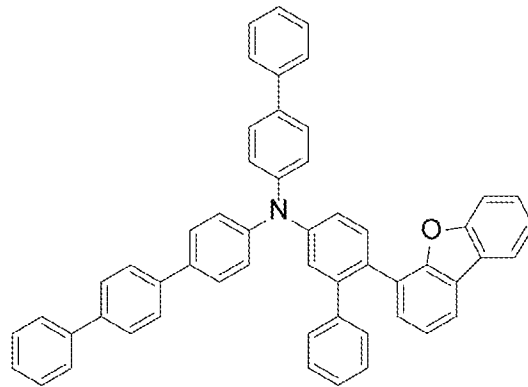


(1 - 8 4)

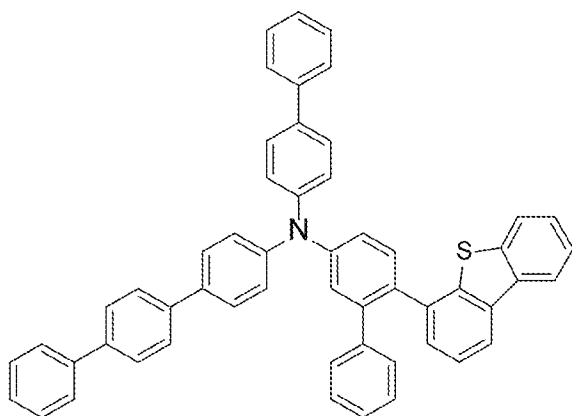
[図15]



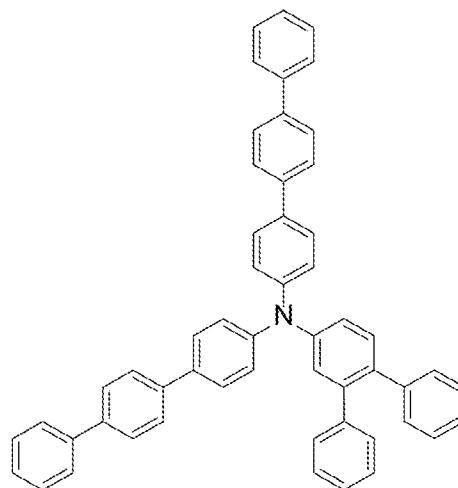
(1-85)



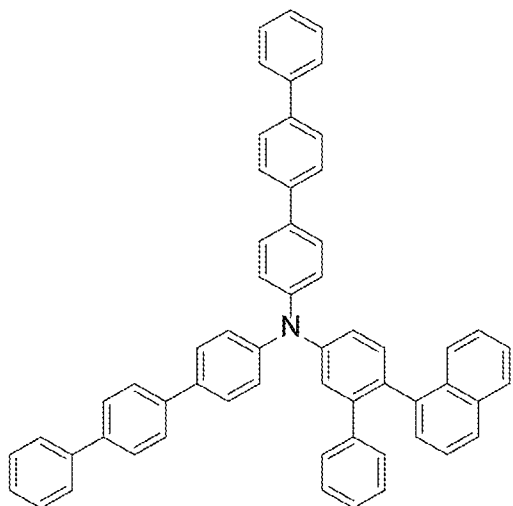
(1-86)



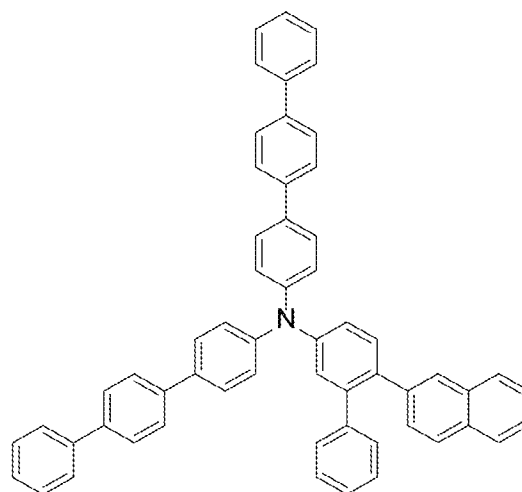
(1-87)



(1-88)

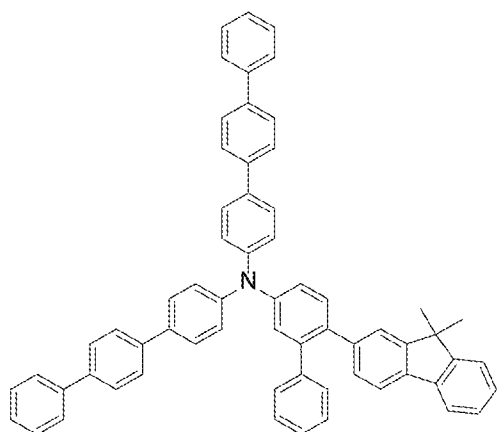


(1-89)

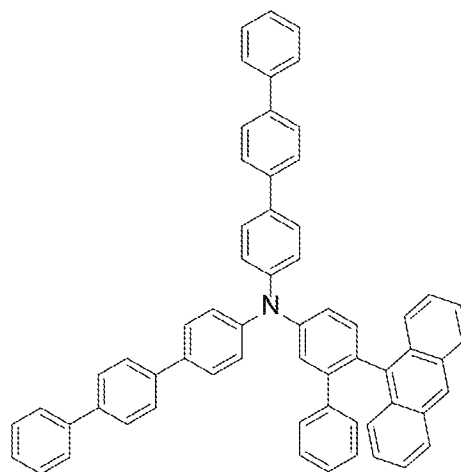


(1-90)

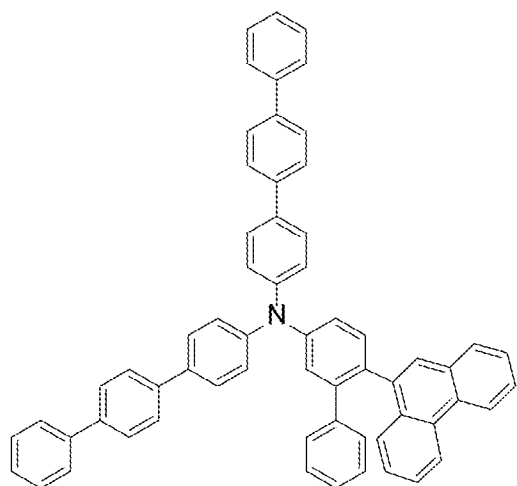
[圖16]



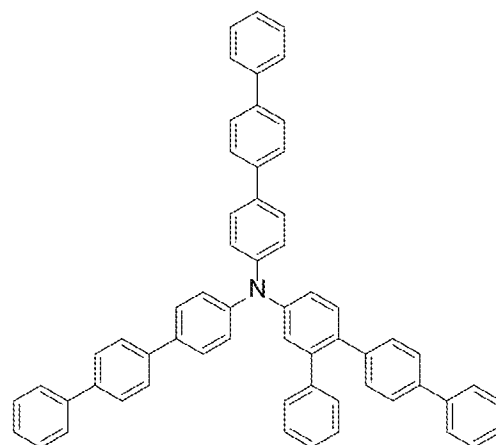
(1-91)



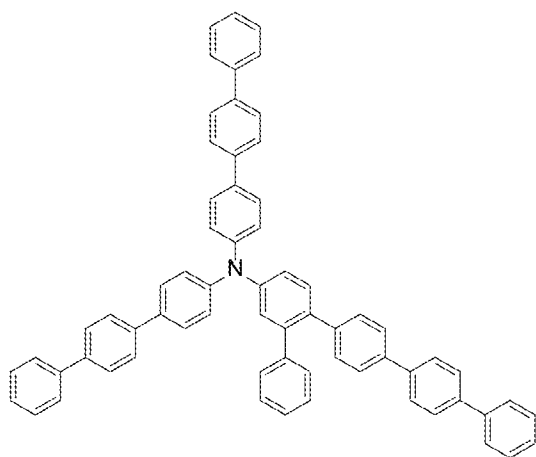
(1-92)



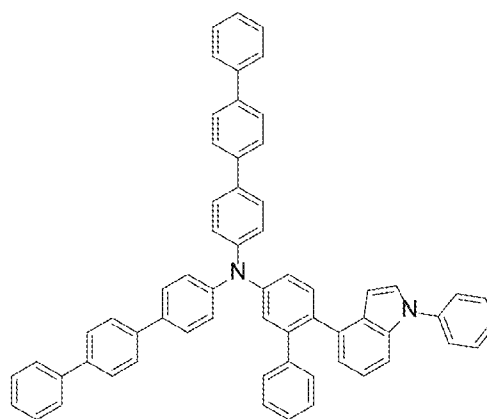
(1-93)



(1-94)

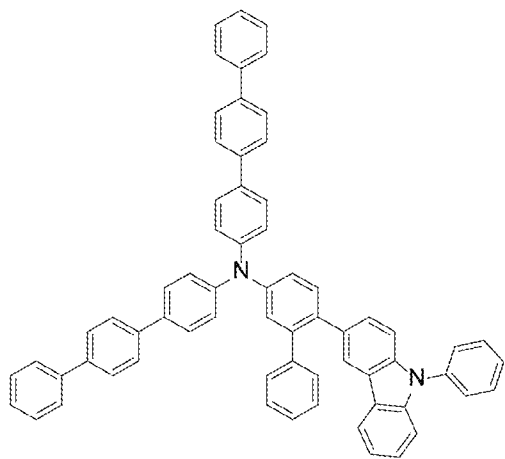


(1-95)

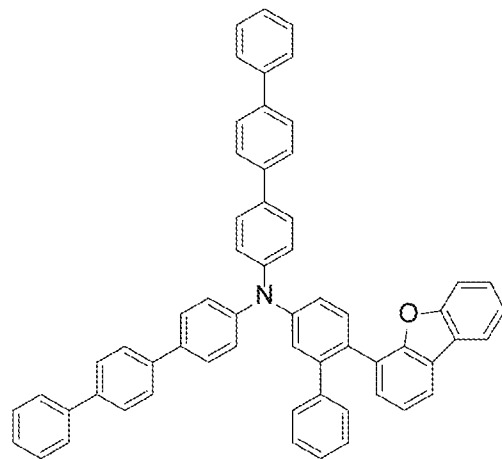


(1-96)

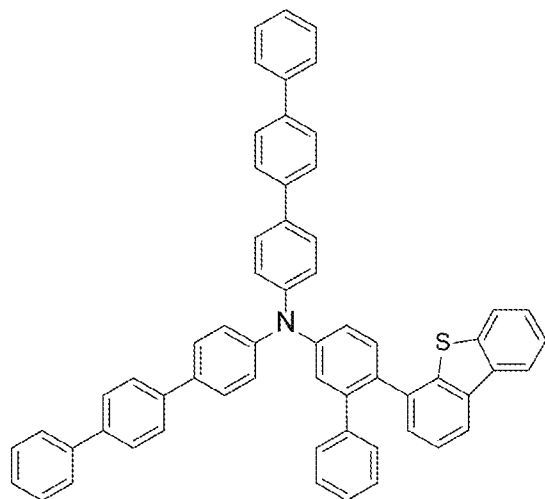
[圖17]



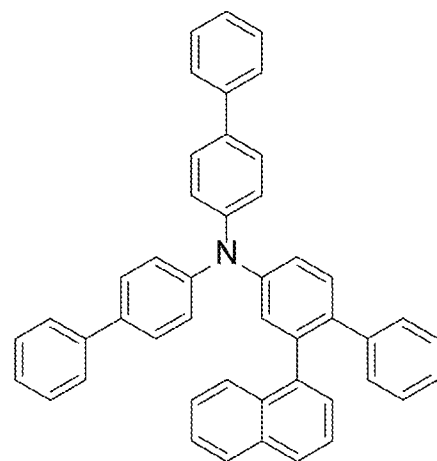
(1-97)



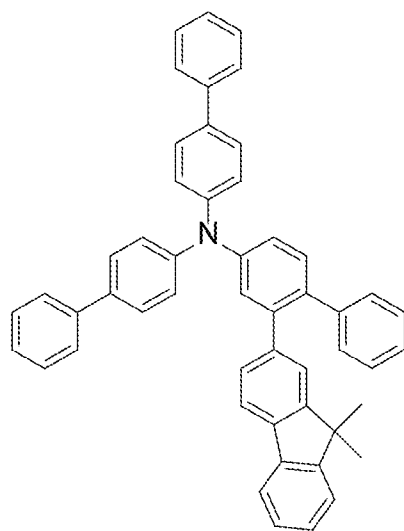
(1-98)



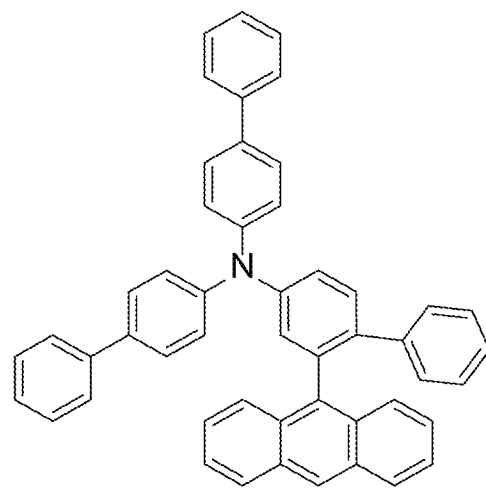
(1-99)



(1-100)

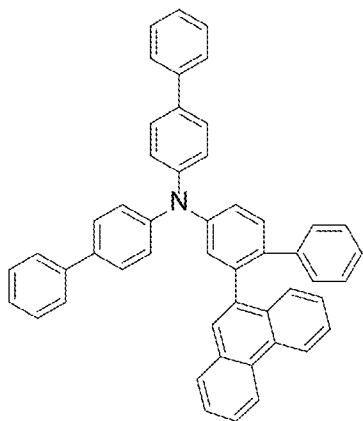


(1-101)

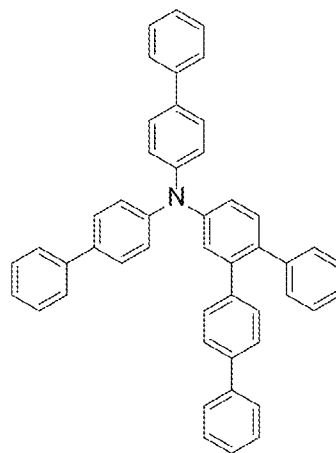


(1-102)

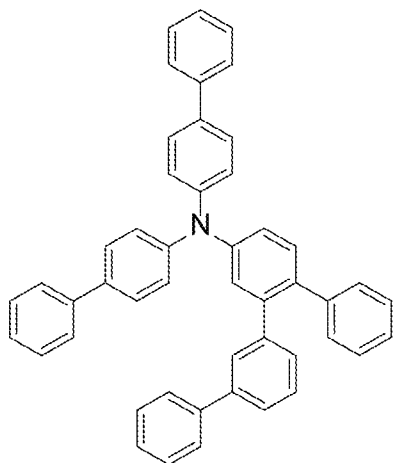
[図18]



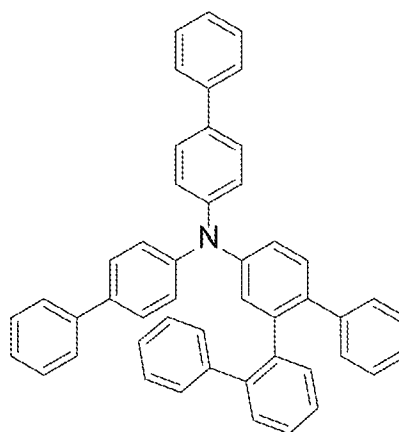
(1-103)



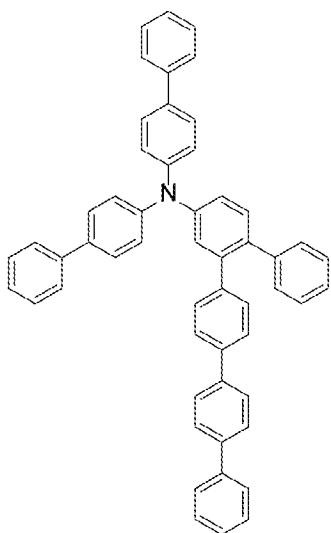
(1-104)



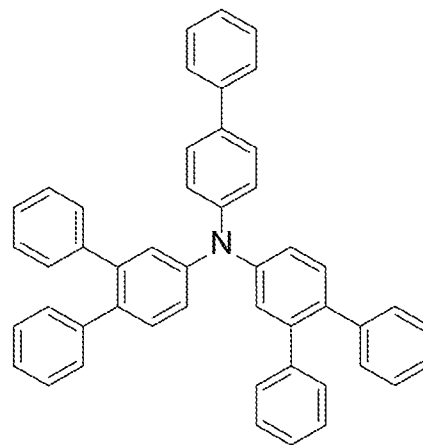
(1-105)



(1-106)

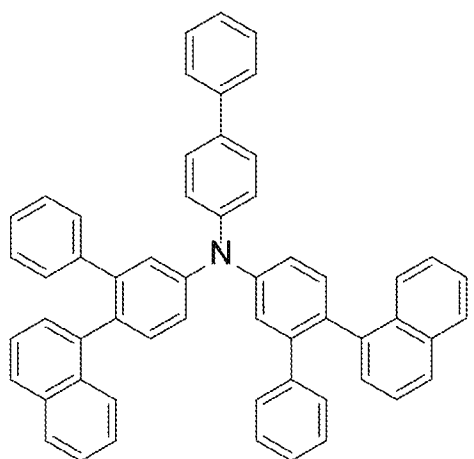


(1-107)

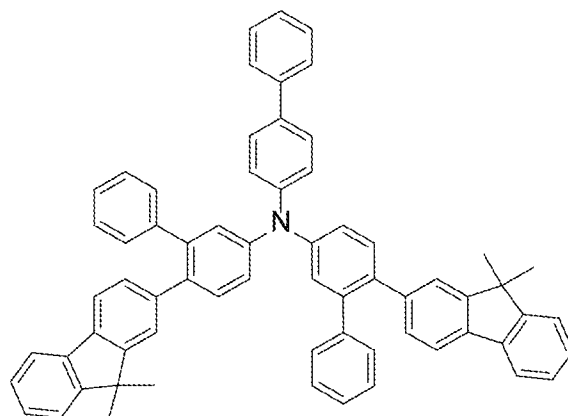


(1-108)

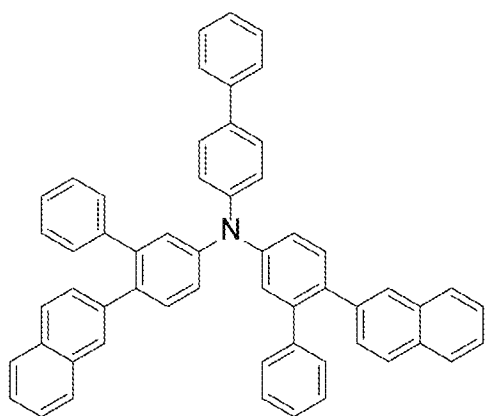
[図19]



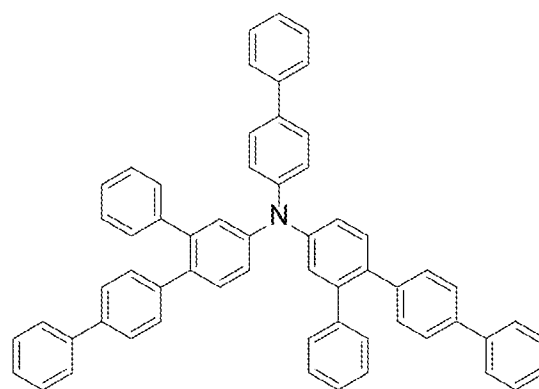
(1-109)



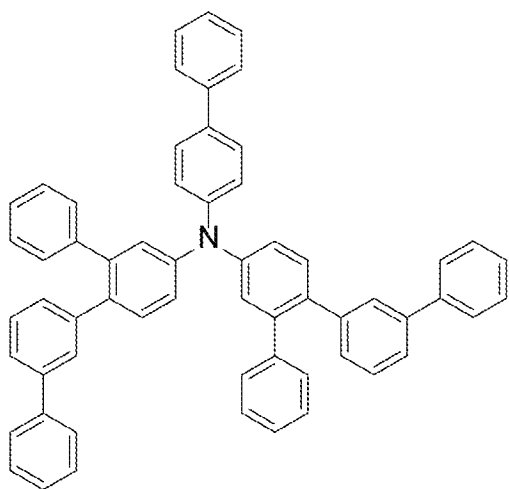
(1-110)



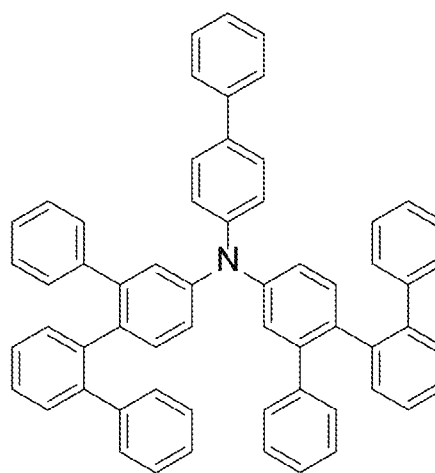
(1-111)



(1-112)

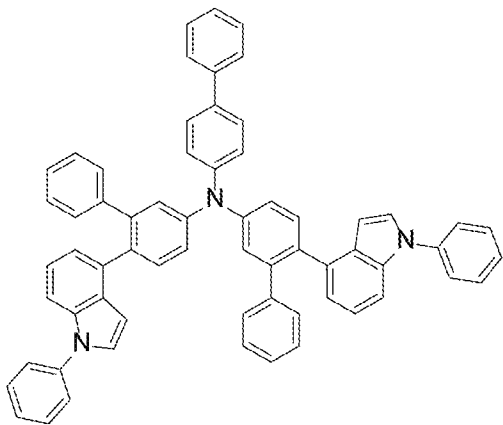


(1-113)

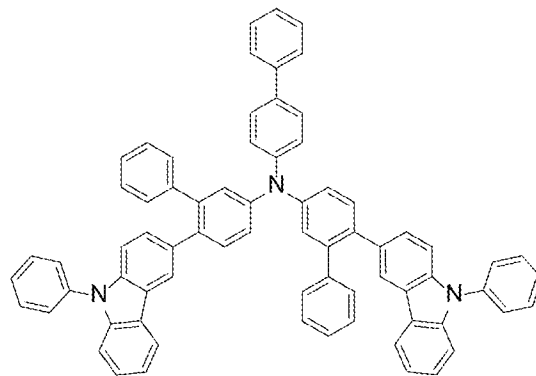


(1-114)

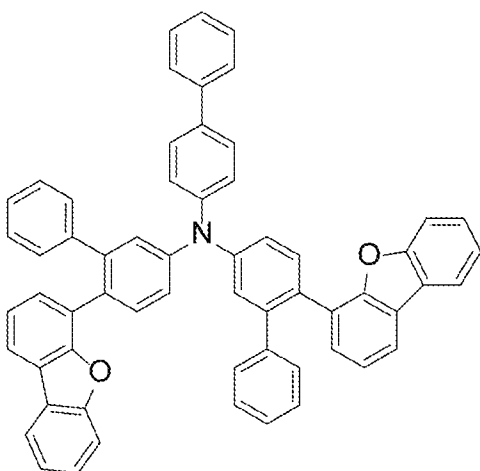
[図20]



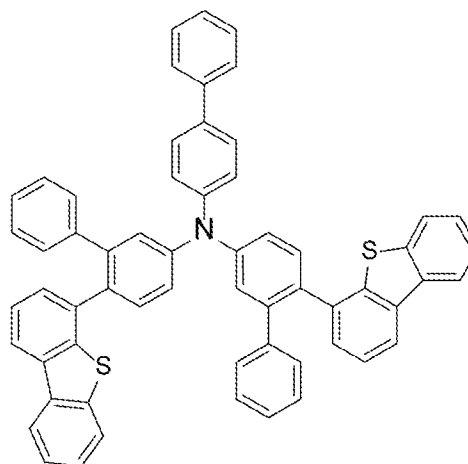
(1-115)



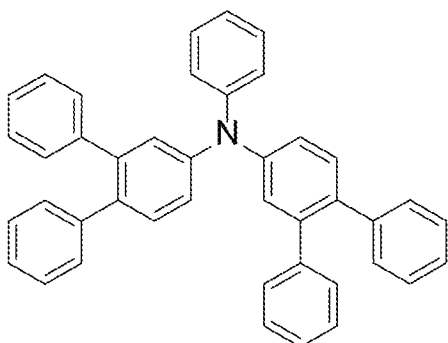
(1-116)



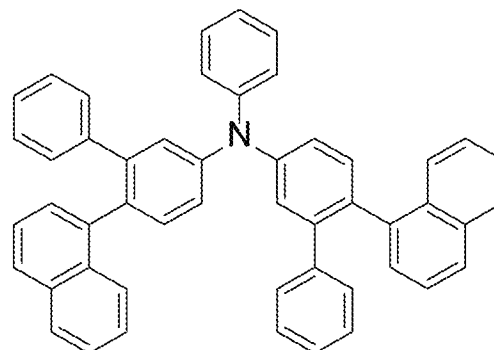
(1-117)



(1-118)

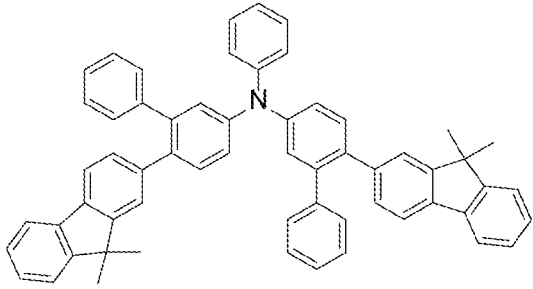


(1-119)

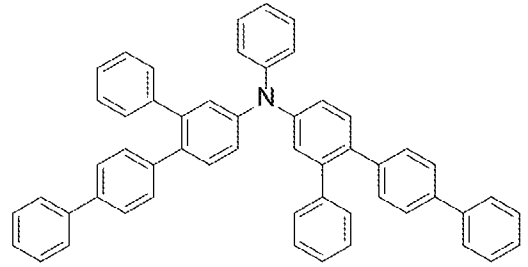


(1-120)

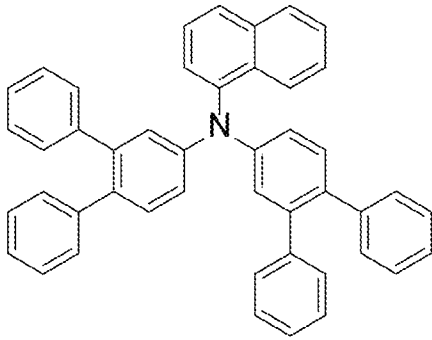
[図21]



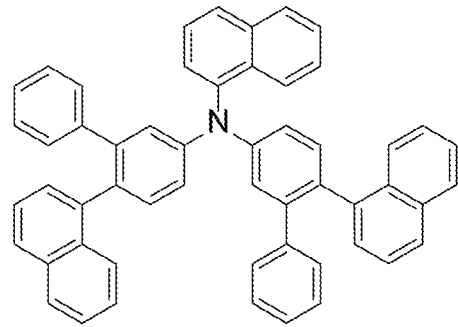
(1 - 1 2 1)



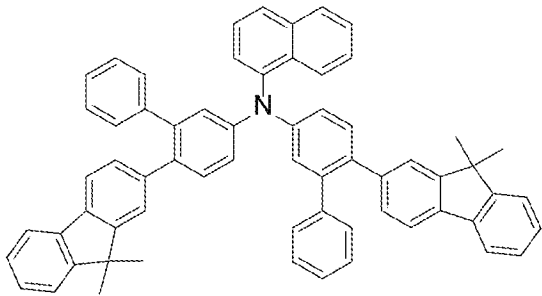
(1 - 1 2 2)



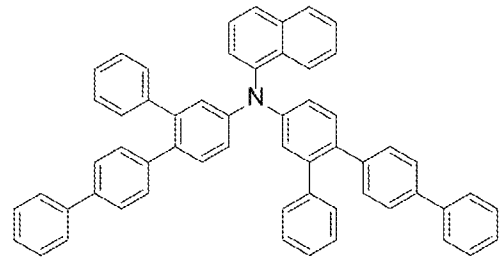
(1 - 1 2 3)



(1 - 1 2 4)

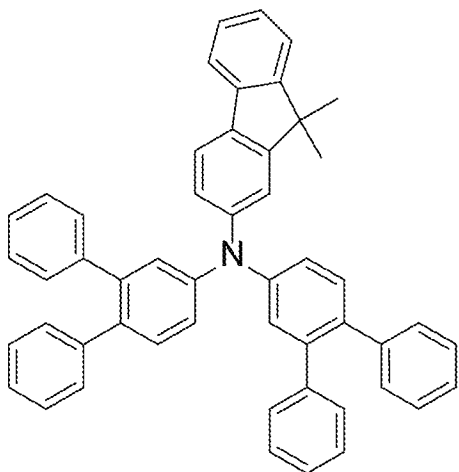


(1 - 1 2 5)

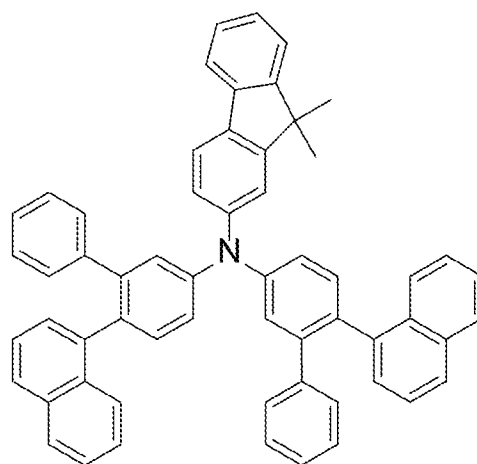


(1 - 1 2 6)

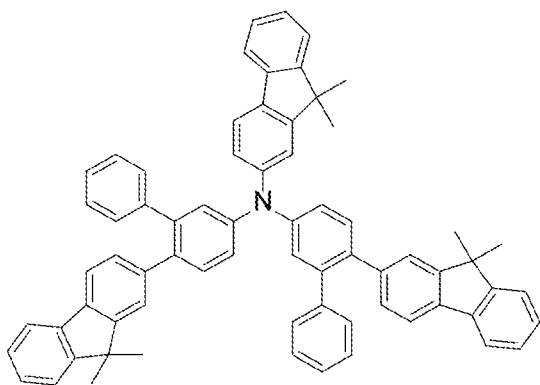
[図22]



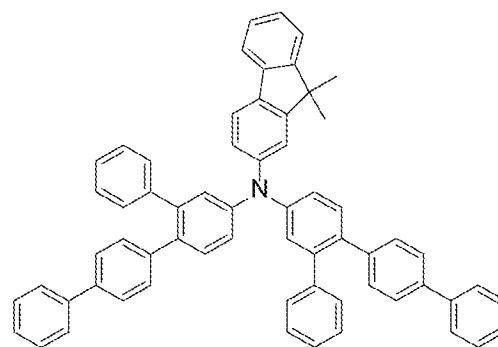
(1 - 1 2 7)



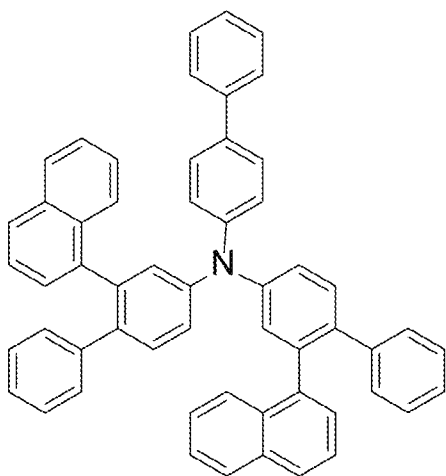
(1 - 1 2 8)



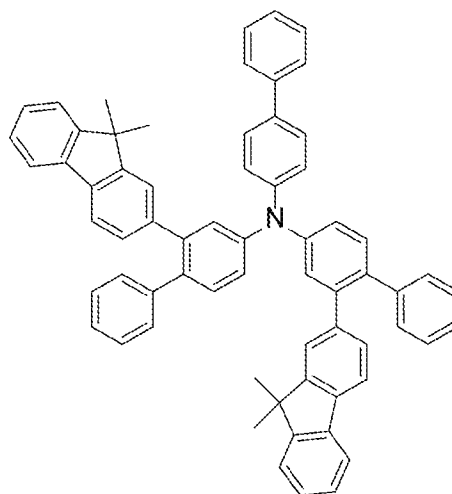
(1 - 1 2 9)



(1 - 1 3 0)

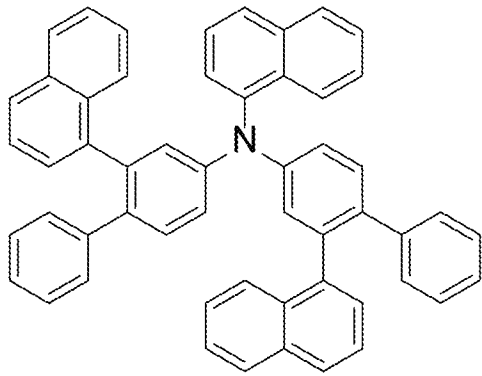


(1 - 1 3 1)

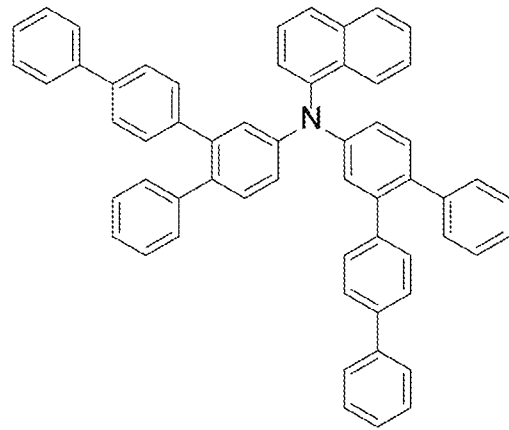


(1 - 1 3 2)

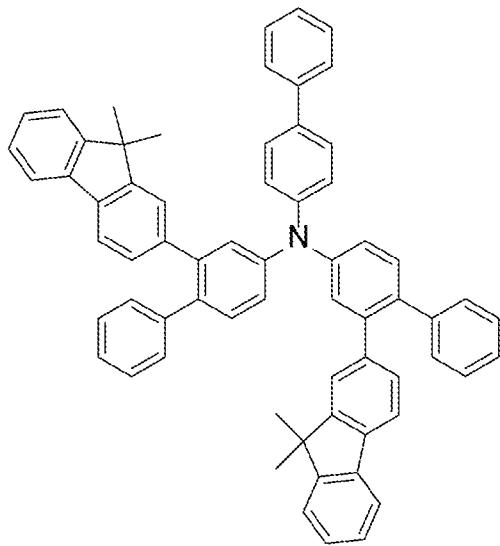
[図23]



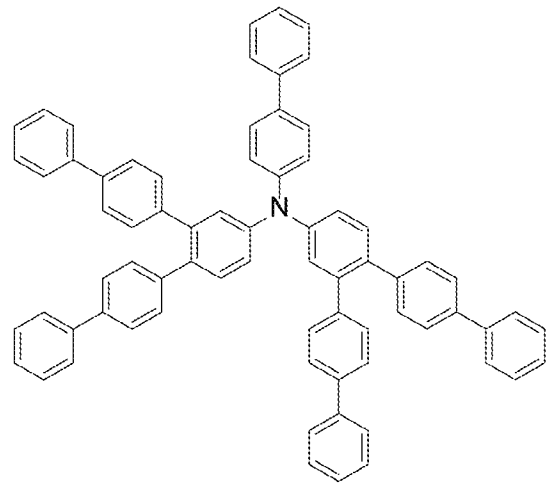
(1 - 1 3 3)



(1 - 1 3 4)

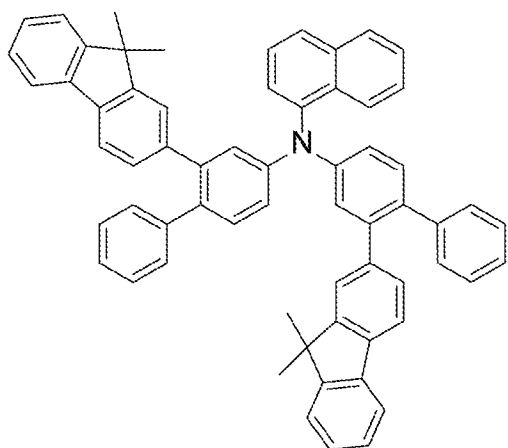


(1 - 1 3 5)

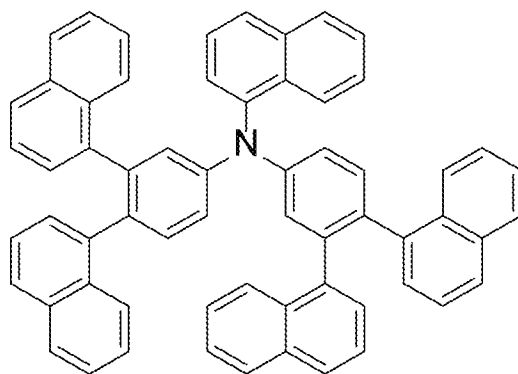


(1 - 1 3 6)

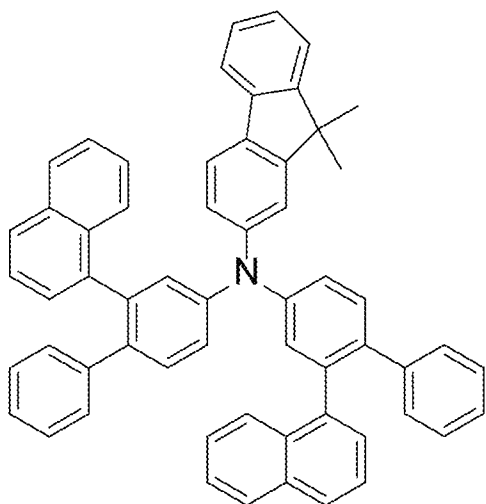
[図24]



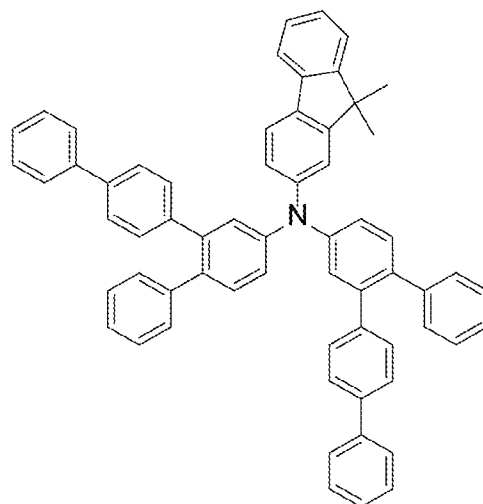
(1 - 1 3 9)



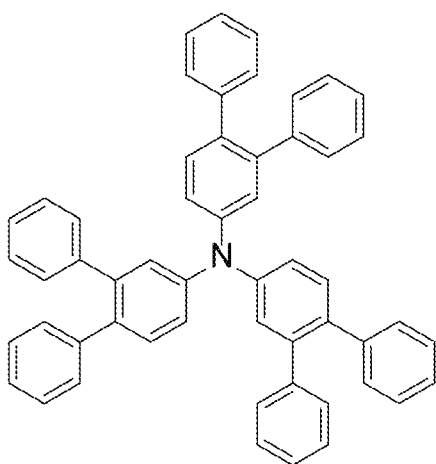
(1 - 1 4 0)



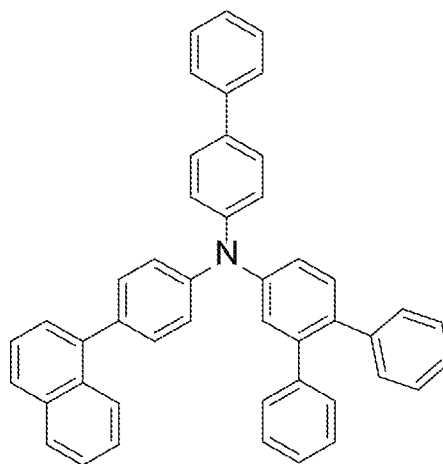
(1 - 1 4 1)



(1 - 1 4 2)

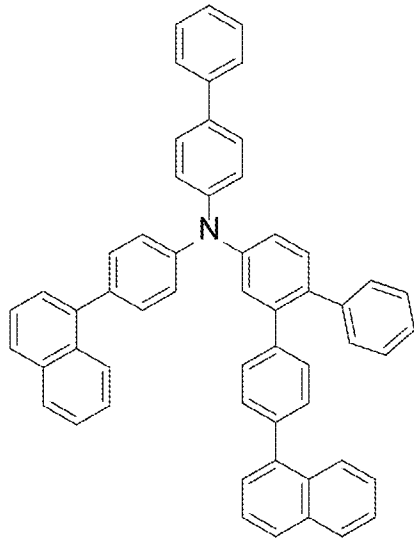


(1 - 1 4 3)



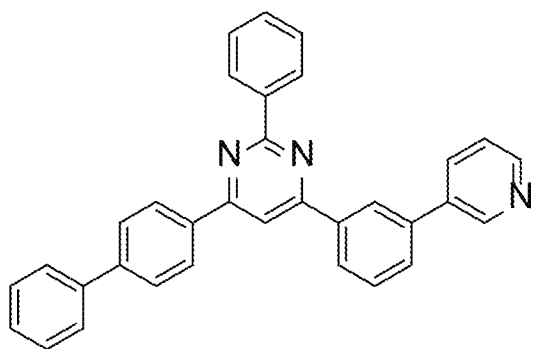
(1 - 1 4 4)

[図25]

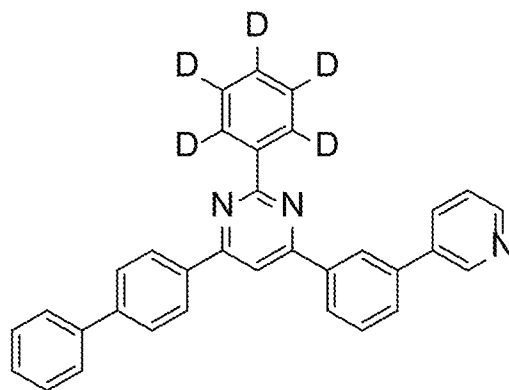


(1 - 1 4 5)

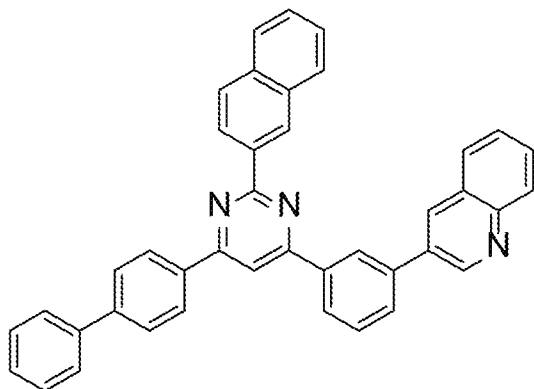
[図26]



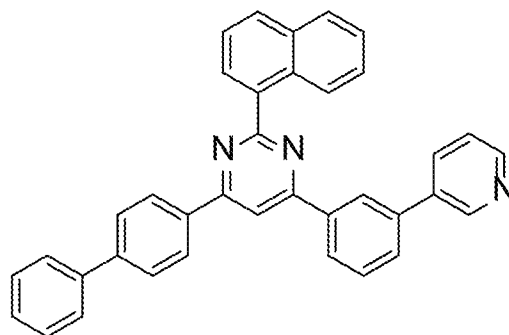
(2-1)



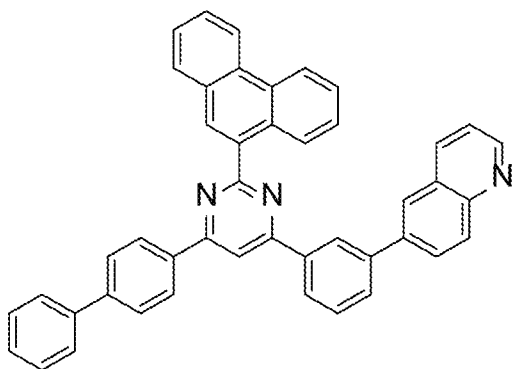
(2-2)



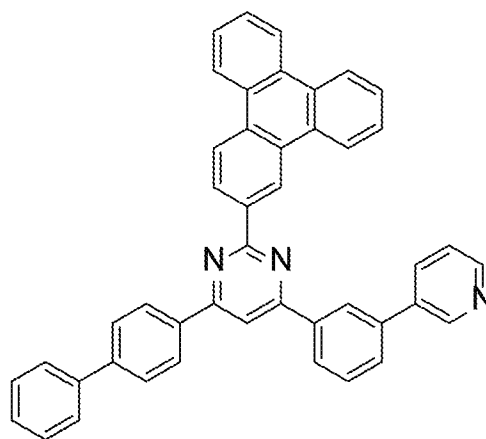
(2-3)



(2-4)

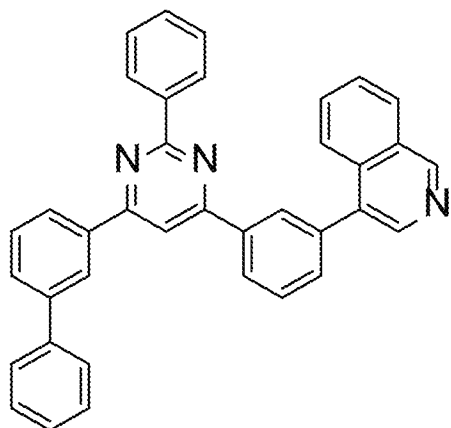


(2-5)

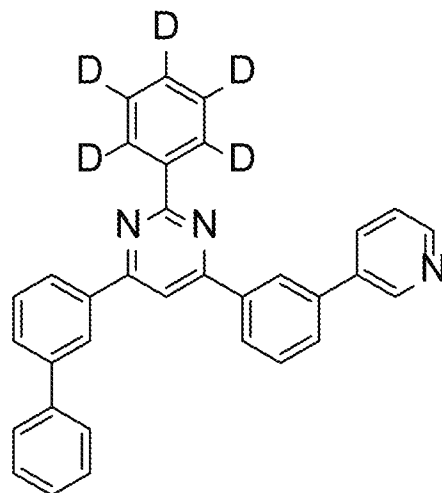


(2-6)

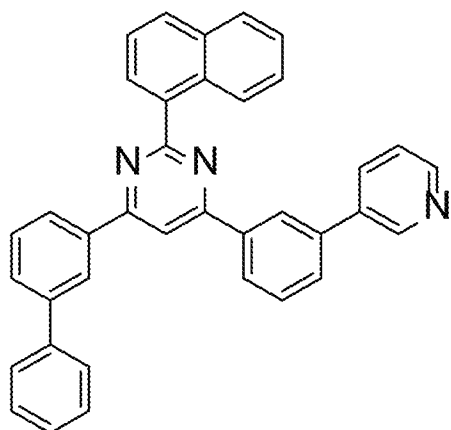
[図27]



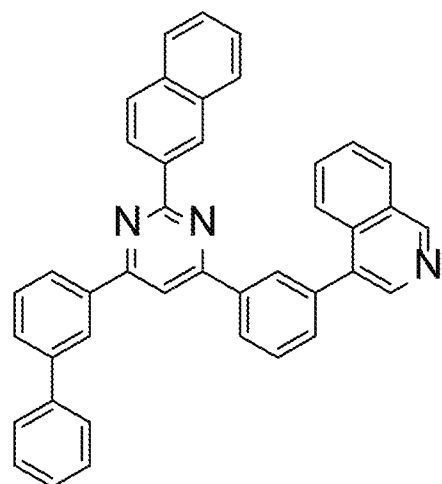
(2-7)



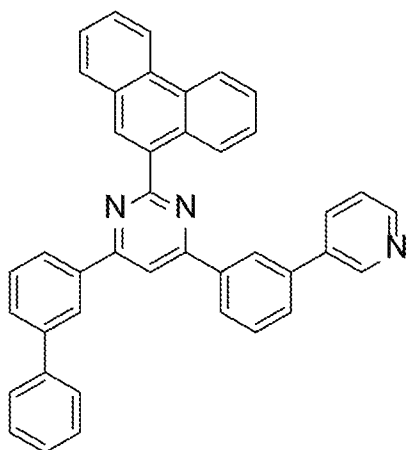
(2-8)



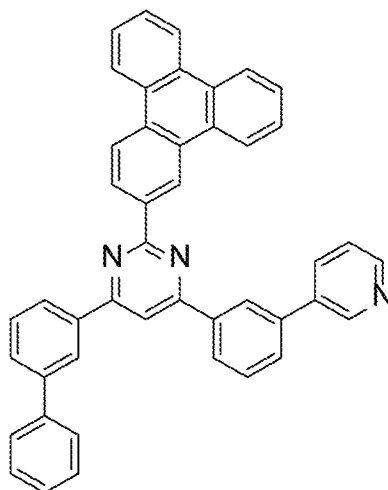
(2-9)



(2-10)

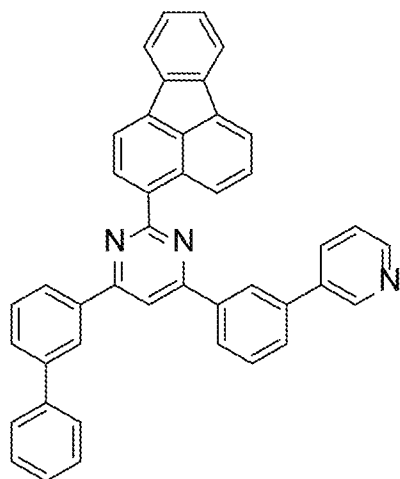


(2-11)

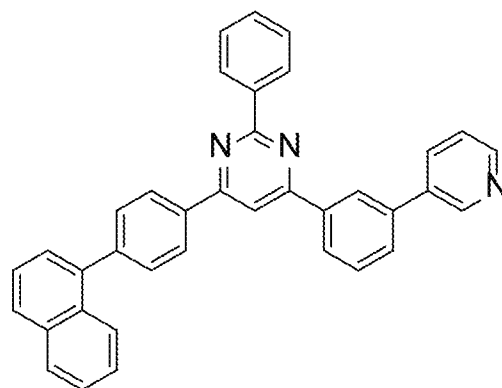


(2-12)

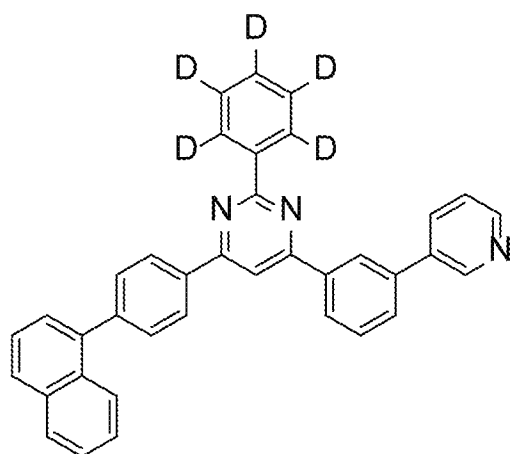
[図28]



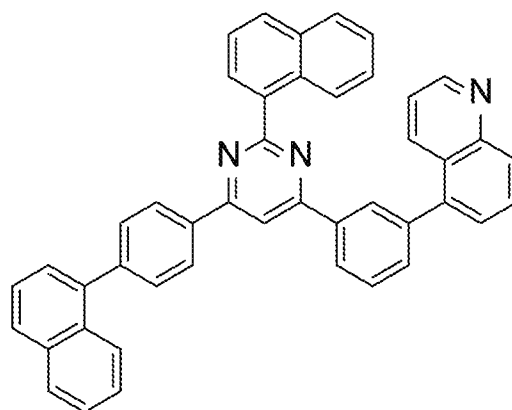
(2-13)



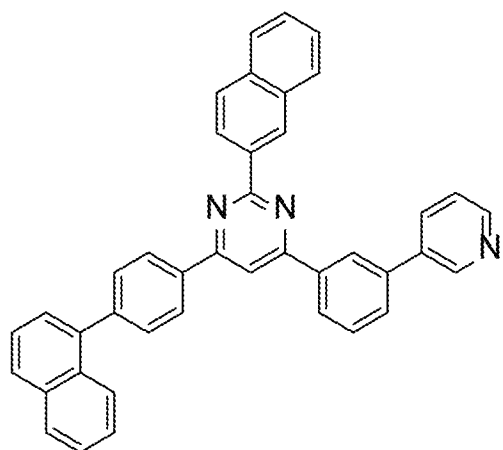
(2-14)



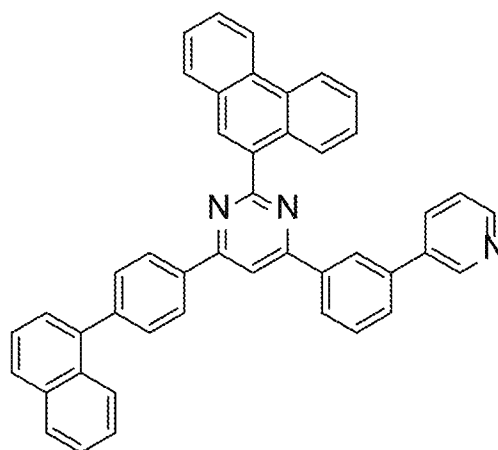
(2-15)



(2-16)

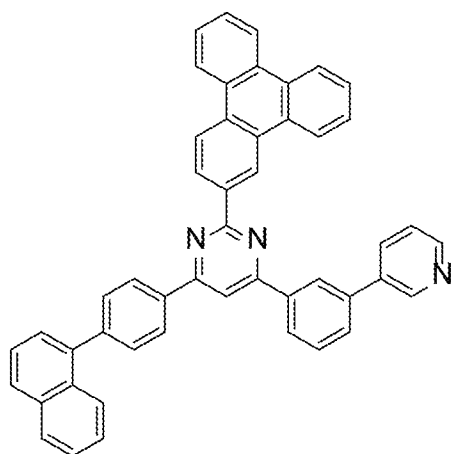


(2-17)

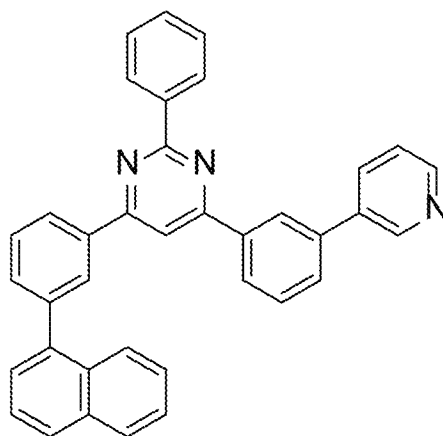


(2-18)

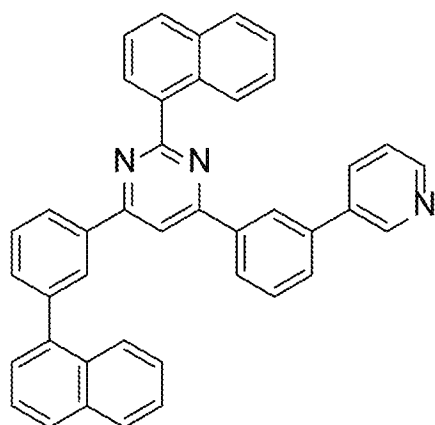
[図29]



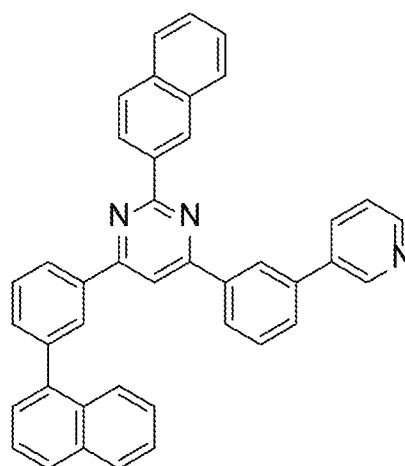
(2-19)



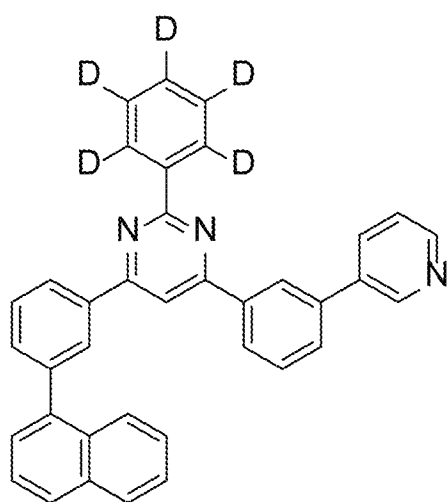
(2-20)



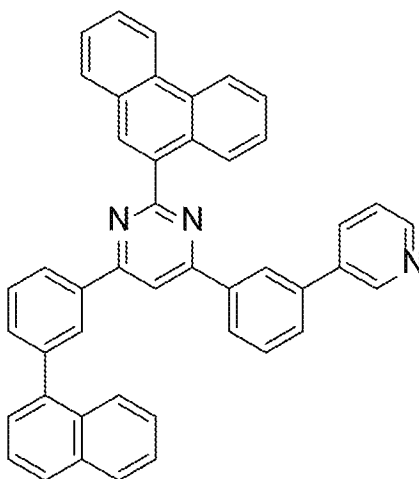
(2-21)



(2-22)

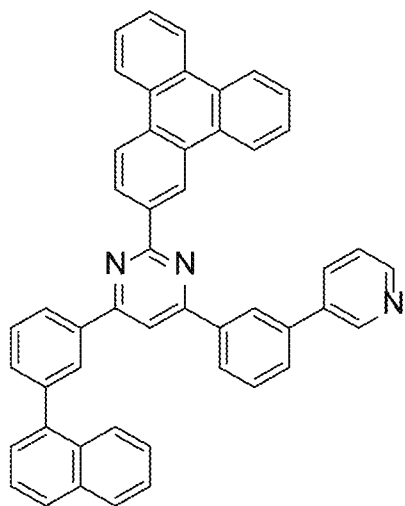


(2-23)

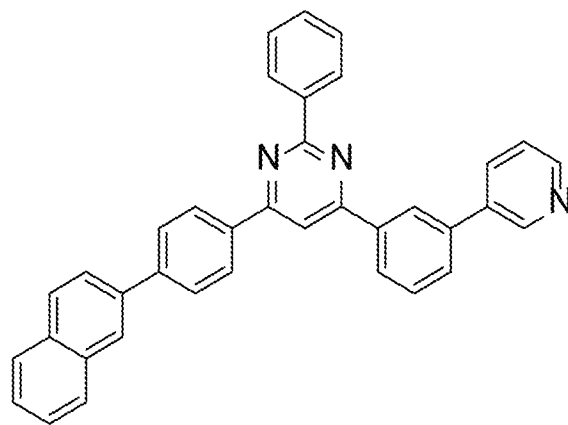


(2-24)

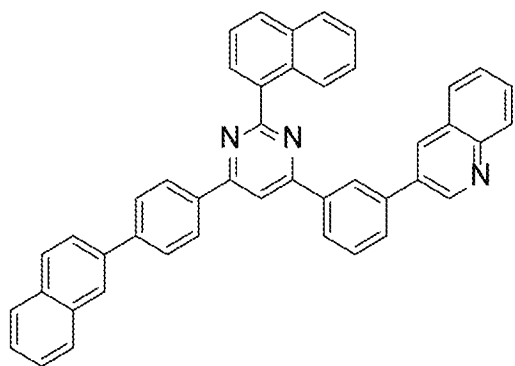
[図30]



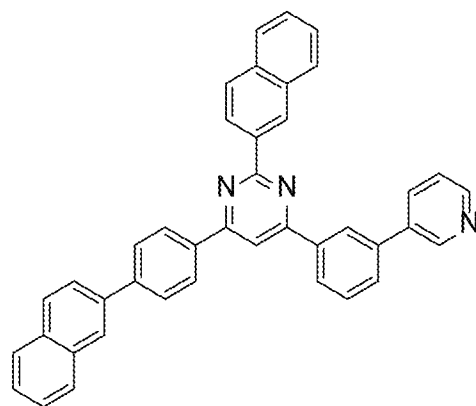
(2-25)



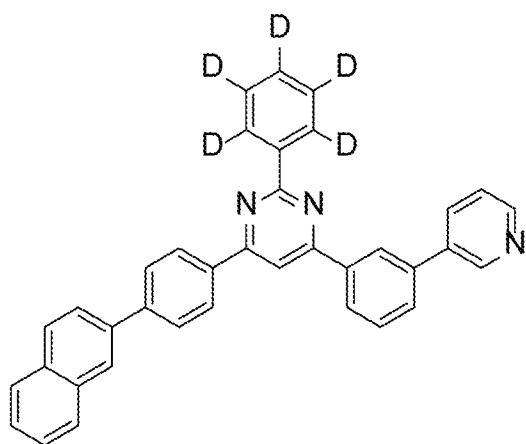
(2-26)



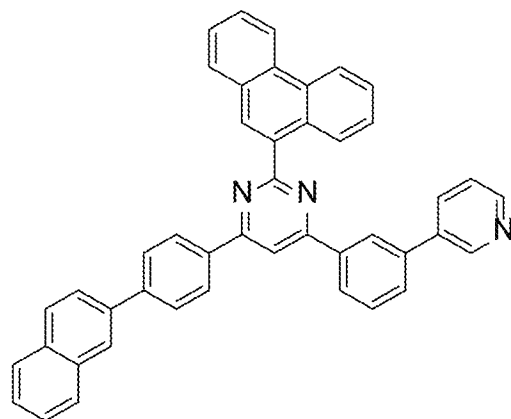
(2-27)



(2-28)

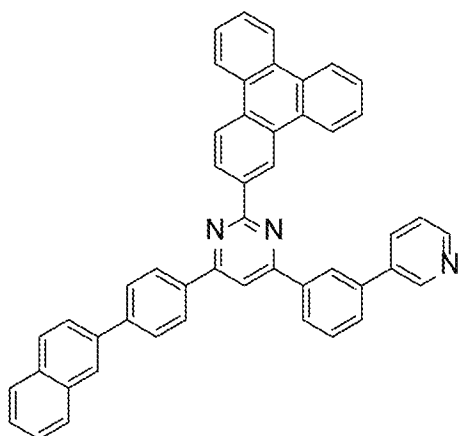


(2-29)

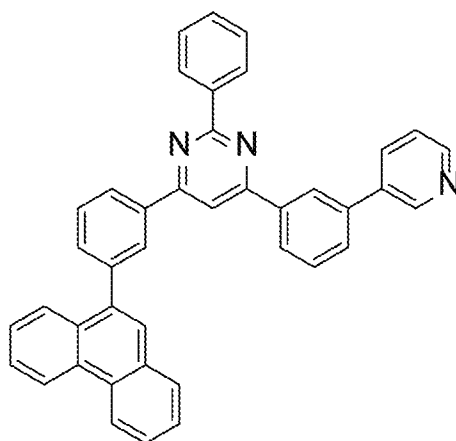


(2-30)

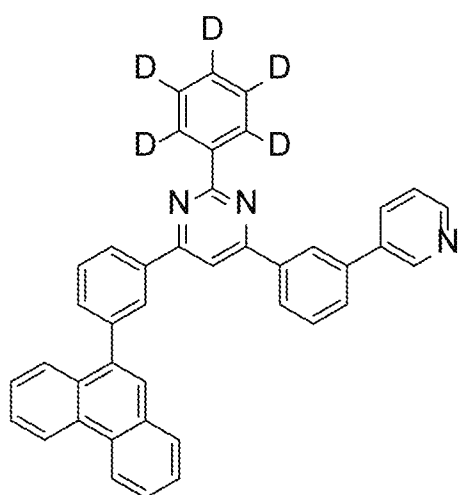
[図31]



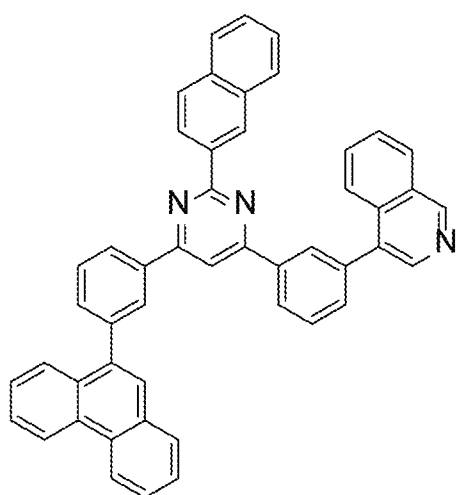
(2-31)



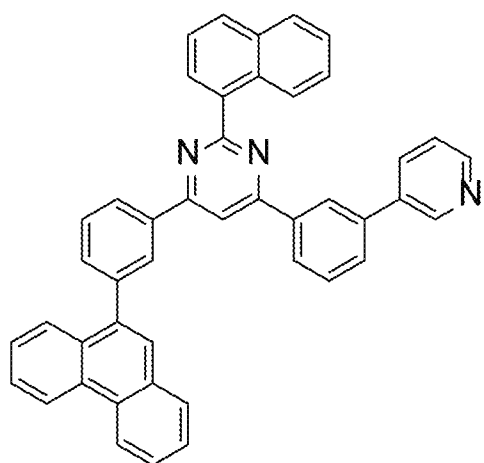
(2-32)



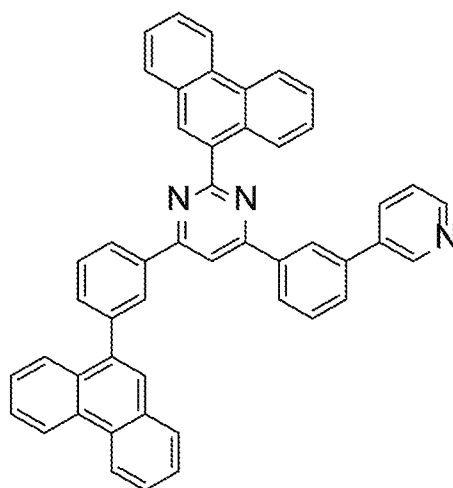
(2-33)



(2-34)

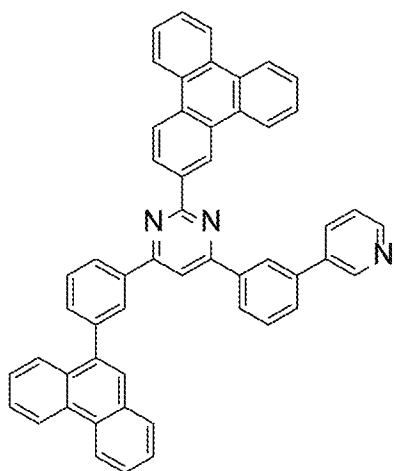


(2-35)

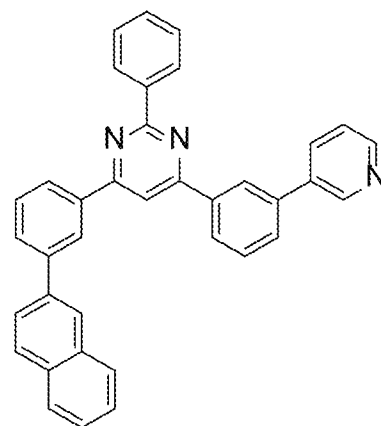


(2-36)

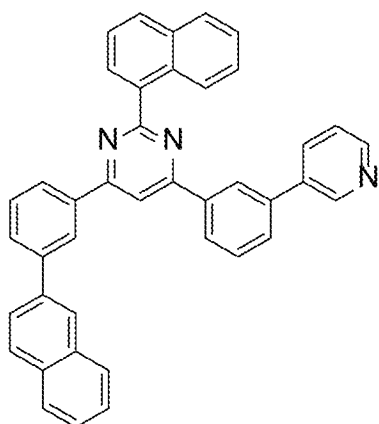
[図32]



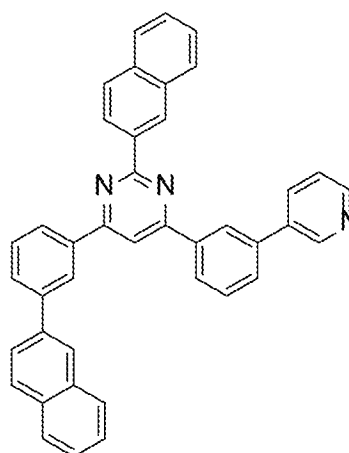
(2-37)



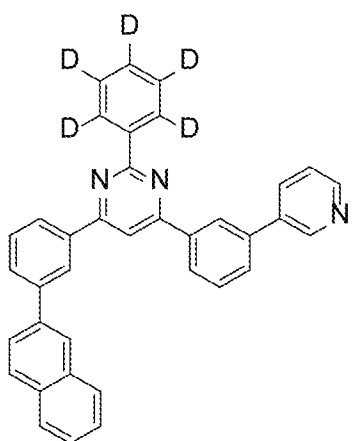
(2-38)



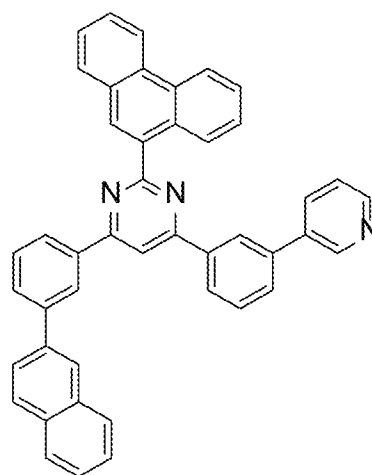
(2-39)



(2-40)

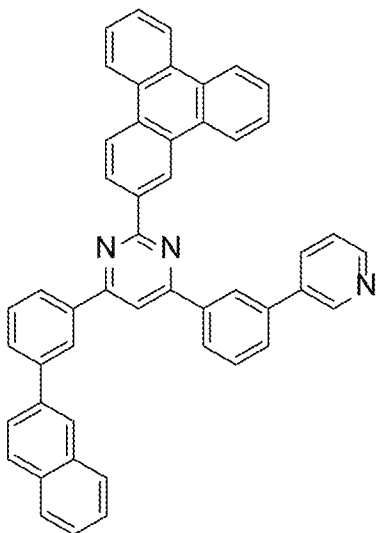


(2-41)

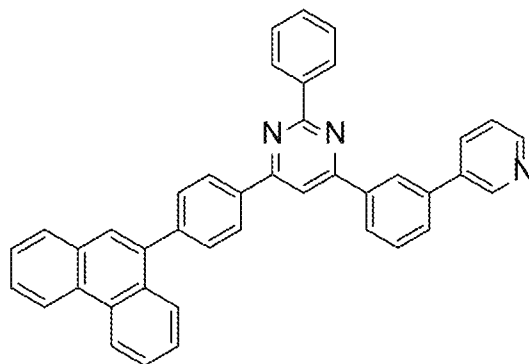


(2-42)

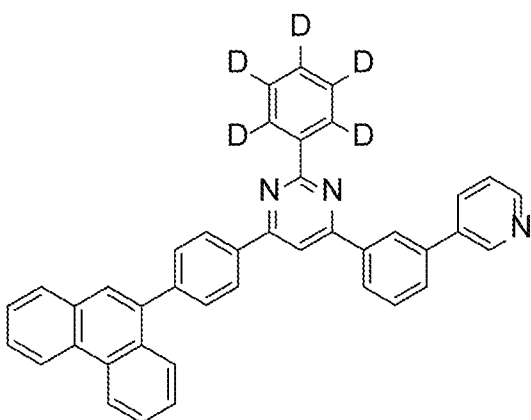
[図33]



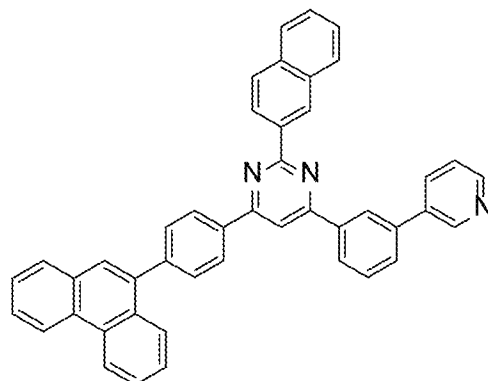
(2-43)



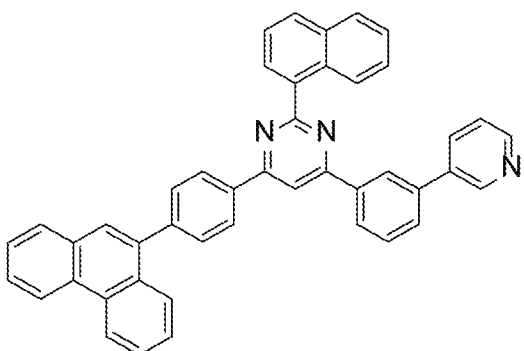
(2-44)



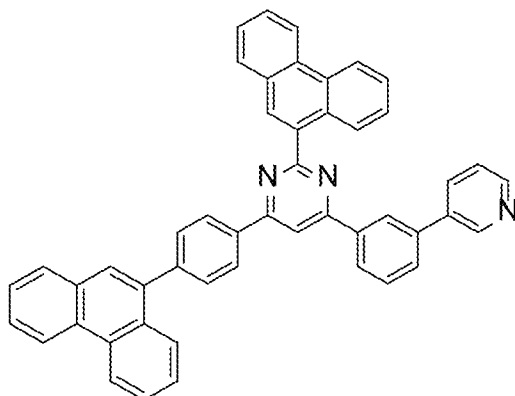
(2-45)



(2-46)

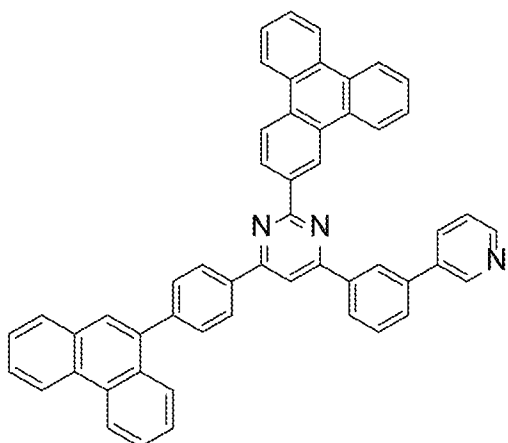


(2-47)

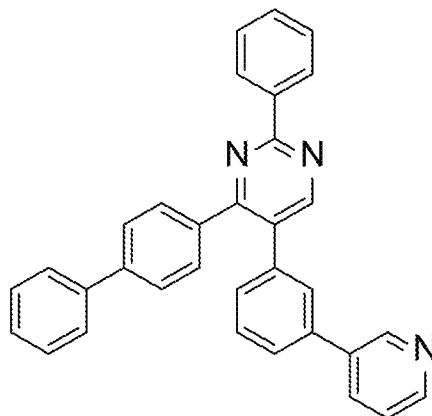


(2-48)

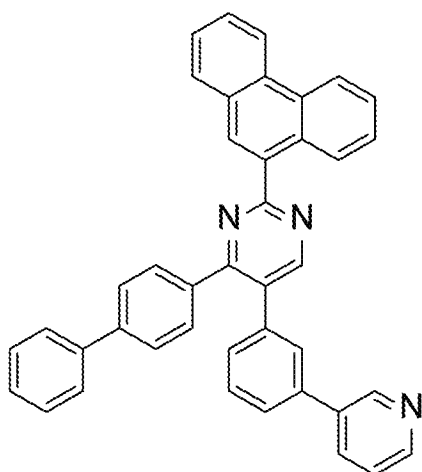
[図34]



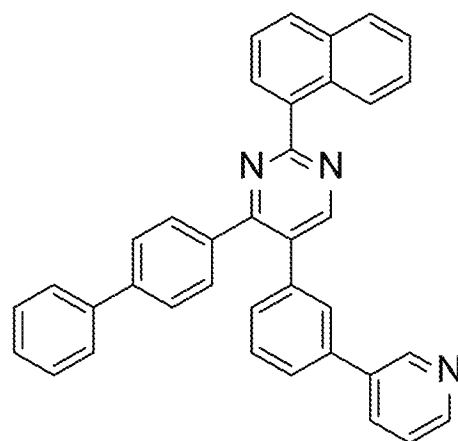
(2-49)



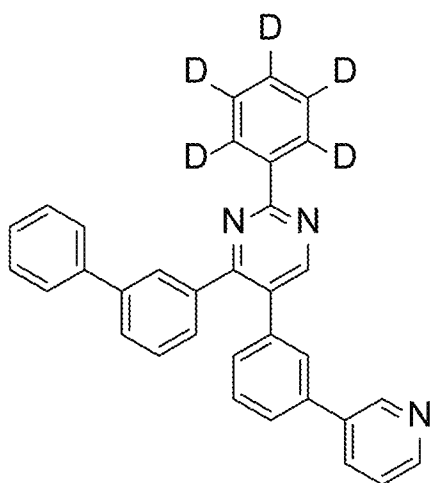
(2-50)



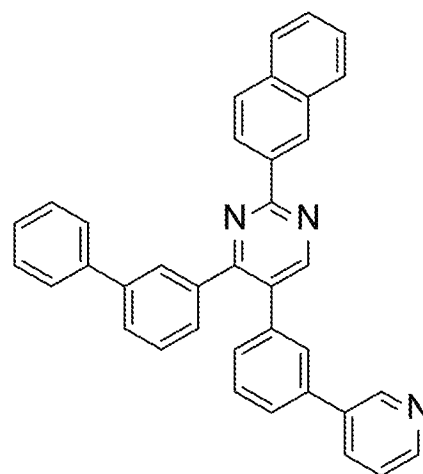
(2-51)



(2-52)

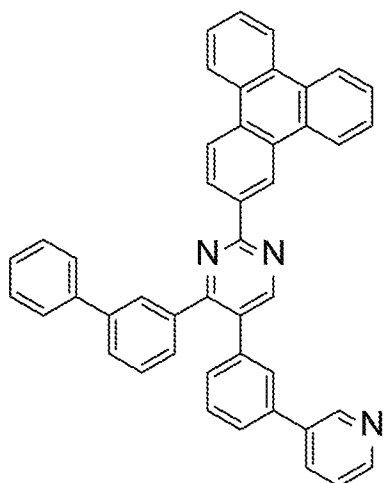


(2-53)

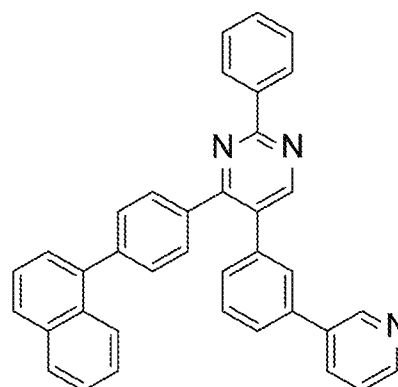


(2-54)

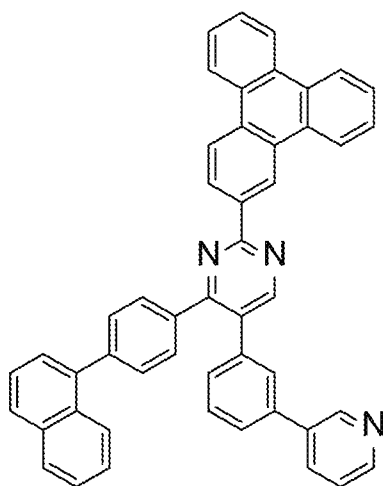
[図35]



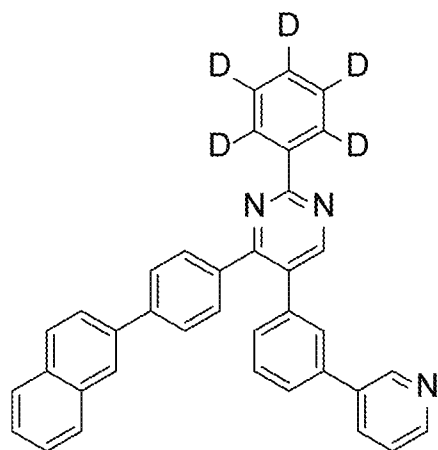
(2-55)



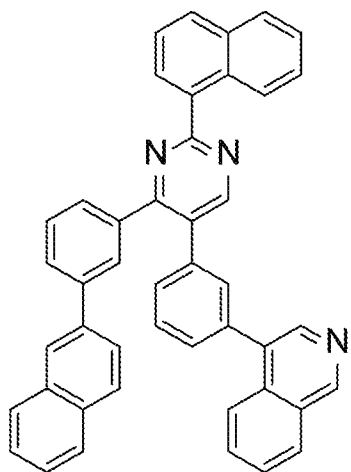
(2-56)



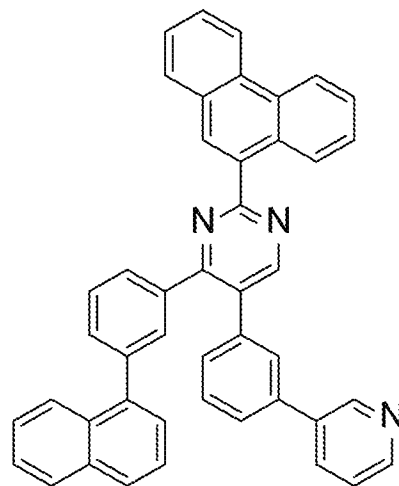
(2-57)



(2-58)

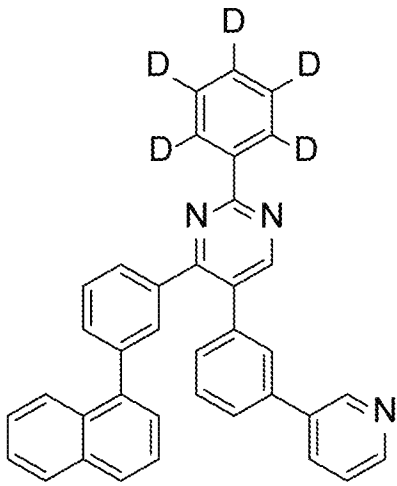


(2-59)

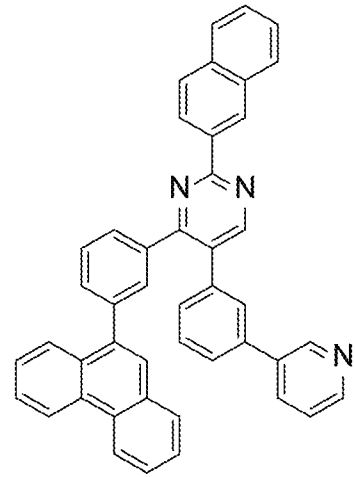


(2-60)

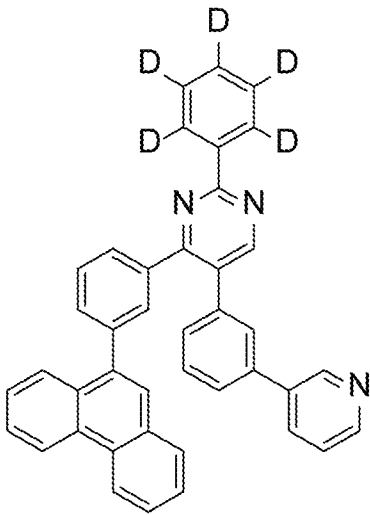
[図36]



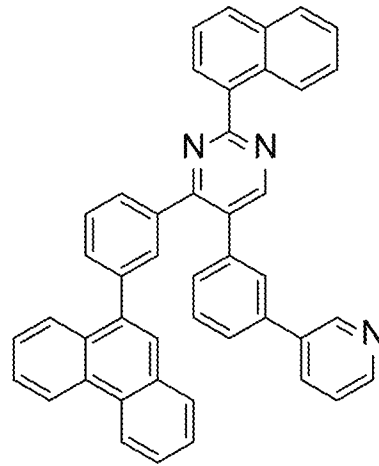
(2-61)



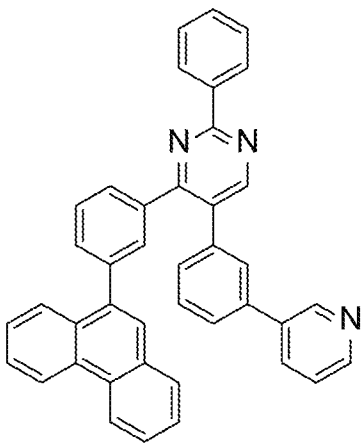
(2-62)



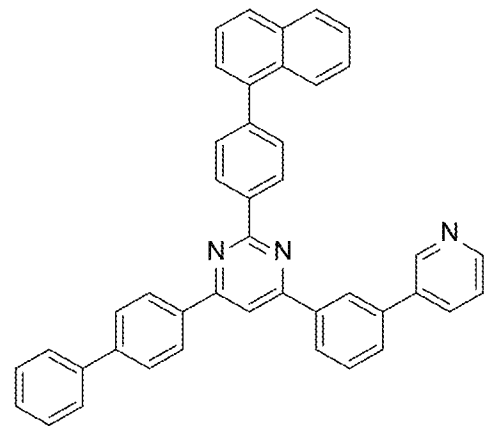
(2-63)



(2-64)

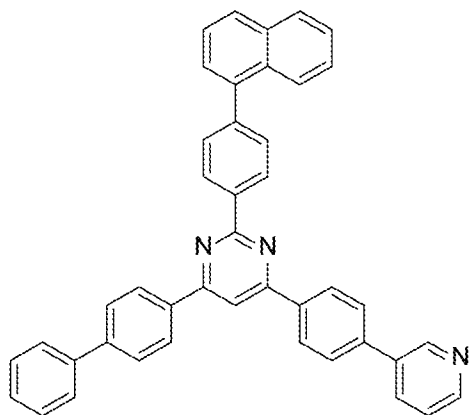


(2-65)

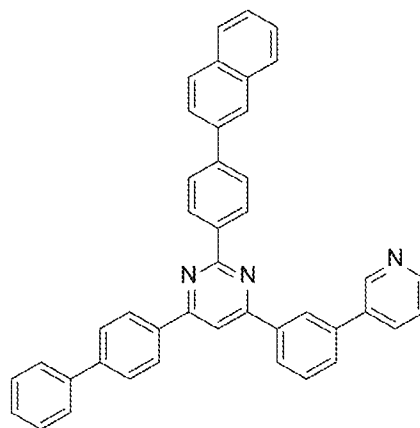


(2-66)

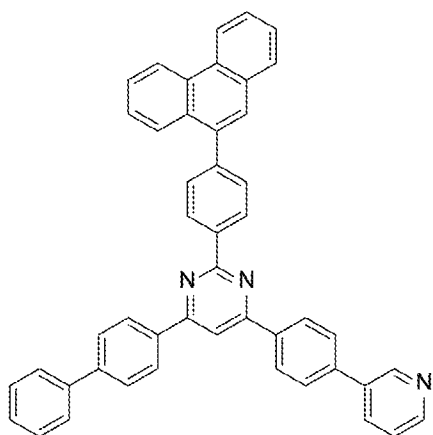
[図37]



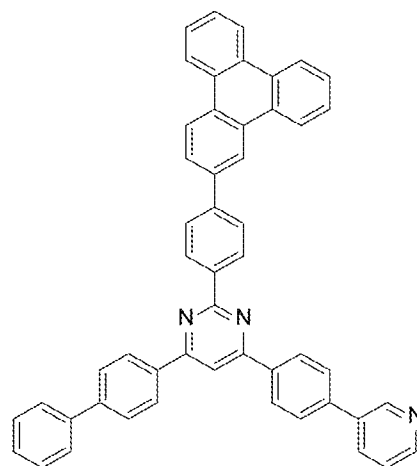
(2-67)



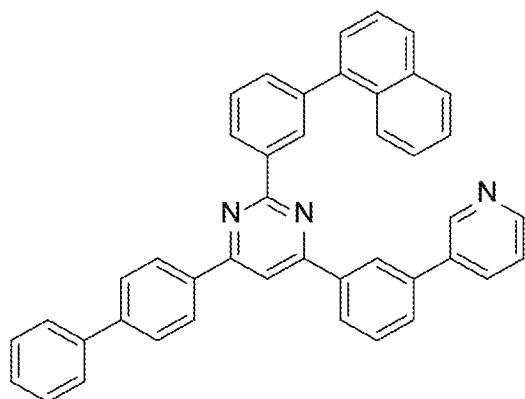
(2-68)



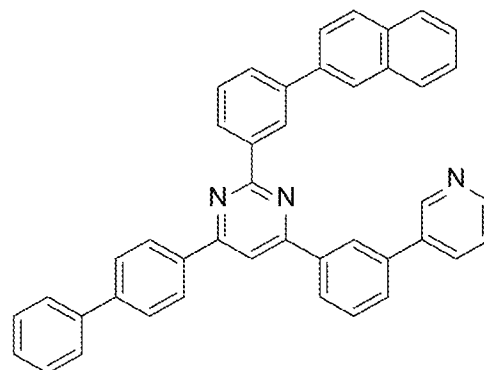
(2-69)



(2-70)

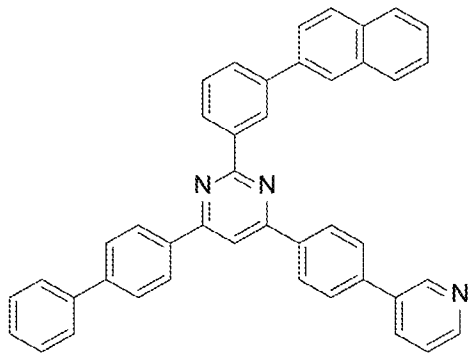


(2-71)

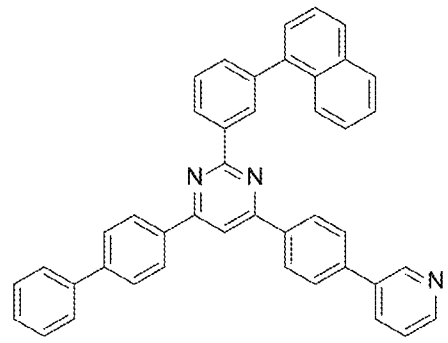


(2-72)

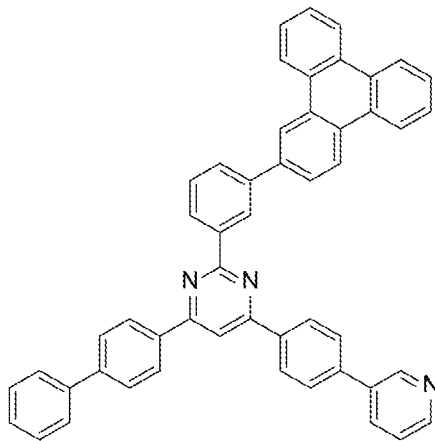
[図38]



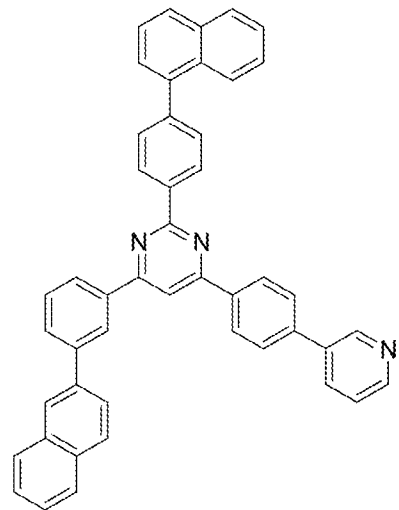
(2-73)



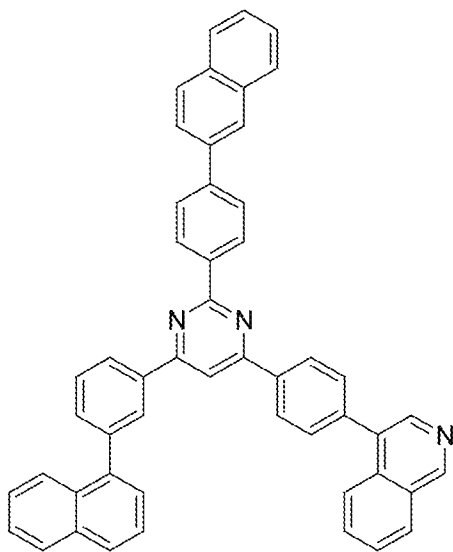
(2-74)



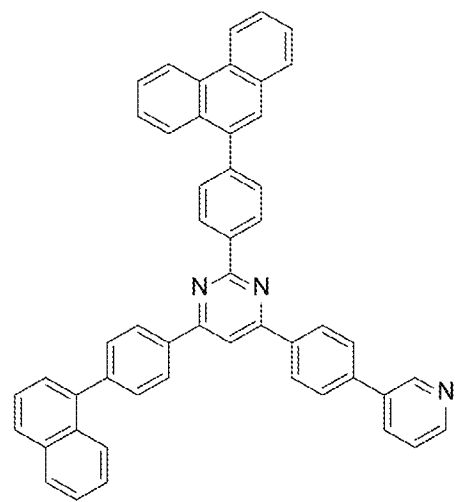
(2-75)



(2-76)

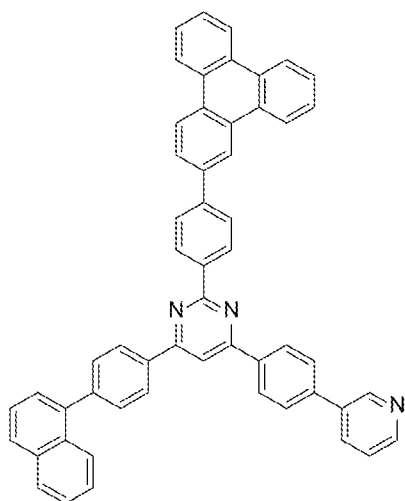


(2-77)

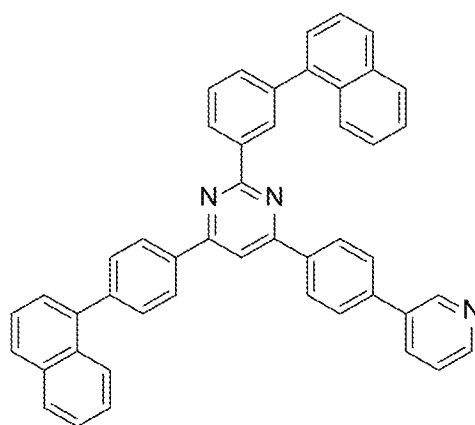


(2-78)

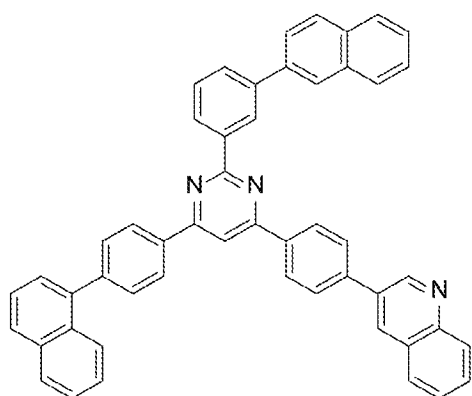
[図39]



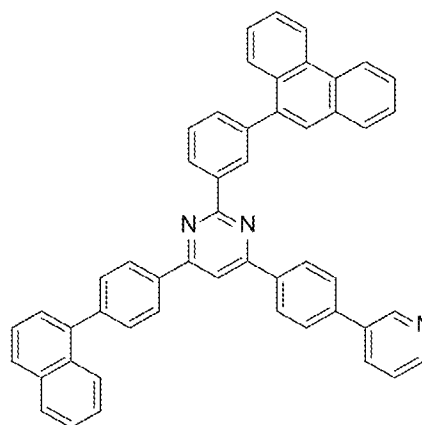
(2-79)



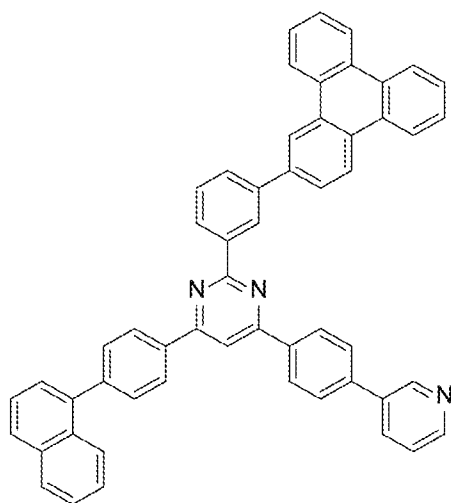
(2-80)



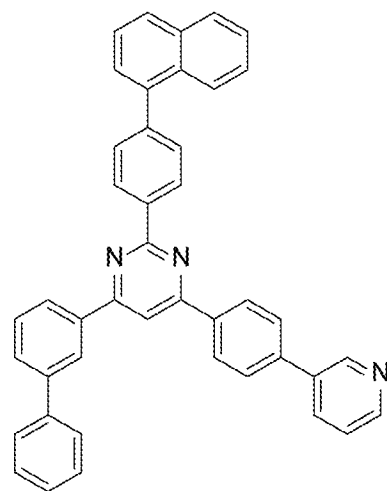
(2-81)



(2-82)

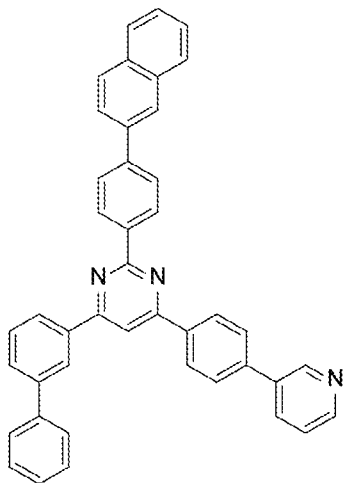


(2-83)

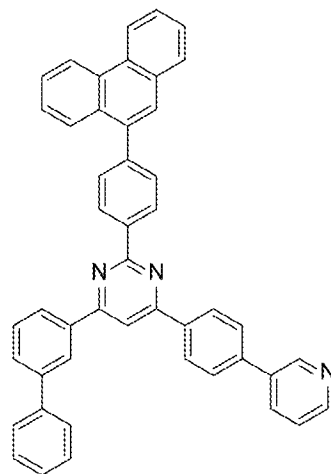


(2-84)

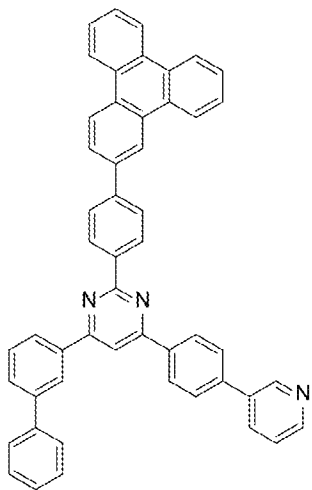
[図40]



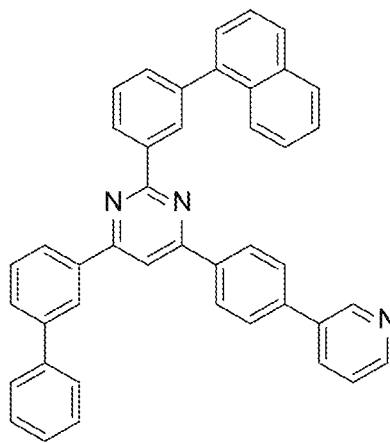
(2-85)



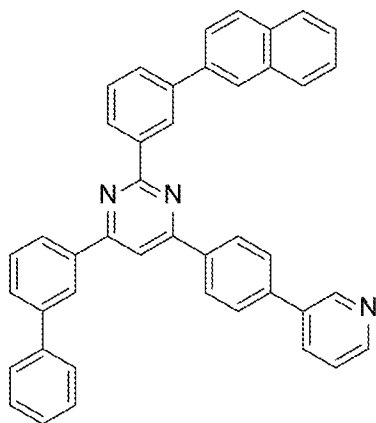
(2-86)



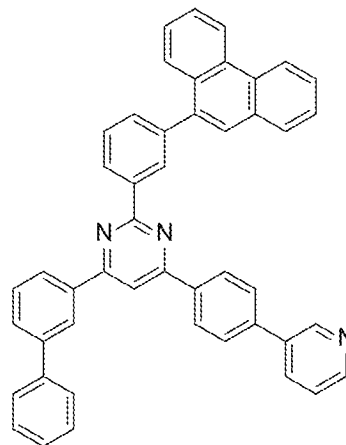
(2-87)



(2-88)

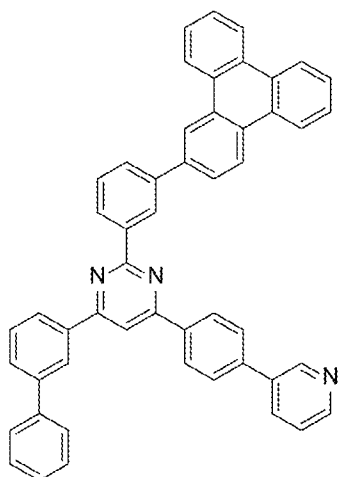


(2-89)

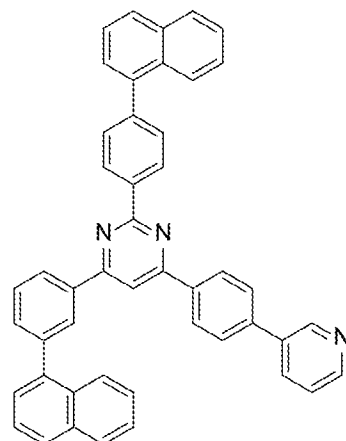


(2-90)

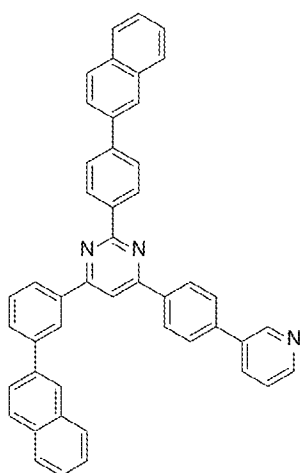
[圖41]



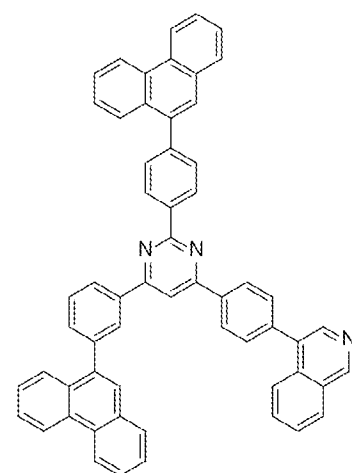
(2-91)



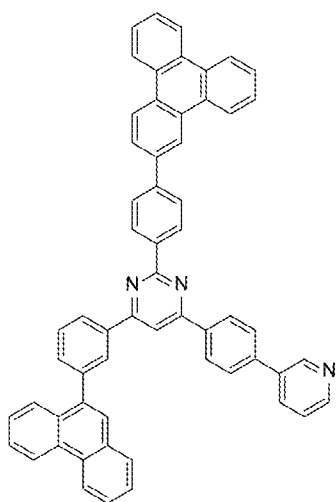
(2-92)



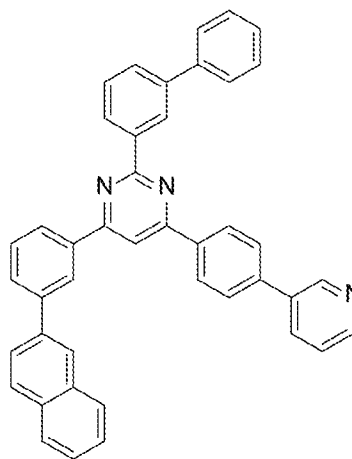
(2-93)



(2-94)

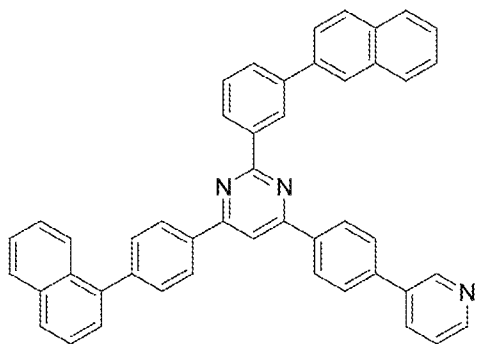


(2-95)

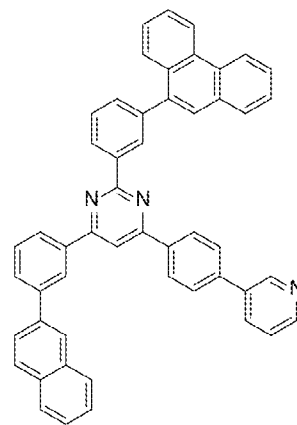


(2-96)

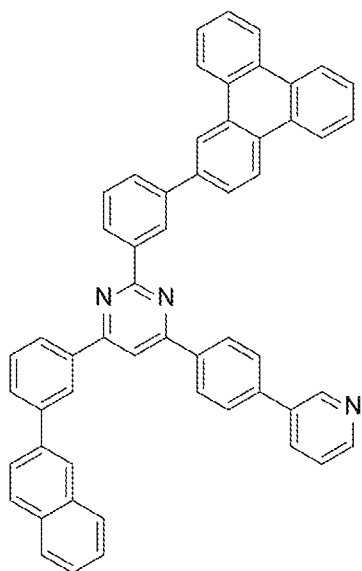
[図42]



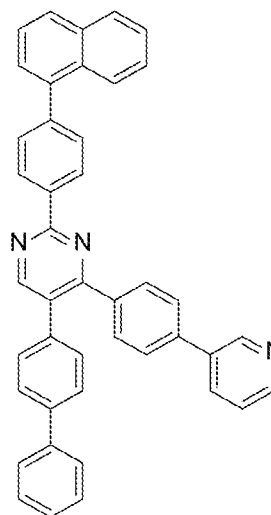
(2-97)



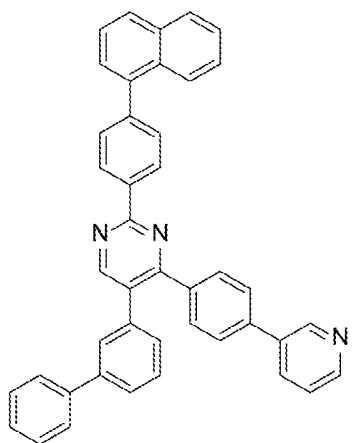
(2-98)



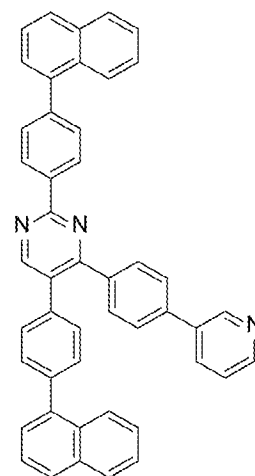
(2-99)



(2-100)

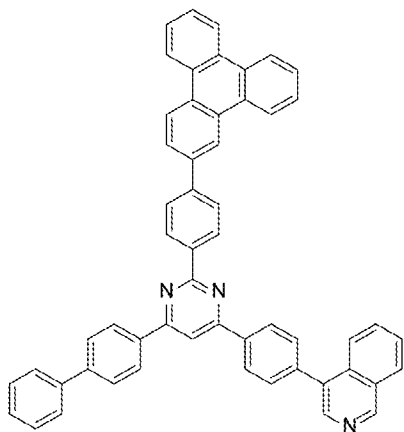


(2-101)

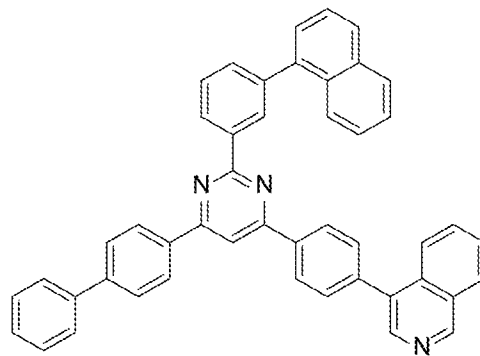


(2-102)

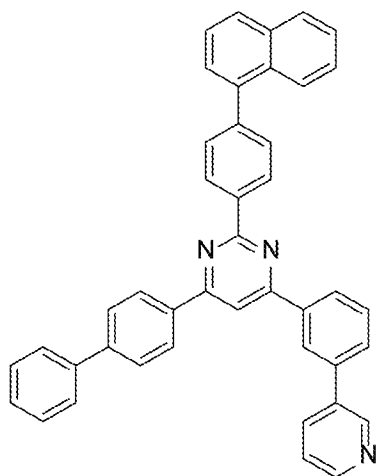
[図43]



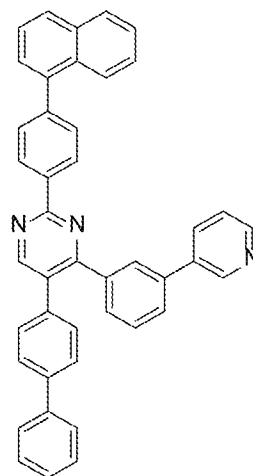
(2-103)



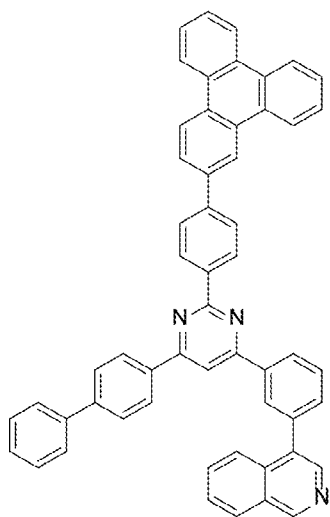
(2-104)



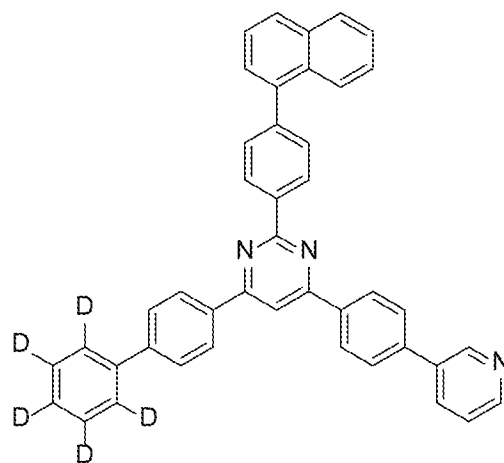
(2-105)



(2-106)

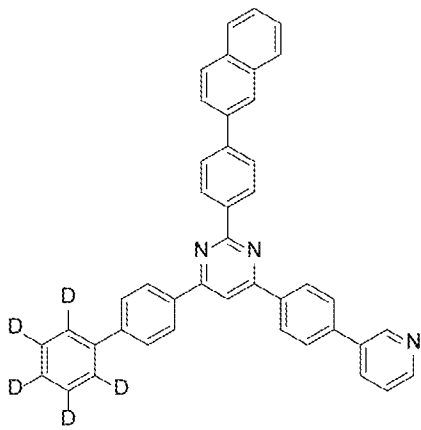


(2-107)

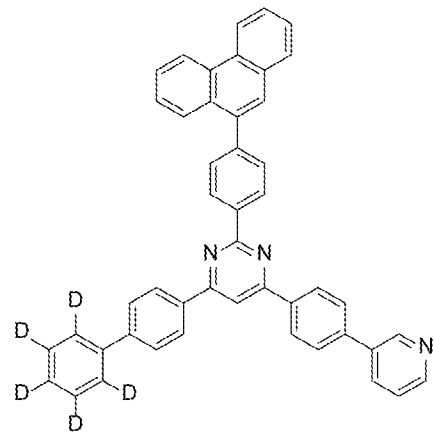


(2-108)

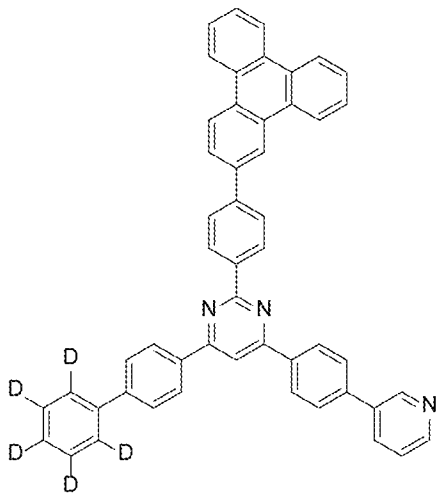
[図44]



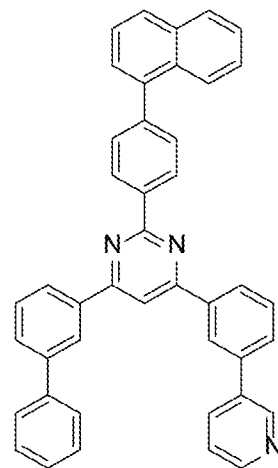
(2-109)



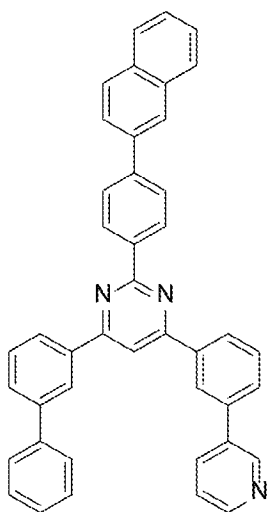
(2-110)



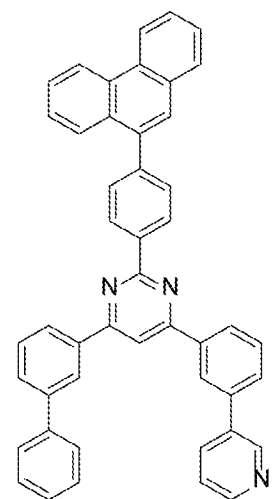
(2-111)




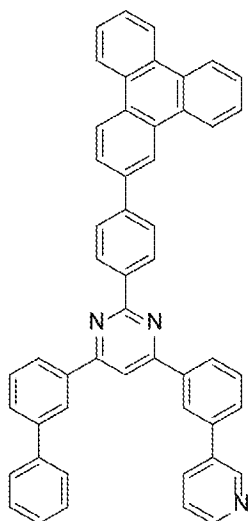
(2-112)



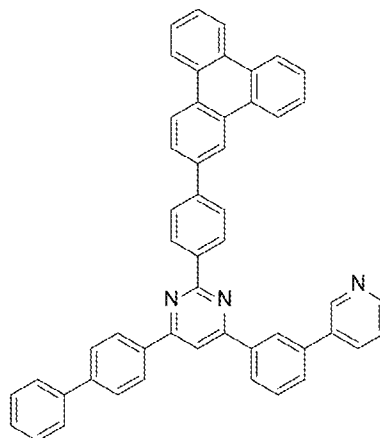
(2-113)



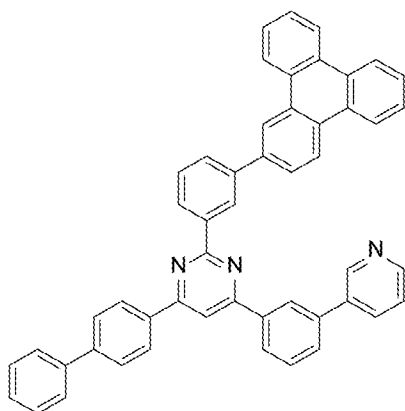
(2-114)

[45]

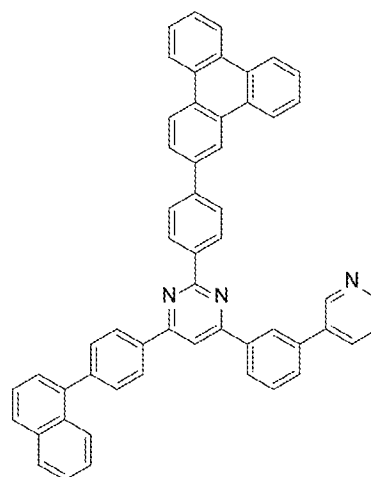
(2-115)



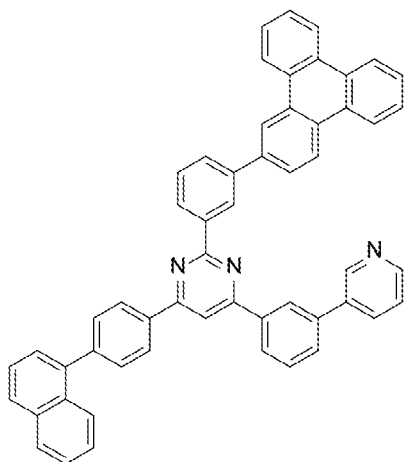
(2-116)



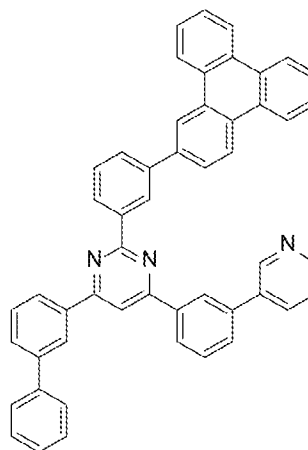
(2-117)



(2-118)

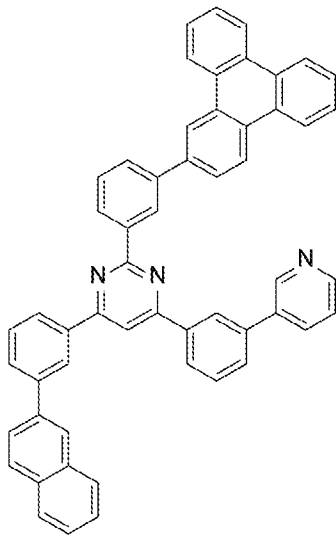


(2-119)

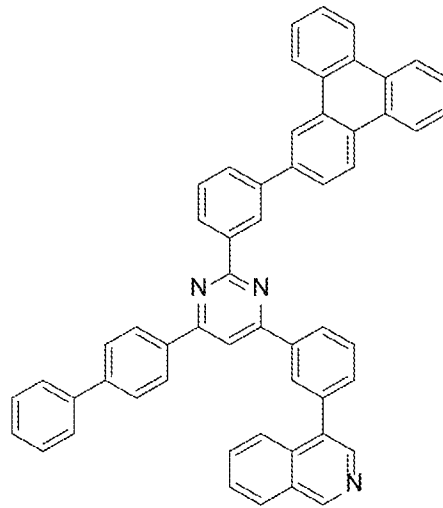


(2-120)

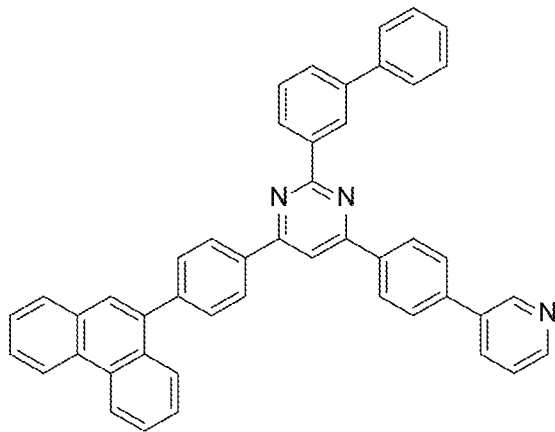
[圖46]



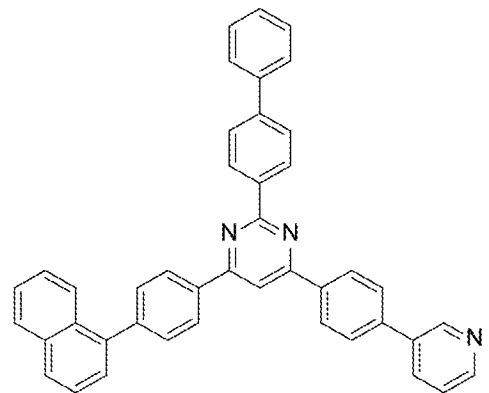
(2-121)



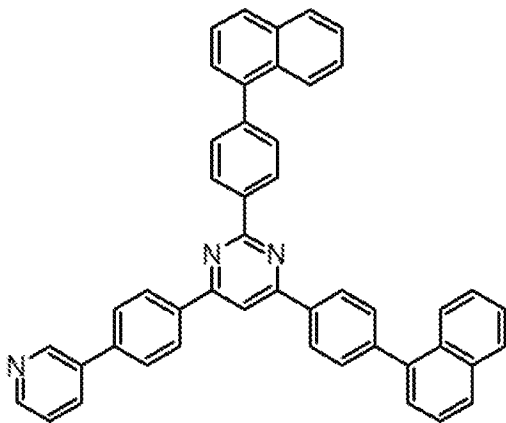
(2-122)



(2-123)

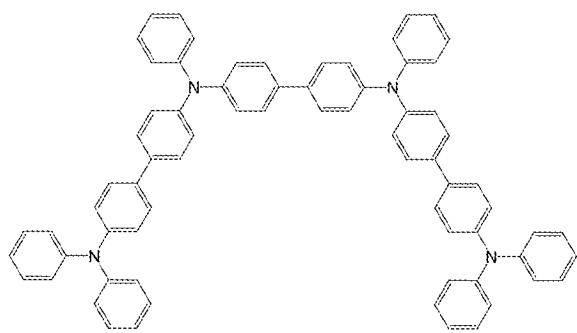


(2-124)

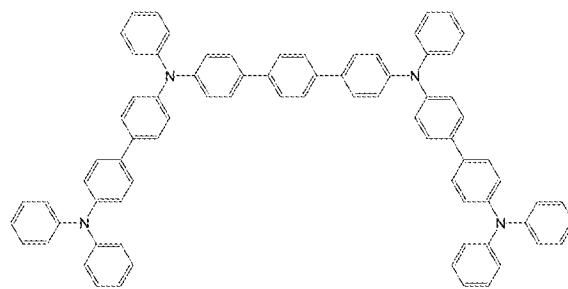


(2-125)

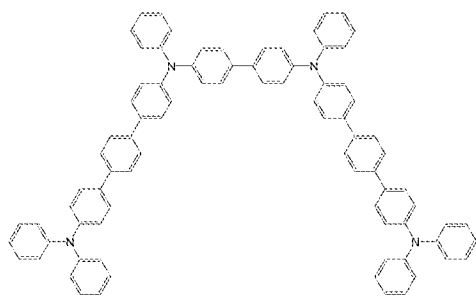
[図47]



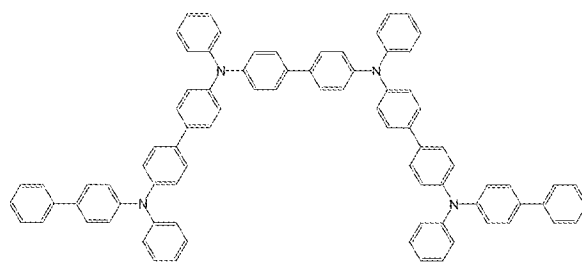
(4 - 1)



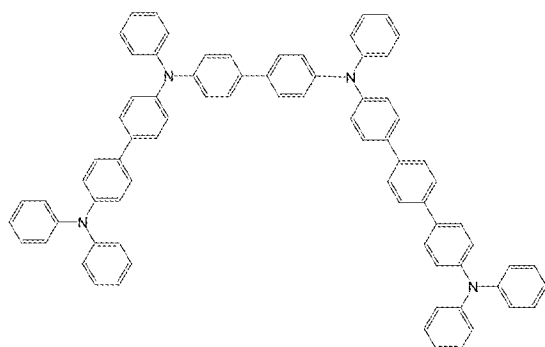
(4 - 2)



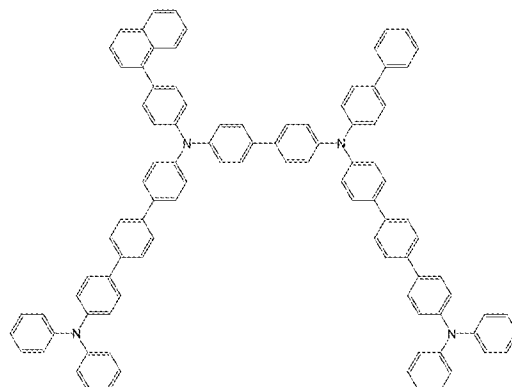
(4 - 3)



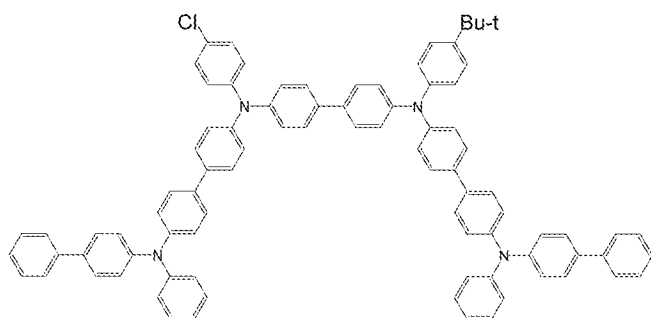
(4 - 4)



(4 - 5)

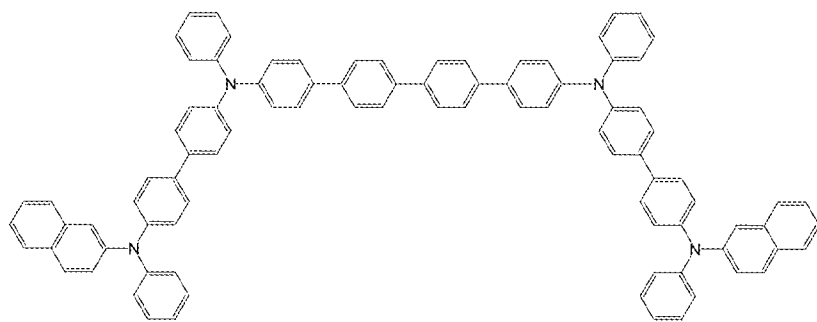


(4 - 6)

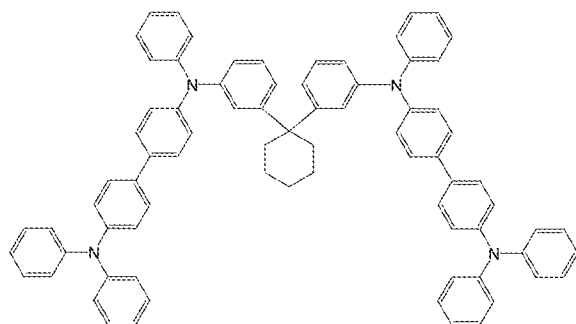


(4 - 7)

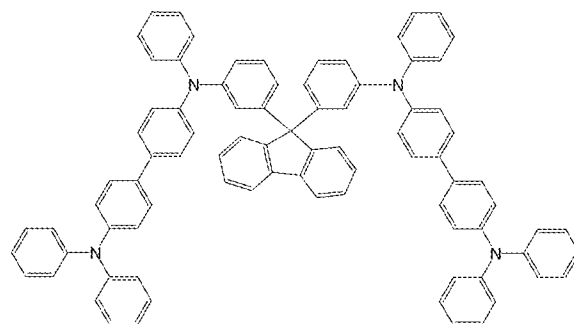
[図48]



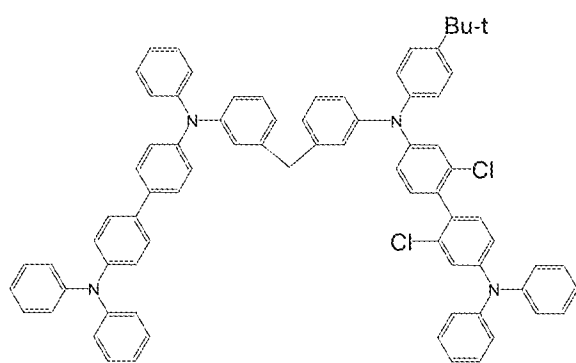
(4 - 8)



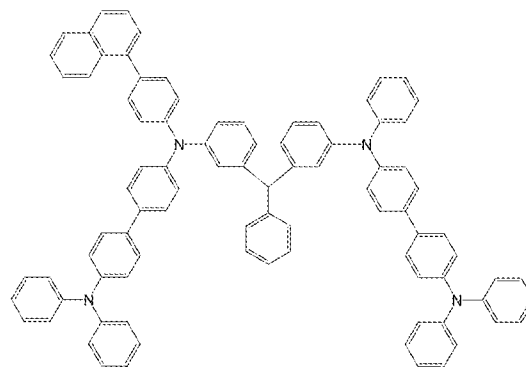
(4 - 9)



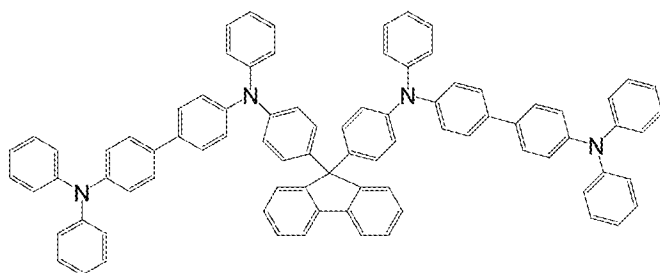
(4 - 1 0)



(4 - 1 1)

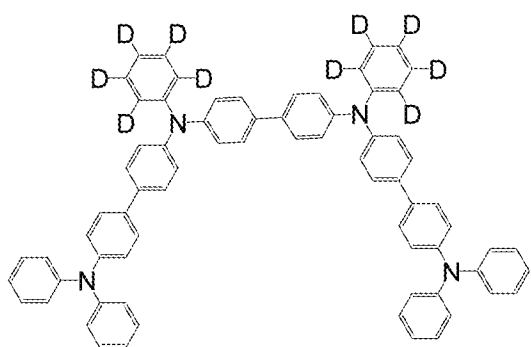


(4 - 1 2)

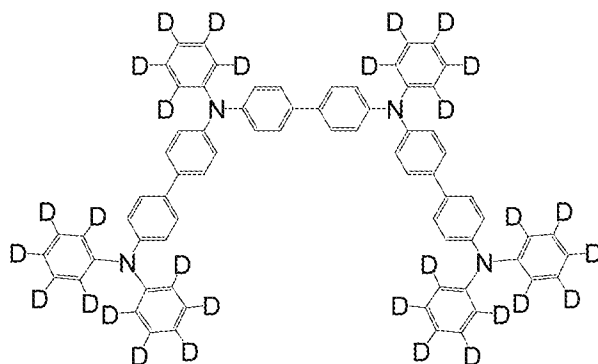


(4 - 1 3)

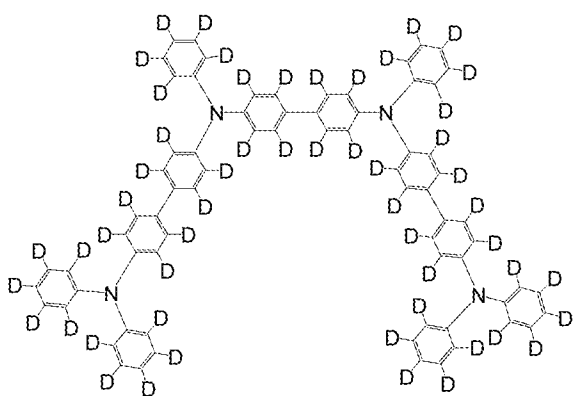
[図49]



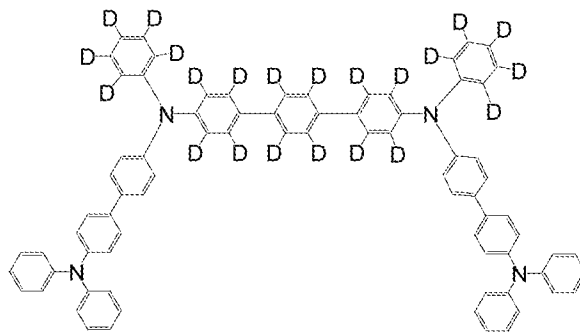
(4-14)



(4-15)

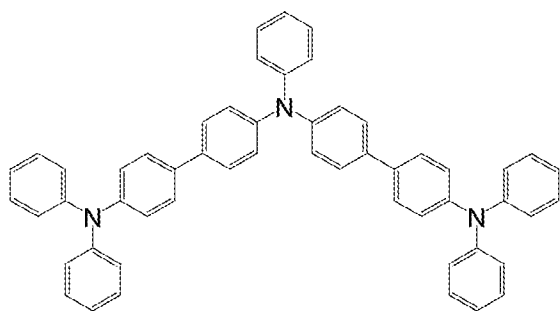


(4-16)

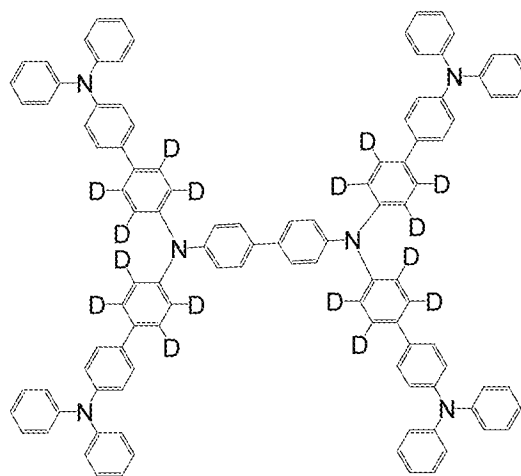


(4-17)

[図50]

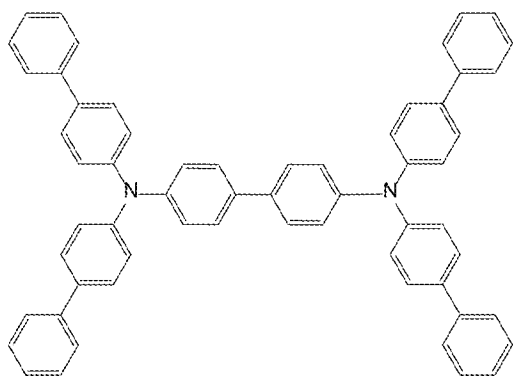


(4' - 1)

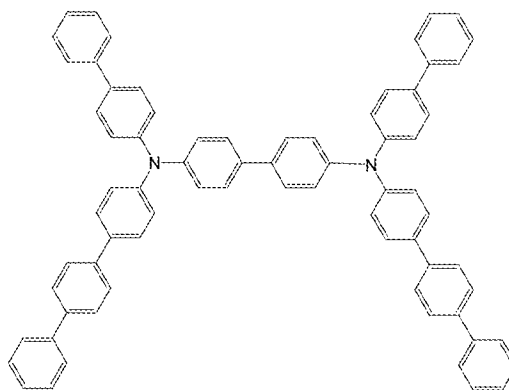


(4' - 2)

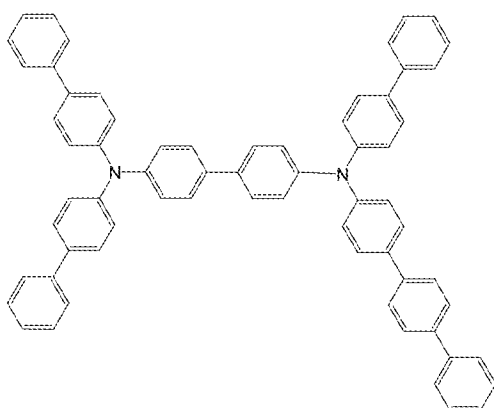
[図51]



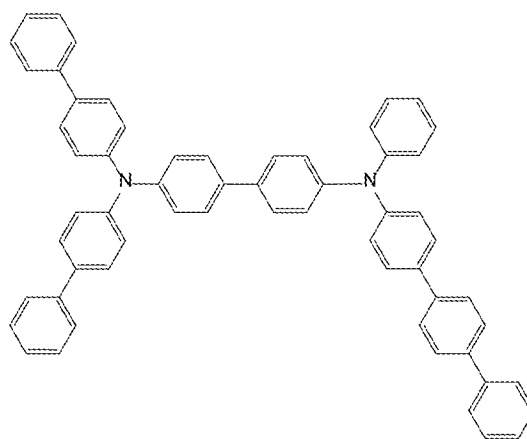
(5-1)



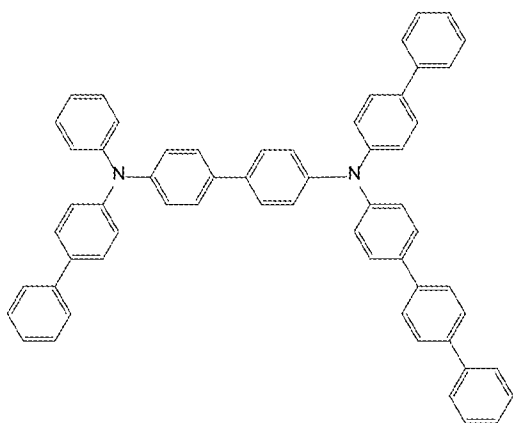
(5-2)



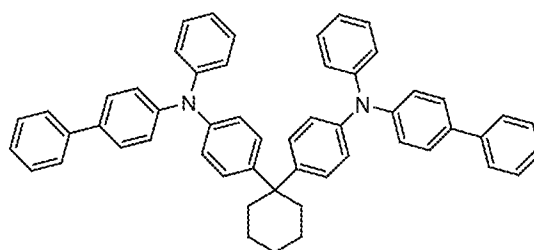
(5-3)



(5-4)

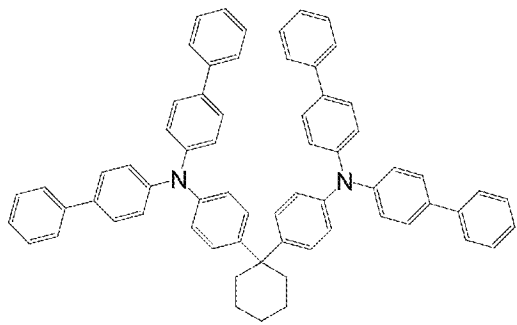


(5-5)

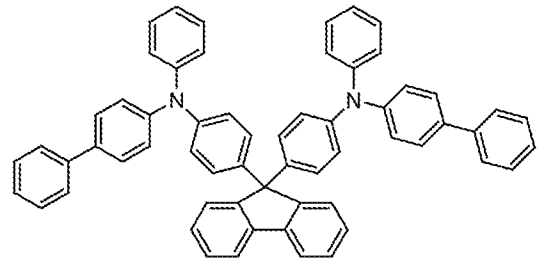


(5-6)

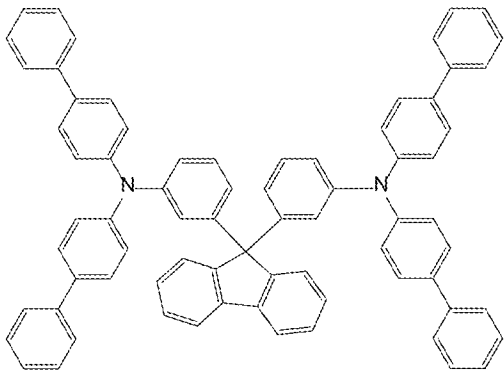
[図52]



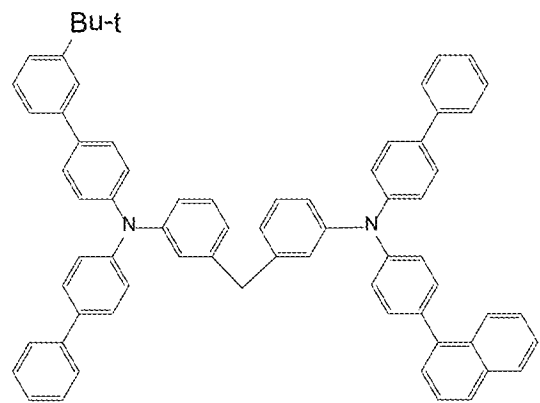
(5 - 7)



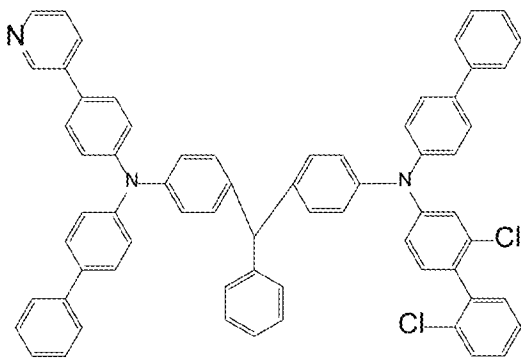
(5 - 8)



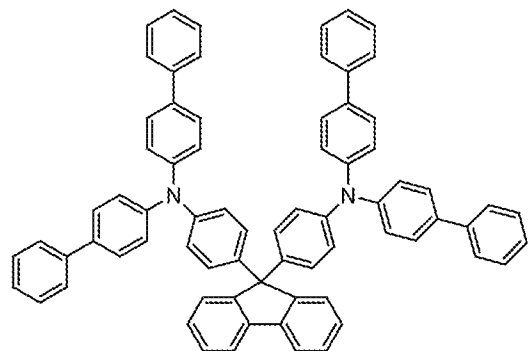
(5 - 9)



(5 - 1 0)

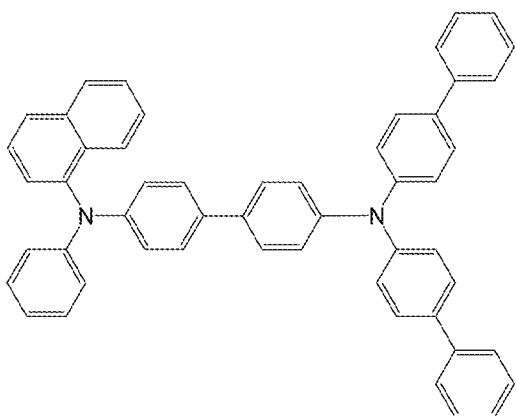


(5 - 1 1)

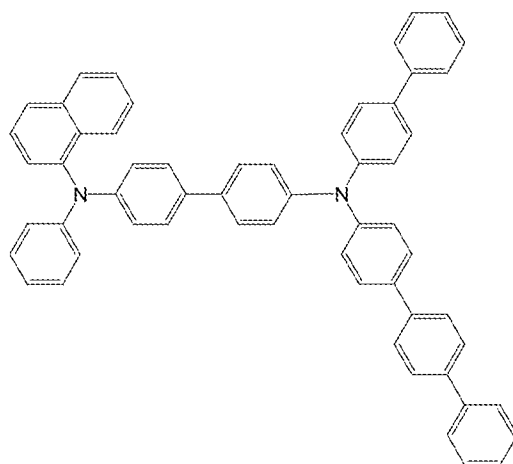


(5 - 1 2)

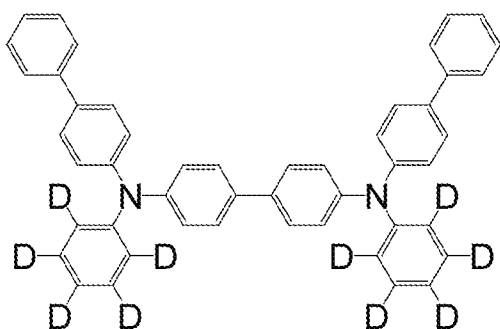
[図53]



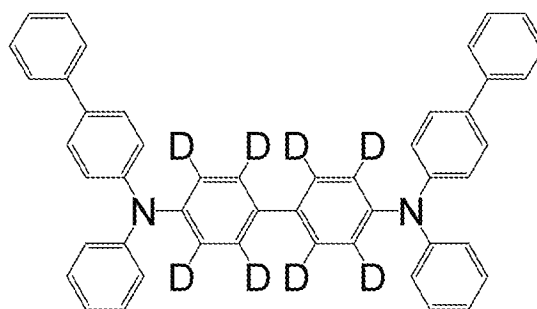
(5-13)



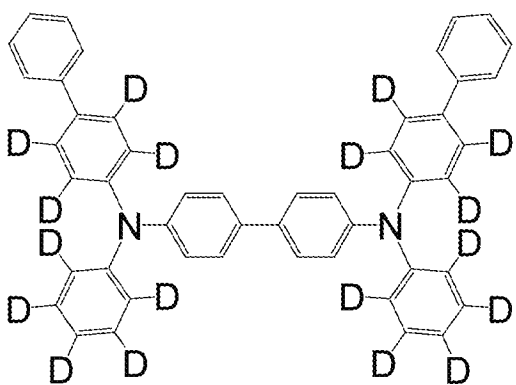
(5-14)



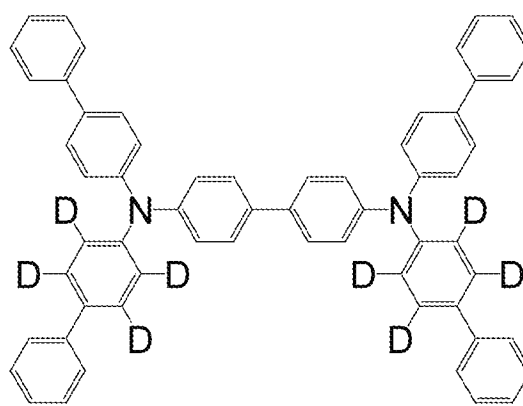
(5-15)



(5-16)

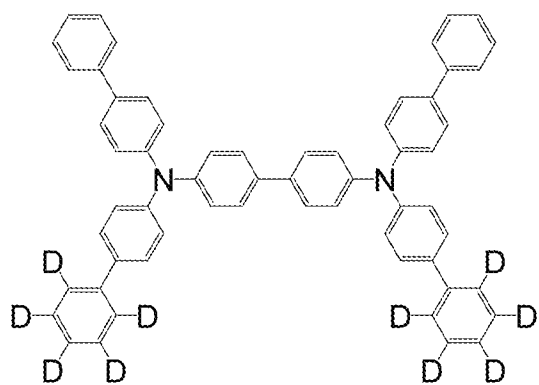


(5-17)

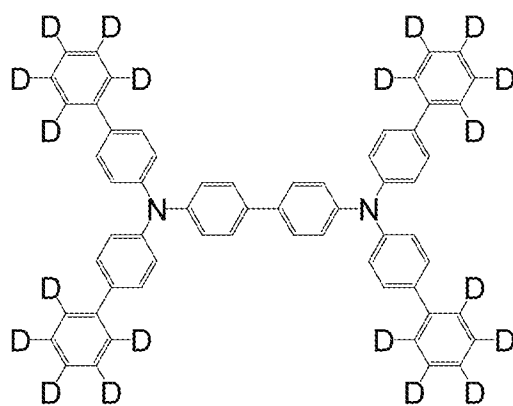


(5-18)

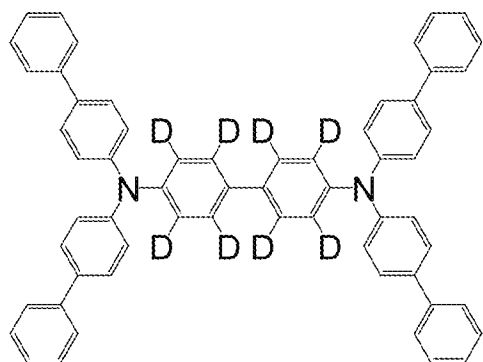
[図54]



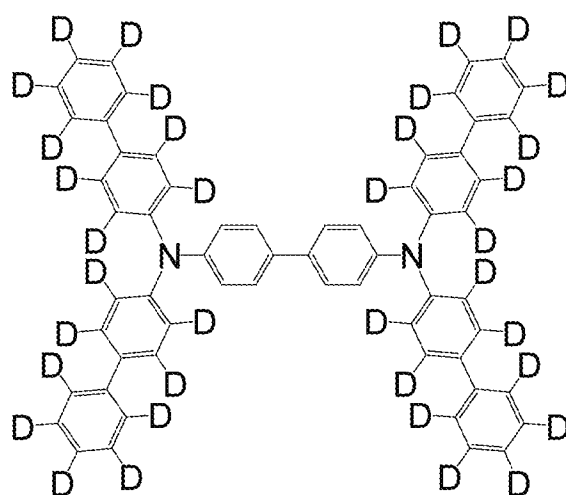
(5-19)



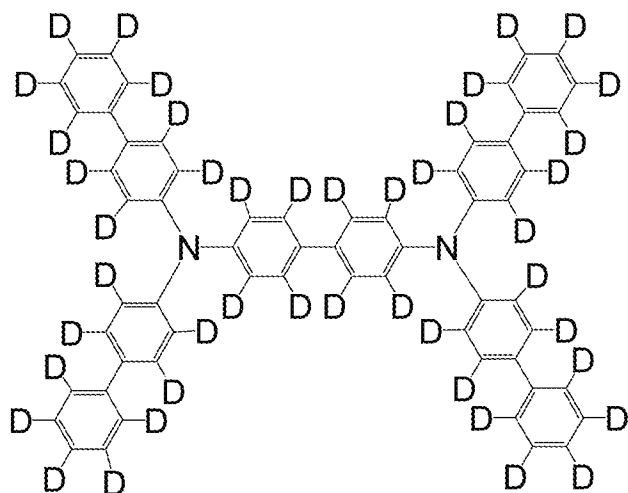
(5-20)



(5-21)

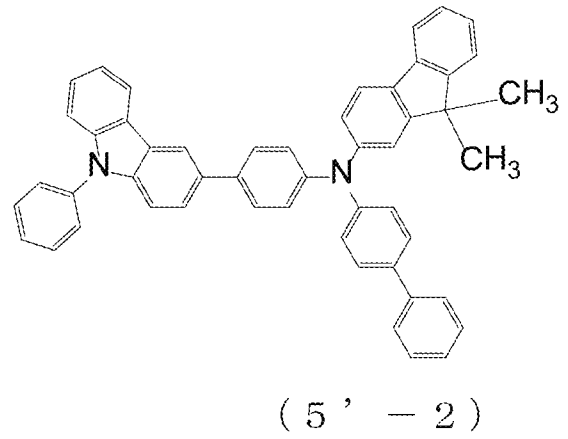
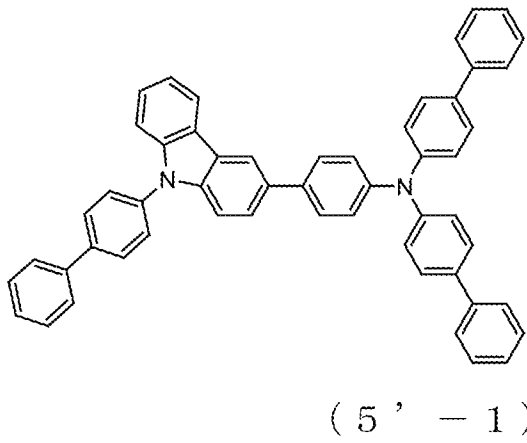


(5-22)

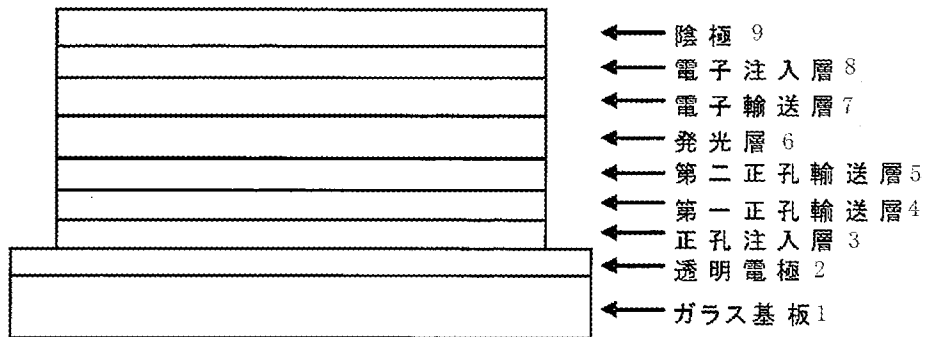


(5-23)

[図55]



[図56]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. 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)
 Int.Cl. 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2016/175211 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 03 November 2016, paragraphs [0241], [0268], [0555], examples 16-17, 21 & CN 107534093 A & KR 10-2017- 0141736 A	1-8
X A	WO 2016/111254 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016, paragraphs [0246], [0273], [0629], examples 68-69 & JP 2017-143272 A & US 2018/0006235 A1, examples 68-69, paragraphs [0213], [0215], [0222] & EP 3244462 A1 & CN 107112429 A & KR 10-2017-0102950 A & TW 201632495 A	1-7 8

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

"I" 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
 23 May 2018 (23.05.2018)

Date of mailing of the international search report
 05 June 2018 (05.06.2018)

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/JP2018/009163

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 2016/111269 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 14 July 2016, paragraphs [0020], [0093]-[0094] example 12 & US 2017/0358754 A1, examples 5-8, fig. 16, 35 & EP 3244463 A1 & KR 10-2017-0098944 A & CN 107408635 A & TW 201629008 A	1-8
X A	WO 2016/006629 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 14 January 2016, paragraphs [0106], [0130], examples 73-75, comparative example 4, fig. 84, 92 & US 2017/0179398 A1, examples 73-75, comparative example 4, fig. 84, 92 & EP 3168887 A1 & KR 10-2017-0028406 A & CN 106688119 A & TW 201610089 A	1-6, 8 7
A	WO 2015/190400 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 17 December 2015, entire text & US 2017/0186967 A1 & EP 3156402 A1 & KR 10-2017-0016936 A & CN 106573911 A & TW 201602097 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. 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. 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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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） CPlus/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 2016/175211 A1（保土谷化学工業株式会社）2016.11.03, [0241]、[0268]、[0555]、実施例16-17、21 & CN 107534093 A & KR 10-2017-0141736 A	1-8
X A	WO 2016/111254 A1（保土谷化学工業株式会社）2016.07.14, [0246]、[0273]、[0629]、実施例68-69 & JP 2017-143272 A & US 2018/0006235 A1 Examples 68-69, [0213], [0215], [0222] & EP 3244462 A1 & CN 107112429 A & KR 10-2017-0102950 A & TW 201632495 A	1-7 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.05.2018	国際調査報告の発送日 05.06.2018	
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） 倉本 勝利 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 4463

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 2016/111269 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2016.07.14, [0020]、[0093] – [0094] 実施例12、 & US 2017/0358754 A1 Examples 5-8, Figs 16, 35 & EP 3244463 A1 & KR 10-2017-0098944 A & CN 107408635 A & TW 201629008 A	1-8
X A	WO 2016/006629 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2016.01.14, [0106]、[0130]、実施例73 – 75、比較例4、図84、 図92 & US 2017/0179398 A1 Examples 73-75, Comparative Example 4, Fig 84, Fig 92 & EP 3168887 A1 & KR 10-2017-0028406 A & CN 106688119 A & TW 201610089 A	1-6, 8 7
A	WO 2015/190400 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2015.12.17, 全文 & US 2017/0186967 A1 & EP 3156402 A1 & KR 10-2017-0016936 A & CN 106573911 A & TW 201602097 A	1-8