

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/137741 A1

- (51) 国際特許分類:
C07B 63/00 (2006.01) C07D 219/02 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01) C07D 279/26 (2006.01)
C07C 211/57 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)
C07C 211/61 (2006.01) H01L 31/10 (2006.01)
C07C 221/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
C07C 225/22 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 209/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058993
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 2 日(02.04.2012)
- (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 2011-086506 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011) JP
特願 2012-074554 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福▲崎▼
英治(FUKUZAKI Eiji).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事
務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING ORGANIC MATERIAL, MATERIAL FOR ORGANIC ELECTRONICS, PHOTOELEC-
TRIC CONVERSION ELEMENT, OPTICAL SENSOR, IMAGING ELEMENT, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機材料の精製方法、有機エレクトロニクス用材料、光電変換素子、光センサ、撮像素
子、及び有機電界発光素子

(57) Abstract: A method for purifying an organic material, which can sublime and purify an organic material having a high sub-
limation temperature and high heat resistance within a short time with high purity and high yield. The method comprises: reducing
the concentration of inorganic impurities in an organic material to 5000 ppm or less, wherein the organic material has a temperature
of 10% weight loss of 250°C or higher as measured by thermogravimetry under a degree of vacuum of 1×10^{-2} Pa or less; and then
sublimating the organic material, thereby purifying the organic material.

(57) 要約: 高昇華温度で、耐熱性が高い有機材料を高純度、高収率、短時間で昇華精製することができ
る、有機材料の精製方法であって、真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10% 重量減少温度
が 250°C 以上の有機材料中の無機不純物の濃度を 5000 ppm 以下とした後に、該有機材料を昇華精
製する有機材料の精製方法。

WO 2012/137741 A1

明 細 書

発明の名称：

有機材料の精製方法、有機エレクトロニクス用材料、光電変換素子、光センサ、撮像素子、及び有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機材料の精製方法、有機エレクトロニクス用材料、光電変換素子、光センサ、撮像素子、及び有機電界発光素子に関する。特に、光電変換素子、有機電界発光素子、有機薄膜トランジスタ等の有機半導体素子の構成材料などとして用いられる有機材料の純度向上に有効な精製方法及び純度が向上した有機エレクトロニクス用材料に関する。また、光電変換素子用材料として有用な有機エレクトロニクス用材料及び該材料を用いた光電変換素子、光センサ、撮像素子、及び有機電界発光素子にも関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光（E L）素子、有機薄膜トランジスタ、光電変換素子に代表される有機エレクトロニクス素子は、軽量、面積、フレキシブル、印刷が可能などの特徴から電子ペーパーやディスプレイ、照明などの様々な用途への展開が期待されている。

[0003] 例えば、撮像素子として、有機材料を用いた素子が検討されている。一般に、撮像素子は半導体中に光電変換部位を2次元的に配列して画素とし、各画素で光電変換により発生した信号をCCD回路やCMOS回路により電荷転送、読み出しを行う平面型受光素子が広く用いられている。従来の光電変換部位は、一般にSiなどの半導体中にPN接合を用いたフォトダイオード部が形成されたものが用いられているが、近年、多画素化が進む中で画素サイズが小さくなっており、フォトダイオード部の面積が小さくなり、開口率の低下、集光効率の低下及びその結果である感度低下が課題となっている。開口率等を向上させる手法として、有機材料を用いた光電変換膜を有する固体撮像素子が検討されている。

[0004] また、有機半導体を用いる太陽電池は、シリコンなどに代表される無機太陽電池に比べ製造工程の容易さから低コストで大面積化が可能であるという利点を持ち、広く検討されているが、エネルギー変換効率は低く実用レベルに達していない。

[0005] 有機電界発光（E L）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、表示素子、発光素子として注目されている。有機E L素子は消費電力を大幅低減、小型化、大面積化が容易であり、次世代の表示素子、発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

[0006] 通常、有機化合物には合成過程に由来する未反応物・中間生成物・無機塩類などの不純物が多く含まれており、有機エレクトロニクス用材料としてそのまま使用した場合には、前記不純物が正孔若しくは電子伝導を妨げるトラップ若しくは正孔と電子の再結合を妨げるトラップ、また再結合で生じる励起子のクエンチャーとして作用するので、駆動電圧の上昇、発光効率や光電変換効率の低下などの素子性能に悪影響を与えることが知られている。

[0007] そこで、有機エレクトロニクス用材料に含まれる不純物を除去する方法として、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶、再沈精製、昇華精製などの精製方法が用いられてきた。特に昇華精製は、無溶媒で精製が行うため、溶媒に含まれる不純物の混入や材料中への溶媒残留（素子作製で行う真空蒸着中の真空度低下の原因となる）が抑制できるため、高純度の有機エレクトロニクス用材料を得るための精製方法として広く用いられてきた。

例えば、特許文献1では、有機E L素子に用いられるカルバゾール誘導体を昇華精製により昇華している。

[0008] しかしながら、通常の昇華精製方法は昇華に時間がかかり、また収率も低く、その改善が望まれていた。

また、耐熱性が高い材料の昇華精製は、材料の昇華温度が高くなるため、より時間がかかり、材料自体の分解が生じることが知られている。この材料分解物は素子中に混入すると、電荷トラップや励起子クエンチャーとして作用して素子性能を低下させる原因ともなり得るため、材料分解を起こさせな

い昇華精製方法の提案が望まれていた。

[0009] 特許文献2～5では、昇華精製装置の改良により昇華速度、収率を向上させる試みがなされているが、昇華させる材料については十分に記載されていない。

[0010] 特許文献6及び7においては、材料の攪拌、振動や核成長の促進（石英ウールの添加）により効率（高純度、高収率、短時間）の向上を達成しているが、昇華前の材料に含まれる不純物量については十分に記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国特開2007-284411号公報

特許文献2：国際公開第01/070364号

特許文献3：日本国特許第2706936号明細書

特許文献4：日本国特開2007-44592号公報

特許文献5：日本国特開2003-88704号公報

特許文献6：日本国特開2000-203988号公報

特許文献7：日本国特開平11-171801号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 前述の通り、有機エレクトロニクス用材料として使用される有機化合物に含まれる不純物は素子性能に悪影響を与えるため、有機エレクトロニクス用材料では、一般的に昇華精製による不純物除去が行われているが、昇華効率（高純度、高収率、昇華時間）に問題があった。

[0013] 特に、昇華温度の高い材料は、該材料の熱分解温度と昇華温度との差が小さく、昇華精製中の材料の熱分解が起こりやすい。材料の熱分解は純度、収率を低下させるため、高昇華温度の材料を効率よく昇華させるのは困難であった。

更に、高い耐熱性（高いガラス転移温度 T_g ）を有する材料は、 $v a n$

der Waals力が大きく分子量の大きな材料が多く、分子量が大きな分子は昇華温度が高く、材料の熱分解温度との差が小さくなりやすいため、効率の良い昇華条件を見出すのは困難である。

このため、耐熱性が高い有機材料の昇華精製を効率よく行うことは難しく、他の精製方法を含めて、これらの有機材料については、高純度のものが得られていないのが実情であった。

[0014] 一方、有機エレクトロニクス用材料の中でも、光電変換素子用の材料は、カラーフィルタ設置、保護膜設置、素子のハンダ付け等、加熱工程を有する製造プロセスへの適用や保存性の向上のために、耐熱性が高いことが必要であった。

有機光電発光素子においても、カーナビゲーション用ディスプレイ、屋外型ディスプレイ、照明用途において耐熱性の高い材料が必要とされている。

前述のとおり、有機エレクトロニクス用材料には素子性能の観点から不純物除去が望まれ、耐熱性が高く、高純度の材料が望まれていた。

[0015] 以上のような状況に鑑みて、本発明の目的は、高昇華温度で、耐熱性が高い有機材料を高純度、高収率、短時間で昇華精製することができる、有機材料の精製方法を提供することである。

本発明の他の目的は、高昇華温度で、耐熱性が高く、高純度の有機エレクトロニクス用材料を提供することである。更に、本発明の他の目的は、該有機エレクトロニクス用材料を用いた光電変換素子、光センサ、撮像素子、及び有機電界発光素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者による鋭意検討の結果、昇華精製前の材料中に含まれる特定の不純物の量を一定量以下とすることで、該材料の昇華精製における昇華効率（高純度、高収率、昇華時間）を格段に向上させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、上記課題の具体的達成手段は以下のとおりである。

[0017] [1]

真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機材料の精製方法であって、

前記有機材料中の無機不純物の濃度を 5000 ppm 以下とした後に、該有機材料を昇華精製する、有機材料の精製方法。

[2]

前記濃度が 5000 ppm 以下の無機不純物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、又は典型金属に属する金属の原子及びイオンである、

[1] に記載の有機材料の精製方法。

[3]

前記濃度が 5000 ppm 以下の無機不純物が、アルカリ金属又は遷移金属に属する金属の原子及びイオンである、[2] に記載の有機材料の精製方法。

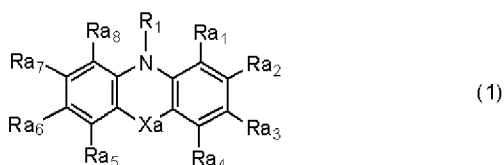
[4]

真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機エレクトロニクス用材料であって、該有機エレクトロニクス用材料の純度が 98.5% 以上である有機エレクトロニクス用材料。

[5]

前記有機エレクトロニクス用材料が、下記一般式 (1) で表される化合物である、[4] に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化1]



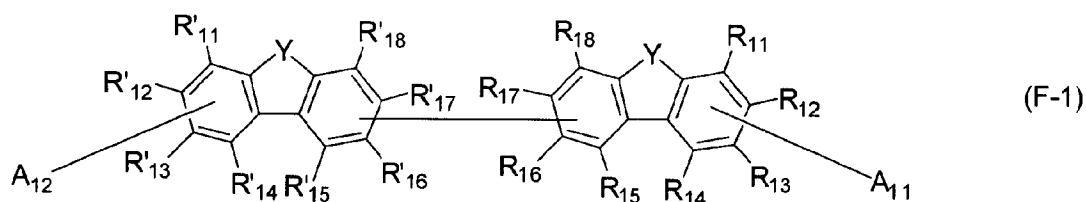
(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シ

クロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[6]

前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(F-1)で表される化合物である、[5]に記載の有機エレクトロニクス用材料。

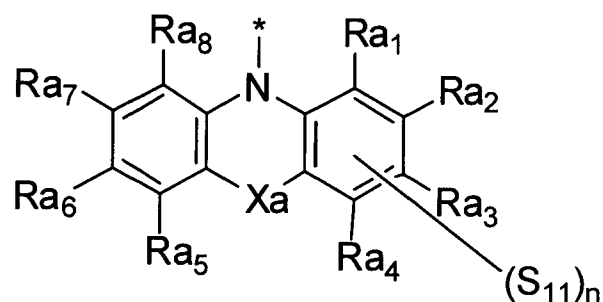
[化2]



(一般式(F-1)中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。但し、 $R_{15} \sim R_{18}$ 中のいずれか一つは、 $R'_{15} \sim R'_{18}$ 中のいずれか一つと連結し、単結合を形成する。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に下記一般式(A-1)で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[化3]

一般式(A-1)

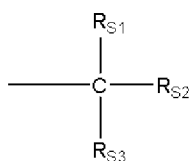


(一般式(A-1)中、 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表し、

これらは更に置換基を有してもよい。 $R_{a1} \sim R_{a8}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 $*$ は結合位置を表す。 X_a は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。 S_{11} はそれぞれ独立に下記置換基(S_{11})を示し、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ 中のいずれかひとつとして置換する。 n はそれぞれ独立に1～4の整数を表す。)

[化4]

置換基(S_{11})

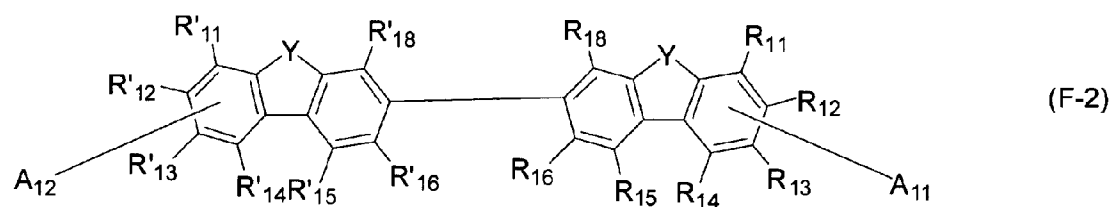


($R_{S1} \sim R_{S3}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{S1} \sim R_{S3}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

[7]

前記一般式(F-1)で表される化合物が、下記一般式(F-2)で表される化合物である、[6]に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化5]



(一般式(F-2)中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に前記一般式(A-1)で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸

素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。）

[8]

前記一般式 (F - 1) 及び前記一般式 (F - 2) において、前記一般式 (A - 1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換する、[6] 又は [7] に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[9]

前記一般式 (A - 1) における n が 1 又は 2 を表す、[6] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[1 0]

前記一般式 (A - 1) における R_{a3} 及び R_{a6} のいずれか少なくとも 1 つがそれぞれ独立に、前記置換基 (S_{11}) を表す、[6] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[1 1]

前記一般式 (F - 1) 及び前記一般式 (F - 2) における Y が $-N(R_{20})-$ を表し、該 R_{20} はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、[6] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

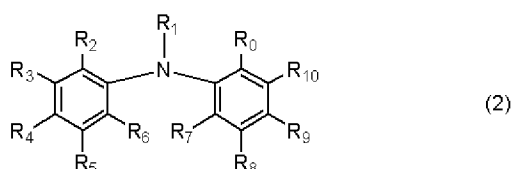
[1 2]

前記一般式 (F - 1) 及び前記一般式 (F - 2) における Y が $-C(R_{21})(R_{22})-$ を表し、該 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、[6] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[1 3]

前記有機エレクトロニクス用材料が、下記一般式 (2) で表される材料である、[4] に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化6]



(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。)

[14]

前記一般式(2)において、置換基を有してもよい R_1 がアリール基である、[13]に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[15]

前記有機エレクトロニクス用材料のガラス転移温度 T_g が 130°C 以上である、[4]～[14]のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[16]

前記有機エレクトロニクス用材料の分子量が $500 \sim 2000$ である、[4]～[15]のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[17]

透明導電性膜、光電変換膜、及び導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、前記光電変換膜は、光電変換層及び電子ブロッキング層を含み、前記電子ブロッキング層が[4]～[16]のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料を含有する、光電変換素子。

[18]

前記光電変換層がn型有機半導体を含む、[17]に記載の光電変換素子。

[19]

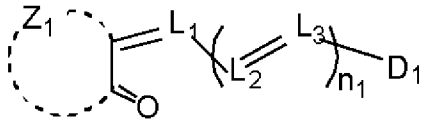
前記n型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である、[18]に記載の光電変換素子。

[20]

前記光電変換膜が下記一般式(1)の化合物を含む、[17]～[19]のいずれか1項に記載の光電変換素子。

一般式(1)

[化7]



(式中、 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n_1 は0以上の整数を表す。)

[21]

[17]～[20]のいずれか1項に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記光電変換層及び前記電子ブロッキング層を、それぞれ真空加熱蒸着により成膜する工程を含む、光電変換素子の製造方法。

[22]

[17]～[20]のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む光センサ。

[23]

[17]～[20]のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。

[24]

一対の電極間に、発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層に[4]～[16]のいずれか1項に記載に記載の有機エレクトロニクス用材料を含有する、有機電界発光素子。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、昇華精製前の材料に含まれる無機不純物の量を少なくすることで、高い昇華温度を有し、耐熱性の高い有機材料を、高効率（高純度、高収率、短い昇華時間）で昇華精製することができる。

また、本発明の方法で精製した高純度の有機材料を有機エレクトロニクス用材料として用いることで高性能の有機エレクトロニクス素子を得ることができる。特に、光電変換素子に適用する場合、低い暗電流を示し、かつ素

子を加熱処理した場合にも暗電流の増加幅を小さい光電変換素子及びそのような光電変換素子を備えた撮像素子を提供することができる。更に、有機電界発光素子に適用する場合、外部量子効率が高く、駆動電圧の低い有機電界発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1 (a) 及び図1 (b) は、それぞれ本発明に係る光電変換素子の一構成例を示す断面模式図である。

[図2]本発明に係る撮像素子の1画素分の断面模式図である。

[図3]本発明に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0021] [有機材料の精製方法]

本発明の有機材料の精製方法は、真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10%重量減少温度が 250℃以上の有機材料の精製方法であって、有機材料中の無機不純物の濃度を 5000 ppm 以下とした後に、該有機材料を昇華精製することを特徴とする。

ここで、真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10%重量減少温度は材料の昇華温度の指標であり、本発明では、該 10%重量減少温度が 250℃以上の材料は昇華精製温度が高い材料であることを意味する。

該 10%重量減少温度は 300℃以上がより好ましく、350℃以上が特に好ましい。高い耐熱性を有する有機材料（ガラス転移温度 T_g が高い有機材料）は、van der Waals 力が大きく分子量の大きい化合物が多く、昇華温度も高くなるため、10%重量減少温度も高くなる。

なお、熱重量測定は、所定の真空度において材料の温度を変化させながら、該材料の質量を測定する。熱重量測定と示差熱分析（測定対象材料と基準

物質との温度差を検知する測定)と同時に、いわゆる示差熱-熱重量同時測定(TG-DTA)によっても上記10%重量減少温度は測定することができる。

[0022] 本発明では、昇華温度が高く、耐熱性が高い有機材料であっても、該材料中の昇華精製前の無機不純物の濃度を5000ppm以下とすることで、高い昇華効率(高純度、高収率、短い昇華時間)で昇華精製することができる。その理由について詳細は定かではないが以下のように考えている。

一般的に、昇華精製では、減圧下(約0.2Pa以下)で材料を加熱、昇華させ、低温の捕集部で目的の化合物のみを分離させるが(化合物はそれぞれ固有の昇華温度を持っているため、捕集部に温度勾配をかけることで、不純物と目的物を分離できる)、昇華精製の進行に伴い、昇華前の材料に含まれていた高昇華温度の不純物(特に無機不純物)が、残渣として未昇華の材料に濃縮される。

残渣として濃縮された不純物は、未昇華の材料表面において固い殻を形成し、目的物への熱伝導の低下をもたらし昇華効率を著しく低下させ、あるいは殻の内部に閉じ込められた分子の昇華を阻害するため、昇華精製に要する時間を長くしていると推定される。昇華効率が悪くなると、加熱時間が長くなり、材料の熱分解が生じやすくなる。また、高昇華温度の不純物でも、特に無機不純物は、一般的に昇華点を有しないため、残渣として残りやすく、材料の昇華効率を低下させたり、無機不純物自体が材料の熱分解を促進させたりすると推定される。

本発明では、昇華精製前に含まれる無機不純物の濃度を5000ppm以下とすることで、昇華精製時において、未昇華の材料表面に形成される無機不純物由来の殻が形成されづらくし、材料への熱伝導効率を良好に保つことで、材料の昇華の阻害や熱分解を防ぐことができ、その結果、高純度、高収率、短精製時間の昇華精製が可能となったと考えられる。

また、高純度に精製された有機材料は、有機エレクトロニクス用材料として使用することで、高性能の有機エレクトロニクス素子を得ることができる。

[0023] 昇華精製前の有機材料中の無機不純物の濃度は、昇華効率がよく、純度の高い有機材料を得る観点から、2000ppm以下がより好ましく、1000ppm以下が更に好ましく、500ppm以下が更に好ましく、200ppm以下が特に好ましい。

有機材料中の無機不純物含量の定量方法は、特に限定されないが、定量分析法としては例えば、ICP発光分光分析法（ICP-AES）、原子吸光分析法（AAS）、ICP質量分析法（ICP-MS）、グロー放電質量分析法（GDMS）、蛍光X線分析法（XRF）、イオンクロマトグラフィー（IC）、キャピラリー電気泳動法（CE）等が挙げられる。分析元素の種類、定量性、感度の観点からICP発光分光分析法（ICP-AES）、原子吸光分析法（AAS）、ICP質量分析法（ICP-MS）で測定するのが好ましい。

[0024] （無機不純物）

有機材料に含まれることのある無機不純物としては、例えば、以下の原子及びイオンが挙げられる。

[0025] リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素。（なお、本発明では、上記元素が、昇華させる有機材料の置換基、置換基を構成する原子、又は対イオンとして含まれる場合には、無機不純物とは見なさない。）

[0026] 本発明の効果の点から、昇華精製前に有機材料中に含まれる濃度5000ppm以下の無機不純物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、典型金属に属する原子及びイオンであることが好ましく、アルカリ金

属、遷移金属に属する原子及びイオンであることがより好ましい。より具体的には、前記無機不純物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銅及びこれらのイオンであることが好ましく、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ニッケル、パラジウム、銅及びこれらのイオンであることがより好ましく、ルビジウム、セシウム、ニッケル、パラジウム、銅及びこれらのイオンであることが特に好ましい。

これらの金属原子及びそのイオンは、有機材料にその合成工程中で含まれやすく、昇華精製の加熱時に熱分解を促進させやすい。特に、アルカリ金属、遷移金属には触媒反応工程で使われることが多いため、有機材料中に不純物として含まれやすく、かつ触媒的に材料の熱分解を促進させやすい。中でも原子（イオン）半径の大きいアルカリ金属であるルビジウム、セシウムは反応性が高く分解を促進させやすい。また、パラジウム、銅原子も触媒活性が高く分解を促進させやすい。

このような理由により、上記金属原子及びそのイオンは無機不純物として昇華精製前の有機材料に含まれないことが望ましい。

[0027] （無機不純物の精製工程）

昇華精製前の有機材料に含まれる無機不純物の濃度を5000ppm以下とする方法としては、特に限定されないが、例えば、再結晶精製；再沈殿精製；カラムクロマトグラフィー精製；分液；水、溶媒による洗浄；リスラリー；ろ過；ろ別；イオン交換樹脂クロマトグラフィー；活性炭、珪藻土、イオン交換樹脂、樹脂による吸着などが挙げられる。

操作の簡便さ、製造適性を考慮すると、精製方法としては、再結晶精製；水、溶媒による洗浄；リスラリー；溶媒溶解後の不純物、沈殿物のろ別；活性炭、珪藻土、イオン交換樹脂、樹脂による吸着が好ましい。

また、酸化剤、還元剤、酸（例えば塩酸、硫酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、酢酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、塩化アンモニウムなど）、塩基（水酸化カリウム、水酸化ナ

トリウム、ナトリウムブトキシド、カリウムブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム、水酸化タリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、トリエチルアミン、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸セシウムなど）、塩（塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム）、キレート（アゾベンゼン化合物、ナフチルアゾ化合物、ピリジルアゾ化合物、シュウ酸、エチレンジアミン、ビピリジン、エチレンジアミン四酢酸、フェナントロリン、ポルフィリン、クラウンエーテル、シュウ酸、ロシエル塩、リンゴ酸、クエン酸）、単座配位子（N-複素環カルベン配位子、ホスフィン配位子（トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン）、ピリジン、アセトニトリル、ノルボルナジエン）等の可溶化剤、沈殿剤添加による無機金属元素及びイオンの可溶化、析出による無機不純物の除去を行っても良い。

[0028] （有機材料）

本発明の精製方法に用いる有機材料としては、真空度 1×10^{-2} Pa 以下の熱重量測定における 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機材料であれば、特に限定されないが、高純度が求められる光電変換素子、有機 EL 素子、有機薄膜トランジスタ等の有機エレクトロニクス用材料であることが好ましい。

上記 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機材料は、分子量が大きな有機材料である傾向があり、該有機材料の分子量は 500～2000 が好ましく、500～1500 がより好ましく、700～1500 がさらに好ましく、800～1500 が中でも好ましく、900～1500 が特に好ましく、940～1500 が最も好ましい。

また、上記 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機材料は、耐熱性が高い傾向があり、そのガラス転移温度 T_g は 130℃ 以上が好ましく、160℃ 以上がより好ましく、175℃ 以上が更に好ましく、200℃ 以上が更に好ましく、220℃ 以上が特に好ましい。ガラス転移温度が 130℃ 以上の

有機材料は、有機エレクトロニクス用材料として用いることで有機エレクトロニクス素子の耐熱性を向上させることができる。

[0029] [有機エレクトロニクス用材料]

本発明の有機エレクトロニクス用材料は、真空度 1×10^{-2} Pa 以下の熱重量測定における 10% 重量減少温度が 250℃ 以上の有機エレクトロニクス用材料であって、該有機エレクトロニクス用材料の純度が 98.5% 以上である。

該有機エレクトロニクス用材料の純度としては、99.0% 以上が好ましく、99.5% 以上がより好ましく、99.9% 以上が特に好ましい。昇華温度が高い有機エレクトロニクス用材料を本発明の精製方法により精製することにより、このような高純度にする事ができる

高昇華温度が高く、耐熱性が高い有機エレクトロニクス用材料で上記のような高純度のものを有機エレクトロニクス素子に用いることで、該素子の素子性能を向上させることができる。

[0030] 有機エレクトロニクス用材料としては、下記一般式 (1) で表される化合物や下記一般式 (2) で表される化合物が挙げられる。

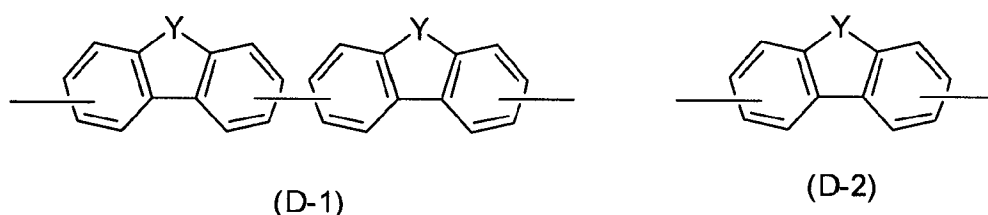
[0031] 一般式 (2) で表される化合物は、電荷の移動速度が高いため、素子の耐熱性を維持しつつ素子性能の向上が実現できる。具体的には、光電変換素子では、高い電荷捕集効率、高速応答を、有機電界発光素子では、高効率の発光、有機トランジスタでは高い On / Off 比を実現することができる。

[0032] 一方、縮環ジアリールアミン構造を有している一般式 (1) で表される化合物は、熱運動による分子の自由回転が抑制されるため、ガラス転移温度が高くなり、素子の耐熱性が高くなる。

[0033] 更に、縮環ジアリールアミン (下記一般式 (A-1) で表される置換基) を下記の 2 価の連結基 (D-1) でつないだ下記一般式 (F-1) で表される化合物は、光電変換素子の電子ブロッキング材料として有用である。連結基 (D-1) でつないだ下記一般式 (F-1) で表される化合物は、(D-2) で連結した材料と比較して、高分子量化し、耐熱性を向上させることが

できる。また、骨格間の結合がねじれて共役系が切断されているため、該材料を用いた層（例えば、電子ブロッキング層）とその隣接層（例えば、光電変換層）とが相互作用しないため、光電変換素子の暗電流が低く保たれると推定される。また、電荷輸送ユニットであるジアリールアミン構造が、分子の内側ではなく、両端に導入されているため、高い電荷輸送性を有していると考えられる。

[0034] [化8]



[0035] (Yはそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 $R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。)

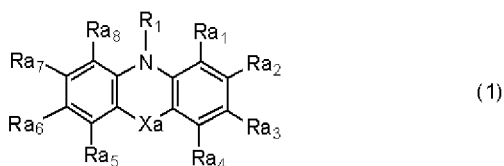
[0036] 更に、本発明者らの検討により、一般式(F-1)において、連結基(D-1)の連結位置、一般式(A-1)で表される置換基の結合位置、下記置換基(S_{11})の置換位置、及び置換基(S_{11})の種類を選択することで、光電変換素子の応答速度の低下を起こさずに電子ブロッキング層を高耐熱化させることができることが分かった。連結基(D-1)の連結位置、一般式(A-1)で表される置換基の結合位置、置換基(S_{11})の置換位置、及び置換基(S_{11})の最適点を見出すことで、光電変換層との相互作用抑制、高分子量化による一般式(F-1)で表される化合物同士の分子間力増大の効果が強く表われ、高耐熱化したと考えられる。

[0037] 以下、各一般式で表される化合物について説明する。

まず、一般式(1)で表される化合物について説明する。

[0038]

[化9]



[0039] (式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 Xa は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[0040] R_1 は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、置換基を有してもよい。該置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。該置換基を複数有する場合、置換基同士が連結して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

R_1 がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状・分岐状のアルキル基でもよいし、環状のアルキル基（シクロアルキル基）でもよいが、好ましくはシクロアルキル基である。炭素数は、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは4～20であり、より好ましくは5～16であり、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは19～35であり、より好ましくは20～31である。具体的には、シクロアルキル基としては、シクロアルキル基（シクロピロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセン-1-イル基等）等が挙げられる。

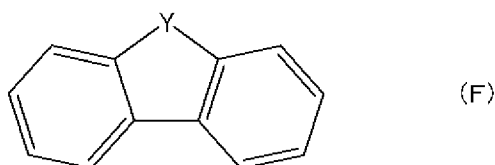
[0041] R_1 がアリール基である場合、アリール基としては、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは炭素数 6～20 であり、より好ましくは 6～16 であり、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは炭素数 21～35 であり、より好ましくは 21～31 の置換、無置換のアリール基である。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。

R_1 が複素環基である場合、複素環基としては、5 員又は 6 員の複素環基が挙げられ、具体的には、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、アゼピニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。アリール基又は複素環基は、2～4 個の単環からなる縮合環を含んでいてもよい。

[0042] R_1 として好ましくはアリール基又は複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、最も好ましくはフェニル基である。

また、 R_1 の他の好ましい態様として、下記一般式 (F) で表される骨格を有するアリール基又は複素環基である。

[0043] [化10]



[0044] (Y は、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 $R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。)

[0045] 一般式 (F) で表される骨格を有する基は更に置換基を有してもよく、置換基の具体例は後述の置換基 W が挙げられる。置換基として、更に一般式 (F) で表される骨格を有するアリール基又は複素環基（これらの基が更に後述の置換基 W を有してもよい）を有することも好ましい。また、置換基同士が連結して環を形成してもよく、形成する環としては後述の環 R が挙げられ

る。

R_1 の他のより好ましい態様としては、一般式(F)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基が単結合又は置換基を介して2個以上連結した態様(更に好ましくは2個連結した態様)であり、特に好ましい態様としては、一般式(F)で表される骨格を有するアリール基又は複素環基が単結合を介して2個連結した態様である。

[0046] 一般式(1)中、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられる。置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、又はアルコキシ基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基であり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

[0047] R_1 及び $R_{a1} \sim R_{a8}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

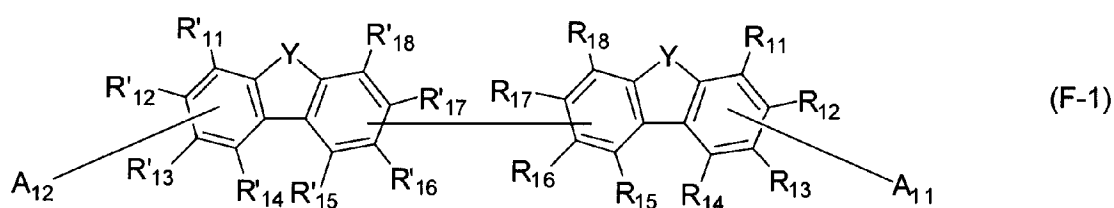
[0048] X_a は、単結合、酸素原子、又は、置換基を有してもよい、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表す。該置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、又はアリール基である。

X_a は、単結合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数2～12のアルケニレン基、炭素数6～14のアリーレン基、炭素数4～13の複素環基、酸素原子、硫黄原子、炭素数1～12の炭化水素基(好ましくはアリール基又はアルキル基)を有するイミノ基(例えばフェニルイミノ基、メチルイミノ基、*t*-ブチルイミノ基)、シリレン基が好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基(例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基)、炭素数2のアルケニレン基(例えば $-CH_2=$

CH₂—)、炭素数6～10のアリーレン基（例えば1,2-フェニレン基、2,3-ナフチレン基）、シリレン基がより好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基（例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基）が更に好ましい。

[0049] 一般式(1)で表される化合物として、好ましい形態の一つは、下記一般式(F-1)で表される化合物である。

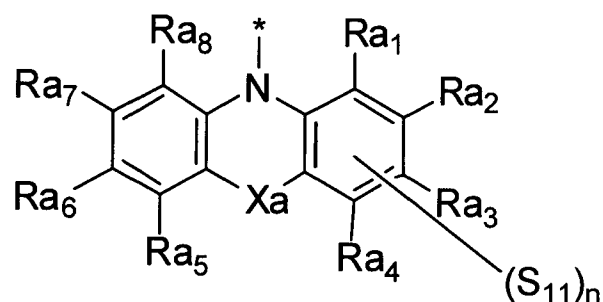
[0050] [化11]



[0051] (一般式(F-1)中、R₁₁～R₁₈、R'₁₁～R'₁₈はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。但し、R₁₅～R₁₈中のいずれか一つは、R'₁₅～R'₁₈中のいずれか一つと連結し、単結合を形成する。A₁₁及びA₁₂はそれぞれ独立に下記一般式(A-1)で表される置換基を表し、R₁₁～R₁₄中のいずれか一つ、及びR'₁₁～R'₁₄中のいずれか一つとして置換する。Yはそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[0052] [化12]

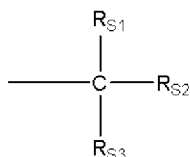
一般式(A-1)



[0053] (一般式 (A-1) 中、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 $R_{a1} \sim R_{a8}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。*は結合位置を表す。 X_a は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。 S_{11} はそれぞれ独立に下記置換基 (S_{11}) を示し、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ 中のいずれかひとつとして置換する。 n はそれぞれ独立に1～4の整数を表す。)

[0054] [化13]

置換基(S_{11})



[0055] ($R_{S1} \sim R_{S3}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{S1} \sim R_{S3}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

[0056] 一般式 (F-1) 中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。更なる置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

$R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ として好ましくは、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有して

いてもよい炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基、又は炭素数 4 ～ 16 の複素環基である。中でも電荷移動度、耐熱性の観点から、一般式 (A-1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換することが好ましく、一般式 (A-1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換し、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{18}$ 、 R'_{11} 、 $R'_{13} \sim R'_{18}$ が水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 18 のアルキル基であることがより好ましく、特に好ましくは一般式 (A-1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換し、 R_{11} 、 $R_{13} \sim R_{18}$ 、 R'_{11} 、 $R'_{13} \sim R'_{18}$ が水素原子である。

[0057] Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。すなわち、Y は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子からなる二価の連結基を表す。該置換基としては後述の置換基 W が挙げられる。

Y はそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 $R_{20} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表すことが好ましい。このうち、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、が好ましく、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-N(R_{20})-$ 、がより好ましく、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ が特に好ましい。

[0058] 前記 $-C(R_{21})(R_{22})-$ において、 R_{21} 及び R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。 R_{21} 及び R_{22} は更に置換基を有してもよく、その更なる置換基の具体例は置換基 W が挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基である。

R_{21} 及び R_{22} として好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基

を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 6～18 のアリール基、又は炭素数 4～16 の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基である。

[0059] 前記 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ において、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表す。 R_{23} 及び R_{24} はさらに置換基を有してもよく、そのさらなる置換基の具体例は置換基 W が挙げられ、好ましくはアルキル基、アリール基、又はアルコキシ基である。

R_{23} 及び R_{24} として好ましくは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 6～18 のアリール基、又は炭素数 4～16 の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基である。

また、 R_{23} 及び R_{24} は結合して環を形成してもよく、該環としては脂肪族炭化水素環が好ましく、炭素数 4～10 の脂肪族炭化水素環がより好ましい。

[0060] 前記 $-N(R_{20})-$ において、 R_{20} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。 R_{20} は更に置換基を有してもよく、その更なる置換基の具体例は置換基 W が挙げられ、好ましくはアルキル基、又はアリール基である。

R_{20} としてより好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 6～18 のアリール基、又は炭素数 4～16 の複素環基であり、更に好ましくは水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～18 のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基である。

[0061] 一般式 (A-1) における $R_{a1} \sim R_{a8}$ は、それぞれ独立に、水素原子、

ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_8$ は更に置換基を有してもよく、その更なる置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、アルキル基が好ましい。また、 $Ra_1 \sim Ra_8$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、プリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、シロール環などが挙げられる。好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環であり、さらに好ましくは、炭素数5～18のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環であり、特に好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環であり、中でも好ましくは炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環であり、最も好ましくは、炭素数5～6のシクロアルキル環、ベンゼン環、インダン環である。これらの環は更に後述する置換基Wを有していてもよい。

[0062] $Ra_1 \sim Ra_8$ として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6

～18のアリール基、炭素数4～16の複素環基、炭素数1～2のアルコキシ基が好ましく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～14のアリール基がより好ましく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。アルキル基は分岐を有するものであってもよい。

Ra₁～Ra₈の好ましい具体例としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

また、Ra₃及びRa₆の少なくとも一方が水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、かつRa₁、Ra₂、Ra₄、Ra₅、Ra₇、Ra₈は、水素原子である場合、又はRa₂及びRa₇の少なくとも一方が水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、かつRa₁、Ra₃、Ra₄、Ra₅、Ra₆、Ra₈は、水素原子である場合が好ましく、Ra₃及びRa₆が水素原子又は炭素数1～6のアルキル基であり、かつRa₁、Ra₂、Ra₄、Ra₅、Ra₇、Ra₈は、水素原子である場合が特に好ましい。

[0063] Xaは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。該更なる置換基の具体例は置換基Wが挙げられ、好ましくはアルキル基、又はアリール基である。

Xaは、単結合、炭素数1～12のアルキレン基、炭素数2～12のアルケニレン基、炭素数6～14のアリーレン基、炭素数4～13の複素環基、酸素原子、硫黄原子、炭素数1～12の炭化水素基（好ましくはアリール基又はアルキル基）を有するイミノ基（例えばフェニルイミノ基、メチルイミノ基、*t*-ブチルイミノ基）、シリレン基が好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1～6のアルキレン基（例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-ジメチルメチレン基）、炭素数2のアルケニレン基（例えば-CH₂=CH₂-）、炭素数6～10のアリーレン基（例えば1,2-フェニレン基、

2, 3-ナフチレン基)、シリレン基がより好ましく、単結合、酸素原子、炭素数1~6のアルキレン基(例えばメチレン基、1, 2-エチレン基、1, 1-ジメチルメチレン基)が更に好ましい。

[0064] 置換基(S_{11})において、 R_{S1} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{S1} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*so-プロピル基、ブチル基、又は*tert*-ブチル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、*i*so-プロピル基、又は*tert*-ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、*i*so-プロピル基、又は*tert*-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、又は*tert*-ブチル基である。

[0065] R_{S2} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{S2} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基、より好ましくは水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基であり、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*so-プロピル基、ブチル基、又は*tert*-ブチル基であり、更に好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基であり、より好ましくは水素原子、メチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0066] R_{S3} は水素原子又はアルキル基を表す。 R_{S3} として、化学的安定性、電荷移動度、耐熱性の観点から、好ましくは、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基、より好ましくは水素原子、又は炭素数1~6のアルキル基であり、具体的には、水素原子、又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

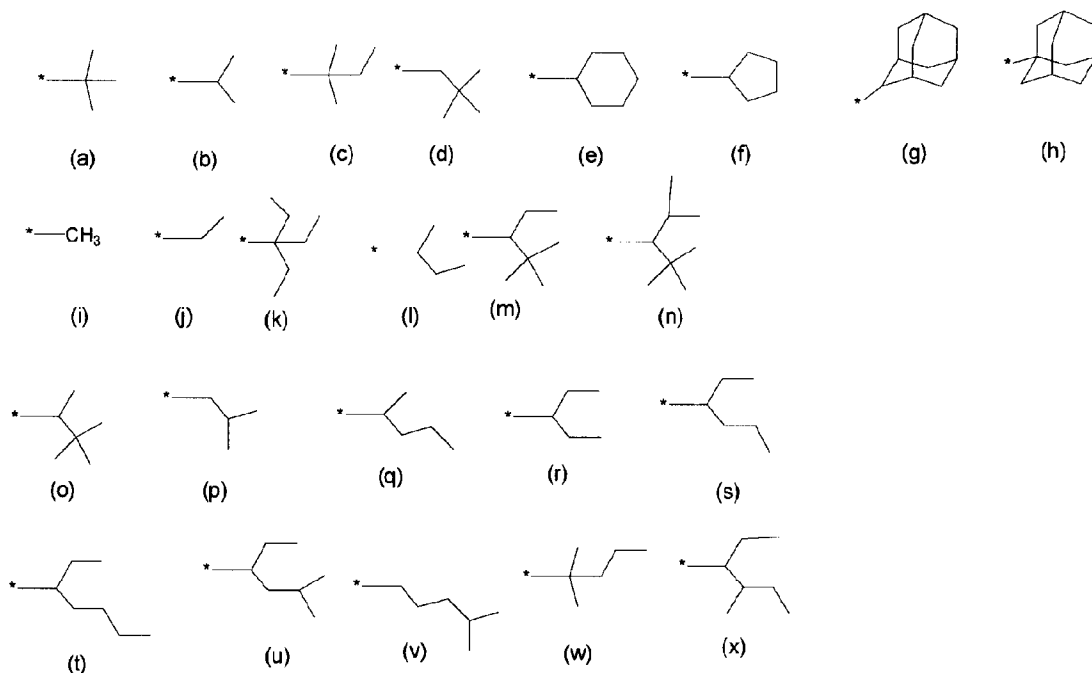
[0067] また、 $R_{S1} \sim R_{S3}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。該環としては、脂肪族炭化水素環が好ましい。環員数は特に限定されないが、好ましくは5~12員環であり、より好ましくは5又は6員環であり、更に好ましくは6員環である。該環としては、具体的には、シクロペン

タン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環などが挙げられる。

[0068] S_{11} は上記置換基 (S_{11}) を示し、 $Ra_1 \sim Ra_8$ 中のいずれかひとつとして置換する。一般式 (A-1) における Ra_3 及び Ra_6 のいずれか少なくとも1つがそれぞれ独立に、置換基 (S_{11}) を表すことが好ましい。

置換基 (S_{11}) として好ましくは下記 (a) ~ (x) を挙げることができ、(a) ~ (j) がより好ましく、(a) ~ (h) がより好ましく、(a) ~ (f) が特に好ましく、更に (a) ~ (c) が好ましく、(a) が最も好ましい。下記 (a) ~ (x) において「*」は、一般式 (A-1) に置換する位置を表す。

[0069] [化14]



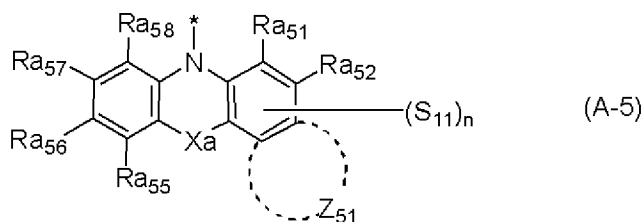
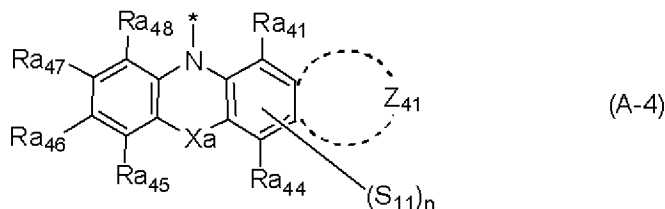
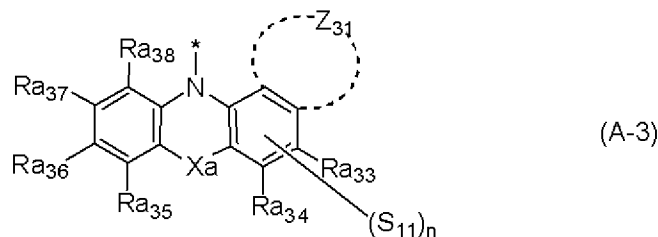
[0070] n はそれぞれ独立に1~4の整数を表し、1~3が好ましく、1又は2がより好ましく、2が特に好ましい。 S_{11} で表される置換基が導入されることで、一般式 (F-1) で表される化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって一般式 (F-1) で表される化合物同士の分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[0071] 本発明における好ましい態様の一つとして、一般式 (A-1) で表される

基において、 $Ra_1 \sim Ra_8$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合が挙げられる。

[0072] 一般式 (A-1) で表される基において、 $Ra_1 \sim Ra_8$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合、好ましい形態のひとつは、一般式 (A-1) が、下記一般式 (A-3) ~ (A-5) で表される基である。

[0073] [化15]



[0074] (一般式 (A-3) ~ (A-5) 中、 $Ra_{33} \sim Ra_{38}$ 、 Ra_{41} 、 $Ra_{44} \sim Ra_{48}$ 、 Ra_{51} 、 Ra_{52} 、 $Ra_{55} \sim Ra_{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。*は結合位置を表す。Xaは、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、又はイミノ基を表す。S₁₁はそれぞれ独立に前記置換基 (S₁₁) を示し、R

$a_{33} \sim R a_{38}$ 、 $R a_{41}$ 、 $R a_{44} \sim R a_{48}$ 、 $R a_{51}$ 、 $R a_{52}$ 、 $R a_{55} \sim R a_{58}$ 中のいずれかひとつとして置換する。 Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} はシクロアルキル環、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環を表す。 n は1～4の整数を表す。）

[0075] 一般式 (A-3) ～ (A-5) の $X a$ 、 S_{11} 、及び n は一般式 (A-1) の $X a$ 、 S_{11} 、及び n と同義であり、好ましいものも同様である。一般式 (A-3) ～ (A-5) の $R a_{33} \sim R a_{38}$ 、 $R a_{41}$ 、 $R a_{44} \sim R a_{48}$ 、 $R a_{51}$ 、 $R a_{52}$ 、 $R a_{55} \sim R a_{58}$ は一般式 (A-1) の $R a_{21} \sim R a_{28}$ が表す水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基と同義であり、好ましいものも同様である。

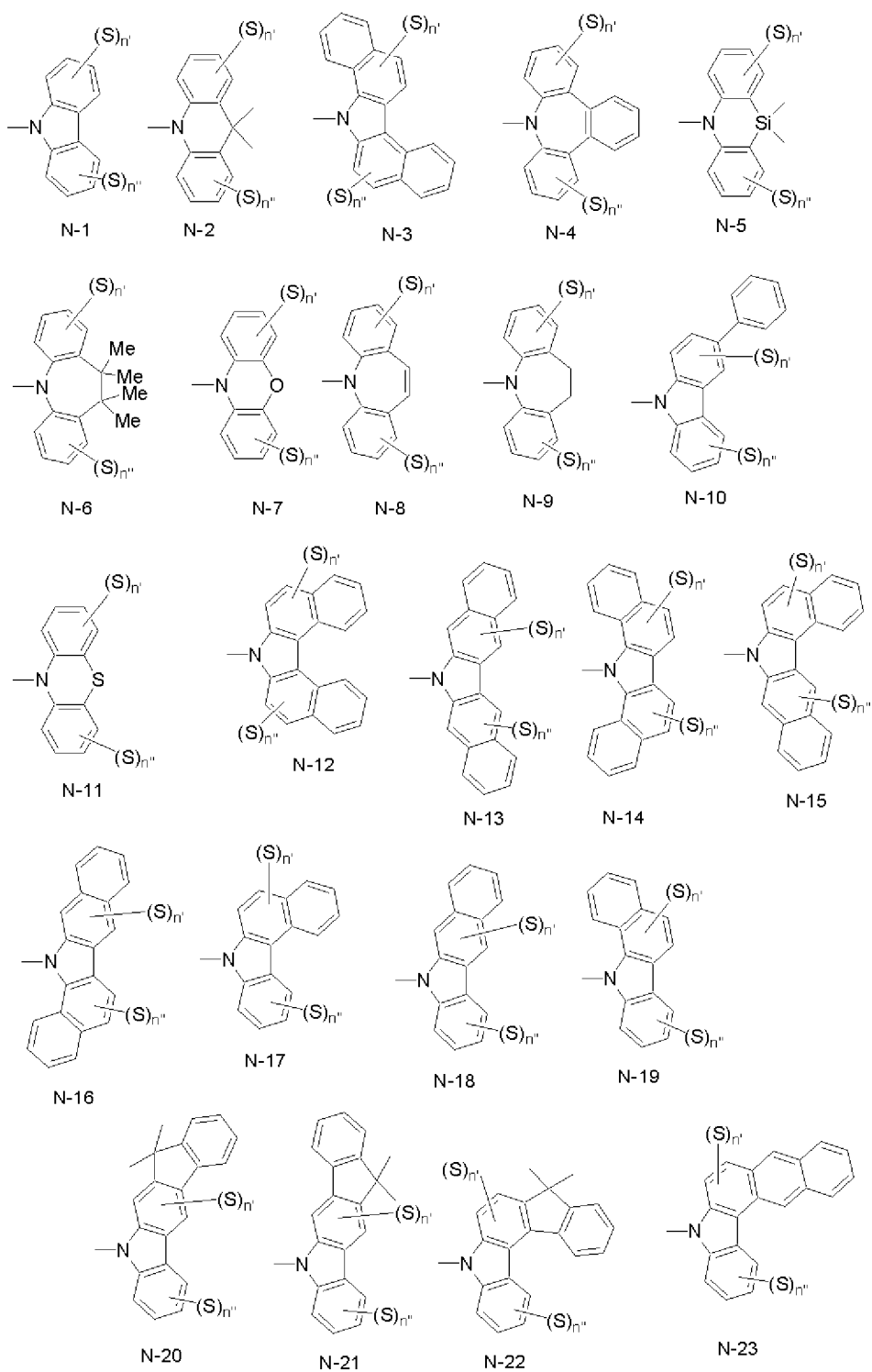
[0076] Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} はシクロアルキル環、芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環を表す。 Z_{31} 、 Z_{41} 、 Z_{51} として表される環として好ましくは、炭素数 5 ～ 18 のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、シロール環などが挙げられる。より好ましくは、炭素数 5 ～ 18 のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環であり、更に好ましくは、炭素数 5 ～ 18 のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、インドール環、カルバゾール環、インダ

ゾール環であり、特に好ましくは、炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環、アントラセン環であり、中でも好ましくは炭素数5～10のシクロアルキル環、ベンゼン環、ナフタレン環、インダン環であり、最も好ましくは、炭素数5～6のシクロアルキル環、ベンゼン環、インダン環である。これらの環は更に後述する置換基Wを有していてもよい。

[0077] 一般式(A-1)で表される基の具体例としては、下記N-1～N-135で表される基が挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されない。一般式(A-1)で表される基として好ましくはN-1～N-93であり、N-1～N-79がより好ましく、N-1～N-37がより更に好ましく、N-1～N-3、N-12～N-22、N-24～N-35が中でも好ましく、N-1～N-3、N-17～N-22、N-30～N-35が特に好ましく、N-1～N-3、N-17～N-19、N-30～N-32が最も好ましい。図中の(S)は前述の置換基(S_{11})を表し、 n' 及び n'' は各々独立に1～4の整数を表し、 $n' + n''$ は1～4の整数である。

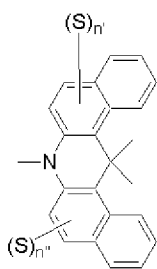
[0078]

[化16]

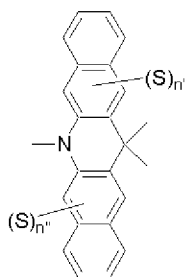


[0079]

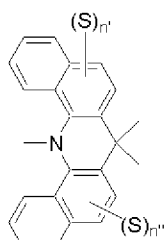
[化17]



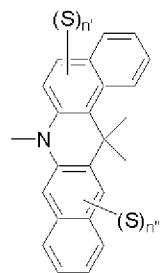
N-24



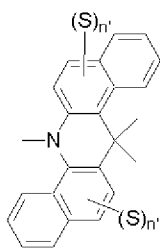
N-25



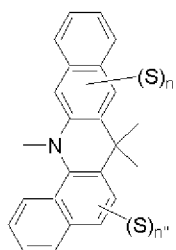
N-26



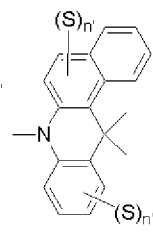
N-27



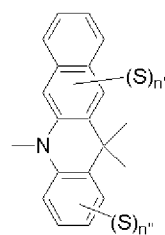
N-28



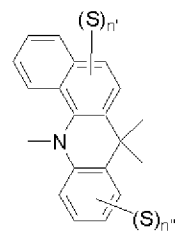
N-29



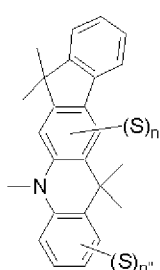
N-30



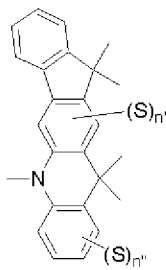
N-31



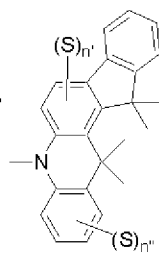
N-32



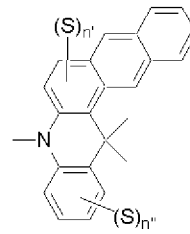
N-33



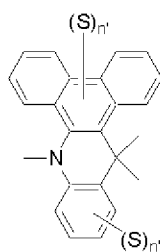
N-34



N-35



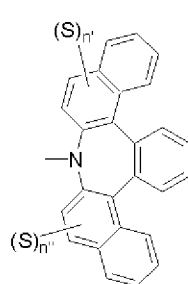
N-36



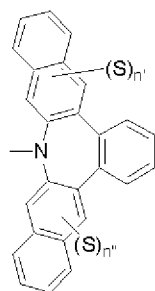
N-37

[0080]

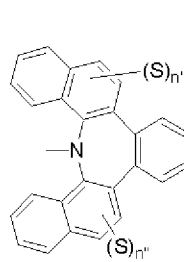
[化18]



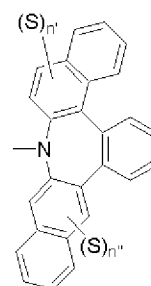
N-38



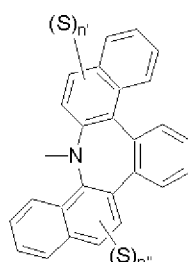
N-39



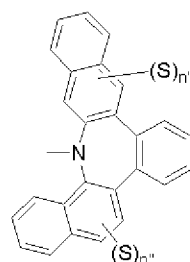
N-40



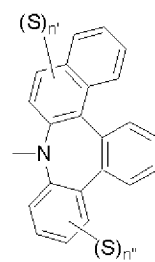
N-41



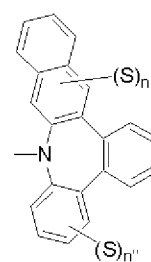
N-42



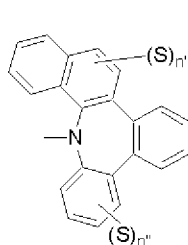
N-43



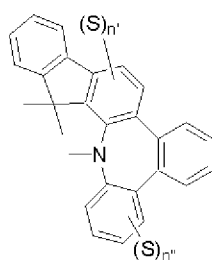
N-44



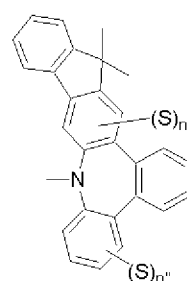
N-45



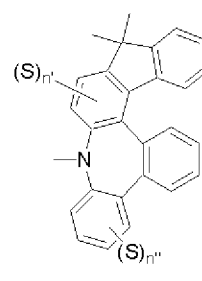
N-46



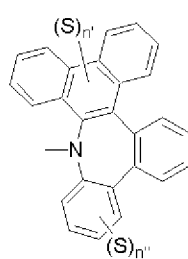
N-47



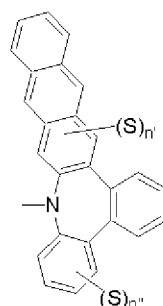
N-48



N-49



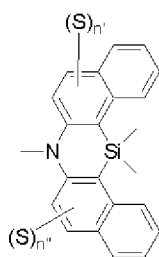
N-50



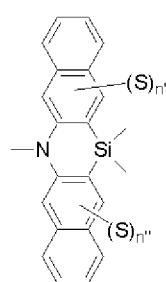
N-51

[0081]

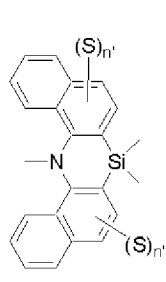
[化19]



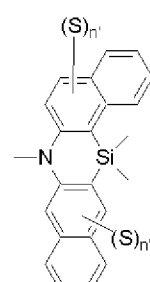
N-52



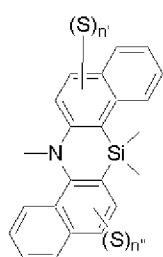
N-53



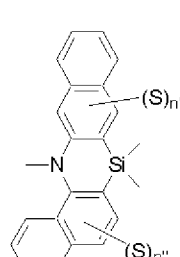
N-54



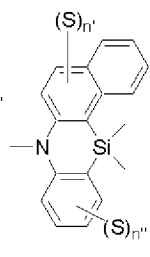
N-55



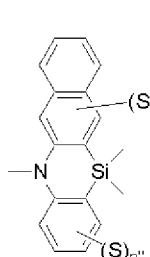
N-56



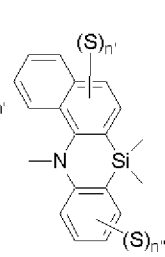
N-57



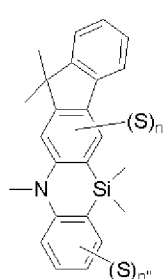
N-58



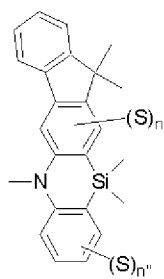
N-59



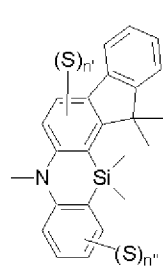
N-60



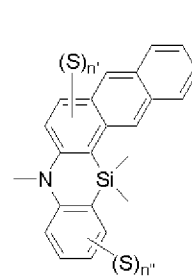
N-61



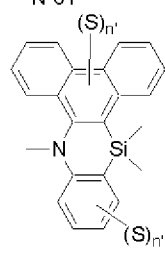
N-62



N-63



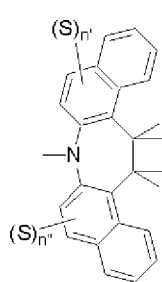
N-64



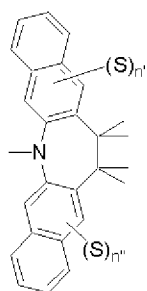
N-65

[0082]

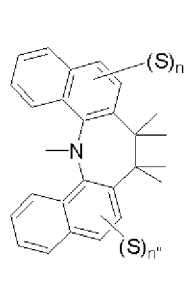
[化20]



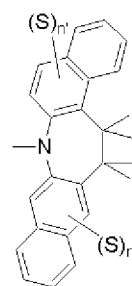
N-66



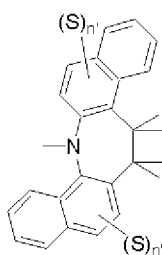
N-67



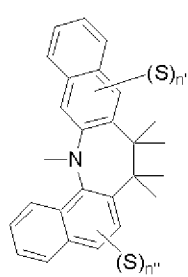
N-68



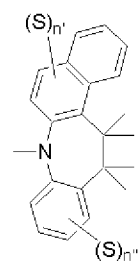
N-69



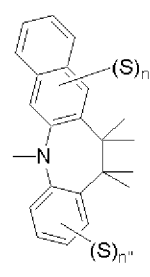
N-70



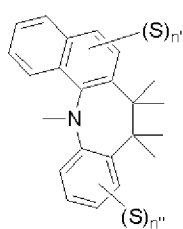
N-71



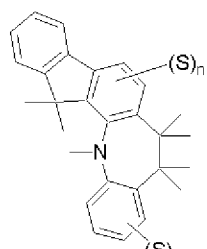
N-72



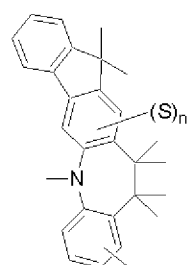
N-73



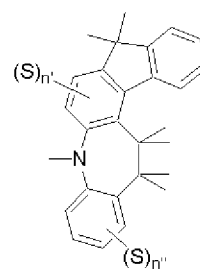
N-74



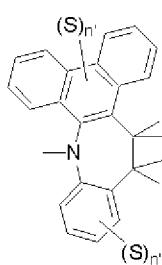
N-75



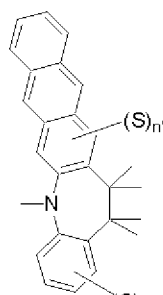
N-76



N-77



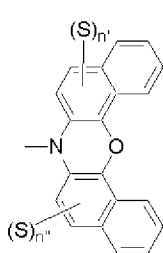
N-78



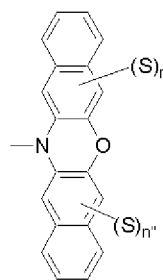
N-79

[0083]

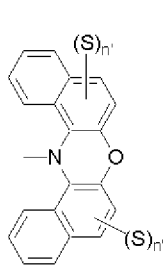
[化21]



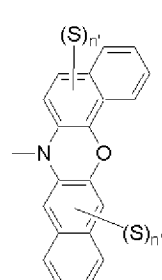
N-80



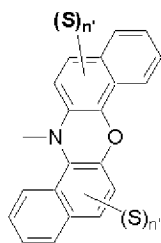
N-81



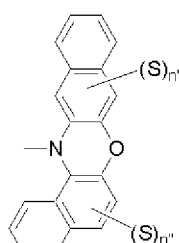
N-82



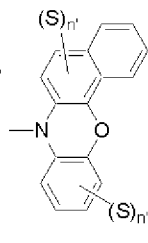
N-83



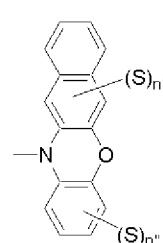
N-84



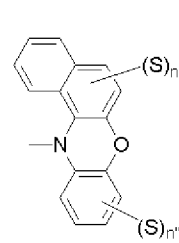
N-85



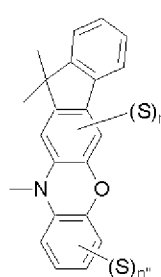
N-86



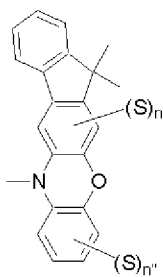
N-87



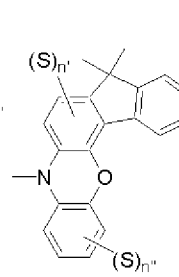
N-88



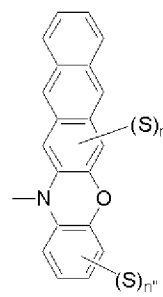
N-89



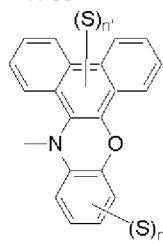
N-90



N-91



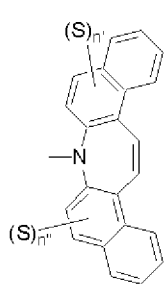
N-92



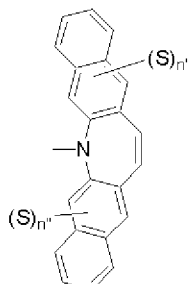
N-93

[0084]

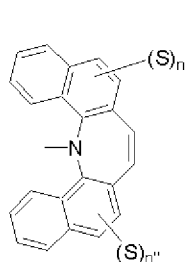
[化22]



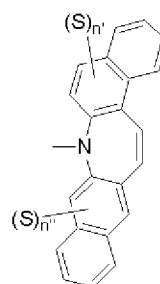
N-94



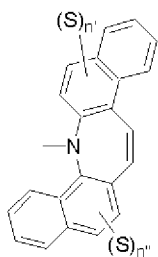
N-95



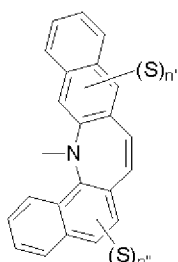
N-96



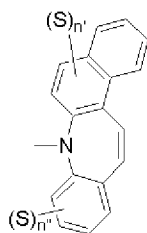
N-97



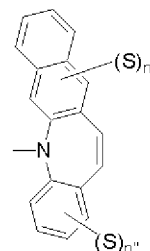
N-98



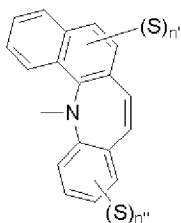
N-99



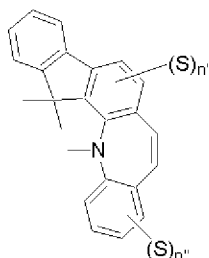
N-100



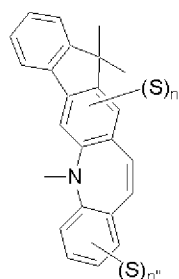
N-101



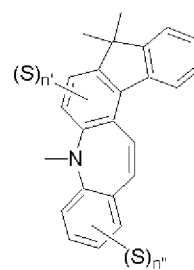
N-102



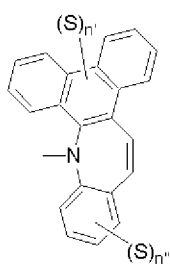
N-103



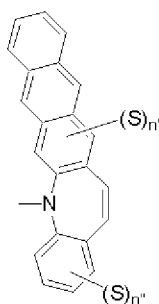
N-104



N-105



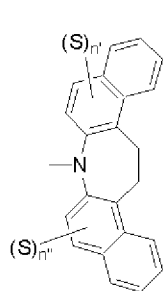
N-106



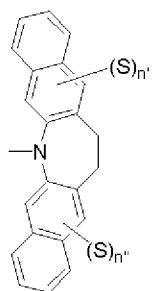
N-107

[0085]

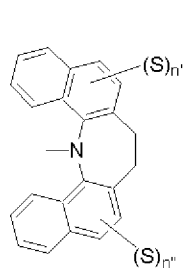
[化23]



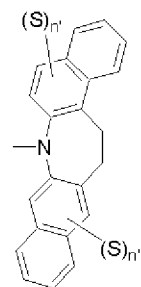
N-108



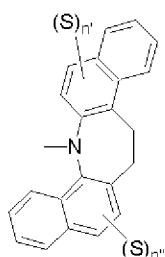
N-109



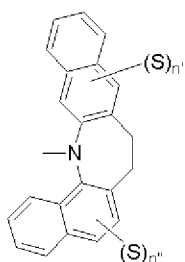
N-110



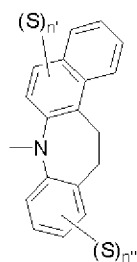
N-111



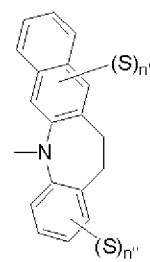
N-112



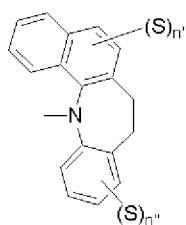
N-113



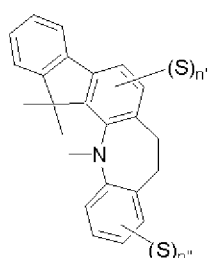
N-114



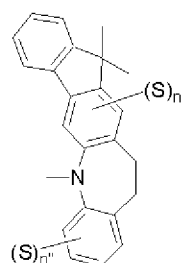
N-115



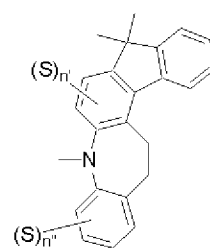
N-116



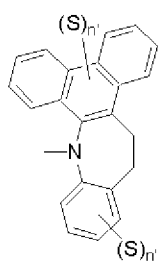
N-117



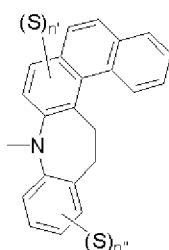
N-118



N-119



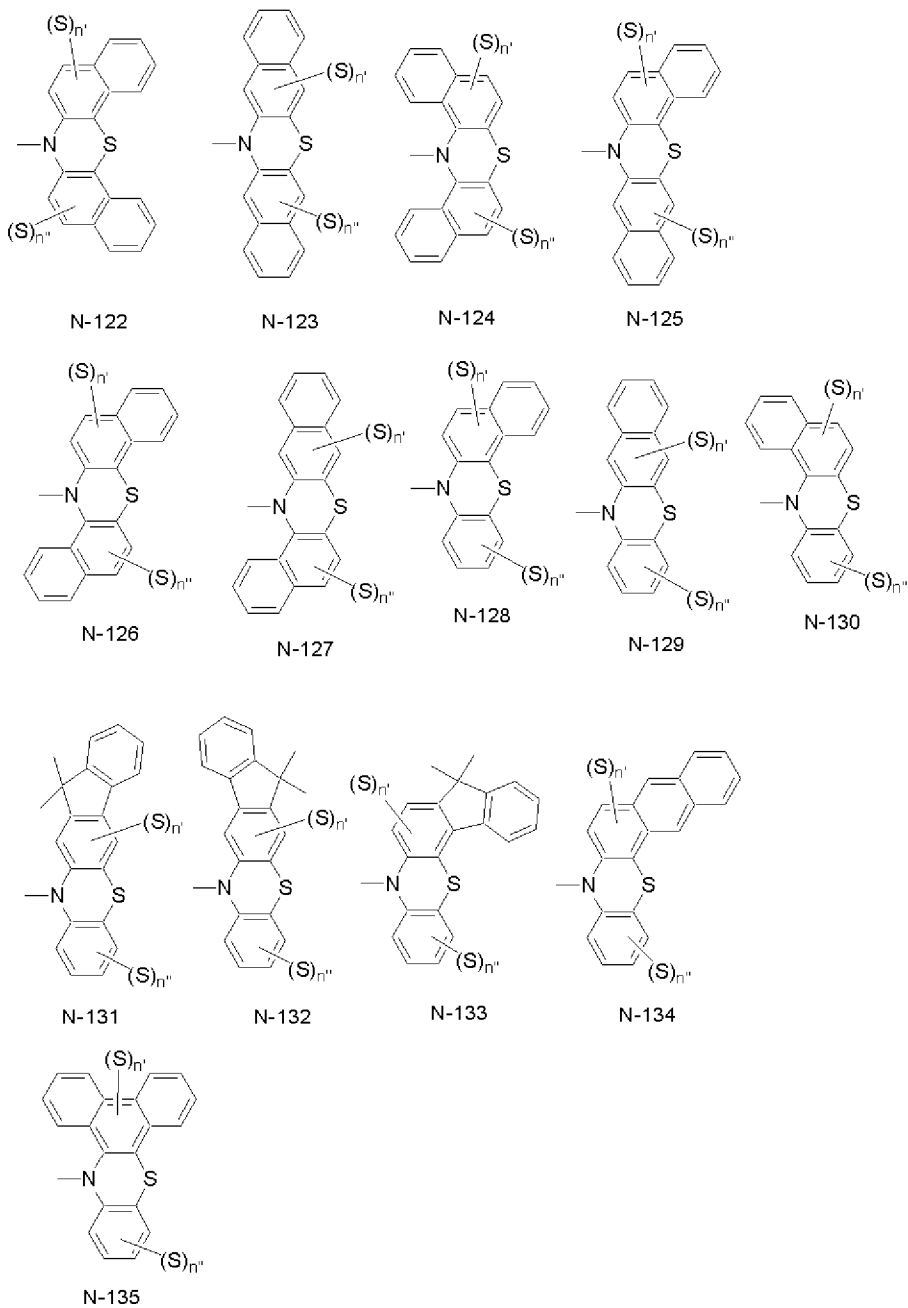
N-120



N-121

[0086]

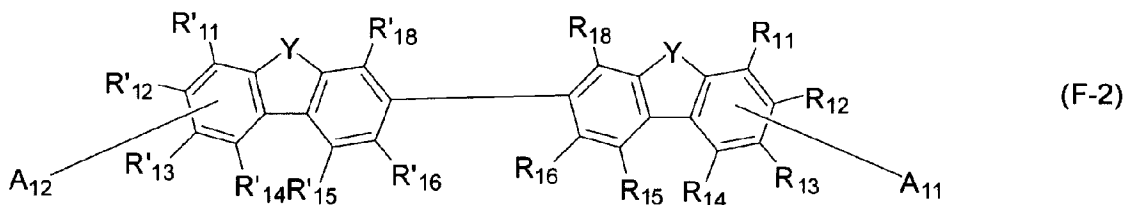
[化24]



[0087] 一般式 (F-1) で表される化合物として、好ましい形態の一つは、下記一般式 (F-2) で表される化合物である。一般式 (F-2) のような構造を有することで、該化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いた場合に、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[0088]

[化25]



[0089] (一般式 (F-2) 中、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に前記一般式 (A-1) で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[0090] 一般式 (F-2) において、 $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} 、 Y 、 A_{11} 、及び A_{12} は一般式 (F-1) における $R_{11} \sim R_{16}$ 、 R_{18} 、 $R'_{11} \sim R'_{16}$ 、 R'_{18} 、 Y 、 A_{11} 、及び A_{12} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0091] 一般式 (F-1) で表される化合物及び一般式 (F-2) で表される化合物の好ましい形態の一つは、前記一般式 (F-1) 及び一般式 (F-2) において、 Y がそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 、 $-Si(R_{23})(R_{24})-$ 、酸素原子、又は硫黄原子を表し、かつ、前記一般式 (A-1) で表される基において、 $R_{a1} \sim R_{a8}$ が、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す場合である。このような態様の化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いることで、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。 Y はそれぞれ独立に、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ であり、 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表

す場合は特に好ましい。

[0092] 一般式 (F-1) で表される化合物及び前記一般式 (F-2) で表される化合物の他の態様として、前記一般式 (F-1) 及び一般式 (F-2) において、Y がそれぞれ独立に、 $-N(R_{20})-$ を表し、 R_{20} がアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す場合も好ましい。このような態様の化合物を電子ブロッキング層に用いることで、応答速度の速い素子が得られるという効果が得られる。

[0093] 更に、前記一般式 (F-1) で表される化合物及び前記一般式 (F-2) で表される化合物の好ましい形態の一つは、一般式 (A-1) で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換する場合である。分子の対称性が高まり、融点、ガラス転移点が高くなる。

[0094] 前記一般式 (A-1) における n は 1 又は 2 である場合が好ましい。このような態様の化合物を光電変換素子の電子ブロッキング層に用いることで、光電変換層との相互作用が抑制され、暗電流が小さくなり、高分子量化によって分子間力が増大し、素子が高耐熱化する。

[0095] 特に前記一般式 (A-1) において、 R_{a3} 及び R_{a6} のいずれか少なくとも 1 つがそれぞれ独立に、前記置換基 (S_{11}) を表す場合、特に好ましい。活性位が保護される事で、化合物の化学的安定性が向上する。

[0096] 前記一般式 (F-1) で表される化合物及び前記一般式 (F-2) で表される化合物のイオン化ポテンシャル (I_p) は、電子ブロッキング層に用いた場合に光電変換層中のホール輸送を担う材料から障壁なくホールを受け取る必要があるため、光電変換層中のホール輸送を担う材料の I_p より小さい必要がある。特に、可視域に感度を有するような吸収の材料を選択した場合、より多くの材料に適合するためには、本発明に係る化合物のイオン化ポテンシャルは 5.8 eV 以下であることが好ましい。 I_p が 5.8 eV 以下であることにより、電荷輸送に対し障壁を発生させず、高い電荷捕集効率、高速応答性を発現させる効果が得られる。

また、 I_p は、4.9 eV 以上であることが好ましく、5.0 eV 以上あ

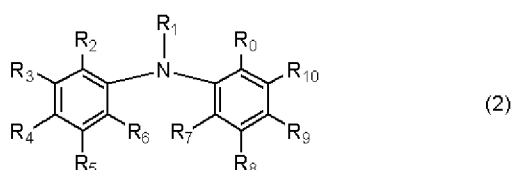
ることがより好ましい。I_pが4.9 eV以上であることにより、より高い暗電流抑制効果が得られる。

なお、各化合物のI_pは、紫外光電子分光法（UPS）や、大気中光電子分光装置（例えば、理研計器製AC-2など）によって測定できる。

本発明に係る化合物のI_pは骨格に結合する置換基を変えること等により前記範囲とすることができる。

[0097] 次に、一般式（2）で表される化合物について説明する。

[0098] [化26]



[0099] （式中、R₁は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₀及びR₂～R₁₀は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。）

[0100] R₁は、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表し、置換基を有してもよい。該置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アミノ基であり、最も好ましくは置換基を有する、アリール基、アミノ基（該置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環基が好ましい）である。

また、置換基を複数有する場合、置換基同士が連結して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

[0101] R₁がアルキル基である場合、アルキル基は、直鎖状・分岐状のアルキル基でもよいし、環状のアルキル基（シクロアルキル基）でもよいが、好ましくはシクロアルキル基である。炭素数は、R₁中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは4～20であり、より好ましくは5～16であり、R₁

中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは19～35であり、より好ましくは20～31である。具体的には、シクロアルキル基としては、シクロアルキル基（シクロピロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセン-1-イル基等）等が挙げられる。

[0102] R_1 がアリール基である場合、アリール基としては、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれない場合は、好ましくは炭素数6～20であり、より好ましくは6～16であり、 R_1 中にカルバゾール骨格が含まれる場合は、好ましくは炭素数21～35であり、より好ましくは21～31の置換、無置換のアリール基である。より具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基等が挙げられる。

R_1 が複素環基である場合、複素環基としては、5員又は6員の複素環基が挙げられ、具体的には、フリル基、チエニル基、ピリジル基、キノリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、アゼピニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。アリール基又は複素環基は、2～4個の単環からなる縮合環を含んでもよい。

[0103] R_1 として好ましくはアリール基又は複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、最も好ましくはフェニル基である。

[0104] R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、置換基の具体例は後述の置換基Wが挙げられる。置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基であり、より好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、であり、更に好ましくはフッ素原子、アルキル基、アリール基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましくはアルキル基である。

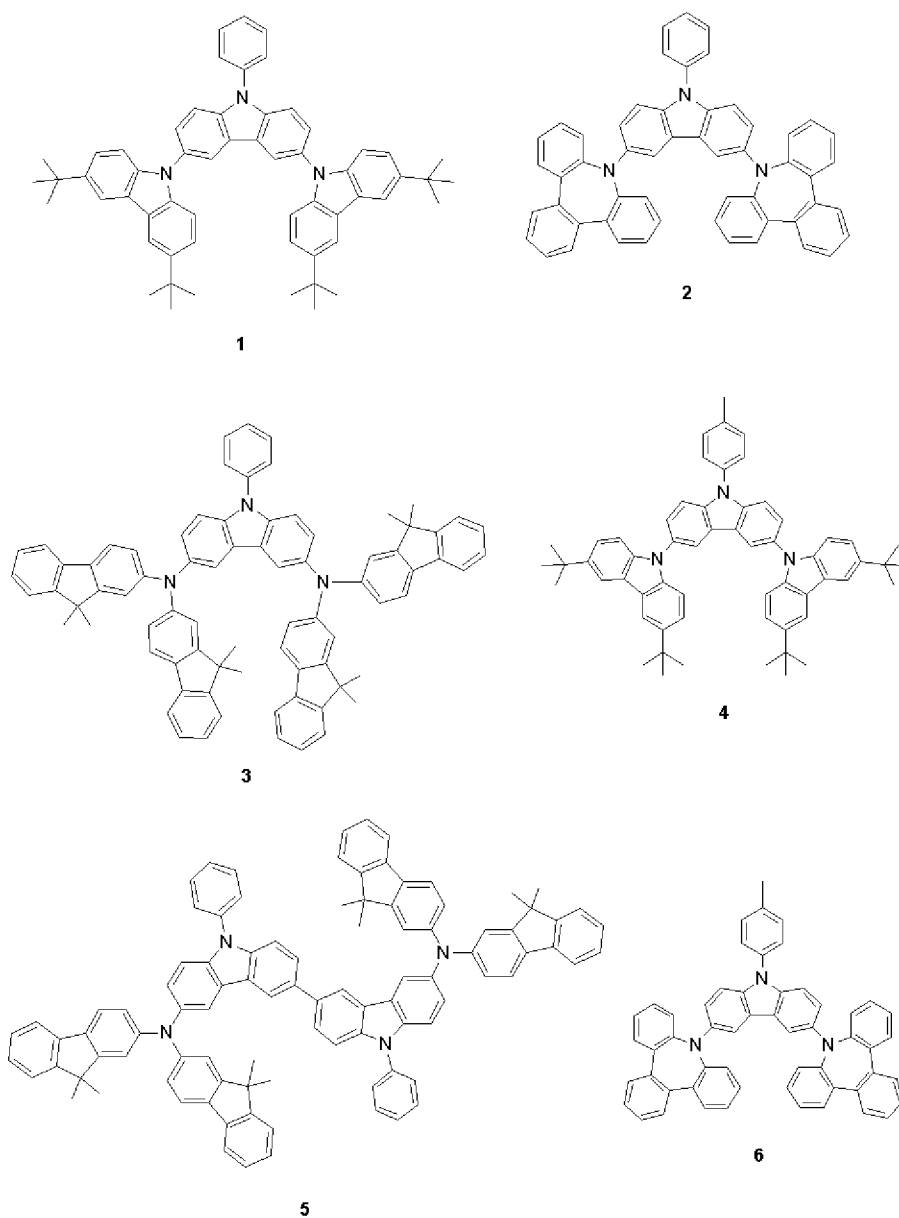
[0105] R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

[0106] 以下、本発明に係る一般式(1)、(2)、(F-1)又は(F-2)で

表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例には限定されない

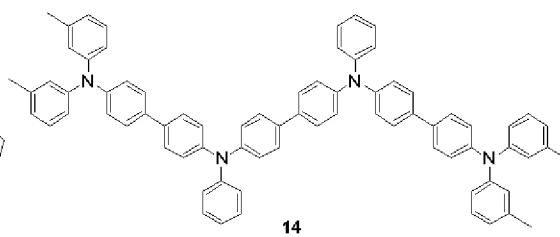
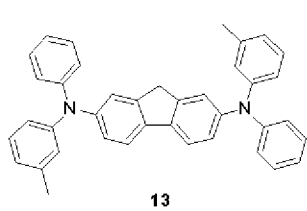
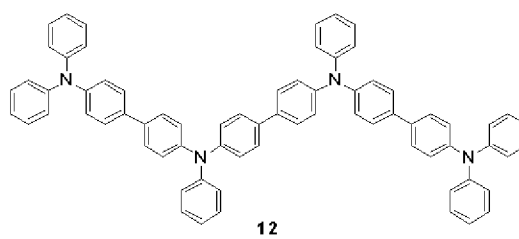
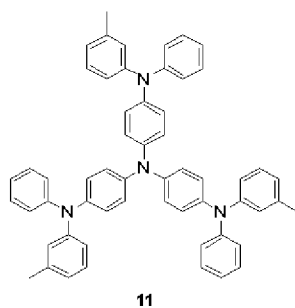
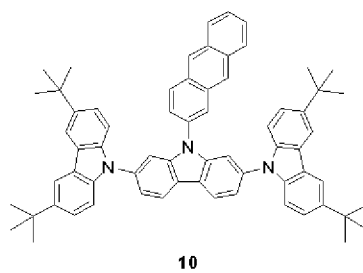
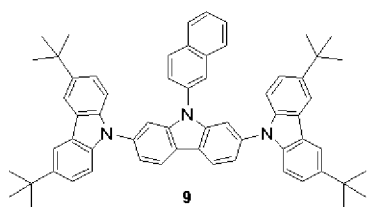
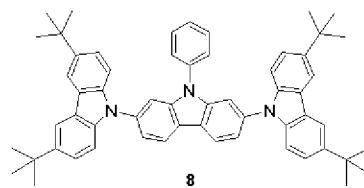
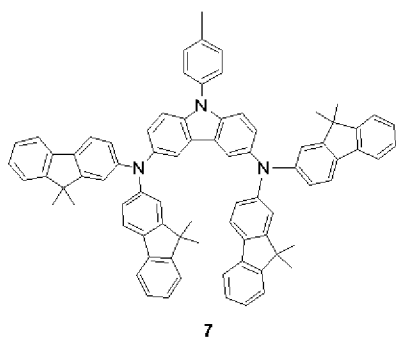
。

[0107] [化27]



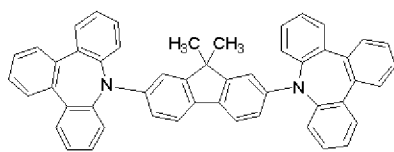
[0108]

[化28]

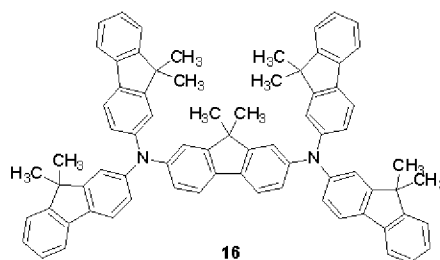


[0109]

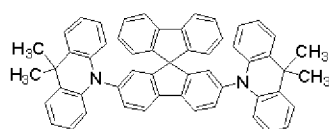
[化29]



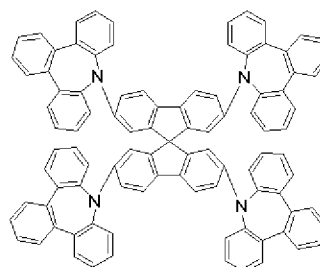
15



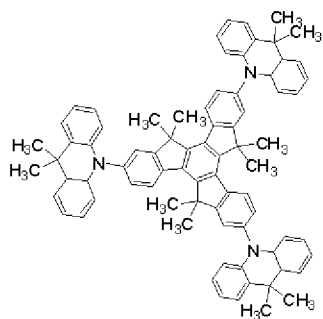
16



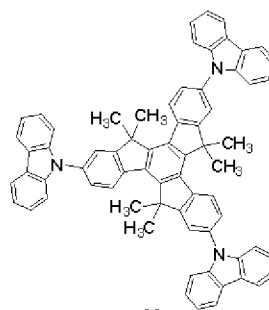
17



18



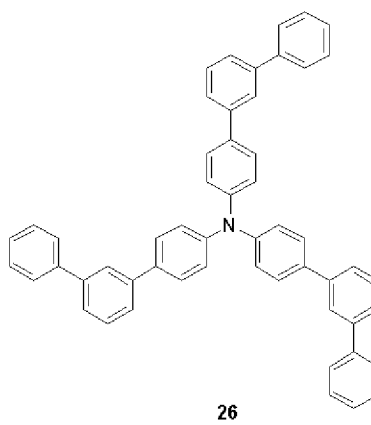
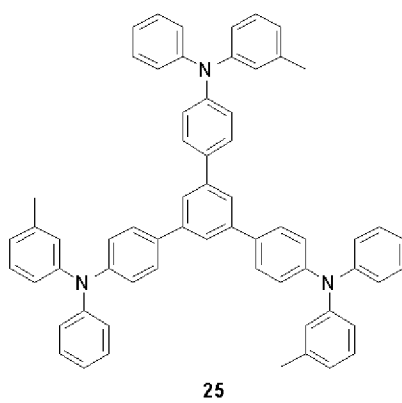
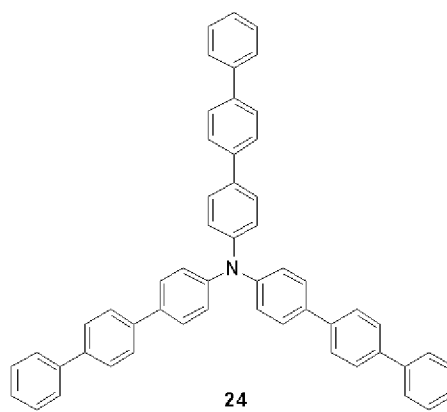
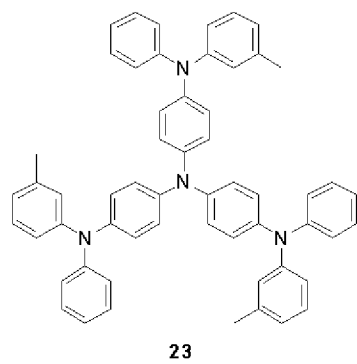
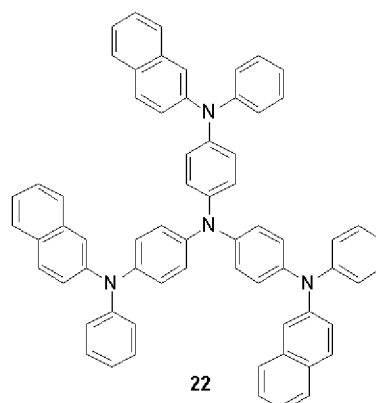
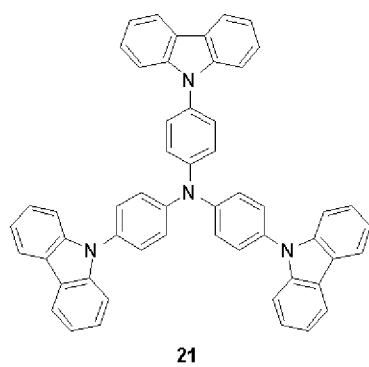
19



20

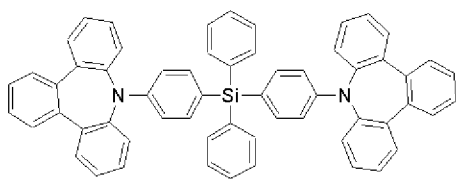
[0110]

[化30]

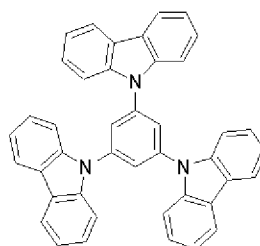


[0111]

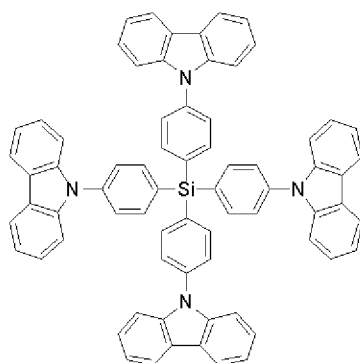
[化31]



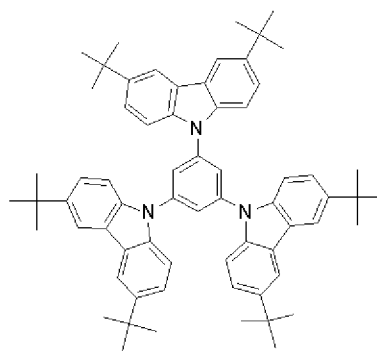
27



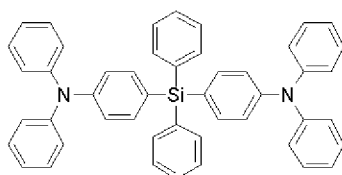
28



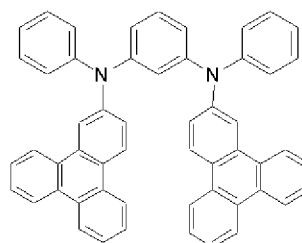
29



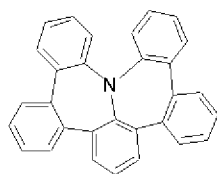
30



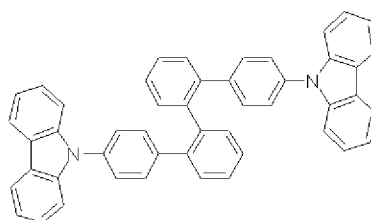
31



32



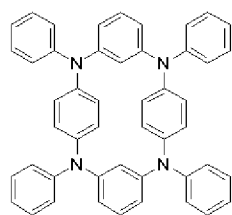
33



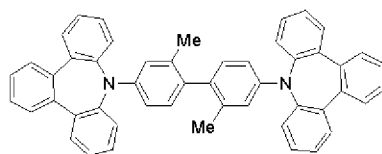
34

[0112]

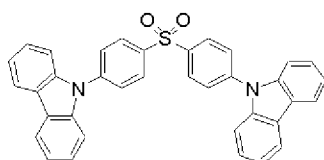
[化32]



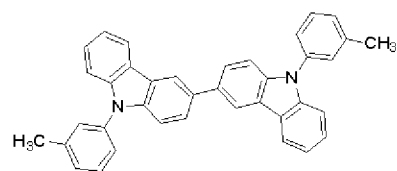
35



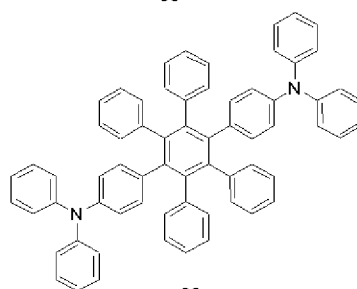
36



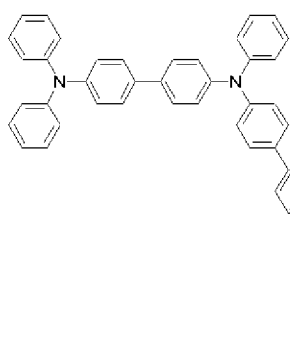
37



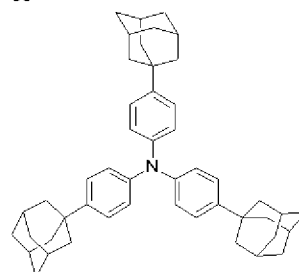
38



39



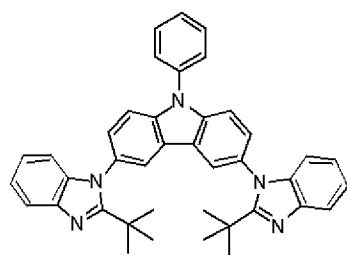
40



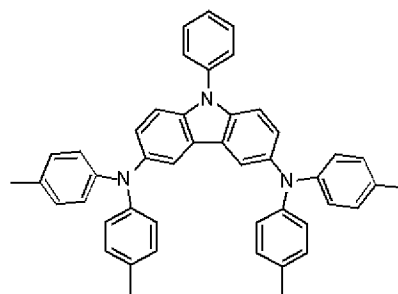
41

[0113]

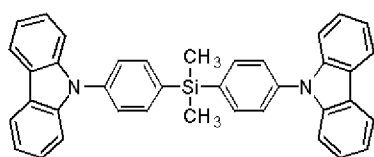
[化33]



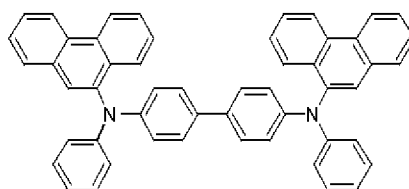
42



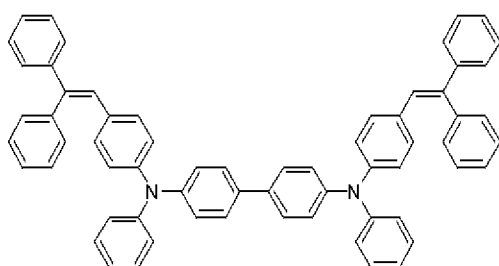
43



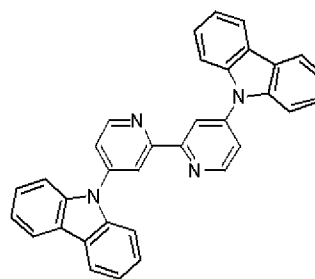
44



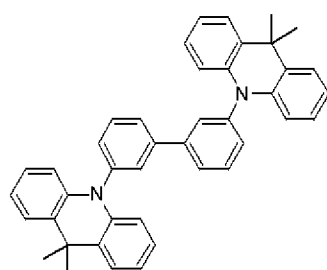
45



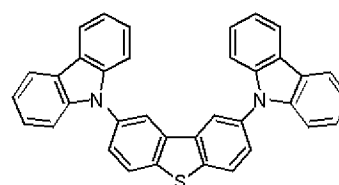
46



47



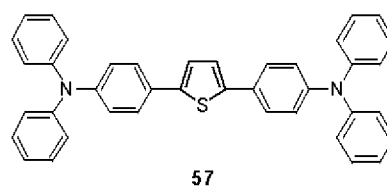
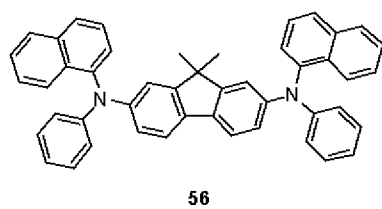
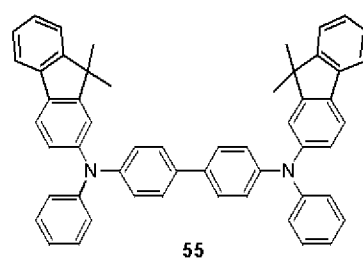
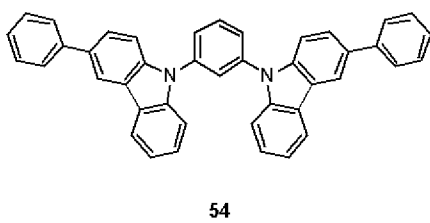
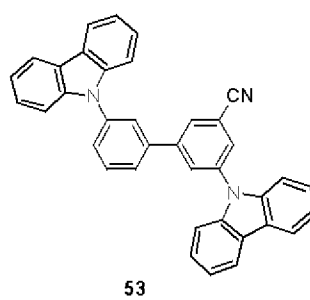
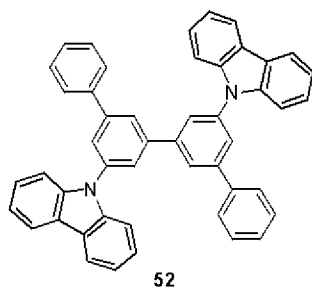
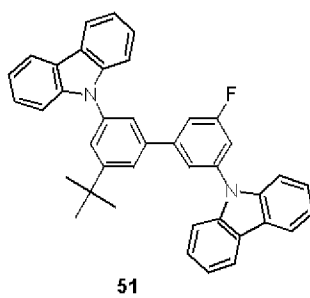
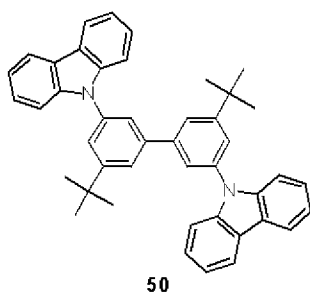
48



49

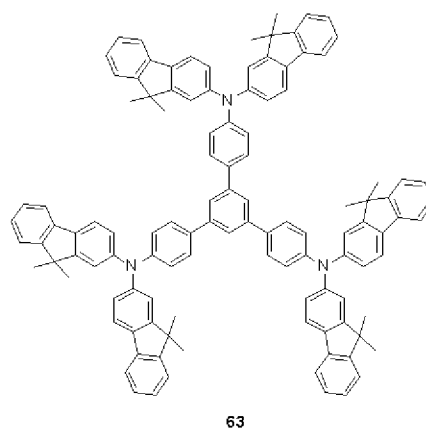
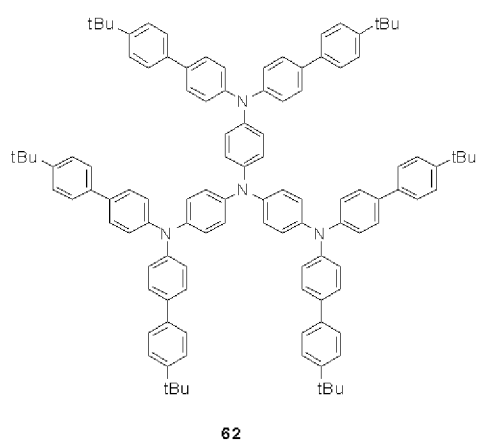
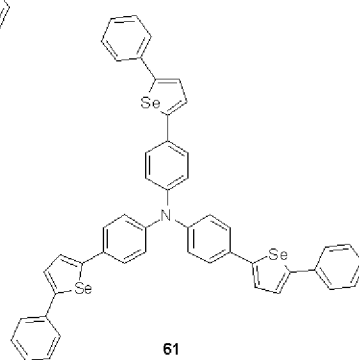
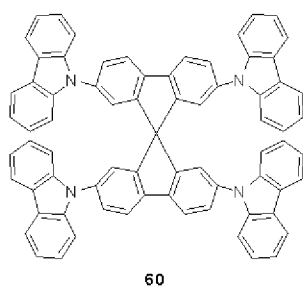
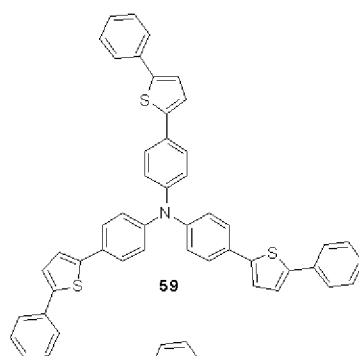
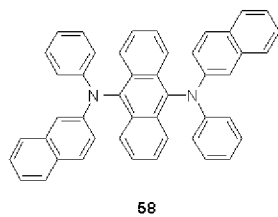
[0114]

[化34]



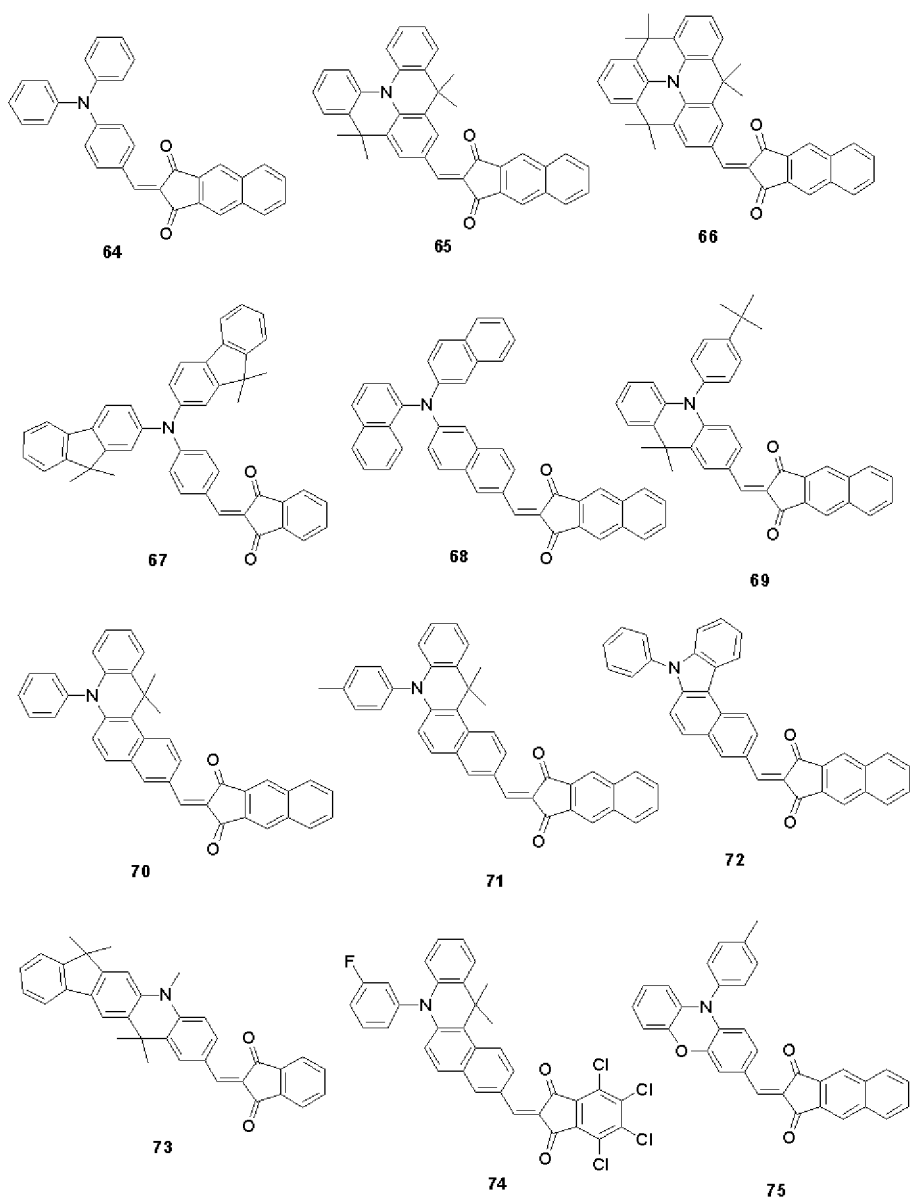
[0115]

[化35]



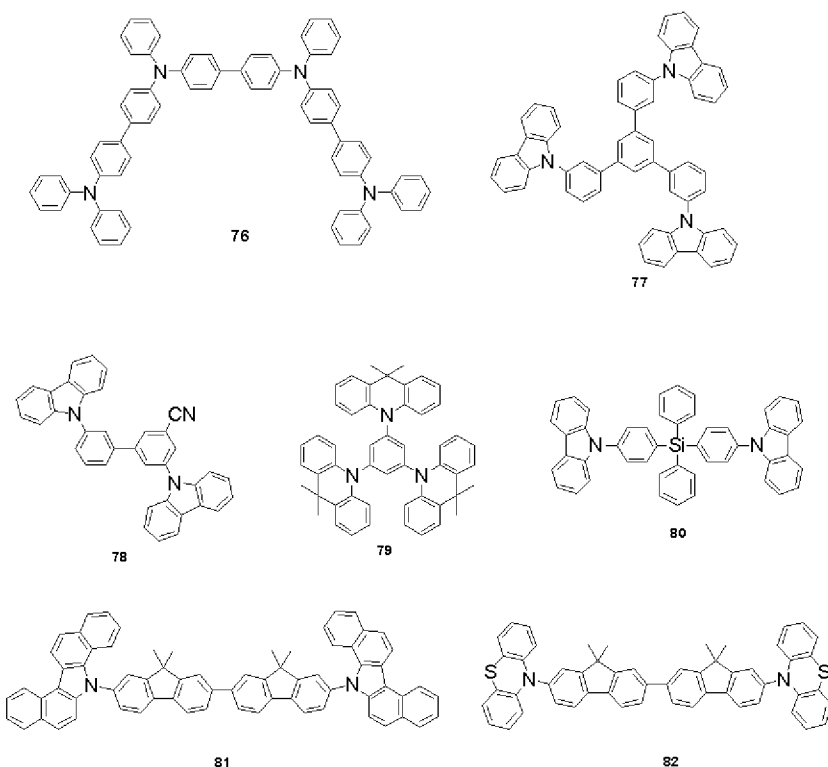
[0116]

[化36]



[0117]

[化37]

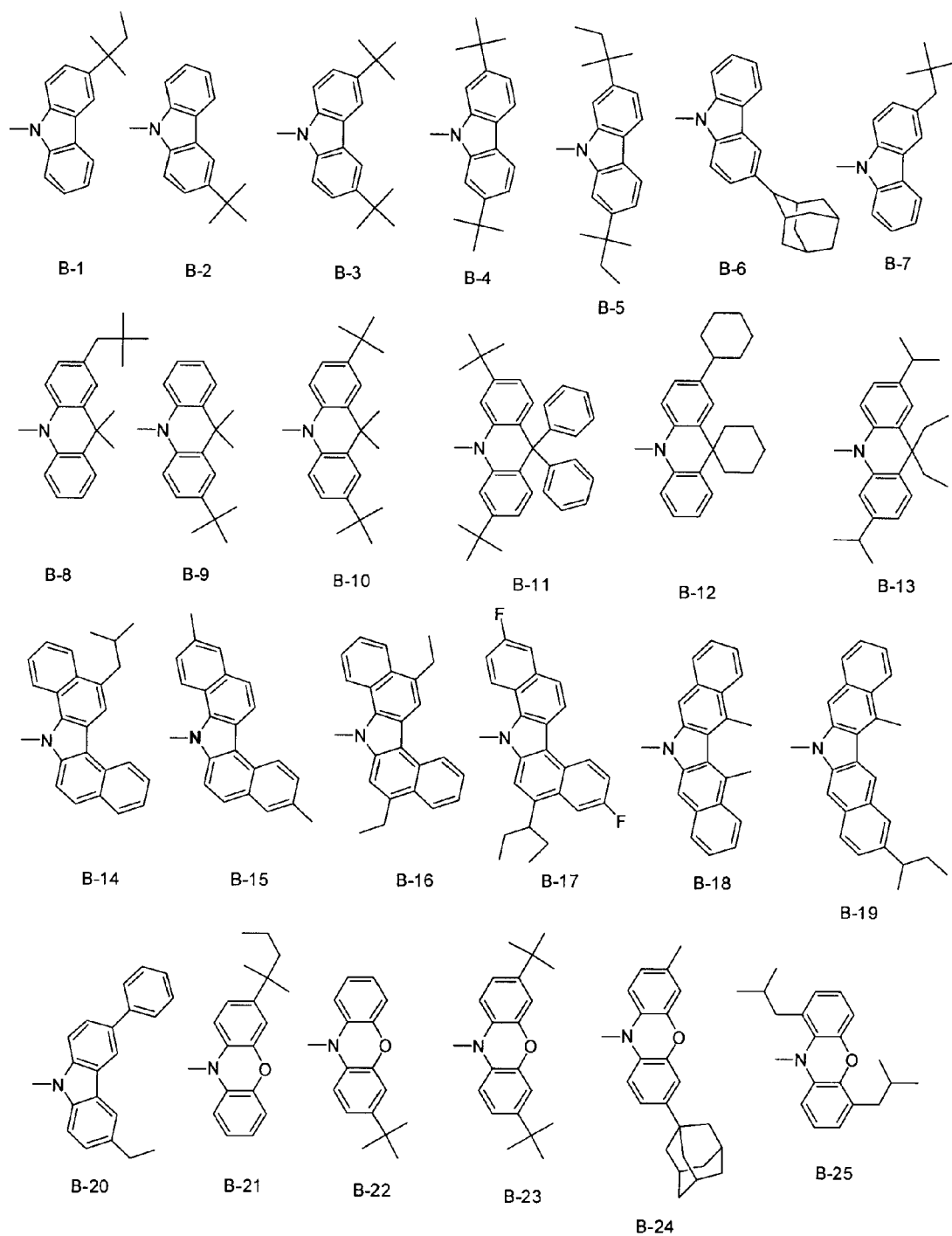


[0118] 以下、特に、本発明に係る一般式（A-1）で表される構造の具体例（（B-1）～（B-136））と一般式（F-1）又は（F-2）で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例には限定されない。以下の、式（a）～（t）において、「A₁₁とA₁₂」、「R₂₀とR'₂₀」、「R₂₃、R₂₄とR'₂₃、R'₂₄」等がそれぞれ同一でない場合について、例示した構造以外の組み合わせも可能である。

なお、以下の化合物例において、Me：メチル基、Et：エチル基、i-Pr：イソプロピル基、n-Bu：n-ブチル基、t-Bu：tert-ブチル基、Ph：フェニル基、2-tol：2-トルイル基、3-tol：3-トルイル基、4-tol：4-トルイル基、1-Np：1-ナフチル基、2-Np：2-ナフチル基、2-An：2-アンスリル基、2-Fn：2-フルオレニル基である。

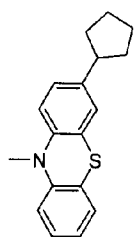
[0119]

[化38]

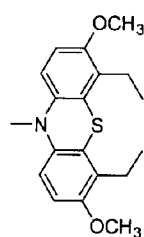


[0120]

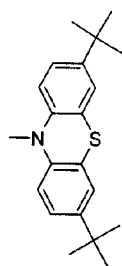
[化39]



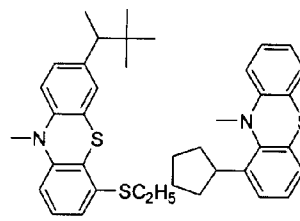
B-26



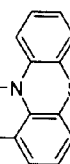
B-27



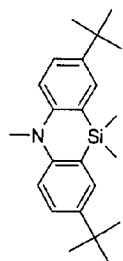
B-28



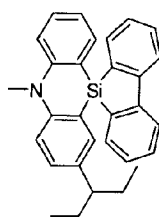
B-29



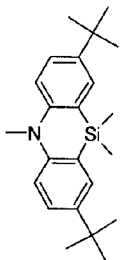
B-30



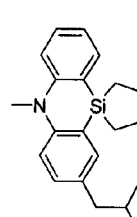
B-31



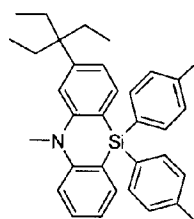
B-32



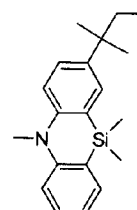
B-33



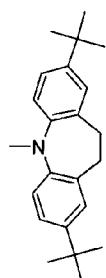
B-34



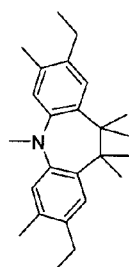
B-35



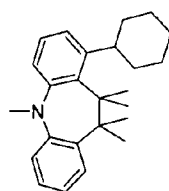
B-36



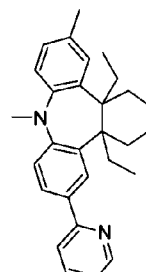
B-37



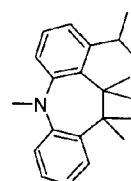
B-38



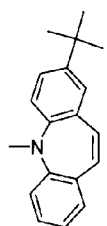
B-39



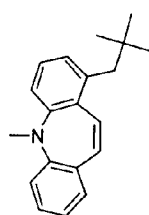
B-40



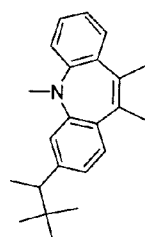
B-41



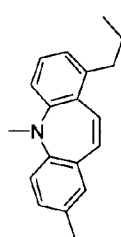
B-42



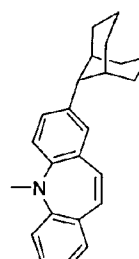
B-43



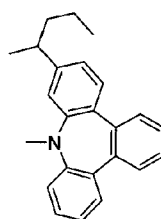
B-44



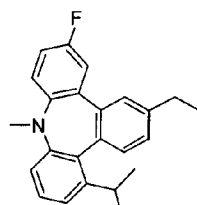
B-45



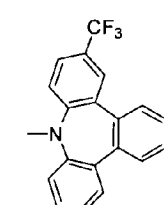
B-46



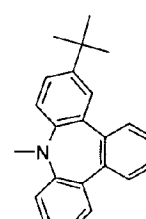
B-47



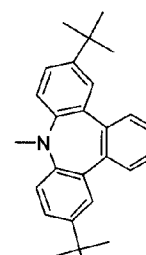
B-48



B-49



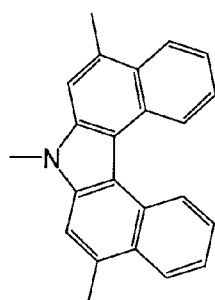
B-50



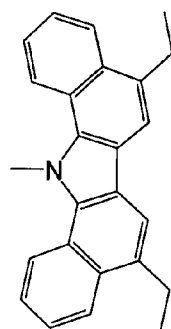
B-51

[0121]

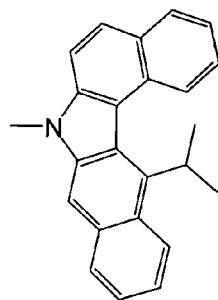
[化40]



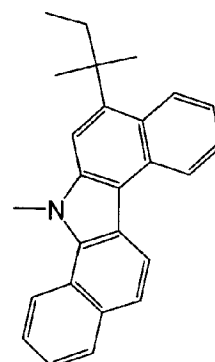
B-61



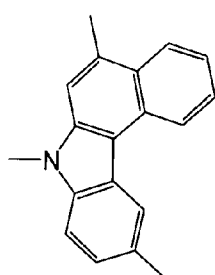
B-62



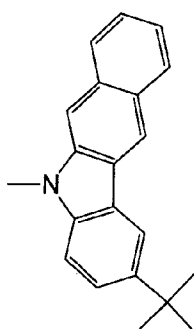
B-63



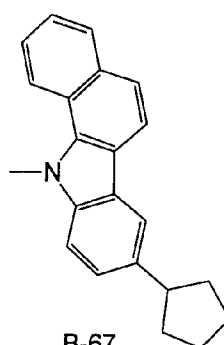
B-64



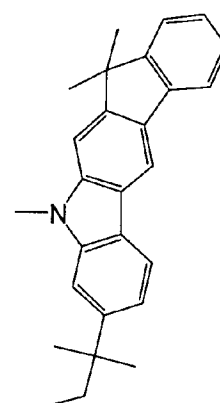
B-65



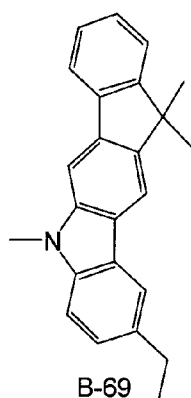
B-66



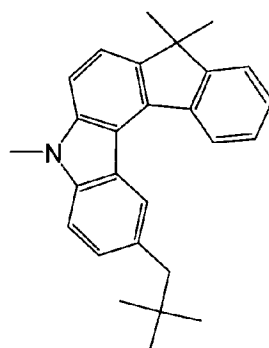
B-67



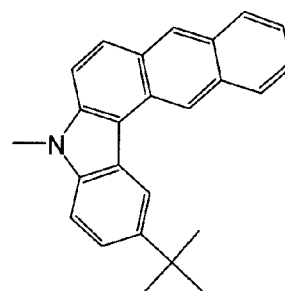
B-68



B-69



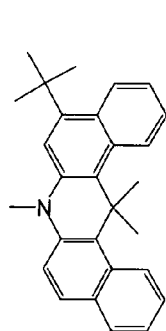
B-70



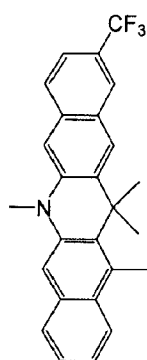
B-71

[0122]

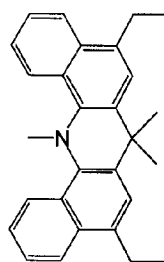
[化41]



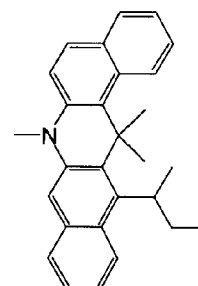
B-72



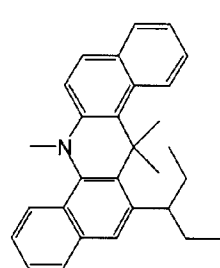
B-73



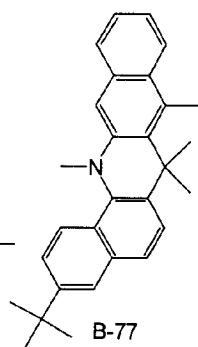
B-74



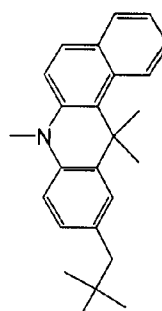
B-75



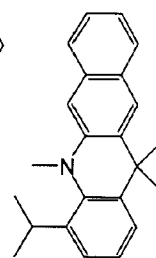
B-76



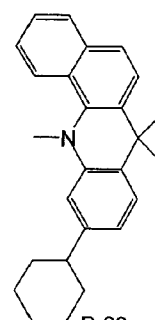
B-77



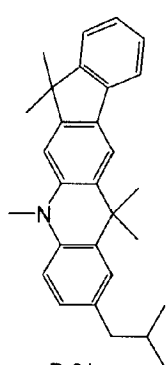
B-78



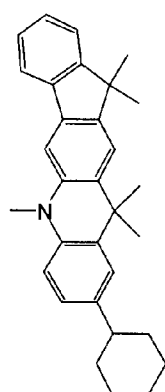
B-79



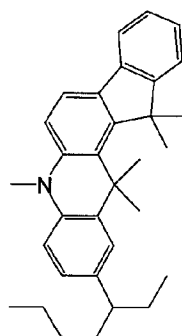
B-80



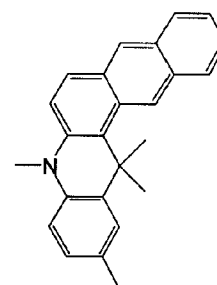
B-81



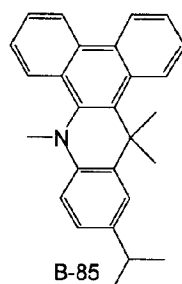
B-82



B-83



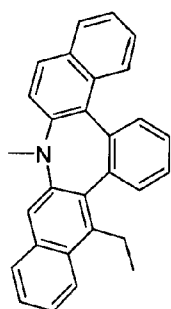
B-84



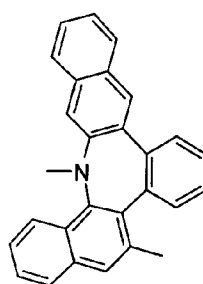
B-85

[0123]

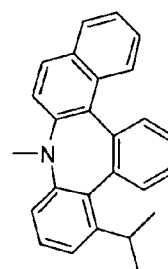
[化42]



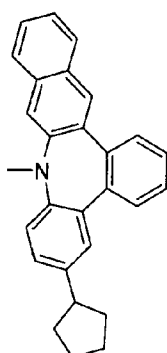
B-86



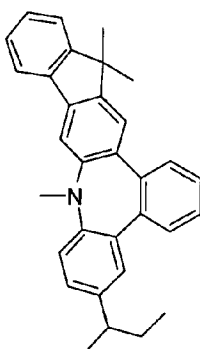
B-87



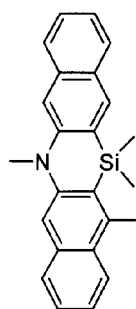
B-88



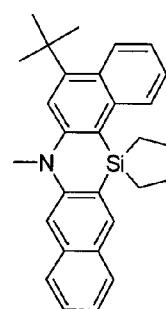
B-89



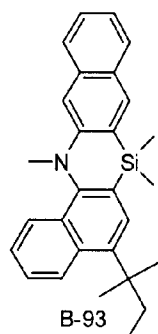
B-90



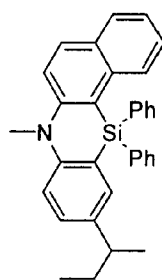
B-91



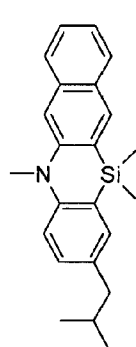
B-92



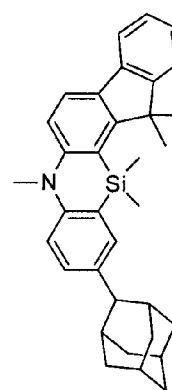
B-93



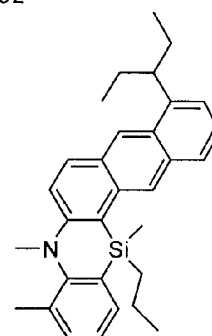
B-94



B-95



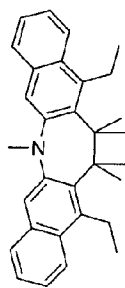
B-96



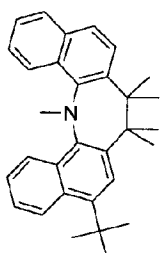
B-97

[0124]

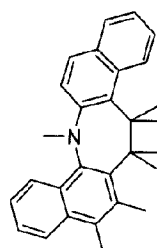
[化43]



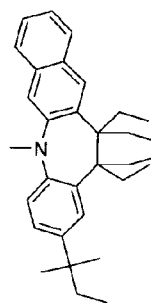
B-98



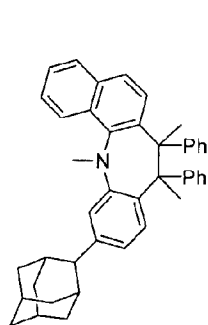
B-99



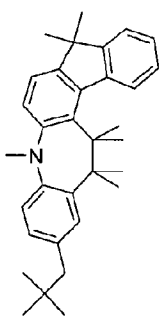
B-100



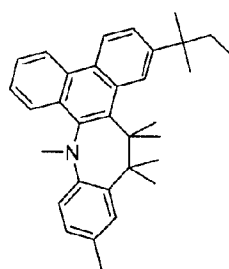
B-101



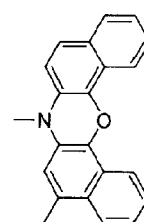
B-102



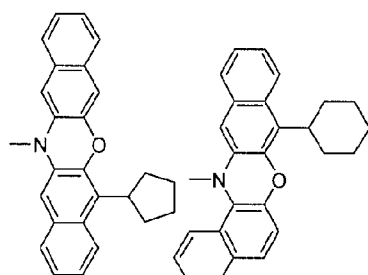
B-103



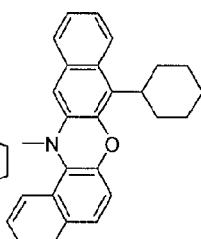
B-104



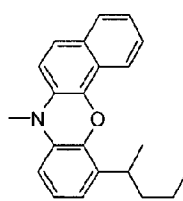
B-105



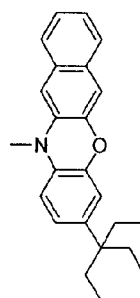
B-106



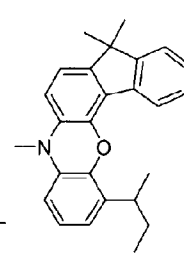
B-107



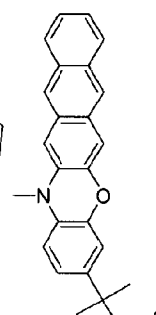
B-108



B-109



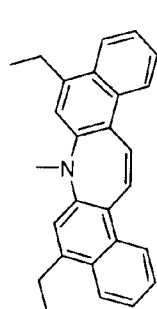
B-110



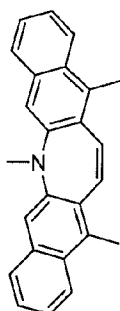
B-111

[0125]

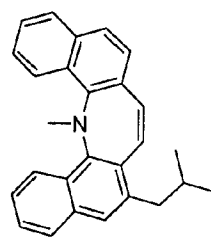
[化44]



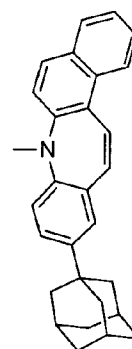
B-112



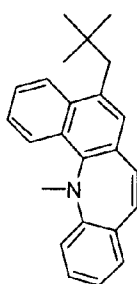
B-113



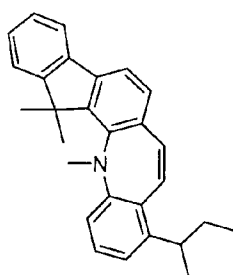
B-114



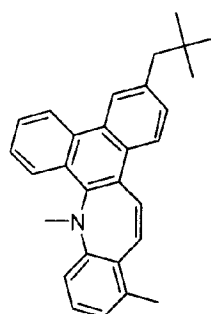
B-115



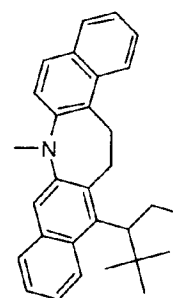
B-116



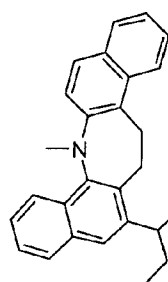
B-117



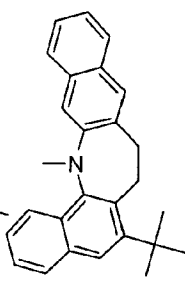
B-118



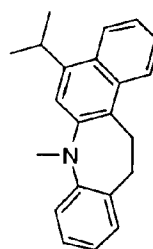
B-119



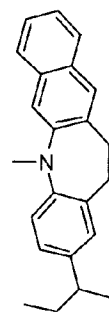
B-120



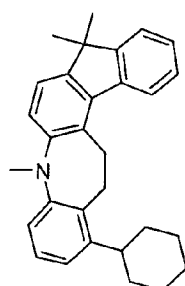
B-121



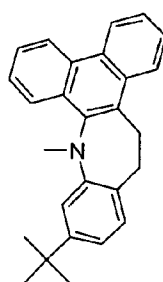
B-123



B-124



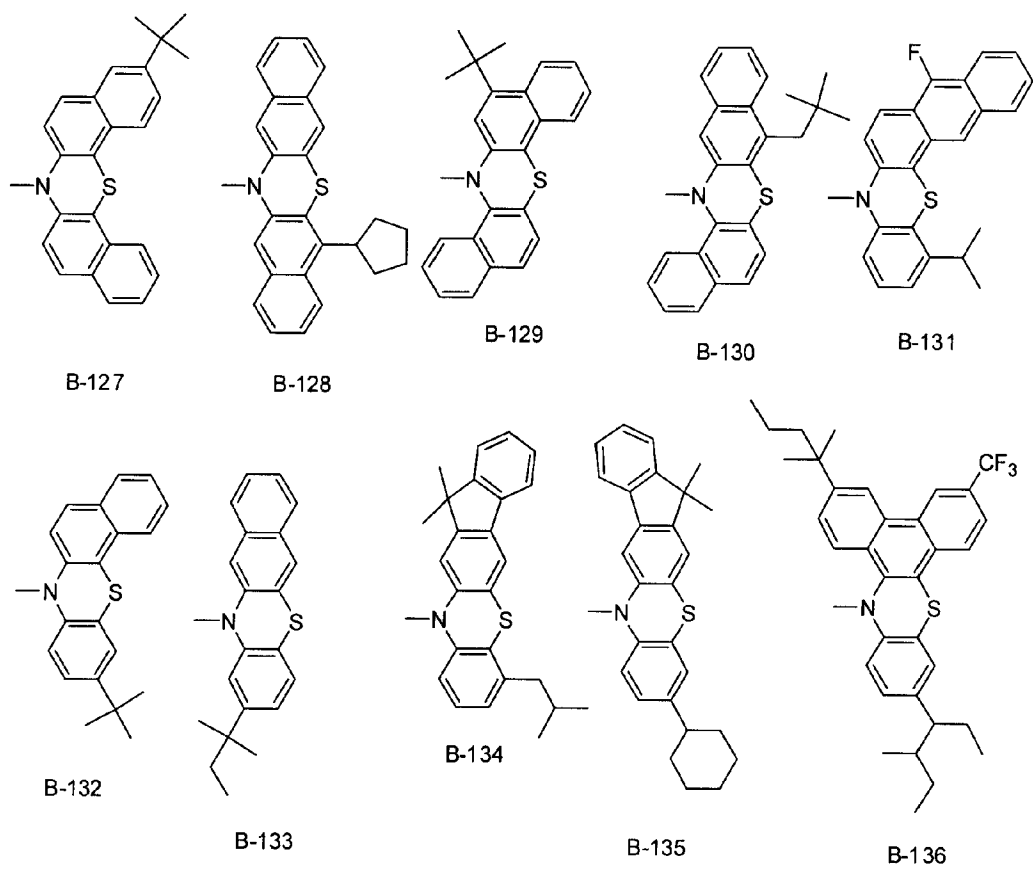
B-125



B-126

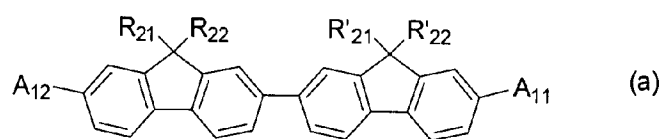
[0126]

[化45]



[0127]

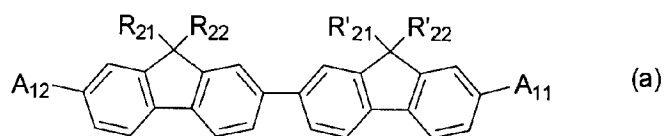
[化46]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
a-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
a-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
a-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
a-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
a-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
a-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
a-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
a-8	Me	Me	Me	Me	B-21	B-21
a-9	Me	Me	Me	Me	B-23	B-23
a-10	Me	Me	Me	Me	B-31	B-33
a-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
a-12	H	H	H	H	B-43	B-43
a-13	H	H	H	Me	B-47	B-47
a-14	Et	Et	Et	Et	B-48	B-48
a-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
a-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
a-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
a-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
a-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
a-20	Me	Me	Me	Me	B-26	B-26
a-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
a-22	Me	Me	Me	Me	B-8	B-10
a-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
a-24	Me	Me	Me	Me	B-30	B-10
a-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

[0128]

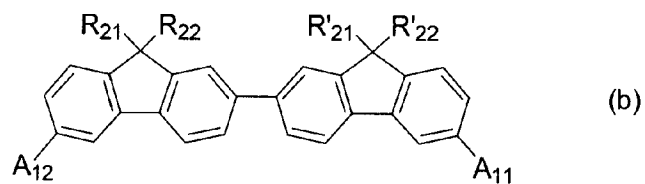
[化47]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
a-26	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
a-27	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
a-28	Me	Me	Me	Me	B-66	B-66
a-29	Me	Me	Me	Me	B-69	B-69
a-30	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
a-31	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
a-32	Me	Me	Me	Me	B-74	B-74
a-33	Me	Me	Me	Me	B-76	B-76
a-34	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
a-35	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
a-36	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
a-37	H	H	H	H	B-86	B-86
a-38	H	H	H	Me	B-89	B-89
a-39	Et	Et	Et	Et	B-93	B-93
a-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-98	B-101
a-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-102	B-105
a-42	Me	Me	Me	Ph	B-106	B-106
a-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-107	B-110
a-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-112	B-115
a-45	Me	Me	Me	Me	B-116	B-119
a-46	Et	Et	Ph	Ph	B-120	B-124
a-47	Me	Me	Me	Me	B-127	B-131
a-48	Me	Me	Me	Me	B-132	B-136
a-49	Me	Me	Me	Me	B-128	B-128
a-50	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-61

[0129]

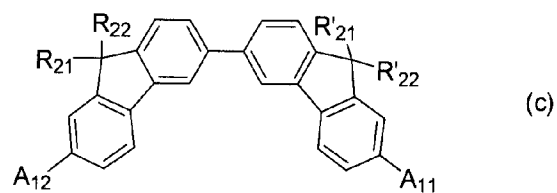
[化48]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
b-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
b-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
b-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
b-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
b-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
b-6	H	H	H	H	B-43	B-43
b-7	H	H	H	Me	B-47	B-47
b-8	Et	Et	Et	Et	B-48	B-48
b-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-6	B-6
b-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-11	B-11
b-11	Me	Me	Me	Ph	B-15	B-15
b-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
b-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-23	B-23
b-14	Et	Et	Ph	Ph	B-26	B-26
b-15	Me	Et	Me	Ph	B-32	B-32
b-16	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
b-17	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
b-18	Me	Me	Me	Me	B-73	B-73
b-19	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
b-20	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
b-21	H	H	H	H	B-83	B-83
b-22	H	H	H	Me	B-90	B-90
b-23	Et	Et	Et	Et	B-103	B-103
b-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-113	B-113
b-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-118	B-118
b-26	Me	Me	Me	Ph	B-126	B-126
b-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-130	B-130
b-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-133	B-133
b-29	Et	Et	Ph	Ph	B-92	B-92
b-30	Me	Et	Me	Ph	B-95	B-95

[0130]

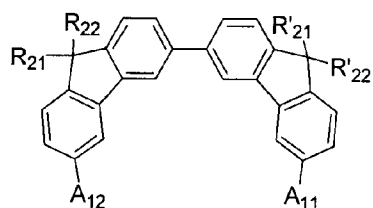
[化49]



化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
c-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
c-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
c-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
c-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
c-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
c-6	H	H	H	H	B-10	B-10
c-7	H	H	H	Me	B-51	B-51
c-8	Et	Et	Et	Et	B-46	B-44
c-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-37	B-37
c-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-38	B-38
c-11	Me	Me	Me	Ph	B-33	B-35
c-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-27	B-27
c-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-24	B-24
c-14	Et	Et	Ph	Ph	B-7	B-7
c-15	Me	Et	Me	Ph	B-7	B-24
c-16	Me	Me	Me	Me	B-63	B-63
c-17	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
c-18	Me	Me	Me	Me	B-75	B-75
c-19	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
c-20	Me	Me	Me	Me	B-87	B-87
c-21	H	H	H	H	B-91	B-91
c-22	H	H	H	Me	B-99	B-99
c-23	Et	Et	Et	Et	B-108	B-108
c-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-111	B-111
c-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-114	B-114
c-26	Me	Me	Me	Ph	B-121	B-121
c-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-125	B-125
c-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-129	B-129
c-29	Et	Et	Ph	Ph	B-94	B-94
c-30	Me	Et	Me	Ph	B-109	B-109

[0131]

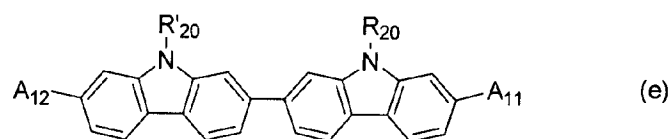
[化50]



(d)

化合物番号	R ₂₁	R ₂₂	R' ₂₁	R' ₂₂	A ₁₁	A ₁₂
d-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
d-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
d-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
d-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
d-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
d-6	H	H	H	H	B-10	B-10
d-7	H	H	H	Me	B-12	B-12
d-8	Et	Et	Et	Et	B-18	B-18
d-9	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-25	B-25
d-10	Ph	Ph	Ph	Ph	B-31	B-31
d-11	Me	Me	Me	Ph	B-34	B-34
d-12	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-39	B-39
d-13	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-49	B-49
d-14	Et	Et	Ph	Ph	B-16	B-22
d-15	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-10
d-16	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
d-17	Me	Me	Me	Me	B-70	B-70
d-18	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
d-19	Me	Me	Me	Me	B-79	B-79
d-20	Me	Me	Me	Me	B-88	B-88
d-21	H	H	H	H	B-96	B-96
d-22	H	H	H	Me	B-100	B-100
d-23	Et	Et	Et	Et	B-117	B-117
d-24	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-125	B-125
d-25	Ph	Ph	Ph	Ph	B-131	B-131
d-26	Me	Me	Me	Ph	B-134	B-134
d-27	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-135	B-135
d-28	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-14	B-74
d-29	Et	Et	Ph	Ph	B-25	B-86
d-30	Me	Et	Me	Ph	B-101	B-10

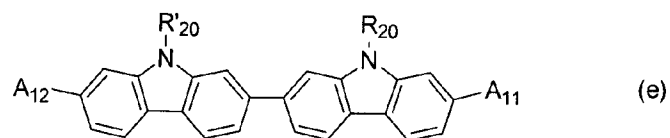
[0132] [化51]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
e-1	Ph	Ph	B-1	B-1
e-2	Ph	Ph	B-2	B-2
e-3	Ph	Ph	B-3	B-3
e-4	Ph	Ph	B-8	B-8
e-5	Ph	Ph	B-9	B-9
e-6	Ph	Ph	B-10	B-10
e-7	Ph	Ph	B-14	B-14
e-8	Ph	Ph	B-20	B-20
e-9	Ph	Ph	B-21	B-21
e-10	2-tol	2-tol	B-1	B-1
e-11	3-tol	3-tol	B-2	B-2
e-12	4-tol	4-tol	B-3	B-3
e-13	2-Np	2-Np	B-8	B-8
e-14	1-Np	1-Np	B-9	B-9
e-15	2-An	2-An	B-10	B-10
e-16	2-Fn	2-Fn	B-4	B-4
e-17	Me	Me	B-28	B-28
e-18	i-Pr	i-Pr	B-36	B-36
e-19	Et	Et	B-40	B-40
e-20	Ph	2-tol	B-45	B-50
e-21	3-tol	Ph	B-8	B-9
e-22	2-Fn	Ph	B-8	B-10
e-23	t-Bu	t-Bu	B-1	B-1
e-24	t-Bu	t-Bu	B-3	B-3
e-25	2-Np	Ph	B-1	B-8

[0133]

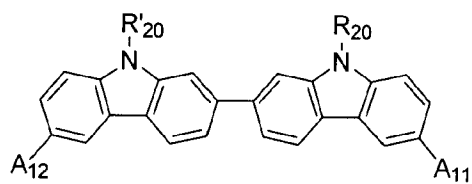
[化52]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
e-26	Ph	Ph	B-62	B-62
e-27	Ph	Ph	B-66	B-66
e-28	Ph	Ph	B-73	B-73
e-29	Ph	Ph	B-77	B-77
e-30	Ph	Ph	B-82	B-82
e-31	Ph	Ph	B-84	B-84
e-32	Ph	Ph	B-85	B-85
e-33	Ph	Ph	B-86	B-86
e-34	Ph	Ph	B-90	B-90
e-35	2-tol	2-tol	B-97	B-97
e-36	3-tol	3-tol	B-99	B-99
e-37	4-tol	4-tol	B-104	B-104
e-38	2-Np	2-Np	B-109	B-109
e-39	1-Np	1-Np	B-111	B-111
e-40	2-An	2-An	B-112	B-112
e-41	2-Fn	2-Fn	B-116	B-116
e-42	Me	Me	B-123	B-123
e-43	i-Pr	i-Pr	B-126	B-126
e-44	Et	Et	B-127	B-131
e-45	Ph	2-tol	B-45	B-50
e-46	3-tol	Ph	B-8	B-9
e-47	2-Fn	Ph	B-8	B-10
e-48	t-Bu	t-Bu	B-72	B-17
e-49	t-Bu	t-Bu	B-3	B-68
e-50	2-Np	Ph	B-8	B-68

[0134]

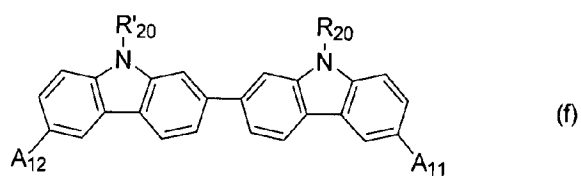
[化53]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
f-1	Ph	Ph	B-1	B-1
f-2	Ph	Ph	B-2	B-2
f-3	Ph	Ph	B-3	B-3
f-4	Ph	Ph	B-8	B-8
f-5	2-tol	2-tol	B-9	B-9
f-6	3-tol	3-tol	B-10	B-10
f-7	4-tol	4-tol	B-3	B-3
f-8	2-Np	2-Np	B-8	B-8
f-9	1-Np	1-Np	B-9	B-9
f-10	2-An	2-An	B-10	B-10
f-11	2-Fn	2-Fn	B-14	B-14
f-12	Me	Me	B-21	B-21
f-13	i-Pr	i-Pr	B-29	B-29
f-14	Et	Et	B-41	B-41
f-15	Ph	2-tol	B-45	B-50
f-16	3-tol	Ph	B-9	B-2
f-17	2-Fn	Ph	B-8	B-3

[0135]

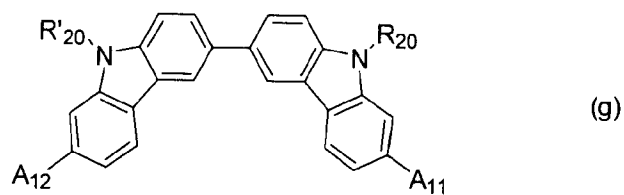
[化54]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
f-18	t-Bu	t-Bu	B-3	B-4
f-19	2-Np	Ph	B-1	B-9
f-20	Ph	Ph	B-63	B-63
f-21	Ph	Ph	B-68	B-68
f-22	Ph	Ph	B-71	B-71
f-23	Ph	Ph	B-74	B-74
f-24	2-tol	2-tol	B-76	B-76
f-25	3-tol	3-tol	B-80	B-80
f-26	4-tol	4-tol	B-83	B-83
f-27	2-Np	2-Np	B-87	B-87
f-28	1-Np	1-Np	B-93	B-93
f-29	2-An	2-An	B-97	B-97
f-30	2-Fn	2-Fn	B-100	B-100
f-31	Me	Me	B-104	B-104
f-32	i-Pr	i-Pr	B-111	B-111
f-33	Et	Et	B-113	B-113
f-34	Ph	2-tol	B-118	B-118
f-35	3-tol	Ph	B-124	B-124
f-36	2-Fn	Ph	B-127	B-127
f-37	t-Bu	t-Bu	B-34	B-114
f-38	2-Np	Ph	B-45	B-105

[0136]

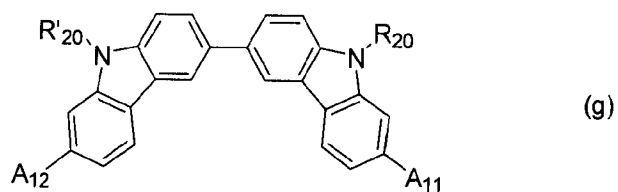
[化55]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
g-1	Ph	Ph	B-2	B-2
g-2	Ph	Ph	B-3	B-3
g-3	Ph	Ph	B-9	B-9
g-4	Ph	Ph	B-10	B-10
g-10	2-tol	2-tol	B-9	B-9
g-11	3-tol	3-tol	B-14	B-14
g-12	4-tol	4-tol	B-10	B-10
g-13	2-Np	2-Np	B-8	B-8
g-14	1-Np	1-Np	B-9	B-9
g-15	2-An	2-An	B-10	B-10
g-16	2-Fn	2-Fn	B-21	B-21
g-17	Me	Me	B-26	B-26
g-18	i-Pr	i-Pr	B-31	B-31
g-19	Et	Et	B-37	B-37
g-20	Ph	2-tol	B-43	B-43
g-21	3-tol	Ph	B-48	B-48
g-22	2-Fn	Ph	B-22	B-22
g-24	t-Bu	t-Bu	B-28	B-28
g-25	2-Np	Ph	B-1	B-9

[0137]

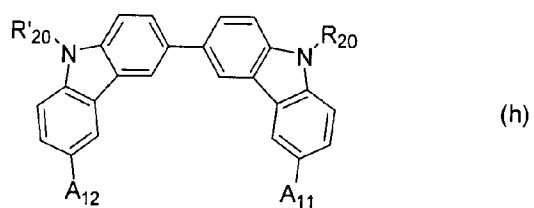
[化56]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
g-26	Ph	Ph	B-64	B-64
g-27	Ph	Ph	B-67	B-67
g-28	Ph	Ph	B-71	B-71
g-29	Ph	Ph	B-75	B-75
g-30	2-tol	2-tol	B-78	B-78
g-31	3-tol	3-tol	B-81	B-81
g-32	4-tol	4-tol	B-85	B-85
g-33	2-Np	2-Np	B-88	B-88
g-34	1-Np	1-Np	B-91	B-91
g-35	2-An	2-An	B-95	B-95
g-36	2-Fn	2-Fn	B-98	B-98
g-37	Me	Me	B-101	B-101
g-38	i-Pr	i-Pr	B-102	B-102
g-39	Et	Et	B-106	B-106
g-40	Ph	2-tol	B-109	B-109
g-41	3-tol	Ph	B-114	B-114
g-42	2-Fn	Ph	B-116	B-116
g-43	t-Bu	t-Bu	B-120	B-120
g-44	2-Np	Ph	B-123	B-123
g-45	Ph	2-tol	B-127	B-127
g-46	Ph	Ph	B-131	B-131
g-47	Ph	2-tol	B-132	B-132
g-48	3-tol	Ph	B-135	B-35
g-49	2-Fn	Ph	B-22	B-122
g-50	t-Bu	t-Bu	B-28	B-128

[0138]

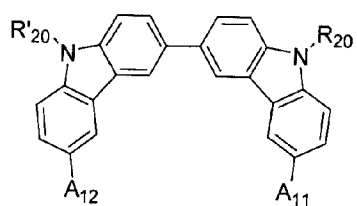
[化57]



化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
h-1	Ph	Ph	B-2	B-2
h-2	Ph	Ph	B-3	B-3
h-3	Ph	Ph	B-9	B-9
h-4	Ph	Ph	B-10	B-10
h-5	2-tol	2-tol	B-9	B-9
h-6	3-tol	3-tol	B-14	B-14
h-7	4-tol	4-tol	B-10	B-10
h-8	2-Np	2-Np	B-8	B-8
h-9	1-Np	1-Np	B-9	B-9
h-10	2-An	2-An	B-10	B-10
h-11	2-Fn	2-Fn	B-21	B-21
h-12	Me	Me	B-26	B-26
h-13	i-Pr	i-Pr	B-31	B-31
h-14	Et	Et	B-38	B-38
h-15	Ph	2-tol	B-42	B-42
h-16	3-tol	Ph	B-51	B-51
h-17	2-Fn	Ph	B-3	B-4

[0139]

[化58]

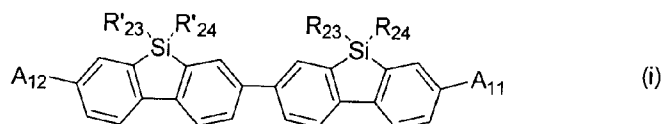


(h)

化合物番号	R ₂₀	R' ₂₀	A ₁₁	A ₁₂
h-18	t-Bu	t-Bu	B-5	B-5
h-19	2-Np	Ph	B-3	B-10
h-20	Ph	Ph	B-65	B-65
h-21	Ph	Ph	B-68	B-68
h-22	Ph	Ph	B-79	B-79
h-23	Ph	Ph	B-80	B-80
h-24	2-tol	2-tol	B-86	B-86
h-25	3-tol	3-tol	B-89	B-89
h-26	4-tol	4-tol	B-103	B-103
h-27	2-Np	2-Np	B-105	B-105
h-28	1-Np	1-Np	B-107	B-107
h-29	2-An	2-An	B-115	B-115
h-30	2-Fn	2-Fn	B-119	B-119
h-31	Me	Me	B-125	B-125
h-32	i-Pr	i-Pr	B-128	B-128
h-33	Et	Et	B-133	B-133
h-34	Ph	2-tol	B-42	B-142
h-35	3-tol	Ph	B-51	B-115
h-36	2-Fn	Ph	B-13	B-67
h-37	t-Bu	t-Bu	B-5	B-65
h-38	2-Np	Ph	B-3	B-73

[0140]

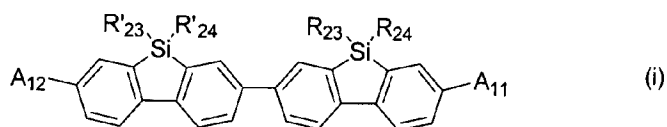
[化59]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
i-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
i-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
i-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
i-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
i-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
i-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
i-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
i-8	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
i-9	Me	Me	Me	Me	B-27	B-27
i-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
i-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
i-12	H	H	H	H	B-43	B-43
i-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
i-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
i-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
i-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
i-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
i-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
i-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
i-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-3
i-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
i-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
i-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
i-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-10
i-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

[0141]

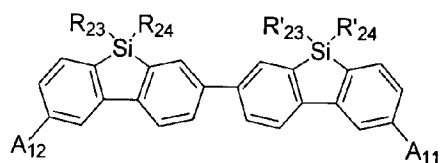
[化60]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
i-26	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
i-27	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
i-28	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
i-29	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
i-30	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
i-31	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
i-32	Me	Me	Me	Me	B-85	B-85
i-33	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
i-34	Me	Me	Me	Me	B-90	B-90
i-35	Me	Me	Me	Me	B-94	B-94
i-36	Me	Me	Me	Me	B-96	B-96
i-37	H	H	H	H	B-103	B-103
i-38	H	H	H	Me	B-108	B-108
i-39	Et	Et	Et	Et	B-110	B-110
i-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-117	B-117
i-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-121	B-121
i-42	Me	Me	Me	Ph	B-126	B-126
i-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-129	B-129
i-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-130	B-130
i-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-133	B-133
i-46	Et	Et	Ph	Ph	B-134	B-134
i-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-136	B-136
i-48	Me	Me	Me	Me	B-1	B-71
i-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-90
i-50	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-66

[0142]

[化61]

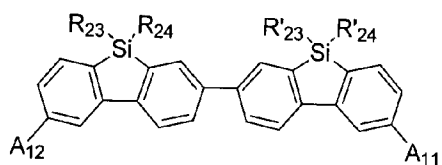


(j)

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
j-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
j-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
j-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
j-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
j-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
j-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
j-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
j-8	Me	Me	Me	Me	B-21	B-21
j-9	Me	Me	Me	Me	B-31	B-31
j-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
j-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
j-12	H	H	H	H	B-43	B-43
j-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
j-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
j-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-31
j-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
j-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
j-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-18	B-18
j-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
j-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-4	B-3
j-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
j-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
j-23	Me	Me	Me	Me	B-4	B-5
j-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-31	B-10
j-25	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-20

[0143]

[化62]

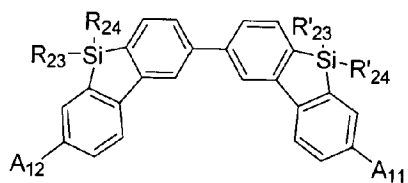


(j)

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
j-26	Me	Me	Me	Me	B-61	B-61
j-27	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
j-28	Me	Me	Me	Me	B-66	B-66
j-29	Me	Me	Me	Me	B-69	B-69
j-30	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
j-31	Me	Me	Me	Me	B-72	B-72
j-32	Me	Me	Me	Me	B-74	B-74
j-33	Me	Me	Me	Me	B-76	B-76
j-34	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
j-35	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
j-36	Me	Me	Me	Me	B-84	B-84
j-37	H	H	H	H	B-86	B-86
j-38	H	H	H	Me	B-89	B-89
j-39	Et	Et	Et	Et	B-93	B-93
j-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-98	B-101
j-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-61	B-61
j-42	Me	Me	Me	Ph	B-64	B-64
j-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-66	B-66
j-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-91	B-91
j-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-99	B-99
j-46	Et	Et	Ph	Ph	B-108	B-108
j-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-111	B-111
j-48	Me	Me	Me	Me	B-114	B-114
j-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-121	B-121
j-50	Me	Et	Me	Ph	B-125	B-125

[0144]

[化63]

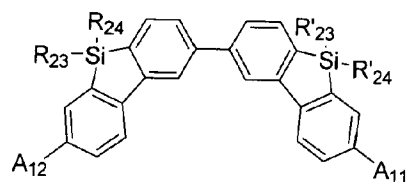


(k)

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
k-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
k-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
k-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
k-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
k-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
k-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
k-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
k-8	Me	Me	Me	Me	B-25	B-25
k-9	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
k-10	Me	Me	Me	Me	B-29	B-29
k-11	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
k-12	H	H	H	H	B-42	B-42
k-13	H	H	H	Me	B-45	B-45
k-14	Et	Et	Et	Et	B-50	B-50
k-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-31
k-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-3	B-3
k-17	Me	Me	Me	Ph	B-9	B-9
k-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-18
k-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-3	B-2
k-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-4	B-3
k-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
k-22	4-tol	Ph	Ph	Me	B-8	B-10
k-23	Me	Me	Me	Me	B-4	B-5
k-24	3-tol	Me	2-tol	Me	B-31	B-10
k-25	Me	Et	Me	Ph	B-3	B-21

[0145]

[化64]

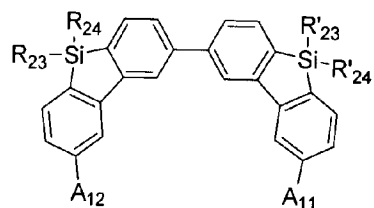


(k)

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
k-26	Me	Me	Me	Me	B-64	B-64
k-27	Me	Me	Me	Me	B-67	B-67
k-28	Me	Me	Me	Me	B-71	B-71
k-29	Me	Me	Me	Me	B-75	B-75
k-30	Me	Me	Me	Me	B-78	B-78
k-31	Me	Me	Me	Me	B-81	B-81
k-32	Me	Me	Me	Me	B-85	B-85
k-33	Me	Me	Me	Me	B-88	B-88
k-34	Me	Me	Me	Me	B-91	B-91
k-35	Me	Me	Me	Me	B-95	B-95
k-36	Me	Me	Me	Me	B-98	B-98
k-37	H	H	H	H	B-101	B-101
k-38	H	H	H	Me	B-102	B-102
k-39	Et	Et	Et	Et	B-106	B-106
k-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-109	B-109
k-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-111	B-111
k-42	Me	Me	Me	Ph	B-112	B-112
k-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-116	B-116
k-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-123	B-123
k-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-126	B-126
k-46	Et	Et	Ph	Ph	B-127	B-131
k-47	4-tol	Ph	Ph	Me	B-45	B-50
k-48	Me	Me	Me	Me	B-8	B-9
k-49	3-tol	Me	2-tol	Me	B-8	B-10
k-50	Me	Et	Me	Ph	B-72	B-17

[0146]

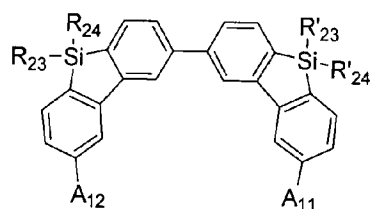
[化65]



化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
I-1	Me	Me	Me	Me	B-1	B-1
I-2	Me	Me	Me	Me	B-2	B-2
I-3	Me	Me	Me	Me	B-3	B-3
I-4	Me	Me	Me	Me	B-8	B-8
I-5	Me	Me	Me	Me	B-9	B-9
I-6	Me	Me	Me	Me	B-10	B-10
I-7	Me	Me	Me	Me	B-14	B-14
I-8	Me	Me	Me	Me	B-22	B-22
I-9	Me	Me	Me	Me	B-27	B-27
I-10	Me	Me	Me	Me	B-33	B-33
I-11	Me	Me	Me	Me	B-42	B-42
I-12	H	H	H	H	B-43	B-43
I-13	H	H	H	Me	B-44	B-44
I-14	Et	Et	Et	Et	B-45	B-45
I-15	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-31	B-33
I-16	Ph	Ph	Ph	Ph	B-4	B-4
I-17	Me	Me	Me	Ph	B-5	B-5
I-18	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-17	B-17
I-19	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-2
I-20	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-3
I-21	Et	Et	Ph	Ph	B-8	B-9
I-22	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-8	B-10
I-23	Me	Me	Me	Me	B-1	B-8
I-24	2-tol	Me	2-tol	Me	B-30	B-10
I-25	Me	Et	Me	Ph	B-1	B-20

[0147]

[化66]

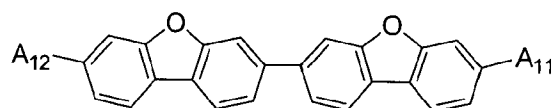


(I)

化合物番号	R ₂₃	R ₂₄	R' ₂₃	R' ₂₄	A ₁₁	A ₁₂
I-26	Me	Me	Me	Me	B-62	B-62
I-27	Me	Me	Me	Me	B-65	B-65
I-28	Me	Me	Me	Me	B-73	B-73
I-29	Me	Me	Me	Me	B-77	B-77
I-30	Me	Me	Me	Me	B-86	B-86
I-31	Me	Me	Me	Me	B-83	B-83
I-32	Me	Me	Me	Me	B-90	B-90
I-33	Me	Me	Me	Me	B-93	B-93
I-34	Me	Me	Me	Me	B-98	B-101
I-35	Me	Me	Me	Me	B-102	B-105
I-36	Me	Me	Me	Me	B-106	B-106
I-37	H	H	H	H	B-107	B-110
I-38	H	H	H	Me	B-112	B-115
I-39	Et	Et	Et	Et	B-116	B-119
I-40	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	B-120	B-124
I-41	Ph	Ph	Ph	Ph	B-127	B-131
I-42	Me	Me	Me	Ph	B-132	B-136
I-43	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	B-128	B-128
I-44	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	2-MeOEt	B-1	B-61
I-45	3-tol	Me	3-tol	Me	B-1	B-71
I-46	Et	Et	Ph	Ph	B-30	B-90
I-47	4-tol	Ph	4-tol	Me	B-1	B-66
I-48	Me	Me	Me	Me	B-5	B-66
I-49	2-tol	Me	2-tol	Me	B-70	B-71
I-50	Me	Et	Me	Ph	B-80	B-81

[0148]

[化67]

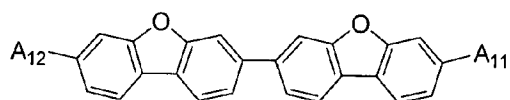


(m)

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
m-1	B-1	B-1
m-2	B-2	B-2
m-3	B-3	B-3
m-4	B-8	B-8
m-5	B-9	B-9
m-6	B-10	B-10
m-7	B-14	B-14
m-8	B-25	B-25
m-9	B-22	B-22
m-10	B-29	B-29
m-11	B-33	B-33
m-12	B-42	B-42
m-13	B-45	B-45
m-14	B-50	B-50
m-15	B-31	B-31
m-16	B-3	B-3
m-17	B-9	B-9
m-18	B-17	B-18
m-19	B-3	B-2
m-20	B-4	B-3

[0149]

[化68]

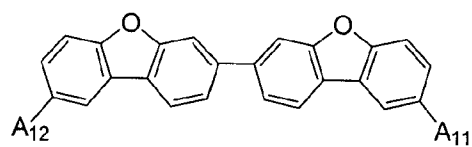


(m)

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
m-21	B-63	B-63
m-22	B-68	B-68
m-23	B-71	B-71
m-24	B-74	B-74
m-25	B-76	B-76
m-26	B-80	B-80
m-27	B-83	B-83
m-28	B-88	B-88
m-29	B-96	B-96
m-30	B-100	B-100
m-31	B-117	B-117
m-32	B-125	B-125
m-33	B-131	B-131
m-34	B-134	B-134
m-35	B-135	B-135
m-36	B-14	B-74
m-37	B-25	B-86
m-38	B-101	B-10
m-39	B-6	B-66
m-40	B-16	B-73

[0150]

[化69]

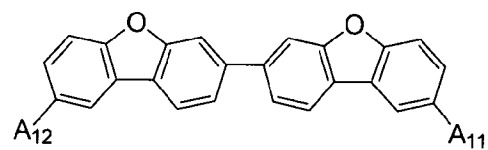


(n)

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
n-1	B-2	B-2
n-2	B-3	B-3
n-3	B-9	B-9
n-4	B-10	B-10
n-10	B-9	B-9
n-11	B-14	B-14
n-12	B-10	B-10
n-13	B-8	B-8
n-14	B-9	B-9
n-15	B-10	B-10
n-16	B-21	B-21
n-17	B-26	B-26
n-18	B-31	B-31
n-19	B-38	B-38
n-20	B-42	B-42
n-21	B-51	B-51
n-22	B-3	B-4
n-24	B-5	B-5
n-25	B-3	B-10

[0151]

[化70]

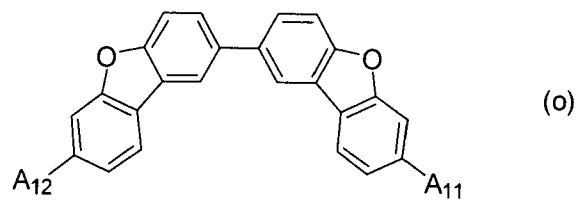


(n)

化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
n-26	B-64	B-64
n-27	B-67	B-67
n-28	B-71	B-71
n-29	B-75	B-75
n-30	B-78	B-78
n-31	B-81	B-81
n-32	B-85	B-85
n-33	B-88	B-88
n-34	B-91	B-91
n-35	B-95	B-95
n-36	B-98	B-98
n-37	B-101	B-101
n-38	B-104	B-104
n-39	B-109	B-109
n-40	B-111	B-111
n-41	B-112	B-112
n-42	B-116	B-116
n-43	B-123	B-123
n-44	B-126	B-126
n-45	B-127	B-131
n-46	B-45	B-50
n-47	B-8	B-9
n-48	B-8	B-10
n-49	B-72	B-17
n-50	B-3	B-68

[0152]

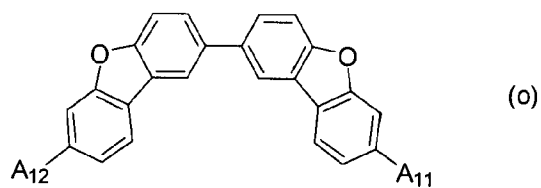
[化71]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
o-1	B-2	B-2
o-2	B-3	B-3
o-3	B-9	B-9
o-4	B-10	B-10
o-10	B-9	B-9
o-11	B-14	B-14
o-12	B-10	B-10
o-13	B-8	B-8
o-14	B-9	B-9
o-15	B-10	B-10
o-16	B-21	B-21
o-17	B-26	B-26
o-18	B-31	B-31
o-19	B-37	B-37
o-20	B-43	B-43
o-21	B-48	B-48
o-22	B-22	B-22
o-24	B-28	B-28
o-25	B-1	B-9

[0153]

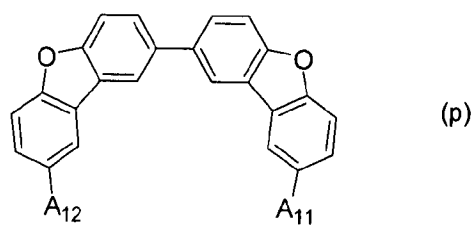
[化72]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
o-26	B-62	B-62
o-27	B-66	B-66
o-28	B-73	B-73
o-29	B-77	B-77
o-30	B-82	B-82
o-31	B-84	B-84
o-32	B-85	B-85
o-33	B-86	B-86
o-34	B-87	B-87
o-35	B-89	B-89
o-36	B-93	B-93
o-37	B-98	B-101
o-38	B-102	B-105
o-39	B-106	B-106
o-40	B-107	B-110
o-41	B-112	B-115
o-42	B-116	B-119
o-43	B-120	B-124
o-44	B-127	B-131
o-45	B-132	B-136
o-46	B-128	B-128
o-47	B-1	B-61
o-48	B-66	B-70
o-49	B-72	B-75
o-50	B-67	B-76

[0154]

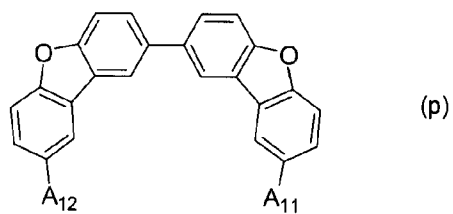
[化73]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
p-1	B-1	B-1
p-2	B-2	B-2
p-3	B-3	B-3
p-4	B-8	B-8
p-5	B-9	B-9
p-6	B-10	B-10
p-7	B-14	B-14
p-8	B-22	B-22
p-9	B-27	B-27
p-10	B-33	B-33
p-11	B-42	B-42
p-12	B-43	B-43
p-13	B-44	B-44
p-14	B-45	B-45
p-15	B-31	B-33
p-16	B-4	B-4
p-17	B-5	B-5
p-18	B-17	B-17
p-19	B-1	B-2
p-20	B-1	B-3
p-21	B-8	B-9
p-22	B-8	B-10
p-23	B-1	B-8
p-24	B-30	B-10
p-25	B-1	B-20

[0155]

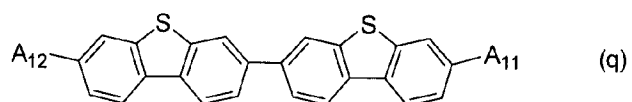
[化74]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
p-26	B-63	B-63
p-27	B-68	B-68
p-28	B-71	B-71
p-29	B-74	B-74
p-30	B-76	B-76
p-31	B-80	B-80
p-32	B-83	B-83
p-33	B-87	B-87
p-34	B-93	B-93
p-35	B-95	B-95
p-36	B-98	B-98
p-37	B-101	B-101
p-38	B-102	B-102
p-39	B-106	B-106
p-40	B-109	B-109
p-41	B-111	B-111
p-42	B-112	B-112
p-43	B-116	B-116
p-44	B-123	B-123
p-45	B-126	B-126
p-46	B-127	B-131
p-47	B-45	B-50
p-48	B-8	B-9
p-49	B-8	B-10
p-50	B-72	B-17

[0156]

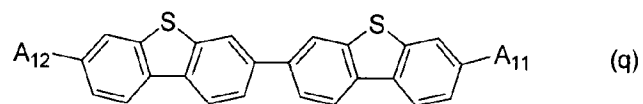
[化75]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
q-1	B-1	B-1
q-2	B-2	B-2
q-3	B-3	B-3
q-4	B-8	B-8
q-5	B-9	B-9
q-6	B-10	B-10
q-7	B-14	B-14
q-8	B-22	B-22
q-9	B-27	B-27
q-10	B-33	B-33
q-11	B-42	B-42
q-12	B-43	B-43
q-13	B-44	B-44
q-14	B-45	B-45
q-15	B-31	B-33
q-16	B-4	B-4
q-17	B-5	B-5
q-18	B-17	B-17
q-19	B-1	B-2
q-20	B-1	B-3
q-21	B-8	B-9
q-22	B-8	B-10
q-23	B-1	B-8
q-24	B-30	B-10
q-25	B-1	B-20

[0157]

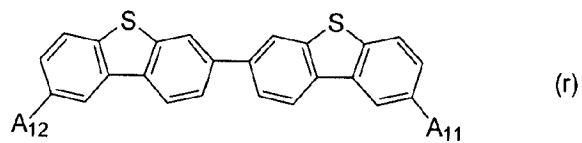
[化76]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
q-26	B-64	B-64
q-27	B-67	B-67
q-28	B-71	B-71
q-29	B-75	B-75
q-30	B-78	B-78
q-31	B-81	B-81
q-32	B-85	B-85
q-33	B-88	B-88
q-34	B-91	B-91
q-35	B-95	B-95
q-36	B-98	B-98
q-37	B-100	B-100
q-38	B-101	B-101
q-39	B-102	B-102
q-40	B-104	B-104
q-41	B-106	B-106
q-42	B-109	B-109
q-43	B-111	B-111
q-44	B-113	B-113
q-45	B-114	B-114
q-46	B-118	B-118
q-47	B-124	B-124
q-48	B-127	B-127
q-49	B-34	B-114
q-50	B-45	B-105

[0158]

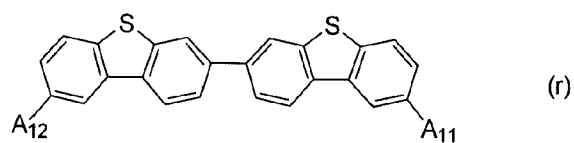
[化77]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
r-1	B-1	B-1
r-2	B-2	B-2
r-3	B-3	B-3
r-4	B-8	B-8
r-5	B-9	B-9
r-6	B-10	B-10
r-7	B-14	B-14
r-8	B-21	B-21
r-9	B-23	B-23
r-10	B-31	B-33
r-11	B-42	B-42
r-12	B-43	B-43
r-13	B-47	B-47
r-14	B-48	B-48
r-15	B-31	B-33
r-16	B-4	B-4
r-17	B-5	B-5
r-18	B-17	B-17
r-19	B-1	B-2
r-20	B-1	B-3
r-21	B-8	B-9
r-22	B-8	B-10
r-23	B-1	B-8
r-24	B-30	B-10
r-25	B-1	B-20

[0159]

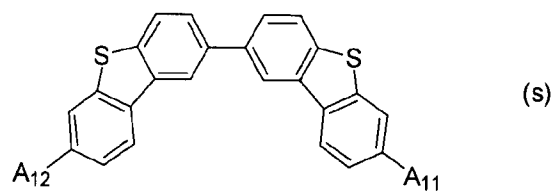
[化78]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
r-26	B-64	B-64
r-27	B-67	B-67
r-28	B-71	B-71
r-29	B-75	B-75
r-30	B-78	B-78
r-31	B-81	B-81
r-32	B-85	B-85
r-33	B-88	B-88
r-34	B-91	B-91
r-35	B-95	B-95
r-36	B-98	B-98
r-37	B-101	B-101
r-38	B-102	B-102
r-39	B-106	B-106
r-40	B-109	B-109
r-41	B-111	B-111
r-42	B-112	B-112
r-43	B-116	B-116
r-44	B-123	B-123
r-45	B-126	B-126
r-46	B-127	B-131
r-47	B-45	B-50
r-48	B-8	B-9
r-49	B-8	B-10
r-50	B-72	B-17

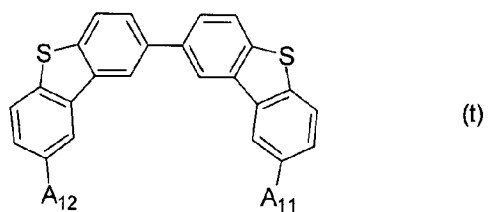
[0160]

[化79]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
s-1	B-1	B-1
s-2	B-2	B-2
s-3	B-3	B-3
s-4	B-8	B-8
s-5	B-9	B-9
s-6	B-10	B-10
s-7	B-51	B-51
s-8	B-46	B-44
s-9	B-37	B-37
s-10	B-38	B-38
s-11	B-33	B-35
s-12	B-27	B-27
s-13	B-24	B-24
s-14	B-7	B-7
s-15	B-7	B-24
s-16	B-63	B-63
s-17	B-68	B-68
s-18	B-71	B-71
s-19	B-76	B-76
s-20	B-80	B-80
s-21	B-83	B-83
s-22	B-87	B-87
s-23	B-93	B-93
s-24	B-94	B-94
s-25	B-99	B-99
s-26	B-108	B-108
s-27	B-114	B-114
s-28	B-121	B-121
s-29	B-125	B-125
s-30	B-129	B-129

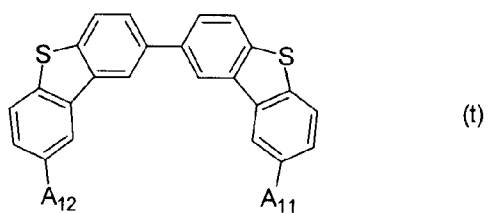
[0161] [化80]



化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
t-1	B-1	B-1
t-2	B-2	B-2
t-3	B-3	B-3
t-4	B-8	B-8
t-5	B-9	B-9
t-6	B-10	B-10
t-7	B-14	B-14
t-8	B-20	B-20
t-9	B-21	B-21
t-10	B-1	B-1
t-11	B-2	B-2
t-12	B-3	B-3
t-13	B-8	B-8
t-14	B-9	B-9
t-15	B-10	B-10
t-16	B-4	B-4
t-17	B-28	B-28
t-18	B-36	B-36
t-19	B-40	B-40
t-20	B-45	B-50
t-21	B-8	B-9
t-22	B-8	B-10
t-23	B-1	B-1
t-24	B-3	B-3
t-25	B-1	B-8

[0162]

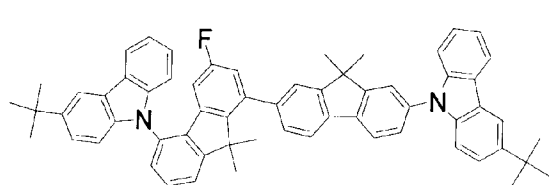
[化81]



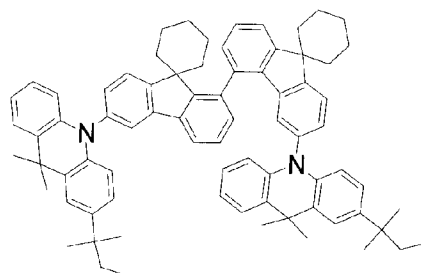
化合物番号	A ₁₁	A ₁₂
t-26	B-62	B-62
t-27	B-66	B-66
t-28	B-73	B-73
t-29	B-77	B-77
t-30	B-82	B-82
t-31	B-84	B-84
t-32	B-85	B-85
t-33	B-86	B-86
t-34	B-90	B-90
t-35	B-97	B-97
t-36	B-99	B-99
t-37	B-104	B-104
t-38	B-109	B-109
t-39	B-111	B-111
t-40	B-112	B-112
t-41	B-102	B-102
t-42	B-106	B-106
t-43	B-109	B-109
t-44	B-111	B-111
t-45	B-112	B-112
t-46	B-116	B-116
t-47	B-123	B-123
t-48	B-126	B-126
t-49	B-127	B-131
t-50	B-45	B-50

[0163]

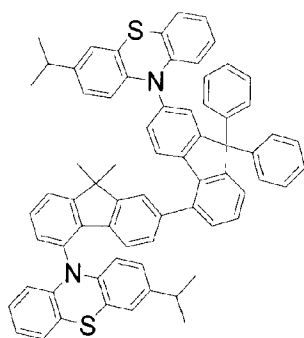
[化82]



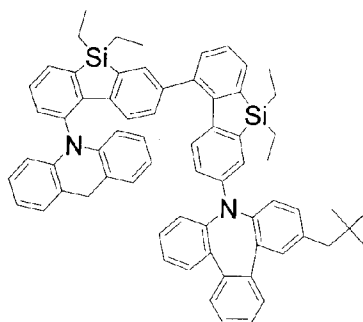
u-1



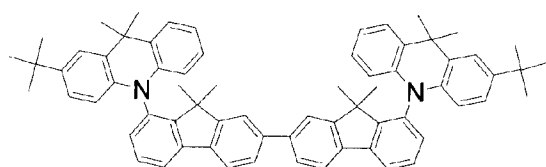
u-2



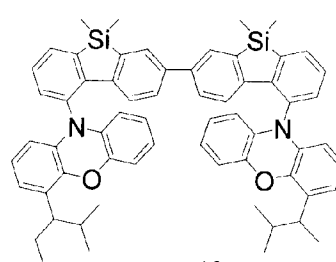
u-9



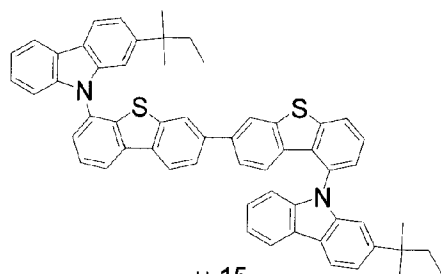
u-10



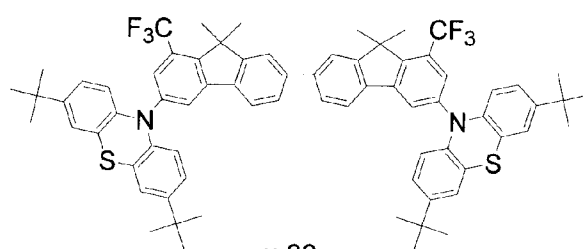
u-12



u-13



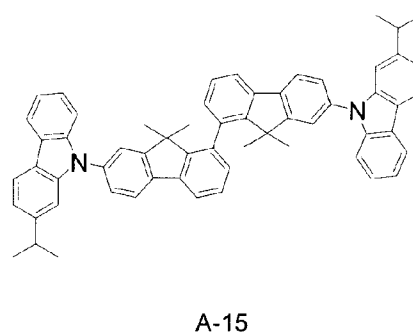
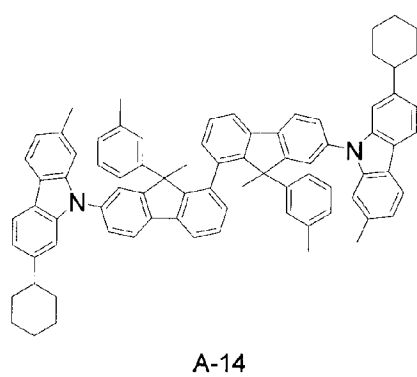
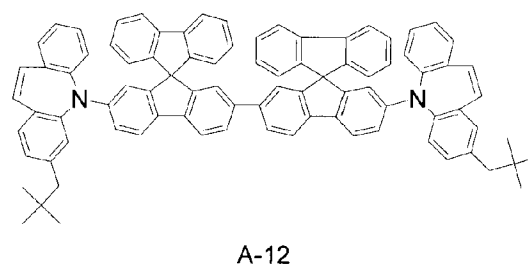
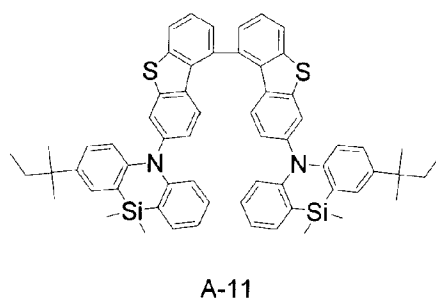
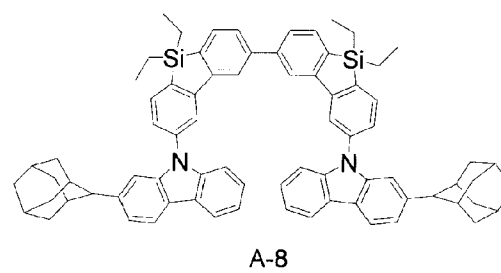
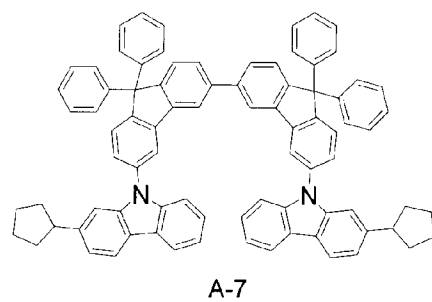
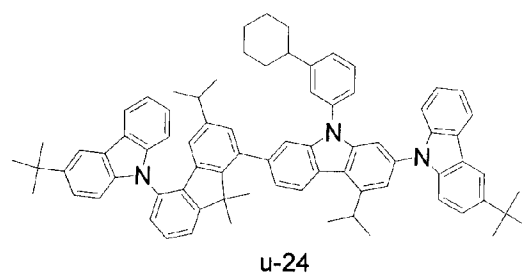
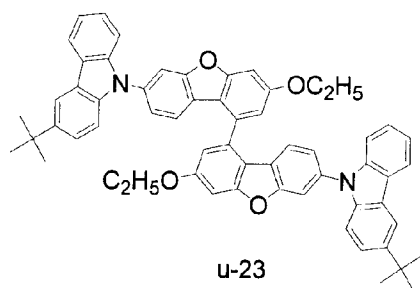
u-15



u-20

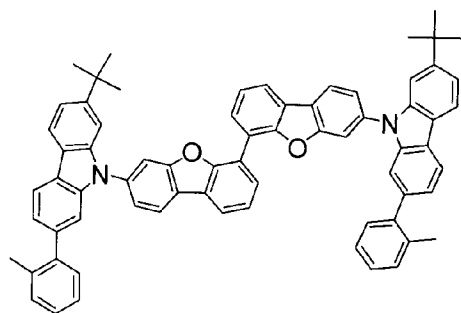
[0164]

[化83]

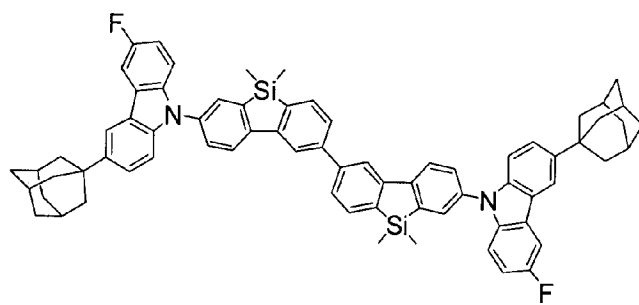


[0165]

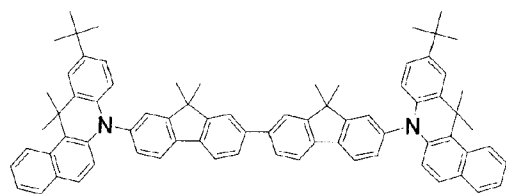
[化84]



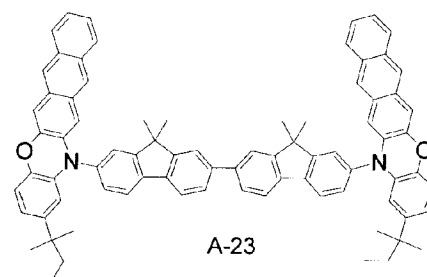
A-16



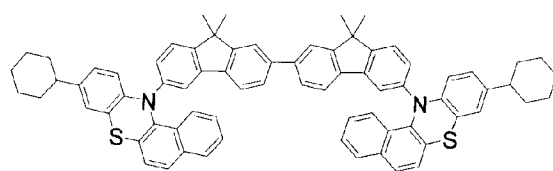
A-17



A-22



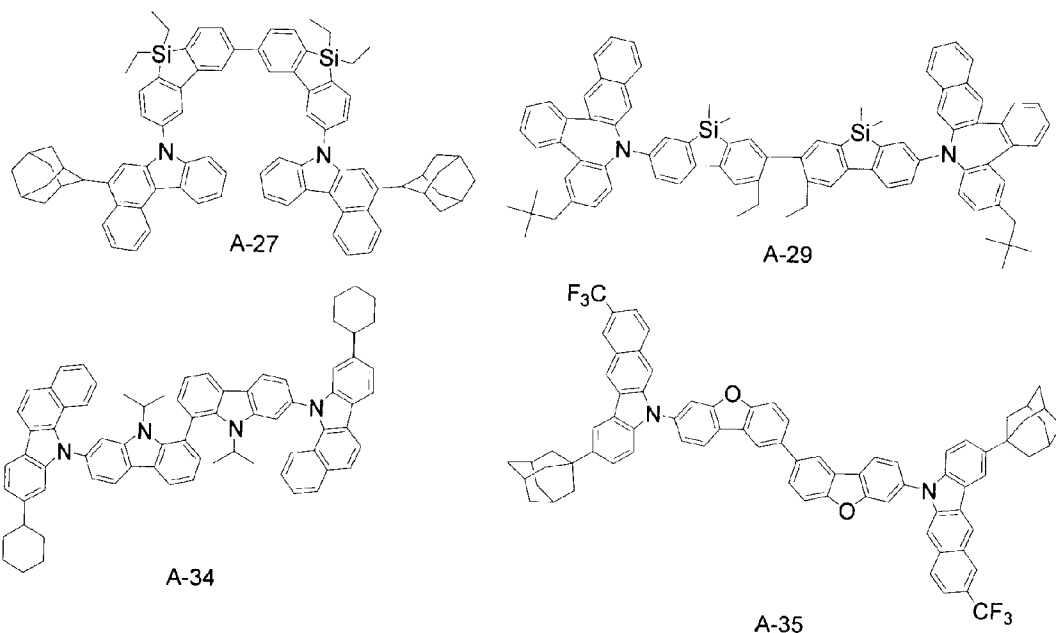
A-23



A-24

[0166]

[化85]



[0167] 一般式（１）、（２）、（Ｆ－１）又は（Ｆ－２）で表される化合物の分子量は、好ましくは、５００～２０００が好ましく、５００～１５００がより好ましく、７００～１５００がさらに好ましく、８００～１５００が中でも好ましく、９００～１５００が特に好ましく、９４０～１５００が最も好ましい。分子量が５００以上２０００以下であることにより、材料の蒸着が可能となり、耐熱性をより高くすることができる。

これらの化合物は、有機エレクトロニクス素子に用いた場合、その素子性能の観点から、ハロゲンイオン及び金属イオンなどの不純物が少ないほうが好ましい。

また、一般式（１）、（２）、（Ｆ－１）又は（Ｆ－２）で表される化合物は、既知の方法を応用して合成することが可能である。合成後、本発明の精製方法により精製することで、高純度の有機エレクトロニクス用材料を高収率、短時間で得ることができる。

[0168] 本発明の有機エレクトロニクス用材料は、光電変換素子、有機電界発光素子、有機薄膜トランジスタ等の有機半導体素子などの有機エレクトロニクス素子に用いることができ、高純度の材料なため、素子性能に優れる有機エ

クトロニクス素子を得ることができる。

なかでも、本発明の有機エレクトロニクス用材料は、光電変換素子や有機電界発光素子に用いることが好ましい。

以下、本発明の有機エレクトロニクス用材料を用いた光電変換素子、及び該光電変換素子用いた光センサ及び撮像素子、並びに本発明の有機エレクトロニクス用材料を用いた有機電界発光素子について説明する。

[0169] [光電変換素子]

本発明に係る光電変換素子は、本発明の有機エレクトロニクス用材料を含む。本発明に有機エレクトロニクス用材料は、高純度の材料であるため、感度が高く、また暗電流が低い光電変換素子を得られる。

光電変換素子の好ましい態様は、透明導電性膜、光電変換膜、及び導電性膜をこの順に有し、光電変換膜としては、光電変換層及び電子ブロッキング層を含む、電子ブロッキング層に本発明の有機エレクトロニクス化合物材料を含む態様である。更に、導電性膜、電子ブロッキング層、光電変換層、及び透明導電性膜がこの順に積層された態様がより好ましい態様である。素子の応答速度、感度、耐熱性の観点で、電子ブロッキング層に、前記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含むのが好ましく、一般式（１）で表される化合物を含むのがより好ましく、一般式（F－１）で表される化合物を含むのが更に好ましく、一般式（F－２）で表される化合物を含むのが特に好ましい。

また、光電変換層に本発明の有機エレクトロニクス用材料を含むのも好ましく、本発明の有機エレクトロニクス用材料であって光電変換層用の材料としては、後述の一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0170] 図１に、本発明の実施形態に係る光電変換素子の構成例を示す。

図１（a）に示す光電変換素子１０aは、下部電極として機能する導電性膜（以下、下部電極とする）１１上に、下部電極１１上に形成された光電変換膜（電子ブロッキング層１６Aと、電子ブロッキング層１６A上に形成された光電変換層１２）と、上部電極として機能する透明導電性膜（以下、上

部電極とする) 15がこの順に積層された構成である。

図1(b)に別の光電変換素子の構成例を示す。図1(b)に示す光電変換素子10bは、下部電極11上に、光電変換膜(電子ブロッキング層16Aと、光電変換層12と、正孔ブロッキング層16B)と、上部電極15がこの順に積層された構成である。なお、図1(a)、図1(b)中の電子ブロッキング層、光電変換層、正孔ブロッキング層の積層順は、用途、特性に応じて逆にしても構わない。

これらのような構成では、透明導電性膜を介して光電変換膜に光が入射されることが好ましい。

また、これらの光電変換素子を使用する場合には電場を印加することができる。この場合、導電性膜と透明導電性膜が一对の電極とし、この一对の電極間に例えば、 $1 \times 10^{-4} \text{ V/cm}$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 以下の電場を印加することができる。電子ブロッキング層に接触する電極を陰極とし、もう一方の電極を陽極とするのが好ましい。

本実施形態に係る光電変換素子を構成する要素について説明する。

[0171] (電極)

電極(上部電極(透明導電性膜)15と下部電極(導電性膜)11)は、導電性材料から構成される。導電性材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができる。

上部電極15から光が入射されるため、上部電極15は検知したい光に対し十分透明である事が必要である。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属薄膜、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、高導電性、透明性等の点から、透明導電性金属酸化物である。透明導電

性膜は光電変換膜上に直接形成されることが好ましい。上部電極 15 は光電変換層 12 上に成膜するため、光電変換層 12 の特性を劣化させることのない方法で成膜されることが好ましい。

[0172] 下部電極 11 は、用途に応じて、透明性を持たせる場合と、逆に透明を持たせず光を反射させるような材料を用いる場合等がある。具体的には、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル、チタン、タングステン、アルミ等の金属及びこれらの金属の酸化物や窒化物などの導電性化合物（一例として窒化チタン（TiN）を挙げる）、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらと ITO 又は窒化チタンとの積層物などが挙げられる。

[0173] 電極を形成する方法は特に限定されず、電極材料との適正を考慮して適宜選択することができる。具体的には、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式等により形成することができる。

電極の材料が ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で形成することができる。さらに、ITO を用いて作製された膜に、UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。電極の材料が TiN の場合、反応性スパッタリング法をはじめとする各種の方法が用いられ、さらに UV-オゾン処理、プラズマ処理などを施すことができる。

薄膜化に伴う、リーク電流の抑制、薄膜の抵抗値の増大、透過率の増加を考慮すると、上部電極 15 の膜厚は、5～100 nm であることが好ましく、さらに好ましくは 5～20 nm である事が望ましい。

[0174] (光電変換層)

本発明において、光電変換層（図1中の12）を構成する有機材料は、p型有機半導体及びn型有機半導体の少なくとも一方を含んでいることが好ましく、p型有機半導体及びn型有機半導体の両方を含むことがより好ましい。また、本発明の効果は、光電変換層に電子親和力（ E_a ）が4.0 eV以上の材料を含む場合に特に大きな効果が発現する。電子親和力（ E_a ）が4.0 eV以上の材料としては、後述のn型有機半導体が挙げられる。

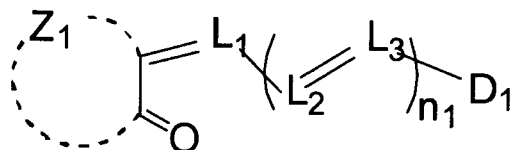
[0175] [p型有機半導体]

p型有機半導体（化合物）は、ドナー性有機半導体（化合物）であり、主に正孔輸送性有機化合物に代表され、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物は、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキシノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これに限らず、上記したように、n型（アクセプター性）化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いてよい。上記の中でも、好ましいのはトリアリールアミン化合物である。

[0176] p型有機半導体としては、下記一般式（1）で表される化合物がより好ましい。

[0177] [化86]

一般式 (I)



[0178] 式中、 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれ無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n_1 は0以上の整数を表す。

[0179] 一般式 (I) について説明する。

Z_1 は5又は6員環を形成するのに必要な原子群を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれ無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n_1 は0以上の整数を表す。

[0180] Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環としては、通常メロシアニン色素で酸性核として用いられるものが好ましく、その具体例としては例えば以下のものが挙げられる。

[0181] (a) 1, 3-ジカルボニル核：例えば1, 3-インダンジオン核、1, 3-シクロヘキサンジオン、5, 5-ジメチルー1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン等。

(b) ピラゾリノン核：例えば1-フェニルー2-ピラゾリン-5-オン、3-メチルー1-フェニルー2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾイル)-3-メチルー2-ピラゾリン-5-オン等。

(c) イソオキサゾリノン核：例えば3-フェニルー2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチルー2-イソオキサゾリン-5-オン等。

(d) オキシインドール核：例えば1-アルキルー2, 3-ジヒドロ-2-

オキシインドール等。

(e) 2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核：例えばバルビツル酸又は2-チオバルビツル酸及びその誘導体等。誘導体としては例えば1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジメチル、1, 3-ジエチル、1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-1-アリール体、1, 3-ジ(2-ピリジル)等の1, 3位ジヘテロ環置換体等が挙げられる。

(f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核：例えばローダニン及びその誘導体等。誘導体としては例えば3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン、3-(2-ピリジル)ローダニン等の3位ヘテロ環置換ローダニン等が挙げられる。

[0182] (g) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3H, 5H)-オキサゾールジオン核：例えば3-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン等。

(h) チアナフテノン核：例えば3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイド等。

(i) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核：例えば3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン等。

(j) 2, 4-チアゾリジンジオン核：例えば2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオン等。

(k) チアゾリン-4-オン核：例えば4-チアゾリノン、2-エチル-4-チアゾリノン等。

(l) 2, 4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核：例えば2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(m) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン (2-チオヒダントイン) 核: 例えば2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン等。

(n) イミダゾリン-5-オン核: 例えば2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等。

(o) 3, 5-ピラゾリジンジオン核: 例えば1, 2-ジフェニル-3, 5-ピラゾリジンジオン、1, 2-ジメチル-3, 5-ピラゾリジンジオン等。

(p) ベンゾチオフエン-3-オン核: 例えばベンゾチオフエン-3-オン、オキソベンゾチオフエン-3-オン、ジオキソベンゾチオフエン-3-オン等。

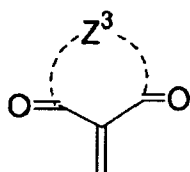
(q) インダノン核: 例えば1-インダノン、3-フェニル-1-インダノン、3-メチル-1-インダノン、3, 3-ジフェニル-1-インダノン、3, 3-ジメチル-1-インダノン等。

[0183] Z_1 で表される環として好ましくは、1, 3-ジカルボニル核、ピラゾリノン核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核)、2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン核、2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核、2, 4-チアゾリジンジオン核、2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン核、2-イミダゾリン-5-オン核、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフエン-3-オン核、インダノン核であり、より好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核)、3, 5-ピラゾリジンジオン核、ベンゾチオフエン-3-オン核、インダノン核であり、更に好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核 (チオケトン体も含み、例えばバルビツール酸核、2-チオバルビツール酸核) であり、特に好ましくは1, 3-インダン

ジオン核、バルビツル酸核、2-チオバルビツル酸核及びそれらの誘導体である。

[0184] Z_1 で表される環として好ましいものは下記の式で表される。

[0185] [化87]



[0186] Z^3 は、少なくとも3つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 Z^3 としては上記 Z_1 により形成される環中から選ぶことができ、好ましくは1, 3-ジカルボニル核、2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含む）であり、特に好ましくは1, 3-インダンジオン核、バルビツル酸核、2-チオバルビツル酸核及びそれらの誘導体である。

[0187] 一般式（I）で表される化合物は、D1で表される構造がドナー部と Z_1 で表される構造がアクセプター部として働き、両者がL1等を介して連結させることにより、光電変換材料として有用であることが見出された。

また、 C_{60} などのn型半導体材料（アクセプター性）と併用した際に、アクセプター部同士の相互作用を制御することにより、 C_{60} と共蒸着膜とした際、高い正孔輸送性を発現させる事ができることが見出された。

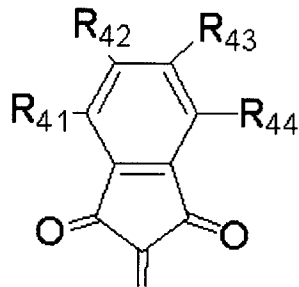
ここで、アクセプター部の構造、及び立体障害となる置換基の導入により相互作用の制御を行うことが可能である。バルビツル酸核、2-チオバルビツル酸核において、2つのN位の水素を好ましくは2つとも、置換基により置換する事で好ましく分子間相互作用を制御することが可能であり、置換基としては後述の置換基Wがあげられるが、より好ましくはアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基である。

Z_1 で表される環が1, 3-インダンジオン核の場合、下記一般式（IV）

で示される基又は下記一般式（V）で示される基である場合が好ましい。

一般式（IV）

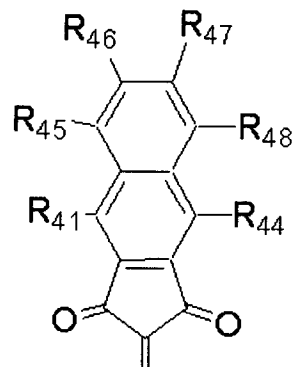
[0188] [化88]



[0189] $R_{41} \sim R_{44}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

一般式（V）

[0190] [化89]



[0191] R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

[0192] 前記一般式（IV）で示される基の場合、 $R_{41} \sim R_{44}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基Wとして挙げたものが適用できる。また、 $R_{41} \sim R_{44}$ はそれぞれ隣接するものが、結合して環（形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。）を形成することができ、 R_{42} と R_{43} が結合して環（例えば、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環）を形成する場合が好ましい。 $R_{41} \sim R_{44}$ としては全てが水素原子である場合が好ましい。

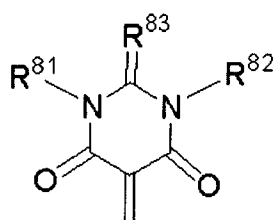
前記一般式（IV）で示される基が前記一般式（V）で示される基である場合が好ましい。

前記一般式（V）で示される基の場合、 R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基Wとして挙げたものが適用できる。 R_{41} 、 R_{44} 、 $R_{45} \sim R_{48}$ としては全てが水素原子である場合が好ましい。

[0193] Z_1 で表される環が2，4，6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核（チオケトン体も含む）の場合、下記一般式（V I）で示される基である場合が好ましい。

一般式（V I）

[0194] [化90]



[0195] R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_{83} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表す。

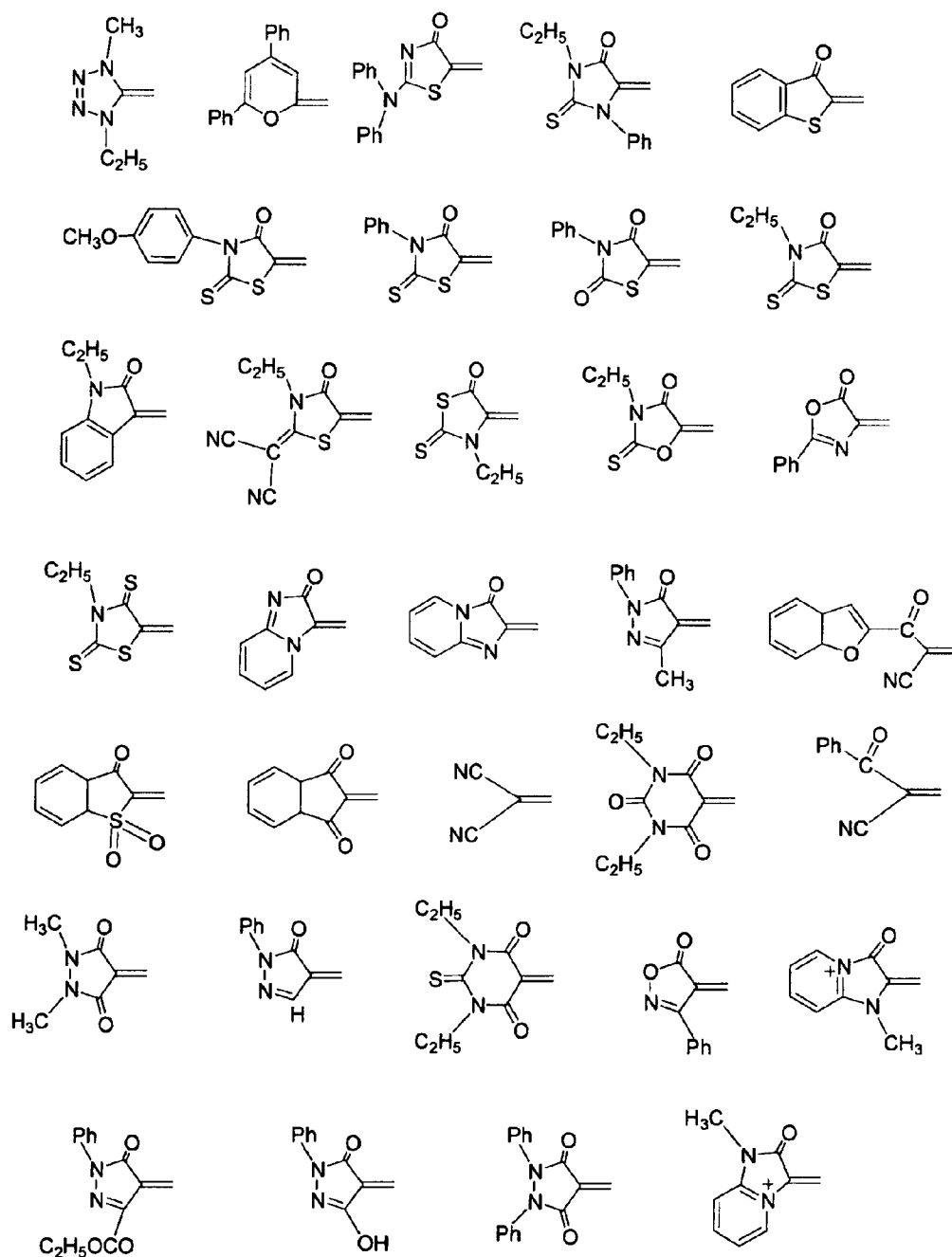
[0196] 前記一般式（V I）で示される基の場合、 R_{81} 、 R_{82} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば置換基Wとして挙げたものが適用できる。 R_{81} 、 R_{82} としてはそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基（2-ピリジル等）が好ましく、炭素数1～6のアルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*t*-ブチル）を表す場合がより好ましい。

R_{83} は、酸素原子、硫黄原子又は置換基を表すが、 R_{83} としては酸素原子、又は硫黄原子を表す場合が好ましい。前記置換基としては結合部が窒素原子であるものと炭素原子であるものが好ましく、窒素原子の場合はアルキル基（炭素数1～12）若しくはアリール基（炭素数6～12）が好ましく、具体的にはメチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、フェニルアミノ基、又はナフチルアミノ基が挙げられる。炭素原子の場合は更に少なくとも一つの電子吸引性基が置換していれば良く、電子吸

引性基としてはカルボニル基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、又はホスホリル基が挙げられ、更に置換基を有している場合が良い。この置換基としては前記Wが挙げられる。R₈₃としては、結合部の炭素原子を含む5員環又は6員環を形成するものが好ましく、具体的には下記構造のものが挙げられる。

[0197]

[化92]



[0199] 上記の基中のPhはフェニル基を表す。

[0200] 一般式(1)において、 L_1 、 L_2 、 L_3 は、それぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。置換メチン基同士が結合して環(例、6員環例えばベンゼン環)を形成してもよい。置換メチン基の置換基は置換基Wが挙げられるが、 L_1 、 L_2 、 L_3 は全てが無置換メチン基である場合が好ましい。

。

[0201] 一般式 (I) において、 n_1 は 0 以上の整数を表し、好ましくは 0 以上 3 以下の整数を表し、より好ましくは 0 である。 n_1 を増大させた場合、吸収波長域が長波長にする事ができるか、熱による分解温度が低くなる。可視域に適切な吸収を有し、かつ蒸着成膜時の熱分解を抑制する点で $n_1 = 0$ が好ましい。

。

[0202] 一般式 (I) において、 D_1 は原子群を表す。

前記 D_1 は $-NR^a(R^b)$ を含む基であることが好ましく、更に、前記 D_1 が $-NR^a(R^b)$ が置換したアリール基（好ましくは、置換基を有してもよい、フェニル基又はナフチル基）を表す場合が好ましい。

R^a 、 R^b はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、 R^a 、 R^b で表される置換基は置換基 W が挙げられるが、好ましくは、置換基を有してもよい、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基）、アリール基（好ましくは置換基を有してもよいフェニル基）、又はヘテロ環基である。前記ヘテロ環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサジアゾール等の 5 員環が好ましい。

[0203] R^a 、 R^b が脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基の場合の置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルホニル基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリル基、芳香族ヘテロ環基である。具体例は置換基 W で挙げたものが適用できる。

[0204] R^a 、 R^b として好ましくはアルキル基、アリール基、又は芳香族ヘテロ環基である。 R^a 、 R^b として特に好ましくはアルキル基、 L と連結して環を形成するアルキレン基、又はアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 8

のアルキル基、Lと連結して5ないし6員環を形成するアルキレン基、又は置換若しくは無置換のフェニル基であり、更に好ましくは炭素数1～8のアルキル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基である。

[0205] R^a 、 R^b が置換基（好ましくはアルキル基、アルケニル基、又はこれらの基を置換基として有する基）である場合、これらの基は、 $-NR^a$ (R^b) が置換したアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（好ましくは6員環）を形成してもよい。この場合、後記の一般式 (V I I I) 、 (I X) 又は (X) で表される場合が好ましい。

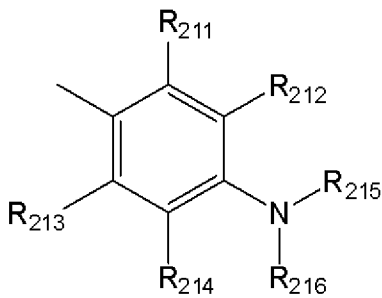
R^a 、 R^b が互いに置換基同士が結合して環（形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよく、また、 R^a 、 R^b はそれぞれがL (L_1 、 L_2 、 L_3 のいずれかを表す) 中の置換基と結合して環（好ましくは5員又は6員環、より好ましくは6員環）を形成してもよい。

D_1 はパラ位にアミノ基が置換したアリール基（好ましくはフェニル基）である場合が好ましい。この場合、下記一般式 (I I) で示されることが好ましい。該アミノ基は置換されていてもよい。該アミノ基の置換基としては、置換基Wが挙げられるが、脂肪族炭化水素基（好ましくは置換基を有してもよいアルキル基）、アリール基（好ましくは置換基を有してもよいフェニル基）、又はヘテロ環基が好ましい。前記アミノ基はアリール基が2つ置換した、いわゆるジアリール基置換のアミノ基が好ましく、この場合、下記一般式 (I I I) で示されることが好ましい。更に該アミノ基の置換基（好ましくは置換基を有してもよい、アルキル基、アルケニル基）はアリール基の芳香環（好ましくはベンゼン環）骨格の水素原子、又は置換基と結合して環（形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。好ましくは6員環）を形成してもよい。

[0206] 一般式 (I I)

[0207]

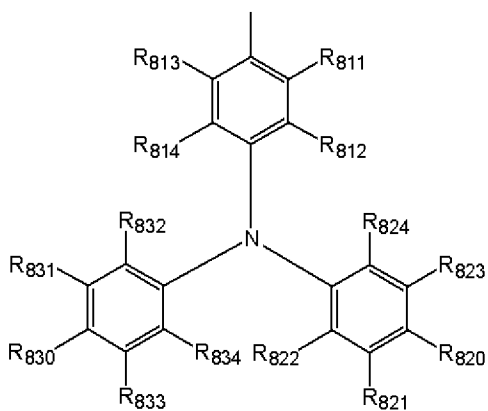
[化93]



[0208] 式中、 $R_{211} \sim R_{216}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また R_{211} と R_{212} 、 R_{213} と R_{214} 、 R_{215} と R_{216} 、 R_{212} と R_{215} 、 R_{214} と R_{216} がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[0209] 一般式 (I I I)

[0210] [化94]



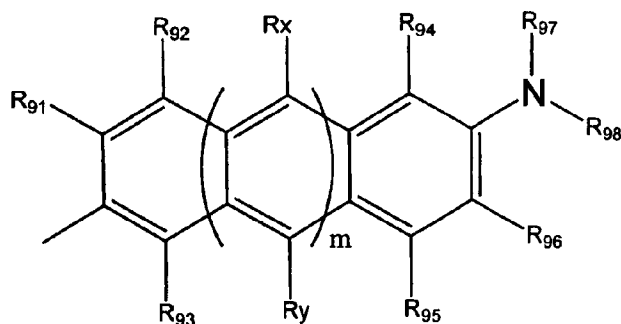
[0211] 式中、 $R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{820} \sim R_{824}$ 、 $R_{830} \sim R_{834}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また $R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{820} \sim R_{824}$ 、 $R_{830} \sim R_{834}$ の少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0212] 前記D₁が下記の一般式 (V I I) で示される場合も好ましい。

[0213] 一般式 (V I I)

[0214]

[化95]



[0215] 式中、 $R_{91} \sim R_{98}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 m は0以上の整数を表す。 R_x 、 R_y は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 m が2以上の場合、各6員環に結合する R_x 、 R_y は異なる置換基であっても良い。また、 R_{91} と R_{92} 、 R_{92} と R_x と、 R_x と R_{94} 、 R_{94} と R_{97} 、 R_{93} と R_y 、 R_y と R_{95} 、 R_{95} と R_{96} 、 R_{97} と R_{98} はそれぞれ互いに独立して環を形成しても良い。また、 L_3 (n_1 が0のときは L_1)との結合部は、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} の位置でも良く、その場合、一般式(VII)中の L_3 との結合部として表記されている部位に、それぞれ R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} に相当する置換基又は水素原子が結合し、隣接するR同士は結合して環を形成しても良い。ここで、「隣接するR同士は結合して環を形成しても良い。」とは、例えば、 R_{91} が L_3 (n_1 が0のときは L_1)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部には R_{90} が結合しているとする R_{90} と R_{93} とが結合し環を形成してもよく、また、 R_{92} が L_3 (n_1 が0のときは L_1)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部には R_{90} が結合しているとする R_{90} と R_{91} 、 R_{90} と R_{93} とがそれぞれ結合し環を形成してもよく、また、 R_{93} が L_3 (n_1 が0のときは L_1)との結合部になる場合、一般式(VII)の結合部には R_{90} が結合しているとする R_{90} と R_{91} 、 R_{91} と R_{92} とがそれぞれ結合し環を形成してもよいことを言う。

上記の環はベンゼン環である場合が好ましい。

$R_{91} \sim R_{98}$ 、 R_x 、 R_y の置換基は置換基Wが挙げられる。

$R_{91} \sim R_{96}$ はいずれも水素原子である場合が好ましく、 R_x 、 R_y はいず

れも水素原子である場合が好ましい。R₉₁～R₉₆は水素原子であり、かつR_x、R_yも水素原子である場合が好ましい。

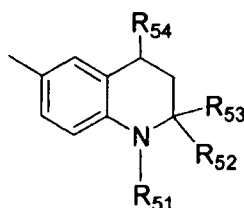
前記R₉₇及びR₉₈は、それぞれ独立に、置換されてよいフェニル基を表す場合が好ましく、該置換基としては置換基Wが挙げられるが、好ましくは無置換フェニル基である。

mは0以上の整数を表すが、0又は1が好ましい。

[0216] 前記D₁が一般式(V I I I)、(I X)又は(X)で表される基である場合も好ましい。

[0217] 一般式(V I I I)

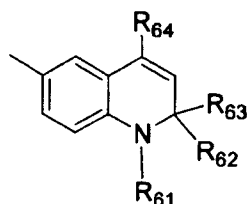
[0218] [化96]



[0219] 式中、R₅₁～R₅₄はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。R₅₂とR₅₃、R₅₁とR₅₂はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

[0220] 一般式(I X)

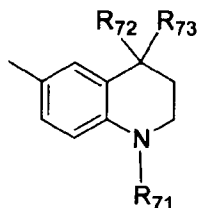
[0221] [化97]



[0222] 式中、R₆₁～R₆₄はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。R₆₂とR₆₃、R₆₁とR₆₂はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

[0223] 一般式(X)

[0224] [化98]



[0225] 式中、 $R_{71} \sim R_{73}$ はそれぞれ独立に、水素又は置換基を表す。該置換基として置換基Wが挙げられる。 R_{72} と R_{73} はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

[0226] 前記 D_1 は前記一般式(ⅠⅠ)又は(ⅠⅠⅠ)で示される基がより好ましく用いられる。

[0227] 一般式(ⅠⅠ)中、 $R_{211} \sim R_{216}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また R_{211} と R_{212} 、 R_{213} と R_{214} 、 R_{215} と R_{216} 、 R_{212} と R_{215} 、 R_{214} と R_{216} がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。

$R_{211} \sim R_{214}$ における置換基は置換基Wが挙げられるが、好ましくは $R_{211} \sim R_{214}$ が水素原子、又は R_{212} と R_{215} 若しくは R_{214} と R_{216} が5員環を形成する場合であり、より好ましくは $R_{211} \sim R_{214}$ のいずれもが水素原子である場合である。

R_{215} 、 R_{216} における置換基は置換基Wが挙げられるが、置換基の中でも、置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、置換アリール基の置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチレン基、フェナントリル基、アントリル基)が好ましい。 R_{215} 、 R_{216} は好ましくはフェニル基、アルキル置換フェニル基、フェニル置換フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基又はフルオレニル基(好ましくは9, 9'-ジメチルー2-フルオレニル基)である。

一般式(ⅠⅠⅠ)中、 $R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{820} \sim R_{824}$ 、 $R_{830} \sim R_{834}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。また $R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{820} \sim R_{824}$ 、 $R_{830} \sim R_{834}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

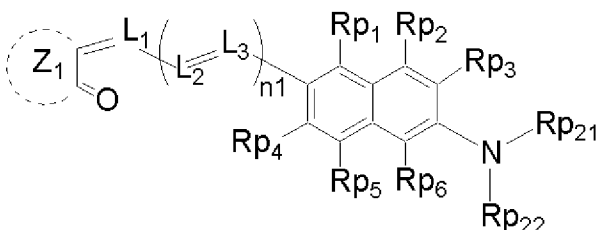
24、 $R_{830} \sim R_{834}$ がそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成する環としては、後述の環Rが挙げられる。その環形成の例としては、 R_{811} と R_{812} 、 R_{813} と R_{814} が結合してベンゼン環を、 $R_{820} \sim R_{824}$ の隣接する2つ（ R_{824} と R_{823} 、 R_{823} と R_{820} 、 R_{820} と R_{821} 、 R_{821} と R_{822} ）が結合してベンゼン環を、 $R_{830} \sim R_{834}$ の隣接する2つ（ R_{834} と R_{833} 、 R_{833} と R_{830} 、 R_{830} と R_{831} 、 R_{831} と R_{832} ）が結合してベンゼン環を、 R_{822} と R_{834} が結合してN原子と共に5員環を形成する場合が挙げられる。

$R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{820} \sim R_{824}$ 、 $R_{830} \sim R_{834}$ で表される置換基は置換基Wが挙げられるが、好ましくはアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基）であり、これらの基は更に置換基W（好ましくはアリール基）が置換していてもよい。中でも、 R_{820} 、 R_{830} が置換基である場合が好ましく、かつ、その他の $R_{811} \sim R_{814}$ 、 $R_{821} \sim R_{824}$ 、 $R_{831} \sim R_{834}$ は水素原子である場合がより好ましい。

[0228] 一般式（I）で表される化合物は、下記一般式（p I）で表される化合物であることが好ましい。

[0229] 一般式（p I）

[0230] [化99]



[0231] 式中、 Z_1 は、少なくとも2つの炭素原子を含む環であって、5員環、6員環、又は、5員環及び6員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 L_1 、 L_2 、 L_3 は、それぞれ独立に無置換メチン基又は置換メチン基を表す。 n_1 は0以上の整数を表す。 R_{p1} 、 R_{p2} 、 R_{p3} 、 R_{p4} 、 R_{p5} 、 R_{p6} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_{p1} と R_{p2} 、 R_{p2} と R_{p3} 、 R_{p4} と R_{p5} 、 R_{p5} と R_{p6} 、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 R_{p21} 、 R_{p22} は、それぞれ独立に、置換アリール基、無置換アリール基

、置換ヘテロアリール基、又は無置換ヘテロアリール基を表す。

[0232] 光電変換材料として上記のようにドナー部（ $-NR_{p_{21}}R_{p_{22}}$ の部位）／アクセプター部（ $L_1 \sim L_3$ を介してナフチレン基に結合している部位）の連結部をナフチレン基とした化合物をフラーレン類とともに使用することで、優れた耐熱性と高速応答性を有する光電変換素子が得られる。これは、ドナー部／アクセプター部の連結部をナフチレン基とすることで、フラーレン類との相互作用が向上し、応答速度が改善したものと考えられる。また、上記化合物は十分な感度を有する。

[0233] 一般式（ $p1$ ）において、 Z_1 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 n_1 は、一般式（ 1 ）における Z_1 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 n_1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0234] $R_{p_1} \sim R_{p_6}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 $R_{p_1} \sim R_{p_6}$ が置換基を表す場合、 $R_{p_1} \sim R_{p_6}$ が表す置換基としては後述の置換基 W が挙げられるが、特にハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、シアノ基ヘテロ環チオ基が好ましい。

$R_{p_1} \sim R_{p_6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、シアノ基又はヘテロ環チオ基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基がより好ましく、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～16の複素環基がより好ましく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～14のアリール基がさらに好ましく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。アルキル基の場合分岐があってもよい。また、 $R_{p_1} \sim R_{p_6}$ が置換基である場合、更なる置換基を有していてもよい。更なる置換基としては後述の置換基 W が挙げられる。該更なる置換基が複数ある場合には、該複数の

置換基同士が連結して環を形成してもよい。形成される環としては後述の環 R が挙げられる。

R p₁ ~ R p₆ の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0235] R p₁ と R p₂、R p₂ と R p₃、R p₄ と R p₅、R p₅ と R p₆、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては、後述の環 R が挙げられる。好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

[0236] R p₂₁、R p₂₂ は、それぞれ独立に置換アリール基、無置換アリール基、置換ヘテロアリール基、又は無置換ヘテロアリール基を表す。

R p₂₁、R p₂₂ の両方が無置換フェニル基ではないことが好ましい。

R p₂₁、R p₂₂ が表すアリール基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 20 のアリール基がより好ましい。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントリル基、フルオレニル基が挙げられる。

R p₂₁、R p₂₂ における置換アリール基の置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基）、ヘテロアリール基（例えば、チエニル基、フラニル基、ピリジル基、カルバゾリル基）が好ましい。

[0237] R p₂₁、R p₂₂ が表すアリール基又は置換アリール基は、好ましくは、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオレニル基、置換フルオレニル基（好ましくは 9, 9'-ジアルキル-2-フルオレニル基）である。

[0238] R p₂₁、R p₂₂ がヘテロアリール基である場合、ヘテロアリール基としては、5 員、6 員又は 7 員の環又はその縮合環からなるヘテロアリール基が好

ましい。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子挙げられる。ヘテロアリール基を構成する環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環等が挙げられる。

縮合環としては、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、チエノチオフェン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環等が挙げられる。

[0239] R_{p21} 、 R_{p22} における置換ヘテロアリール基の置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基）、ヘテロアリール基（例えば、チエニル基、フラニル基、ピリジル基、カルバゾリル基）が好ましい。

R_{p21} 、 R_{p22} が表すヘテロアリール基又は置換ヘテロアリール基を構成する環としては、好ましくは、チオフェン環、置換チオフェン環、フラン環、置換フラン環、チエノチオフェン環、置換チエノチオフェン環、カルバゾリル基である。

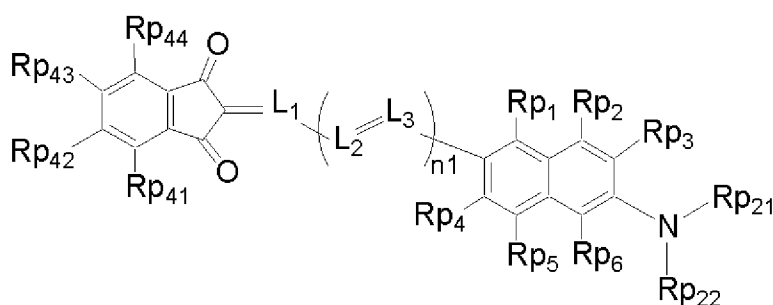
[0240] R_{p21} 、 R_{p22} は、それぞれ独立に、好ましくはフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、ビフェニル基、アントラセニル基、フェナントレニル基であり、フェニル基、ナフチル基、又はフルオレニル基がより好ましい。 R_{p21} 、 R_{p22} が置換基を有する場合の置換基として好ましくは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はヘテロアリール基であり、より好ましくはメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、トリフルオロメチル基、フェニル基、又はカルバゾリル基である。

[0241] Z_1 が上記一般式(VI)で示される基又は上記一般式(VII)で示される基である場合、前記一般式(pI)で表される化合物は、それぞれ下記一般式(pII)で表される化合物又は下記一般式(pIII)で表される化合物となる。

一般式(pI)で表される化合物が、下記一般式(pII)で表される化合物、又は下記一般式(pIII)で表される化合物であることが好ましい。

[0242] 一般式(pII)

[0243] [化100]

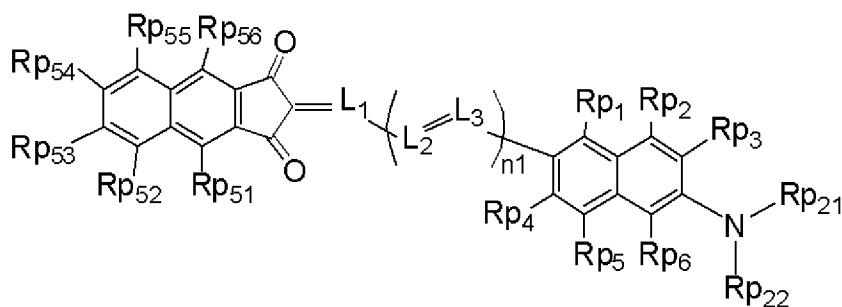


[0244] 式中、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 n_1 、 R_{p1} 、 R_{p2} 、 R_{p3} 、 R_{p4} 、 R_{p5} 、 R_{p6} 、 R_{p21} 、 R_{p22} は、一般式(pI)と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R_{p41} 、 R_{p42} 、 R_{p43} 、 R_{p44} は一般式(IV)における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0245] 一般式(pIII)

[0246]

[化101]

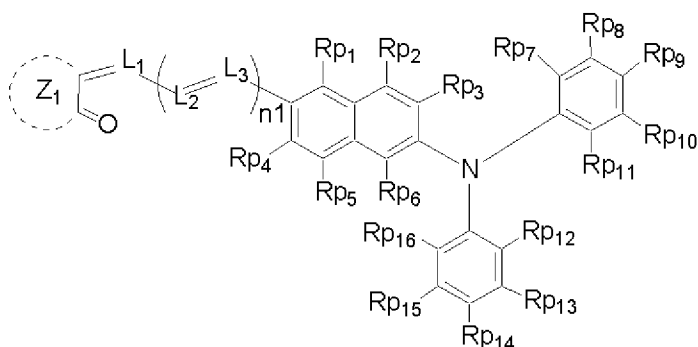


[0247] 式中、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 n_1 、 R_{p1} 、 R_{p2} 、 R_{p3} 、 R_{p4} 、 R_{p5} 、 R_{p6} 、 R_{p21} 、 R_{p22} は、一般式 (p I) と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R_{p51} 、 R_{p52} 、 R_{p53} 、 R_{p54} 、 R_{p55} 、 R_{p56} は一般式 (V) における R_{41} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0248] 一般式 (p I) で表される化合物は、下記一般式 (p I V) で表される化合物であることが好ましい。

[0249] 一般式 (p I V)

[0250] [化102]



[0251] 式中、 Z_1 、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 n_1 、 R_{p1} 、 R_{p2} 、 R_{p3} 、 R_{p4} 、 R_{p5} 、 R_{p6} は、一般式 (p I) と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$R_{p7} \sim R_{p11}$ 、 $R_{p12} \sim R_{p16}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。ただし、 $R_{p7} \sim R_{p11}$ 、 $R_{p12} \sim R_{p16}$ のすべてが水素原子である場合を除く。また、 $R_{p7} \sim R_{p11}$ 、 $R_{p12} \sim R_{p16}$ のうち隣接するものが互いに結合して環を形成してもよい。更に、 R_{p3} と R_{p7} 、 R_{p6} と R_{p16} はそれぞれ連結してもよい。

[0252] 一般式 (p I V) において、 $R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ 、はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。但し、 $R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ のすべてが水素原子となることはない。なお、 R_{p_3} と R_{p_7} 又は R_{p_6} と $R_{p_{16}}$ が連結する場合は、これ以外の $R_{p_8} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{15}}$ がすべて水素原子となってもよい。

$R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ が置換基を表す場合、 $R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ が表す置換基としては後述の置換基Wが挙げられるが、特にハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、シアノ基、ヘテロ環チオ基が好ましい。

$R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、シアノ基又はヘテロ環チオ基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基がより好ましく、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、5員、6員若しくは7員環又はその縮合環からなる複素環基がより好ましく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、5員若しくは6員環又はその縮合環からなる複素環基がさらに好ましい。

アルキル基の場合、直鎖状でも分岐状でもよい。複素環基に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられる。

アルキル基、アルケニル基、アリール基等の具体例としては後述の置換基Wのアルキル基、アルケニル基、アリール基で例示する基が挙げられる。

[0253] また、 $R_{p_7} \sim R_{p_{11}}$ 、 $R_{p_{12}} \sim R_{p_{16}}$ のうち隣接するものが互いに結合して環を形成してもよい。形成される環としては後述の環Rが挙げられる。形成される環として好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環等である。

更に、 R_{p_3} と R_{p_7} 、 R_{p_6} と $R_{p_{16}}$ はそれぞれ連結してもよい。 R_{p_3} と R_{p_7} 又は R_{p_6} と $R_{p_{16}}$ が連結する場合、ナフチレン基とフェニル基とを含む4環以上の縮合環となる。 R_{p_3} と R_{p_7} 又は R_{p_6} と $R_{p_{16}}$ との連結は、単結合でもよい。

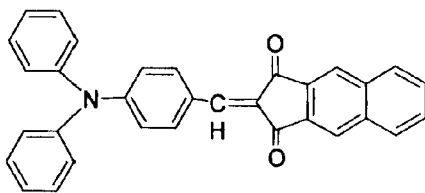
[0254] 一般式(1)で表される化合物は、特開2000-297068号公報に記載の合成方法に準じて製造することができる。合成後、本発明の精製方法により精製することで、高純度の有機エレクトロニクス用材料（ここでは、光電変換材料）を高収率、短時間で得ることができる。

以下に、一般式(1)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

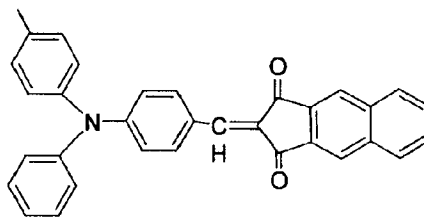
[0255]

[化103]

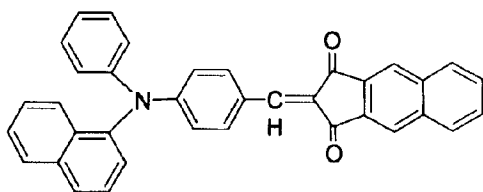
(1)



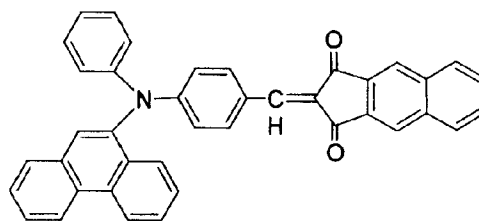
(2)



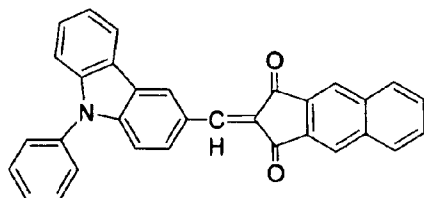
(3)



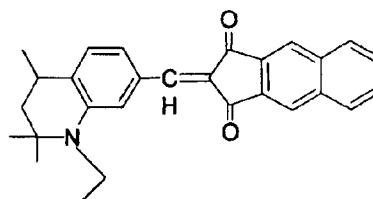
(4)



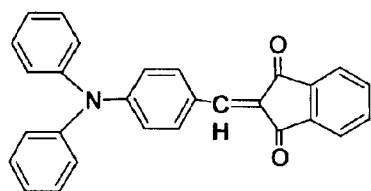
(5)



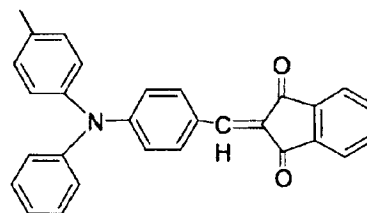
(6)



(7)



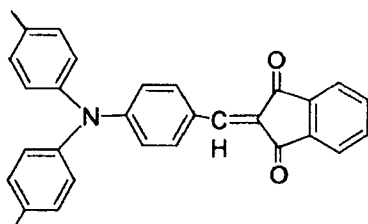
(8)



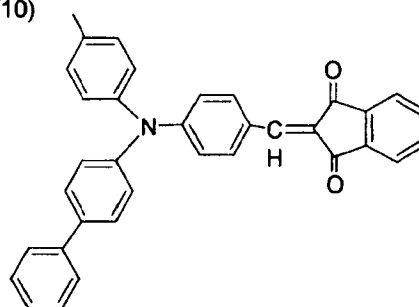
[0256]

[化104]

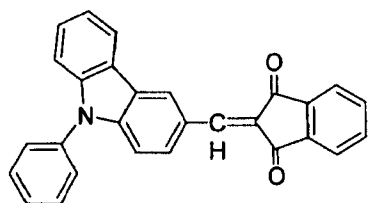
(9)



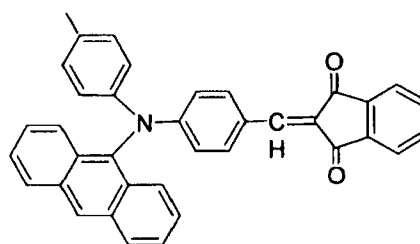
(10)



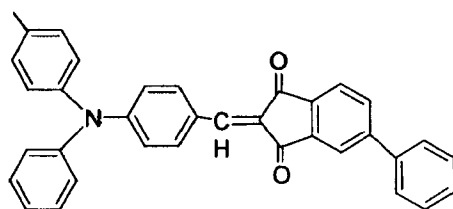
(11)



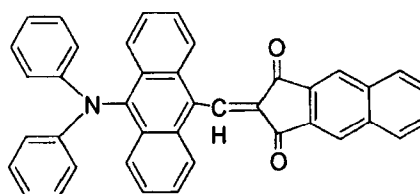
(12)



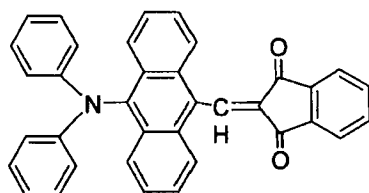
(13)



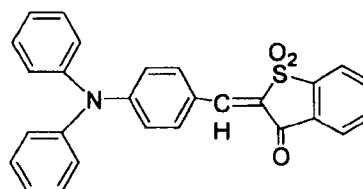
(14)



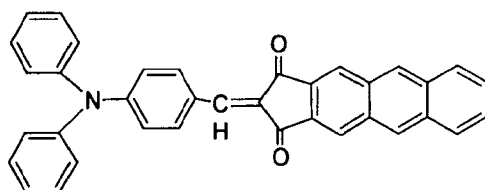
(15)



(16)



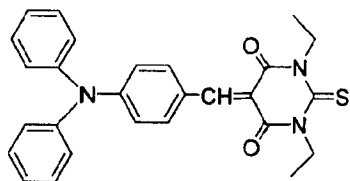
(17)



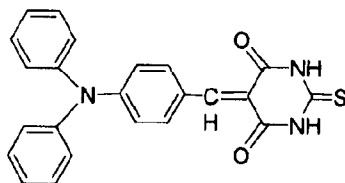
[0257]

[化105]

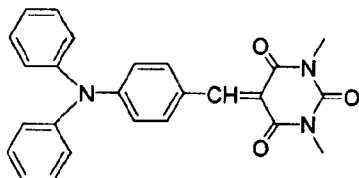
(18)



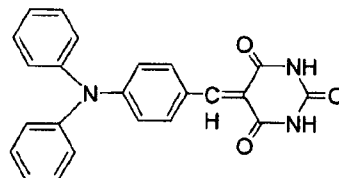
(19)



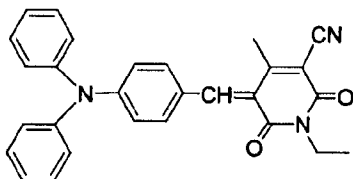
(20)



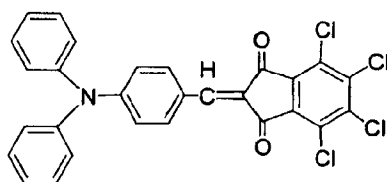
(21)



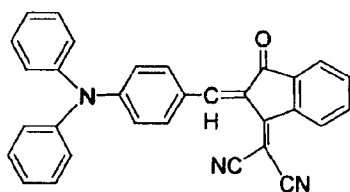
(22)



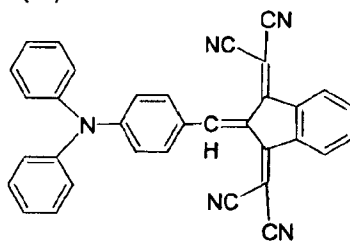
(23)



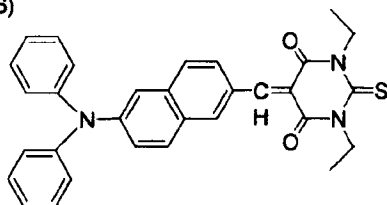
(24)



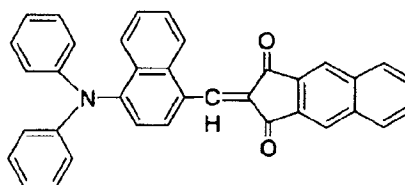
(25)



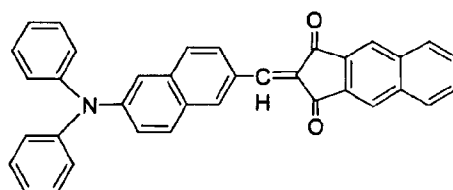
(26)



(27)



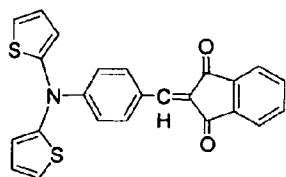
(28)



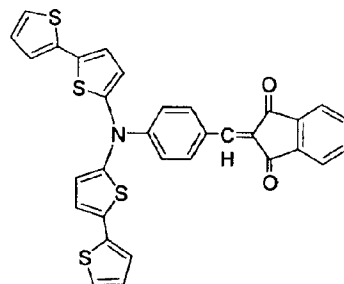
[0258]

[化106]

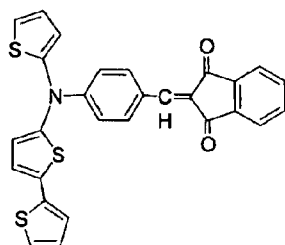
(29)



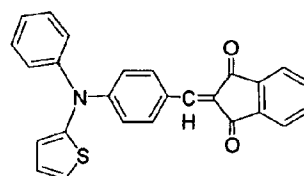
(30)



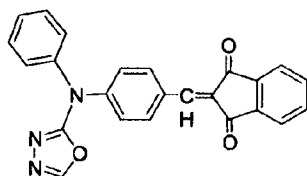
(31)



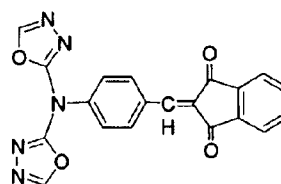
(32)



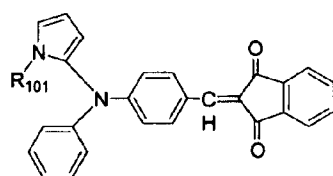
(33)



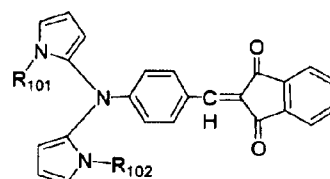
(34)



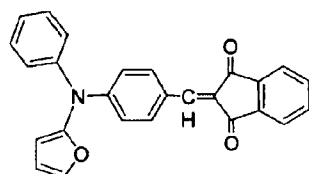
(35)



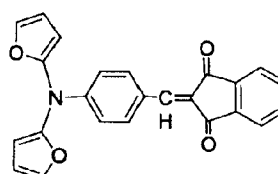
(36)



(37)



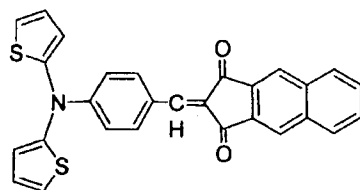
(38)



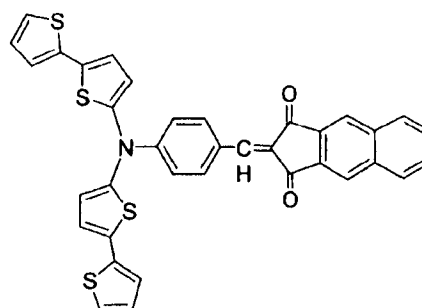
[0259]

[化107]

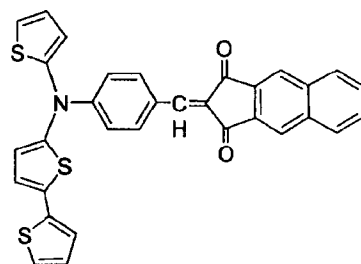
(39)



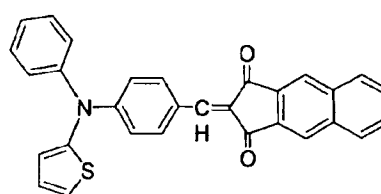
(40)



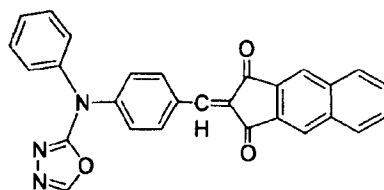
(41)



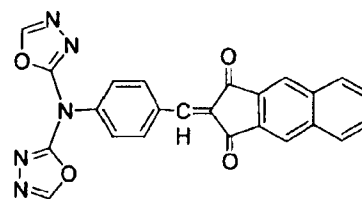
(42)



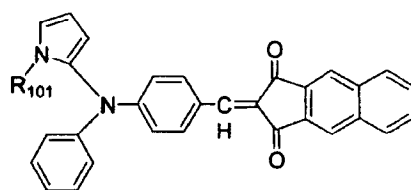
(43)



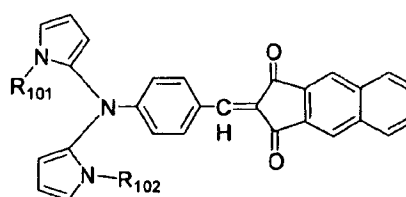
(44)



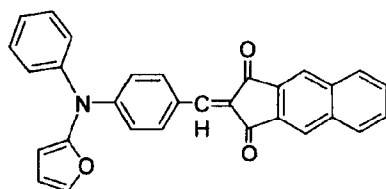
(45)



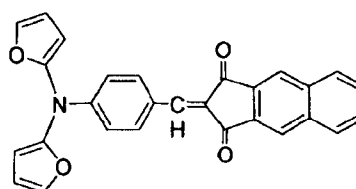
(46)



(47)



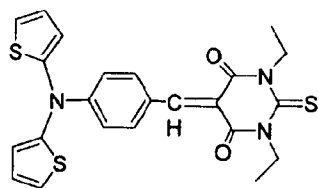
(48)



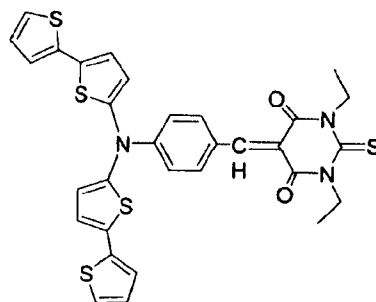
[0260]

[化108]

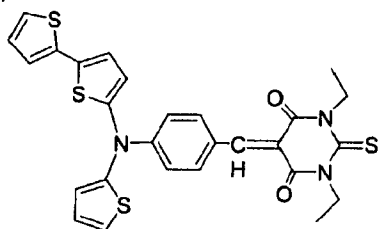
(49)



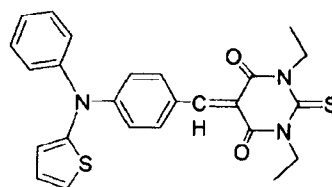
(50)



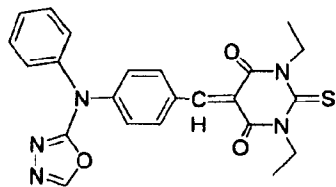
(51)



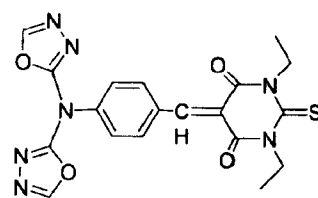
(52)



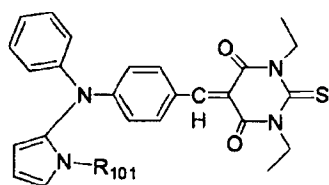
(53)



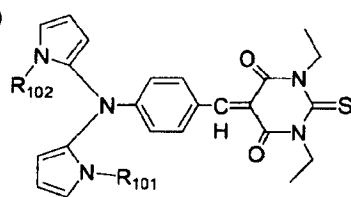
(54)



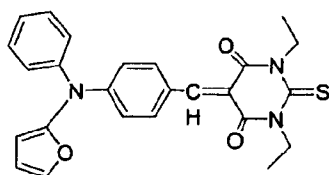
(55)



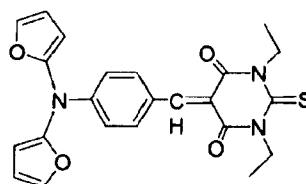
(56)



(57)

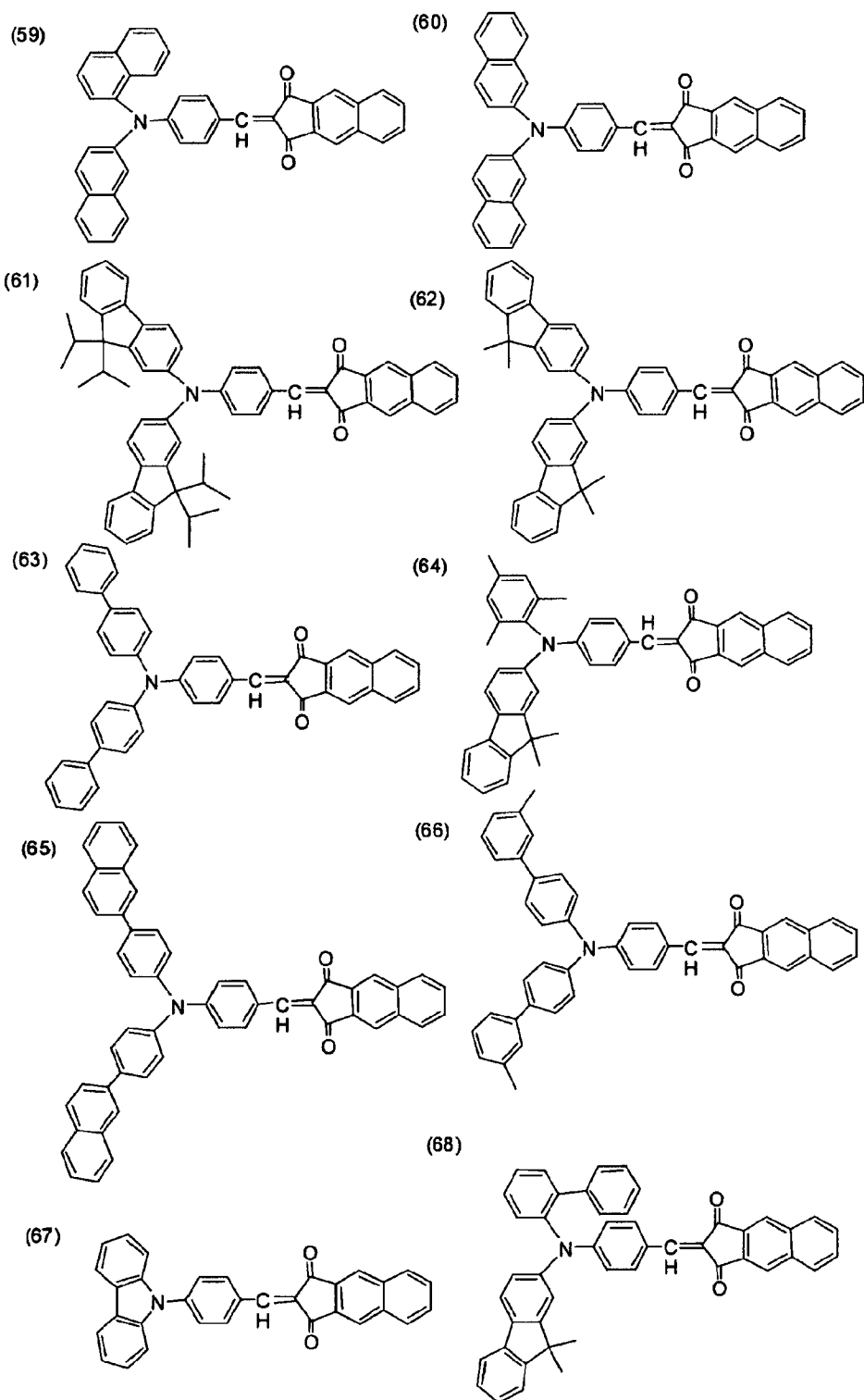


(58)



[0261]

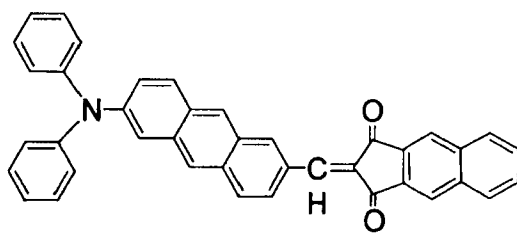
[化109]



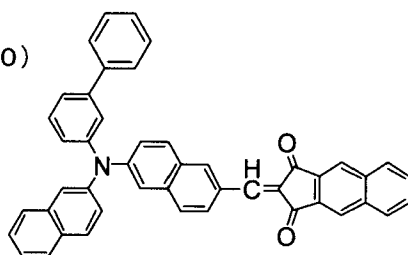
[0262]

[化110]

(69)

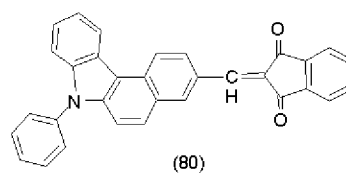
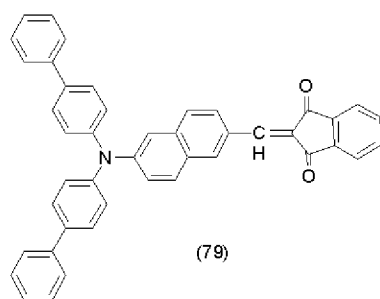
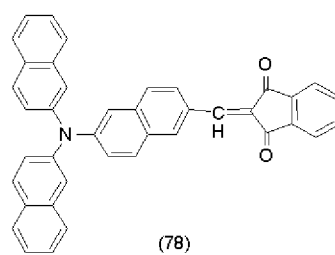
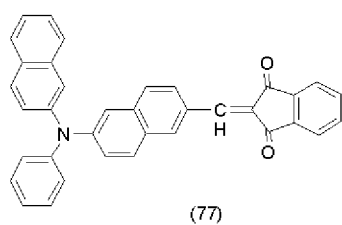
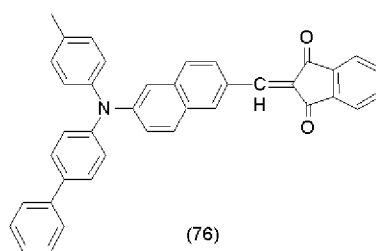
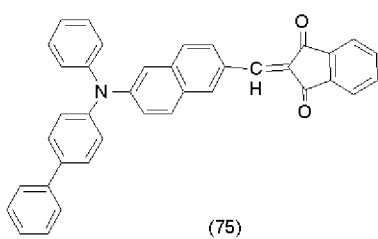
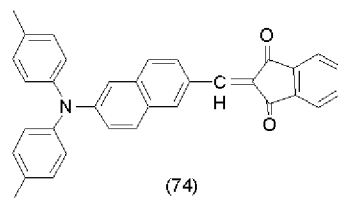
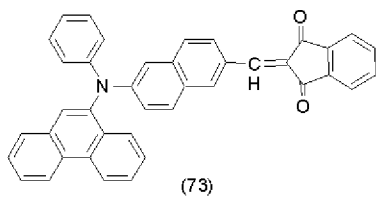
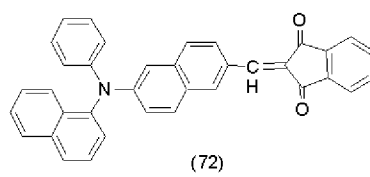
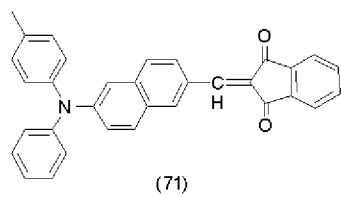


(70)



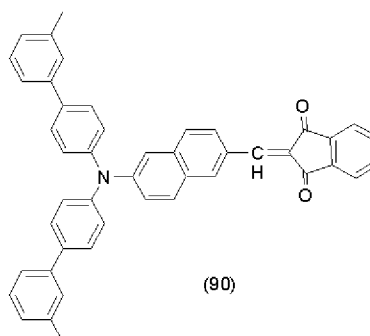
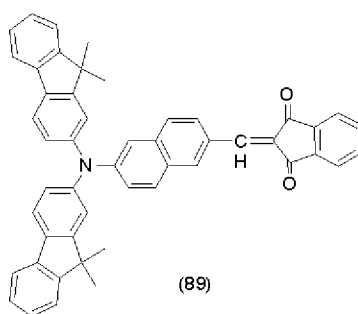
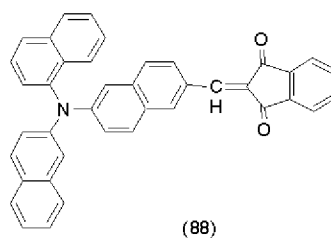
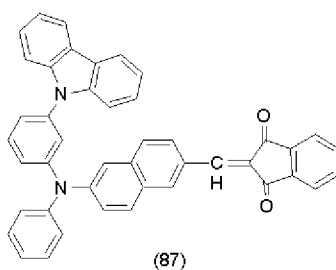
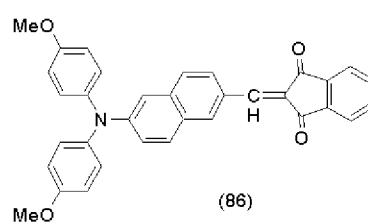
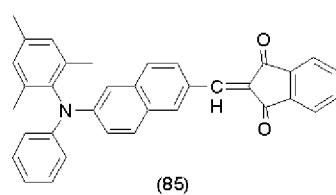
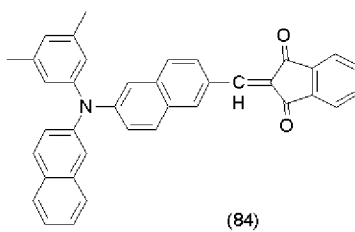
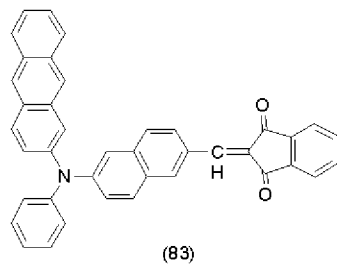
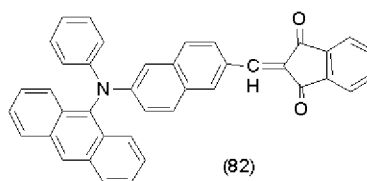
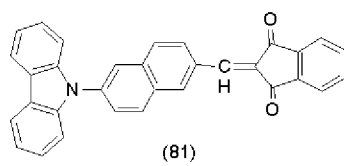
[0263]

[化111]



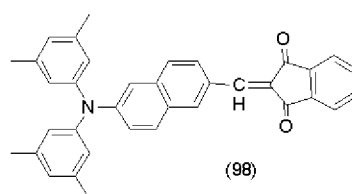
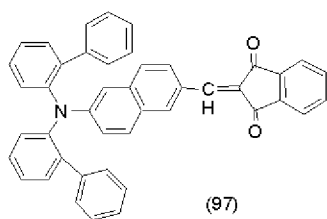
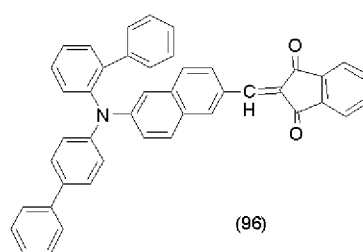
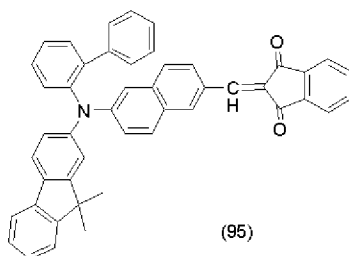
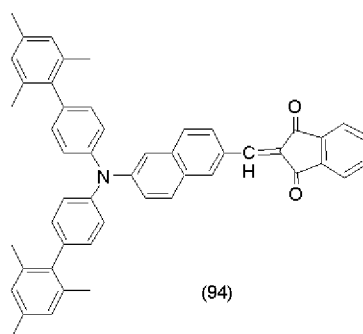
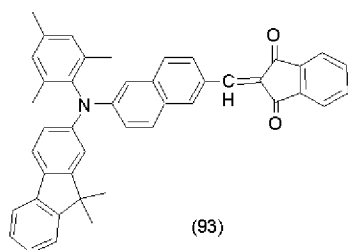
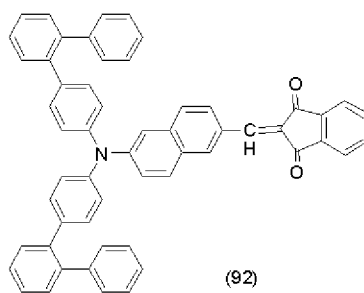
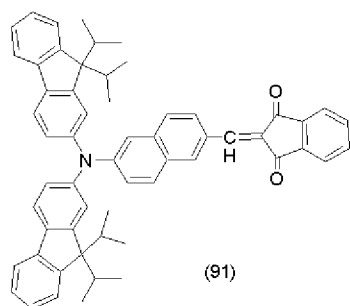
[0264]

[化112]



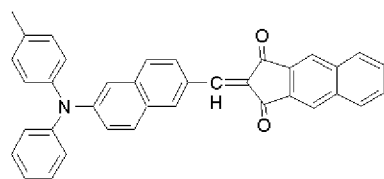
[0265]

[化113]

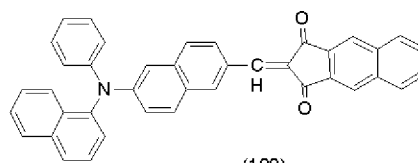


[0266]

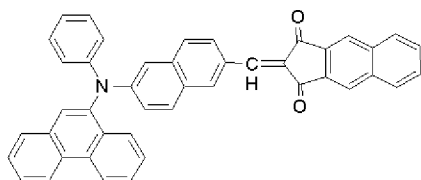
[化114]



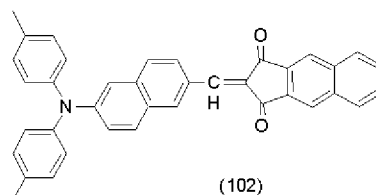
(99)



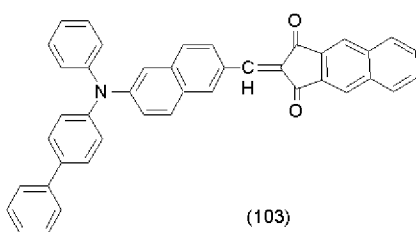
(100)



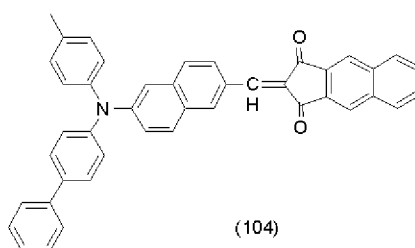
(101)



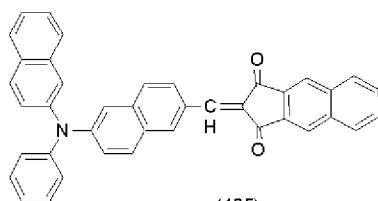
(102)



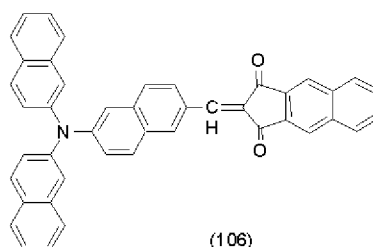
(103)



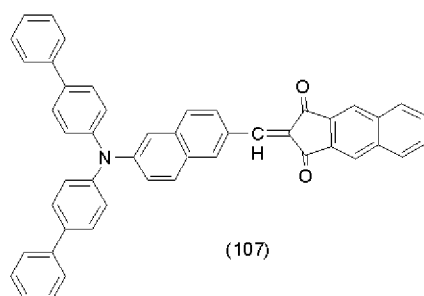
(104)



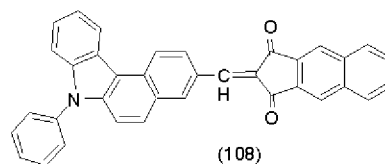
(105)



(106)



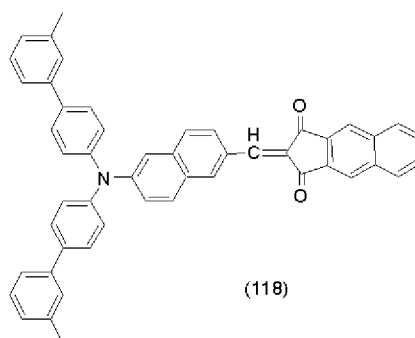
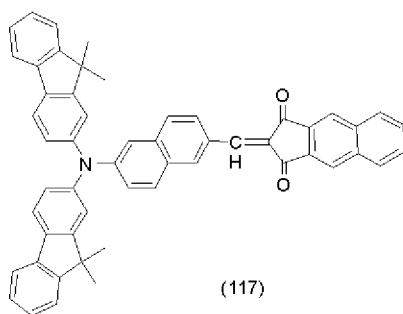
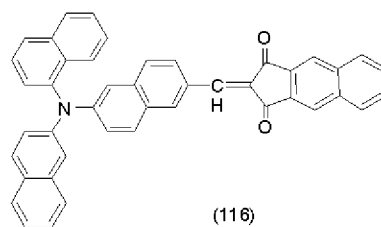
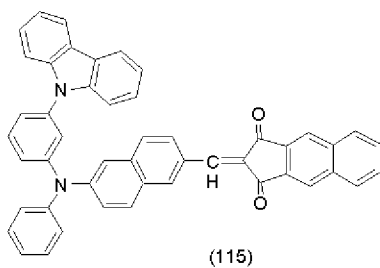
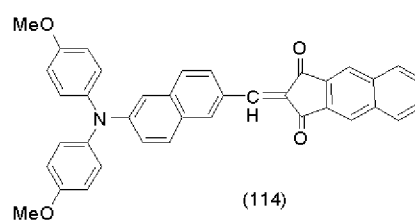
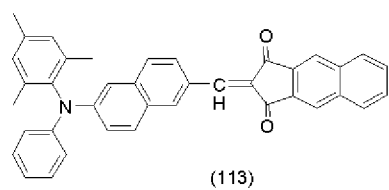
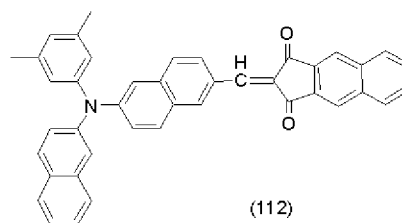
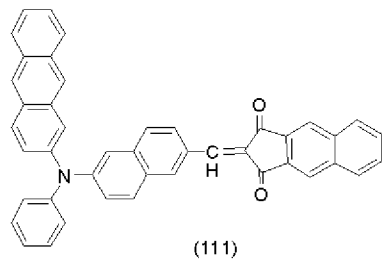
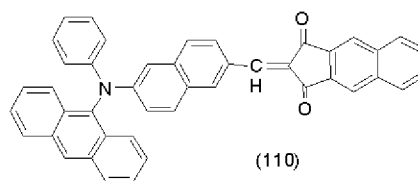
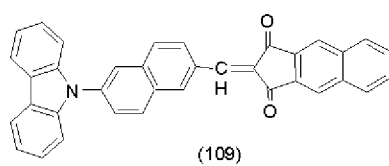
(107)



(108)

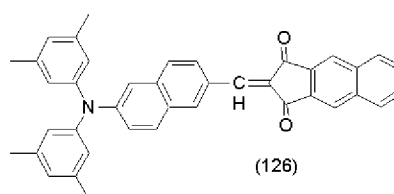
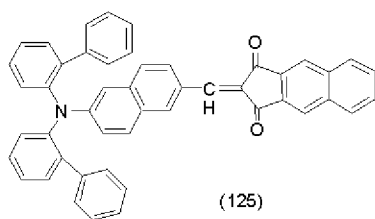
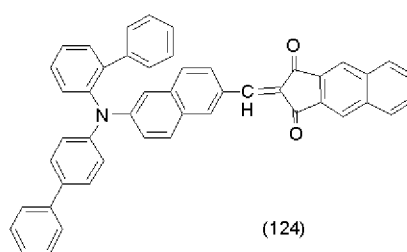
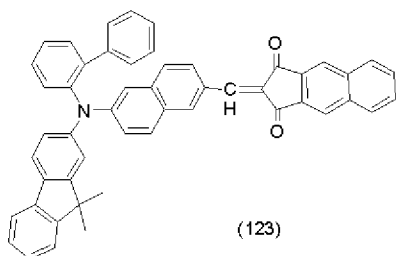
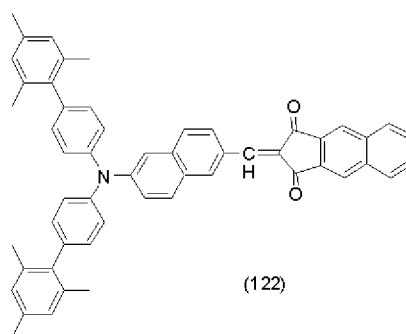
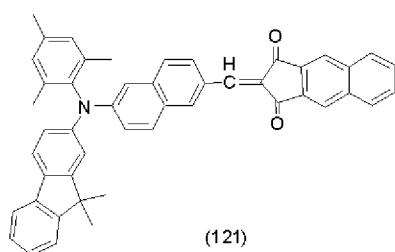
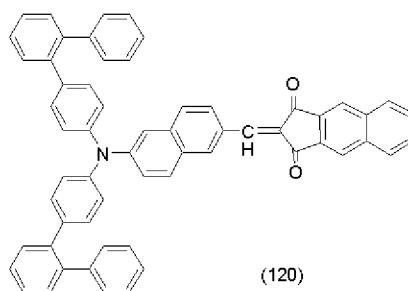
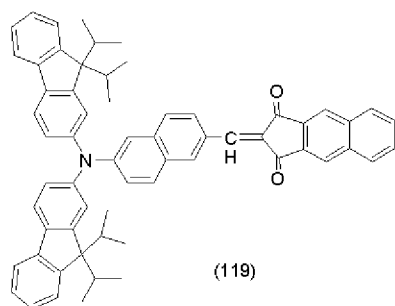
[0267]

[化115]



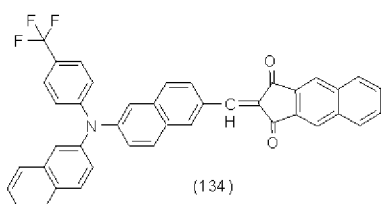
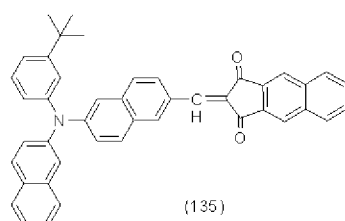
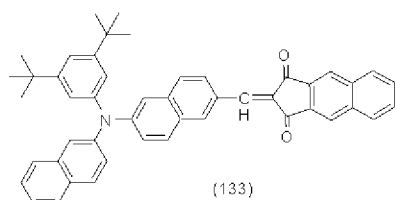
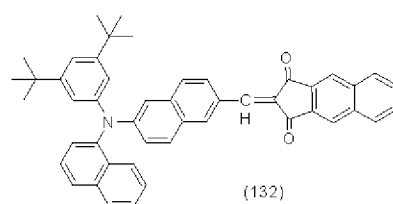
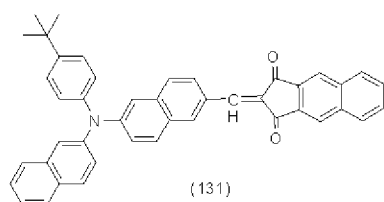
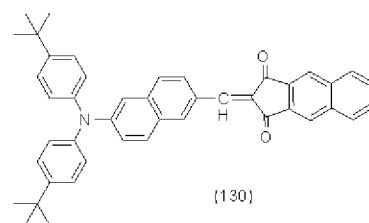
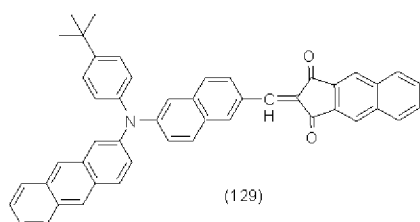
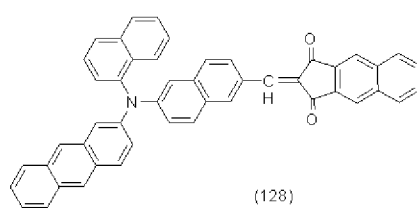
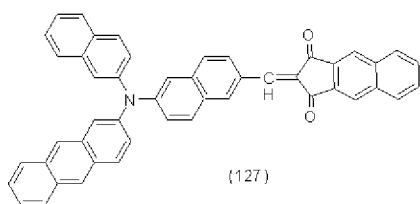
[0268]

[化116]



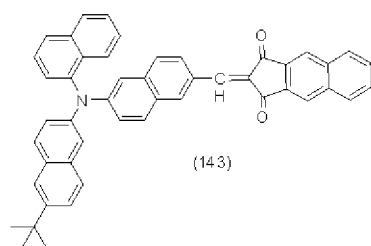
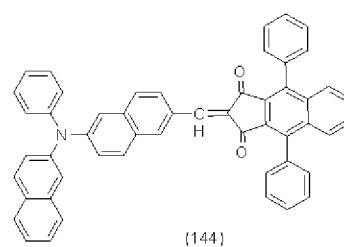
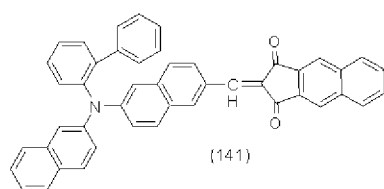
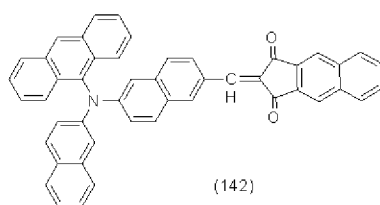
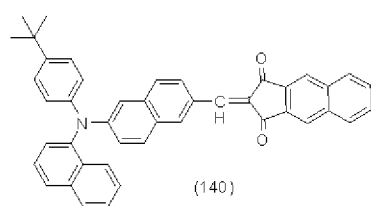
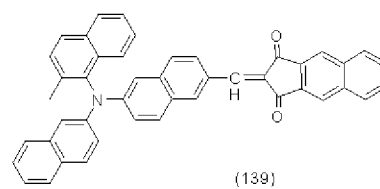
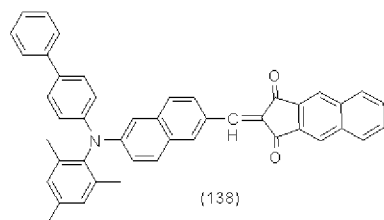
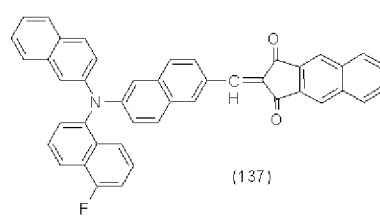
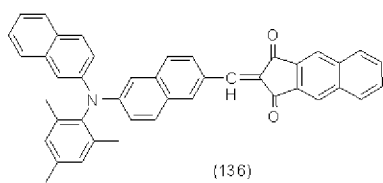
[0269]

[化117]



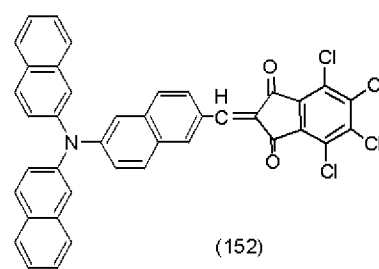
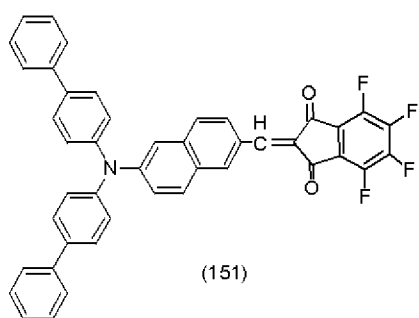
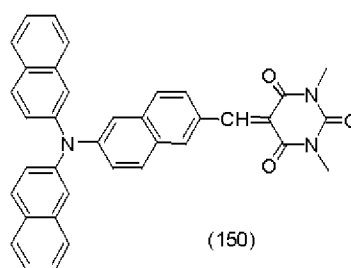
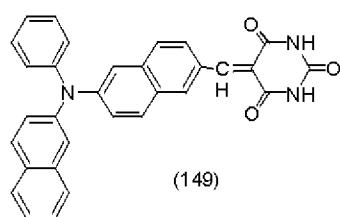
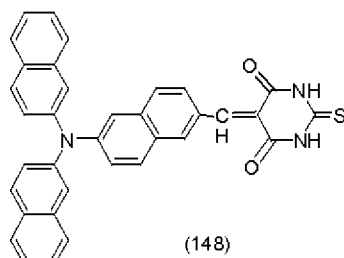
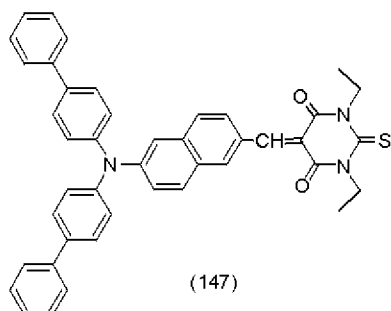
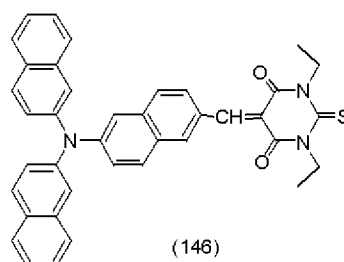
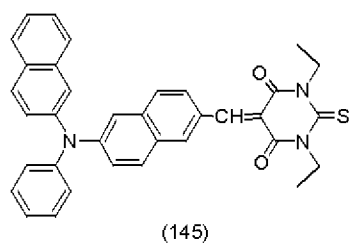
[0270]

[化118]



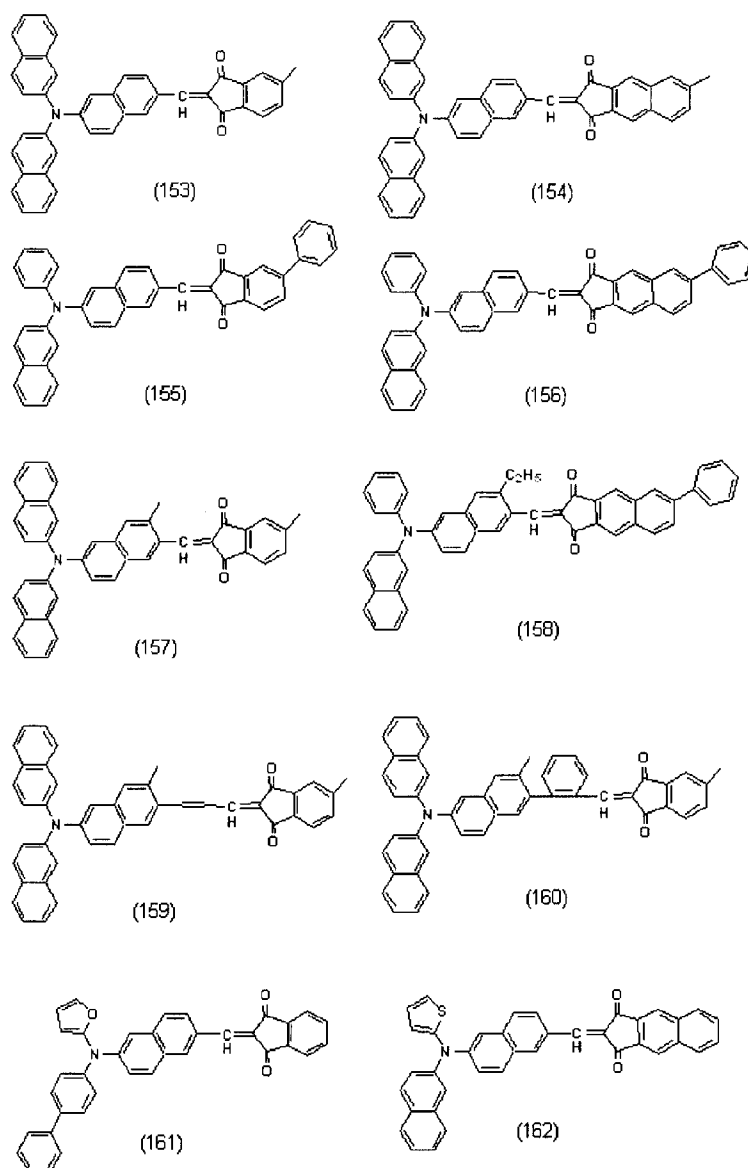
[0271]

[化119]



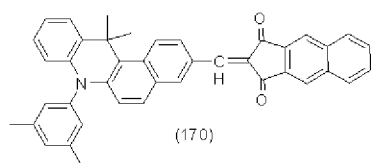
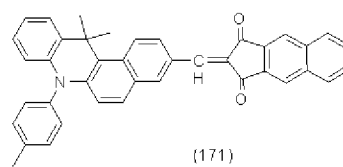
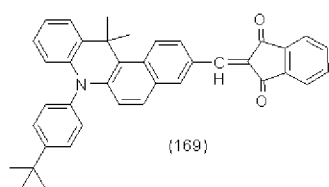
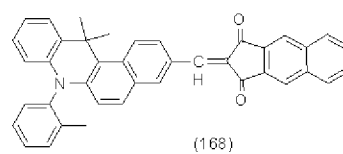
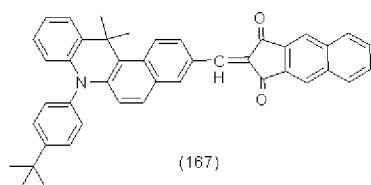
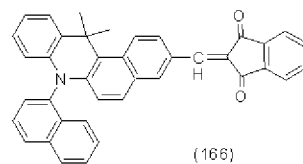
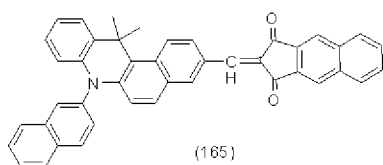
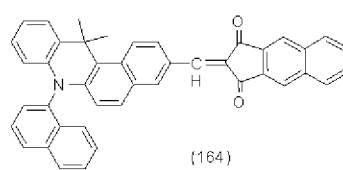
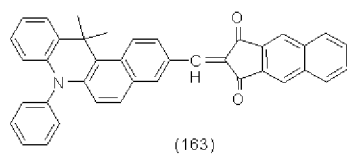
[0272]

[化120]



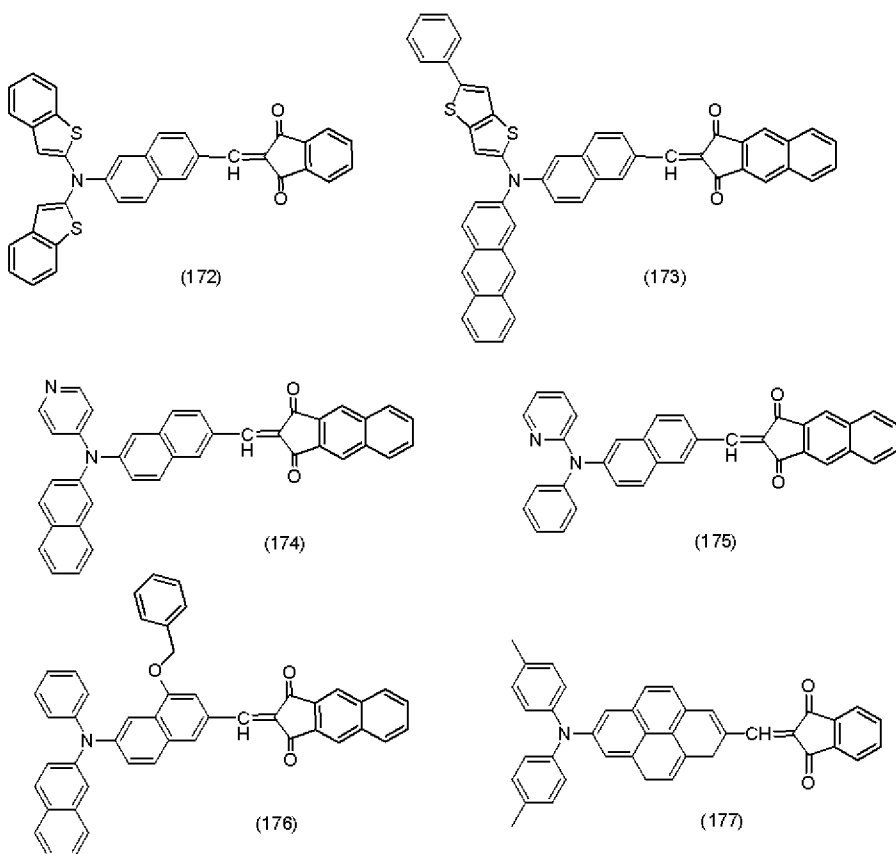
[0273]

[化121]



[0274]

[化122]



[0275] 上記例示化合物中、 R_{101} 、 R_{102} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表す。置換基としては置換基Wが挙げられるが、アルキル基、又はアリール基が好ましい。

[0276] [n型有機半導体]

n型有機半導体（化合物）は、アクセプター性有機半導体（化合物）であり、主に電子輸送性有機化合物に代表され、電子を受容しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。

したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン、アントラセン、フラレーン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ペリレン、フルオランテン、又はこれらの誘導体）、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5ないし7員のヘテロ環化合物（例えば

ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等)、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これに限らず、上記したように、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いてよい。

[0277] n型有機半導体としては、フラーレン又はフラーレン誘導体を用いることが好ましい。

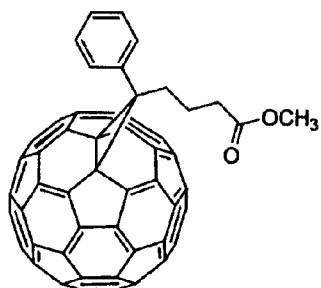
[0278] フラーレンとは、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{80} 、フラーレン C_{82} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{90} 、フラーレン C_{96} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} 、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブを表し、フラーレン誘導体とはこれらに置換基が付加された化合物のことを表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、又は複素環基が好ましい。

フラーレン誘導体としては、以下の化合物が好ましい。

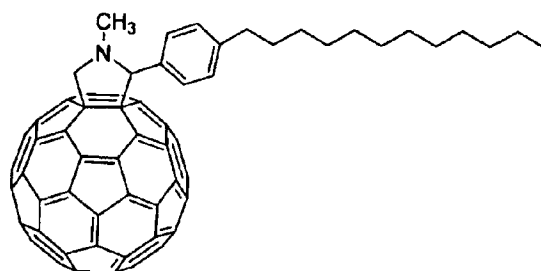
[0279]

[化123]

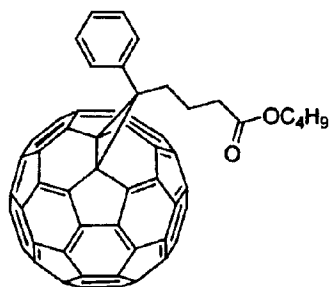
(1)



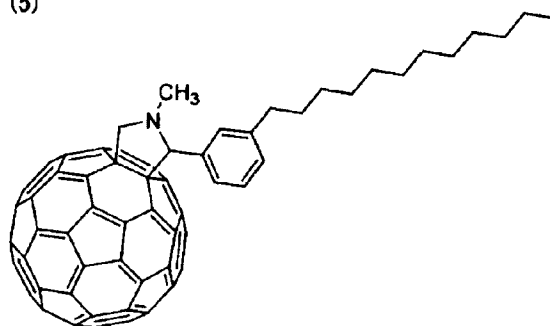
(4)



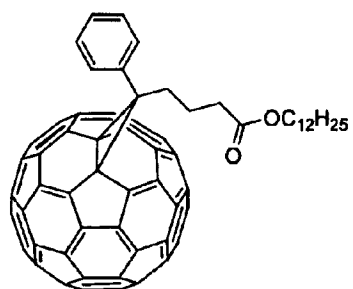
(2)



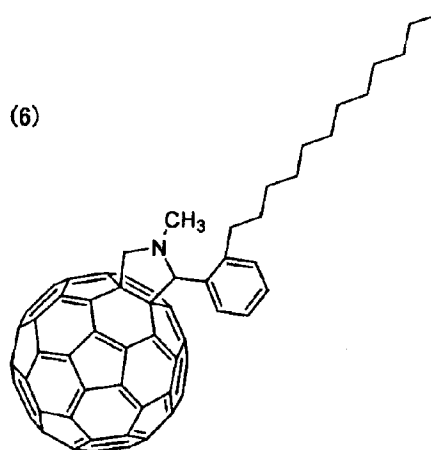
(5)



(3)



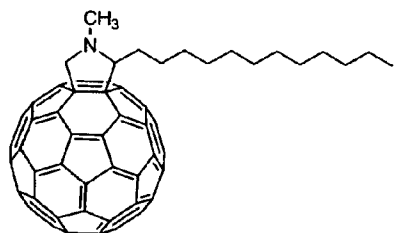
(6)



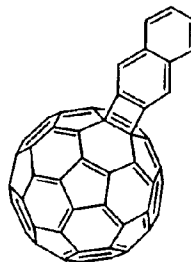
[0280]

[化124]

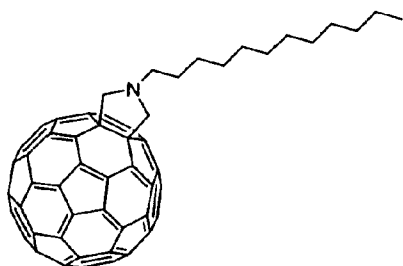
(7)



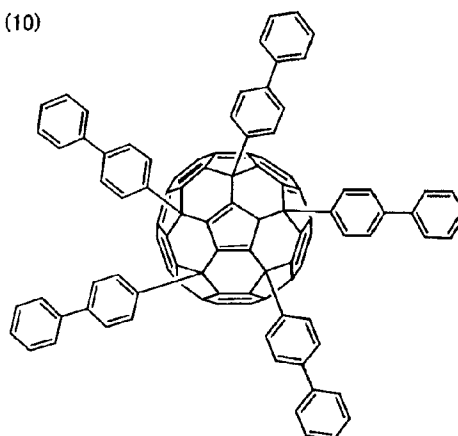
(9)



(8)



(10)



[0281] また、フラーレン及びフラーレン誘導体としては、日本化学会編 季刊化学総説No. 43 (1999)、特開平10-167994号公報、特開平11-255508号公報、特開平11-255509号公報、特開2002-241323号公報、特開2003-196881号公報等に記載の化合物を用いることもできる。

フラーレン及びフラーレン誘導体の含有量は、p型材料との混合層中において、それ以外に混合膜を形成する材料の量の50%以上の量（モル比）であることが好ましく、200%以上の量（モル比）であることが更に好ましく、300%以上の量（モル比）であることが特に好ましい。

[0282] 光電変換層は、蒸着により形成することができる。蒸着は、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）のいずれでもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。真空蒸着により成膜する場合、真空度、蒸着温度等の製造条件は常法に従って設定することができる。

光電変換層の厚みは、10 nm以上1000 nm以下が好ましく、更に好ましくは50 nm以上800 nm以下、特に好ましくは100 nm以上500 nm以下である。10 nm以上とすることにより、好適な暗電流抑制効果を得られ、1000 nm以下とすることにより、好適な光電変換効率が得られる。

本発明の光電変換素子の製造方法においては、光電変換層及び電子ブロッキング層を、それぞれ真空加熱蒸着（真空蒸着）により製膜する工程を含むことも好ましい。

[0283] （電子ブロッキング層）

電子ブロッキング層には、電子供与性有機材料を用いることができる。具体的には、低分子材料では、N, N' -ビス（3-メチルフェニル）-（1, 1' -ビフェニル）-4, 4' -ジアミン（TPD）や4, 4' -ビス [N-（ナフチル）-N-フェニル-アミノ] ビフェニル（ α -NPD）等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリーールアルカン、ブタジエン、4, 4' , 4'' トリス（N-（3-メチルフェニル）N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）、ポルフィン、テトラフェニルポルフィン銅、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキサイド等のポリフィリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジザゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アニールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体などを用いることができ、高分子材料では、フェニレンビニレン、フルオレン、カルバゾール、インドール、ピレン、ピロール、ピコリン、チオフェン、アセチレン、ジアセチレン等の重合体や、その誘導体を用いることができる。電子供与性化合物でなくとも、十分なホール輸送性を有する化合物であれば用いること

は可能である。

具体的には特開2008-72090号公報の[0083]～[0089]に記載の化合物が好ましい。

本発明では、特に、電子ブロッキング層は一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有することが好ましく、より好ましくは一般式(1)で表される化合物を含有することであり、更に好ましくは一般式(F-1)で表される化合物を含有することであり、特に好ましくは一般式(F-1)で表される化合物を含有することである。

[0284] (正孔ブロッキング層)

正孔ブロッキング層には、電子受容性有機材料を用いることができる。電子受容性材料としては、1,3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)等のオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、バソクプロイン、バソフェナントロリン、及びこれらの誘導体、トリアゾール化合物、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体、ビス(4-メチル-8-キノリナート)アルミニウム錯体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール化合物などを用いることができる。また、電子受容性有機材料でなくとも、十分な電子輸送性を有する材料ならば使用することは可能である。ポルフィリン系化合物や、DCM(4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-(ジメチルアミノスチリル))-4Hピラン)等のスチリル系化合物、4Hピラン系化合物を用いることができる。

[0285] [光センサ]

光電変換素子は光電池と光センサに大別できるが、本発明の光電変換素子は光センサに適している。光センサとしては、上記光電変換素子単独で用いたものでもよいし、前記光電変換素子を直線状に配したラインセンサや、平面上に配した2次元センサの形態とすることができる。本発明の光電変換素子は、ラインセンサでは、スキャナー等の様に光学系及び駆動部を用いて光画像情報を電気信号に変換し、2次元センサでは、撮像モジュールのように

光画像情報を光学系でセンサ上に結像させ電気信号に変換することで撮像素子として機能する。

光電池は発電装置であるため、光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率が重要な性能となるが、暗所での電流である暗電流は機能上は問題にならない。更にカラーフィルタ設置当の後段の加熱工程が必要ない。光センサは明暗信号を高い精度で電気信号に変換することが重要な性能となるため、光量を電流に変換する効率も重要な性能であるが、暗所で信号を出力するとノイズとなるため、低い暗電流が要求される。更に後段の工程に対する耐性も重要である。

[0286] [撮像素子]

次に、本発明の光電変換素子を含む撮像素子の構成例を説明する。なお、以下に説明する構成例において、すでに説明した部材などと同様な構成・作用を有する部材等については、図中に同一符号又は相当符号を付すことにより、説明を簡略化或いは省略する。

撮像素子とは画像の光情報を電気信号に変換する素子であり、複数の光電変換素子が同一平面状でマトリクス上に配置されており、各々の光電変換素子（画素）において光信号を電気信号に変換し、その電気信号を画素ごとに逐次撮像素子外に出力できるものをいう。そのために、画素ひとつあたり、一つの光電変換素子、一つ以上のトランジスタから構成される。

図2は、本発明の一実施形態を説明するための撮像素子の概略構成を示す断面模式図である。この撮像素子は、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ等の撮像装置、電子内視鏡、携帯電話機等の撮像モジュール等に搭載して用いられる。

この撮像素子は、図1に示したような構成の複数の光電変換素子と、各光電変換素子の光電変換膜で発生した電荷に応じた信号を読み出す読み出し回路が形成された回路基板とを有し、該回路基板上方の同一面上に、複数の光電変換素子が1次元状又は二次元状に配列された構成となっている。

[0287] 図2に示す撮像素子100は、基板101と、絶縁層102と、接続電極

103と、画素電極（下部電極）104と、接続部105と、接続部106と、光電変換膜107と、対向電極（上部電極）108と、緩衝層109と、封止層110と、カラーフィルタ（CF）111と、隔壁112と、遮光層113と、保護層114と、対向電極電圧供給部115と、読出し回路116とを備える。

[0288] 画素電極104は、図1に示した光電変換素子10aの電極11と同じ機能を有する。対向電極108は、図1に示した光電変換素子10aの電極15と同じ機能を有する。光電変換膜107は、図1に示した光電変換素子10aの電極11及び電極15間に設けられる層と同じ構成である。

[0289] 基板101は、ガラス基板又はSi等の半導体基板である。基板101上には絶縁層102が形成されている。絶縁層102の表面には複数の画素電極104と複数の接続電極103が形成されている。

[0290] 光電変換膜107は、複数の画素電極104の上にこれらを覆って設けられた全ての光電変換素子で共通の層である。

[0291] 対向電極108は、光電変換膜107上に設けられた、全ての光電変換素子で共通の1つの電極である。対向電極108は、光電変換膜107よりも外側に配置された接続電極103の上にまで形成されており、接続電極103と電氣的に接続されている。

[0292] 接続部106は、絶縁層102に埋設されており、接続電極103と対向電極電圧供給部115とを電氣的に接続するためのプラグ等である。対向電極電圧供給部115は、基板101に形成され、接続部106及び接続電極103を介して対向電極108に所定の電圧を印加する。対向電極108に印加すべき電圧が撮像素子の電源電圧よりも高い場合は、チャージポンプ等の昇圧回路によって電源電圧を昇圧して上記所定の電圧を供給する。

[0293] 読出し回路116は、複数の画素電極104の各々に対応して基板101に設けられており、対応する画素電極104で捕集された電荷に応じた信号を読出すものである。読出し回路116は、例えばCCD、CMOS回路、又はTFT回路等で構成されており、絶縁層102内に配置された図示しな

い遮光層によって遮光されている。読み出し回路 116 は、それに対応する画素電極 104 と接続部 105 を介して電氣的に接続されている。

[0294] 緩衝層 109 は、対向電極 108 上に、対向電極 108 を覆って形成されている。封止層 110 は、緩衝層 109 上に、緩衝層 109 を覆って形成されている。カラーフィルタ 111 は、封止層 110 上の各画素電極 104 と対向する位置に形成されている。隔壁 112 は、カラーフィルタ 111 同士の間 に設けられており、カラーフィルタ 111 の光透過効率を向上させるためのものである。

[0295] 遮光層 113 は、封止層 110 上のカラーフィルタ 111 及び隔壁 112 を設けた領域以外に形成されており、有効画素領域以外に形成された光電変換膜 107 に光が入射する事を防止する。保護層 114 は、カラーフィルタ 111、隔壁 112、及び遮光層 113 上に形成されており、撮像素子 100 全体を保護する。

[0296] このように構成された撮像素子 100 では、光が入射すると、この光が光電変換膜 107 に入射し、ここで電荷が発生する。発生した電荷のうちの正孔は、画素電極 104 で捕集され、その量に応じた電圧信号が読み出し回路 116 によって撮像素子 100 外部に出力される。

[0297] 撮像素子 100 の製造方法は、次の通りである。

[0298] 対向電極電圧供給部 115 と読み出し回路 116 が形成された回路基板上に、接続部 105、106、複数の接続電極 103、複数の画素電極 104、及び絶縁層 102 を形成する。複数の画素電極 104 は、絶縁層 102 の表面に例えば正方格子状に配置する。

[0299] 次に、複数の画素電極 104 上に、光電変換膜 107 を例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、光電変換膜 107 上に例えばスパッタ法により対向電極 108 を真空下で形成する。次に、対向電極 108 上に緩衝層 109、封止層 110 を順次、例えば真空加熱蒸着法によって形成する。次に、カラーフィルタ 111、隔壁 112、遮光層 113 を形成後、保護層 114 を形成して、撮像素子 100 を完成する。

[0300] 撮像素子 100 の製造方法においても、光電変換膜 107 に含まれる光電変換層の形成工程と封止層 110 の形成工程との間に、作製途中の撮像素子 100 を非真空下に置く工程を追加しても、複数の光電変換素子の性能劣化を防ぐことができる。この工程を追加することで、撮像素子 100 の性能劣化を防ぎながら、製造コストを抑えることができる。

[0301] 以下では、上述した撮像素子 100 の構成要素の封止層 110 の詳細について説明する。

[封止層]

封止層 110 としては次の条件が求められる。

第一に、素子の各製造工程において溶液、プラズマなどに含まれる有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して光電変換層を保護することが挙げられる。

第二に、素子の製造後に、水分子などの有機の光電変換材料を劣化させる因子の浸入を阻止して、長期間の保存／使用にわたって、光電変換膜 107 の劣化を防止する。

第三に、封止層 110 を形成する際は既に形成された光電変換層を劣化させない。

第四に、入射光は封止層 110 を通じて光電変換膜 107 に到達するので、光電変換膜 107 で検知する波長の光に対して封止層 110 は透明でなくてはならない。

[0302] 封止層 110 は、単一材料からなる薄膜で構成することもできるが、多層構成にして各層に別々の機能を付与することで、封止層 110 全体の応力緩和、製造工程中の発塵等によるクラック、ピンホールなどの欠陥発生抑制、材料開発の最適化が容易になることなどの効果が期待できる。例えば、封止層 110 は、水分子などの劣化因子の浸透を阻止する本来の目的を果たす層の上に、その層で達成することが難しい機能を持たせた「封止補助層」を積層した 2 層構成を形成することができる。3 層以上の構成も可能だが、製造コストを勘案するとなるべく層数は少ない方が好ましい。

[0303] [有機電界発光素子]

本発明の有機エレクトロニクス用材料を用いた有機電界発光素子について詳細に説明する。

本発明に係る有機電界発光素子は、一对の電極間に発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層に本発明の有機エレクトロニクス用材料を含有する。ここで、本発明の有機エレクトロニクス用材料は、発光材料、ホスト材料、電子輸送材料、正孔輸送材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料のいずれであってもよいが、発光材料、ホスト材料、正孔輸送材料、電子ブロック材料、であることが好ましく、発光材料、ホスト材料、正孔輸送材料、であることがより好ましい。

各材料とも化合物を合成後に本発明の精製方法により精製することで、高純度の材料を高収率、短時間で得ることができる。

[0304] <有機層の構成>

前記有機層の層構成としては、特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極上に又は前記背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、有機層は、前記透明電極又は前記背面電極上の前面又は一面に形成される。

有機層の形状、大きさ、及び厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0305] 本発明に係る有機電界発光素子の具体的な層構成として、下記が挙げられるが本発明はこれらの構成に限定されるものではない。

- ・陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／陰極

・陽極／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子ブロック層／発光層／正孔ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極

・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

[0306] 図3は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の一例を示している。図3に示される本発明に係る有機電界発光素子1は、支持基板2上において、陽極3と陰極9との間に発光層6が挟まれている。具体的には、陽極3と陰極9との間に正孔注入層4、正孔輸送層5、発光層6、正孔ブロック層7、及び電子輸送層8がこの順に積層されている。

以下、本発明に係る有機電界発光素子を構成する各要素について詳細に説明する。

[0307] <基板>

本発明で使用する基板としては、有機層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

＜陽極＞

陽極は、通常、有機層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

＜陰極＞

陰極は、通常、有機層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

[0308] 基板、陽極、陰極については、特開2008-270736号公報の段落番号[0070]～[0089]に記載の事項を本発明に適用することができる。

[0309] ＜有機層＞

本発明における有機層について説明する。

有機層は発光層を含み、発光層以外の有機層としては、前述したごとく、正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。

[0310] ー有機層の形成ー

本発明の有機電界発光素子において、各有機層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、溶液塗布などの湿式製膜法、転写法、印刷法等いずれによっても好適に形成することができる。

[0311] ー発光層ー

発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

本発明における発光層は、発光材料のみで構成されていても良く、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でも良い。発光材料としては、蛍光発光材料又は燐光発光材料を用いることができ、ドーパントは一種であっても二

種以上であっても良い。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は一種であっても二種以上であってもよく、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。更に、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料（バインダー材料）を含んでいてもよい。

また、発光層は一層であっても二層以上の多層であってもよい。また、それぞれの発光層が異なる発光色で発光してもよい。

[0312] （蛍光発光材料）

本発明に使用できる蛍光発光材料の例としては、例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の錯体やピロメテン誘導体の錯体に代表される各種錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体などの化合物等が挙げられる。

[0313] （燐光発光材料）

本発明に使用できる燐光発光材料としては、例えば、US 6 3 0 3 2 3 8 B 1、US 6 0 9 7 1 4 7、WO 0 0 / 5 7 6 7 6、WO 0 0 / 7 0 6 5 5、WO 0 1 / 0 8 2 3 0、WO 0 1 / 3 9 2 3 4 A 2、WO 0 1 / 4 1 5 1 2 A 1、WO 0 2 / 0 2 7 1 4 A 2、WO 0 2 / 1 5 6 4 5 A 1、WO 0 2 / 4 4 1 8 9 A 1、WO 0 5 / 1 9 3 7 3 A 2、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 7 1、特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8、特開 2 0 0 3 - 1 3 3 0 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 3 5 0 7 6、特開 2 0 0 3 - 1 2 3

982、特開2002-170684、EP1211257、特開2002-226495、特開2002-234894、特開2001-247859、特開2001-298470、特開2002-173674、特開2002-203678、特開2002-203679、特開2004-357791、特開2006-256999、特開2007-19462、特開2007-84635、特開2007-96259等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられ、中でも、更に好ましい発光性ドーパントとしては、I r 錯体、P t 錯体、C u 錯体、R e 錯体、W 錯体、R h 錯体、R u 錯体、P d 錯体、O s 錯体、E u 錯体、T b 錯体、G d 錯体、D y 錯体、及びC e 錯体が挙げられる。特に好ましくは、I r 錯体、P t 錯体、又はR e 錯体であり、中でも金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含むI r 錯体、P t 錯体、又はR e 錯体が好ましい。更に、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、3座以上の多座配位子を含むI r 錯体、P t 錯体、又はR e 錯体が特に好ましい。

[0314] 本発明に用いることのできる発光材料の含有量は、発光層の総質量に対して、0.1質量%以上50質量%以下の範囲が好ましく、1質量%以上40質量%以下の範囲がより好ましく、5質量%以上30質量%以下の範囲が最も好ましい。特に5質量%以上30質量%以下の範囲では、その有機電界発光素子の発光の色度は、発光材料の添加濃度依存性が小さい。

[0315] (ホスト材料)

ホスト材料とは、発光層において主に電荷の注入、輸送を担う化合物であり、また、それ自体は実質的に発光しない化合物のことである。本明細書において「実質的に発光しない」とは、該実質的に発光しない化合物からの発光量が好ましくは素子全体での全発光量の5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、さらに好ましくは1%以下であることをいう。

[0316] 本発明においては、発光層が、ホスト材料を含むことが好ましい。

ホスト材料としては、正孔輸送性ホスト材料、電子輸送性ホスト材料または両者を兼ね備えた、いわゆるバイポーラ性ホスト材料などが挙げられるが

、バイポーラ性ホスト材料であることが好ましい。

発光層中のホスト材料の濃度は、特に限定されないが、発光層中において主成分（含有量が一番多い成分）であることが好ましく、50質量%以上99.9質量%以下がより好ましく、50質量%以上99.8質量%以下がさらに好ましく、60質量%以上99.7質量%以下が特に好ましく、70質量%以上95質量%以下が最も好ましい。

[0317] 前記ホスト材料のガラス転移点 T_g は、60℃以上500℃以下であることが好ましく、90℃以上250℃以下であることがより好ましく、 T_g は130℃以上250℃以下が更に好ましく、175℃以上250℃以下が中でも更に好ましく、200℃以上250℃以下が特に好ましく、220℃以上250℃以下が最も好ましい。

[0318] 発光層において、前記ホスト材料の三重項最低励起エネルギー（ T_1 エネルギー）が前記発光材料の T_1 エネルギーより高いことが発光効率、駆動耐久性の点で好ましい。

[0319] 本発明に用いられるホスト材料として、以下の化合物を部分構造に含有していても良い。例えば、ピロール、インドール、カルバゾール（例えばCBP（4,4'-ジ（9-カルバゾイル）ビフェニル））、アザインドール、アザカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、

フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体及びそれらの誘導体（置換基や縮環を有していてもよい）や、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

[0320] さらに、本発明に用いるホスト材料として例えば、特開2002-100476号公報の段落[0113]～[0161]に記載の化合物及び特開2004-214179号公報の段落[0087]～[0098]に記載の化合物を好適に用いることができるが、これらに限定されることはない。

[0321] 発光層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、1nm～500nmであるのが好ましく、5nm～200nmであるのがより好ましく、10nm～100nmであるのが更に好ましい。

[0322] ー正孔注入層、正孔輸送層ー

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極と発光層の間に設けられ、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層、正孔輸送層は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、カーボン等を含有する層であることが好ましい。

[0323] 正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

正孔輸送層の厚さとしては、1nm～500nmであるのが好ましく、5nm～200nmであるのがより好ましく、5nm～100nmであるのが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、0.1nm～500nm

であるのが好ましく、0.5 nm～300 nmであるのがより好ましく、1 nm～200 nmであるのが更に好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0324] ー電子注入層、電子輸送層ー

電子注入層、電子輸送層は、陰極と発光層の間に設けられ、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層は、具体的には、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、フェナントレン誘導体、フェナントロリン誘導体、8-キノリノール誘導体の錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする錯体に代表される各種錯体、有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

[0325] 電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々100 nm以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、1 nm～100 nmであるのが好ましく、5 nm～50 nmであるのがより好ましく、10 nm～30 nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1 nm～100 nmであるのが好ましく、0.2 nm～80 nmであるのがより好ましく、0.5 nm～50 nmであるのが更に好ましい。

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0326] ー正孔ブロック層ー

正孔ブロック層は、陰極と発光層の間に設けられ、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、アルミニウム (I I I) ビス (2-メチル-8-キノリナト) 4-フェニルフェノレート (A l u m i n u m (I I I) b i s [2-m e t h y l-8-q u i n o l i n a t o] 4-p h e n y l p h e n o l a t e (B A l q と略記する)) 等のアルミニウム錯体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (2, 9-D i m e t h y l-4, 7-d i p h e n y l-1, 10-p h e n a n t h r o l i n e (B C P と略記する)) 等のフェナントロリン誘導体等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、1 nm ~ 500 nm であるのが好ましく、5 nm ~ 200 nm であるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nm であるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0327] 電子ブロック層

電子ブロック層は、陽極と発光層の間に設けられ、陰極側から発光層に輸送された電子が、陽極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陽極側で隣接する有機層として、電子ブロック層を設けることができる。

電子ブロック層を構成する有機化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが適用できる。

電子ブロック層の厚さとしては、1 nm ~ 500 nm であるのが好ましく、5 nm ~ 200 nm であるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nm であ

るのが更に好ましい。

電子ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0328] <保護層>

本発明において、有機EL素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

保護層については、特開2008-270736号公報の段落番号[0169]～[0170]に記載の事項を本発明に適用することができる。

[0329] <封止容器>

本発明の素子は、封止容器を用いて素子全体を封止してもよい。

封止容器については、特開2008-270736号公報の段落番号[0171]に記載の事項を本発明に適用することができる。

[0330] (駆動)

本発明に係る有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～15ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

[0331] 本発明に係る有機電界発光素子の駆動方法については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号の各公報、特許第2784615号、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

[0332] (有機電界発光素子の用途)

本発明に係る有機電界発光素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、又は光通信等に好適に利用できる。特に、照明装置、表示装置等の発光輝度が高い領域で駆動されるデバイスに好ましく用いられる。

[0333] [置換基W]

置換基Wについて記載する。

置換基Wとしてはハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基（ヘテロ環基といっても良い）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファート基（ $-OP(O)(OH)_2$ ）、スルファート基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が挙げられる。

[0334] 更に詳しくは、Wは、下記の（１）～（４８）などを表す。

（１）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

（２）アルキル基

直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基を表す。それらは、（２－a）～（２－e）なども包含するものである。

（２－a）アルキル基

好ましくは炭素数１から３０のアルキル基（例えばメチル、エチル、*n*－プロピル、イソプロピル、*t*－ブチル、*n*－オクチル、エイコシル、２－ク

ロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)

[0335] (2-b) シクロアルキル基

好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル)

(2-c) ビシクロアルキル基

好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルキル基(例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル)

[0336] (2-d) トリシクロアルキル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のトリシクロアルキル基(例えば、1-アダマンチル)

[0337] (2-e) 更に環構造が多い多環シクロアルキル基

なお、以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えばアルキルチオ基のアルキル基)はこのような概念のアルキル基を表すが、更にアルケニル基、アルキニル基も含むこととする。

[0338] (3) アルケニル基

直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、(3-a)~(3-c)を包含するものである。

[0339] (3-a) アルケニル基

好ましくは炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル)

[0340] (3-b) シクロアルケニル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基(例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル)

[0341] (3-c) ビシクロアルケニル基

置換又は無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30

の置換若しくは無置換のビスクロアルケニル基（例えば、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-1-イル、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクトー2-エン-4-イル）

[0342] (4) アルキニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキニル基（例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）

[0343] (5) アリール基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基（例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル、フェロセニル）

[0344] (6) 複素環基

好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の、芳香族若しくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数2から50の5若しくは6員の芳香族の複素環基である。

（例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル、2-カルバゾリル、3-カルバゾリル、9-カルバゾリル。なお、1-メチルー2-ピリジニオ、1-メチルー2-キノリニオのようなカチオン性の複素環基でも良い）

[0345] (7) シアノ基

[0346] (8) ヒドロキシ基

[0347] (9) ニトロ基

[0348] (10) カルボキシ基

[0349] (11) アルコキシ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）

[0350] (12) アリールオキシ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基

(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)

[0351] (13) シリルオキシ基

好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ)

[0352] (14) ヘテロ環オキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)

[0353] (15) アシルオキシ基

好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基(例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ)

[0354] (16) カルバモイルオキシ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基(例えば、*N*、*N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N*、*N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N*、*N*-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ)

[0355] (17) アルコキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基(例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ)

[0356] (18) アリールオキシカルボニルオキシ基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボ

ニルオキシ)

[0357] (19) アミノ基

好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基（例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルーアニリノ、ジフェニルアミノ）

[0358] (20) アンモニオ基

好ましくは、アンモニオ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキル、アリール、複素環が置換したアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ、トリエチルアンモニオ、ジフェニルメチルアンモニオ）

[0359] (21) アシルアミノ基

好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基（例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）

[0360] (22) アミノカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ（例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）

[0361] (23) アルコシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコシカルボニルアミノ基（例えば、メトシカルボニルアミノ、エトシカルボニルアミノ、t-ブトシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルーメトシカルボニルアミノ）

[0362] (24) アリールオキシカルボニルアミノ基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカ

ルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）

[0363] (25) スルファモイルアミノ基

好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基（例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）

[0364] (26) アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ（例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ）

[0365] (27) メルカプト基

[0366] (28) アルキルチオ基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ）

[0367] (29) アリールチオ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ（例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ）

[0368] (30) ヘテロ環チオ基

好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ）

[0369] (31) スルファモイル基

好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル

) スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)

[0370] (32) スルホ基

[0371] (33) アルキル若しくはアリールスルフィニル基

好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル）

[0372] (34) アルキル若しくはアリールスルホニル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル）

[0373] (35) アシル基

好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数4から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基（例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル）

[0374] (36) アリールオキシカルボニル基

好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル）

[0375] (37) アルコキシカルボニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニ

ル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル）

[0376] (38) カルバモイル基

好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル（例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N,N*-ジメチルカルバモイル、*N,N*-ジー-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)

[0377] (39) アリール及びヘテロ環アゾ基

好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基（例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ）

[0378] (40) イミド基

好ましくは、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド

[0379] (41) ホスフィノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基（例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）

[0380] (42) ホスフィニル基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基（例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）

[0381] (43) ホスフィニルオキシ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基（例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）

[0382] (44) ホスフィニルアミノ基

好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミ

ノ基（例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）

[0383] (45) ホスフォ基

[0384] (46) シリル基

好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシリル基（例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）

(47) ヒドラジノ基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のヒドラジノ基（例えば、トリメチルヒドラジノ）

(48) ウレイド基

好ましくは炭素数0から30の置換若しくは無置換のウレイド基（例えば、*N,N*-ジメチルウレイド）

[0385] 上記の置換基Wの中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、 $-CONHSO_2-$ 基（スルホニルカルバモイル基、カルボニルスルファモイル基）、 $-CONHCO-$ 基（カルボニルカルバモイル基）、 $-SO_2NHSO_2-$ 基（スルフォニルスルファモイル基）が挙げられる。より具体的には、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（例えば、アセチルアミノスルホニル）、アリールカルボニルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基）、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル）、アリールスルホニルアミノカルボニル基（例えば、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル）が挙げられる。

[0386] [環R]

環Rとしては、芳香族、又は非芳香族の炭化水素環、又は複素環や、これらが更に組み合わされて形成された多環縮合環が挙げられる。例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ビフェニル環、ピロール環、フラン環

、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、及びフェナジン環が挙げられる。環Rは更に上記置換基Wの置換基を有していてもよい。

実施例

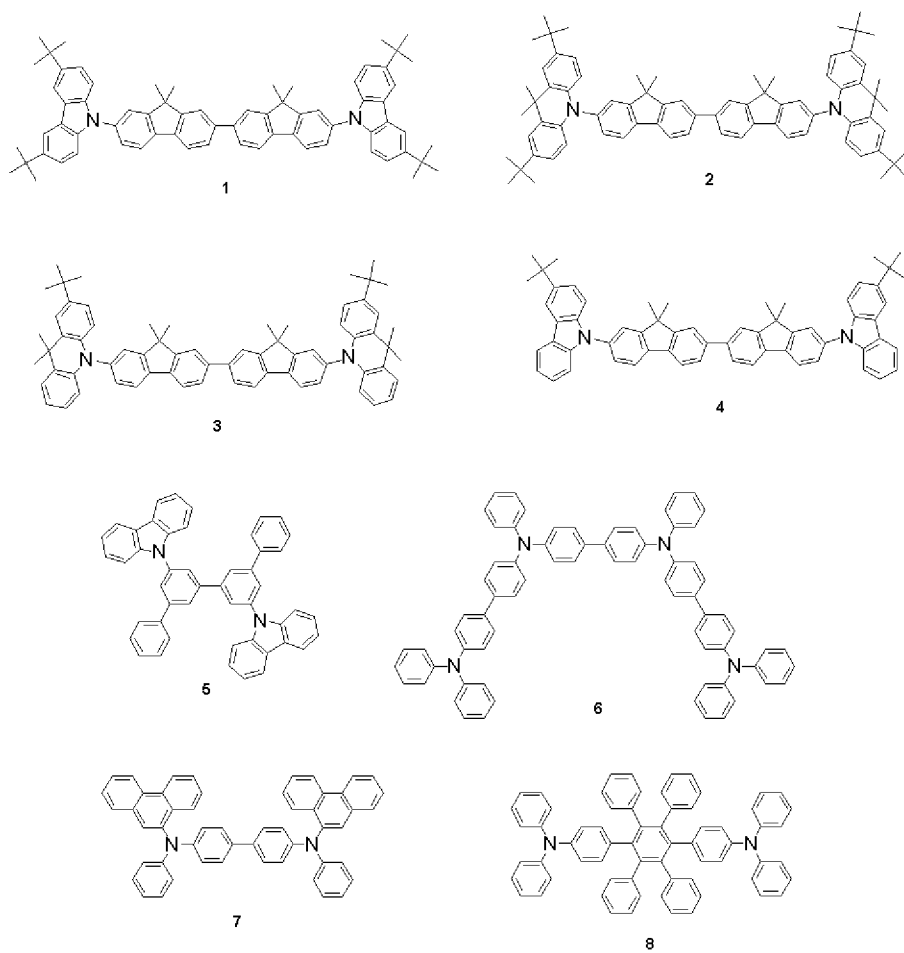
[0387] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0388] [実施例1～38、比較例1～30]

以下に、実施例及び比較例に用いた有機材料である例示化合物の構造を示す。

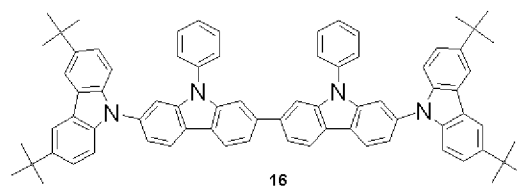
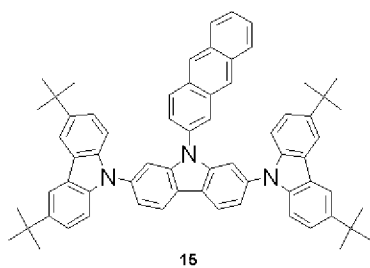
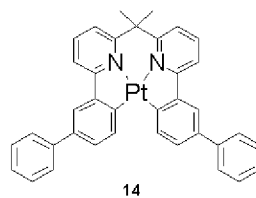
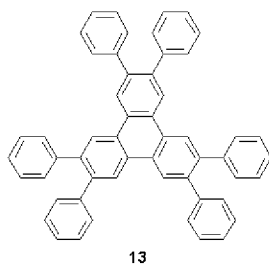
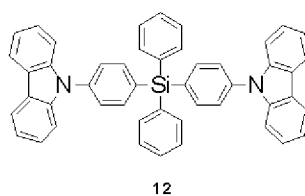
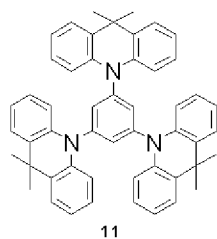
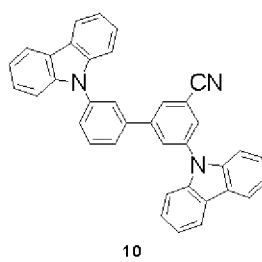
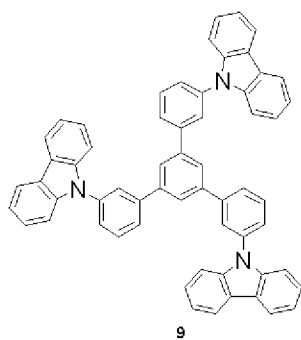
[0389]

[化125]



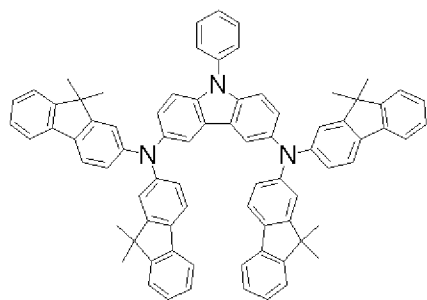
[0390]

[化126]

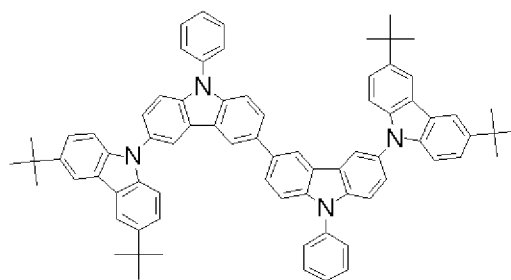


[0391]

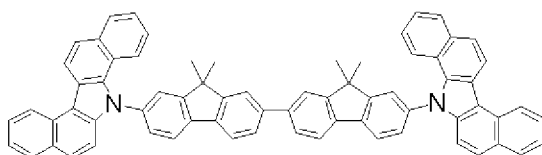
[化127]



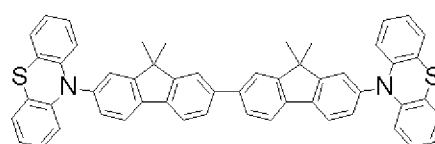
17



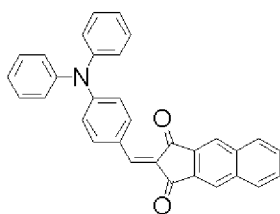
18



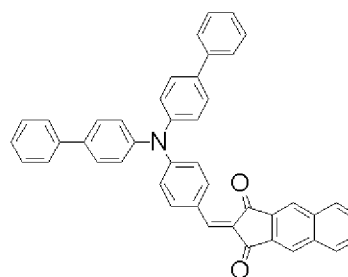
19



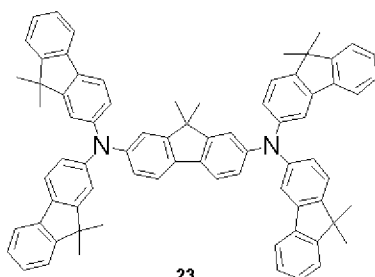
20



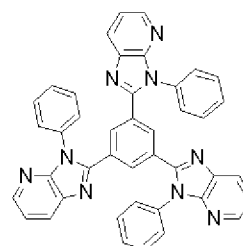
21



22



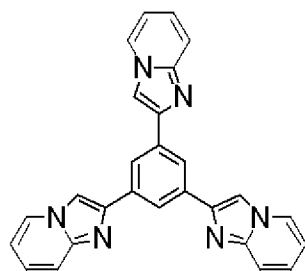
23



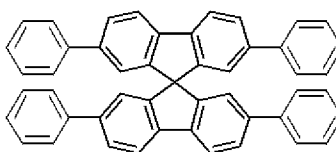
24

[0392]

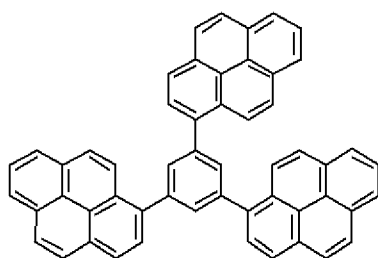
[化128]



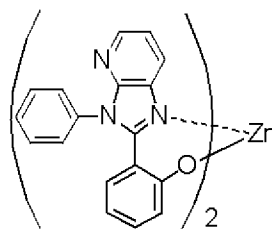
25



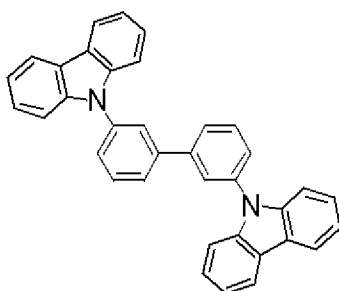
26



27



28



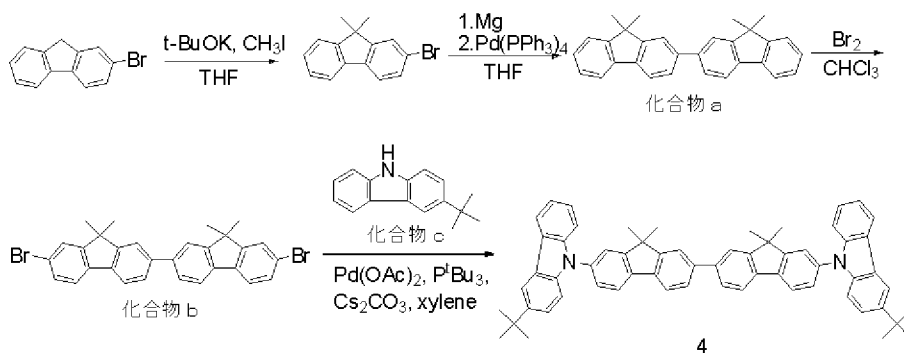
A

[0393] [化合物の合成]

(例示化合物4の合成)

例示化合物4は、以下の反応式により製造することができる。

[0394] [化129]



[0395] 2-ブロモフルオレン (89.0 g, 0.363 mol) をテトラヒドロフラン (THF) 1.3 l に溶解し、5℃に冷却、カリウム-*tert*-ブトキシド (102 g, 0.908 mol) を加える。ヨウ化メチル (565 ml, 0.908 mol) を5℃において滴下する。滴下後、室温で5時間攪拌し、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンを収率87%で得た。窒素雰囲気下、THF 50 ml 中に、マグネシウム粉末 (3.51 g, 0.144 mol) を加え、沸点還流し、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン (75.0 g, 0.275 mol) のTHF 250 ml 溶液を滴下、1時間攪拌する。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (1.59 g, 1.38 mmol) を加え、2時間沸点還流し、収率82%で化合物aを得た。化合物a (43.8 g, 0.113 mol) のクロロホルム500 ml 溶液に臭素 (39.8 g, 0.249 mol) を滴下、3時間攪拌して収率78%で化合物bを合成した。化合物b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ(*tert*-ブチル)ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物c (991 mg, 4.44 mmol) をキシレン11 ml に溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物4を収率77%で得た。得られた例示化合物4のNMR測定結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.50 (s, 18H), 1.65 (s, 12H), 7.28–7.32 (m, 2H), 7.40–7.46 (m, 4H), 7.49 (d, $J=8.2$, 2H), 7.53 (dd, $J=8.7$, 1.9 Hz, 2H), 7.57 (dd, $J=8.0$, 1.8 Hz, 2H), 7.66 (d, $J=1.8$ Hz, 2H), 7.74 (dd, $J=7.9$, 1.6 Hz, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.89 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J=8.0$

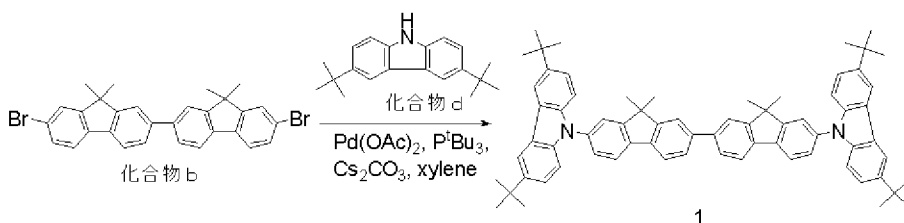
H z、2 H)、8.18–8.18 (m, 6 H)

HPLCによれば、得られた例示化合物4は99.5%の純度を有していた。Thermo Scientific社製ELEMENTXRを用いたHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は7520 ppmであった。得られた例示化合物4を、トルエンに溶解し、ろ過することで(JIS規格2種の濾紙でろ過を行った)、無機不純物を除いた。無機不純物除去後の例示化合物4の前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は2600 ppmであった。

[0396] (例示化合物1の合成)

例示化合物1は、以下の反応式により製造することができる。

[0397] [化130]



[0398] 化合物b (1.10 g, 2.02 mmol)と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物d (1.24 g, 4.44 mmol)をキシレン11 mlに溶解させ、窒素雰囲気下4時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物1を収率76%で得た。得られた例示化合物1のNMR測定結果は以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.49 (s, 36 H), 7.44 (d, $J=7.6$ Hz, 4 H), 7.51 (dd, $J=8.4, 1.9$ Hz, 4 H), 7.56 (dd, $J=8.0, 1$

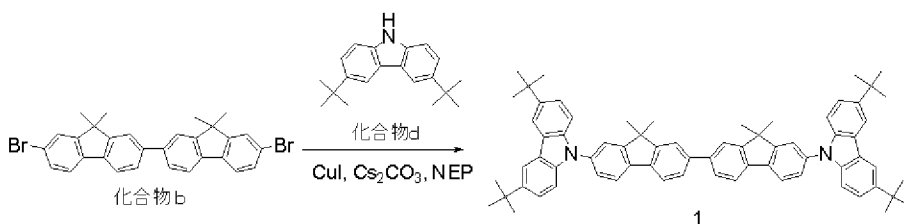
. 9 Hz、2 H), 7.65 (d, $J=1.4$ Hz、2 H), 7.73 (d, $J=7.8$, 1.8 Hz、2 H), 7.77 (d, $J=1.2$ Hz、2 H), 7.88 (d, $J=7.8$ Hz、2 H), 7.95 (d, $J=8.0$ Hz、2 H), 8.17 (d, $J=1.6$ Hz、4 H)

HPLCによれば、得られた例示化合物1は99.5%の純度を有していた。前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含量は5935 ppmであった。

得られた例示化合物1を、トルエンに溶解し、ろ過することで(JIS規格2種の濾紙でろ過後、更にJIS規格4種の濾紙でろ過を行い)、無機不純物を除いた。無機不純物除去後の例示化合物1の前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は911 ppmであった。

[0399] 例示化合物1は、以下の反応式によっても製造することができる。

[0400] [化131]



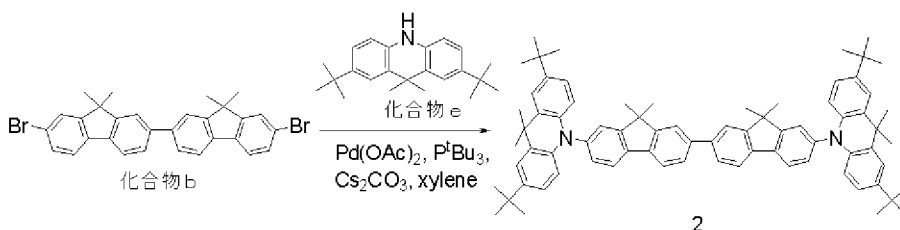
[0401] 化合物b (5.00 g, 9.19 mmol)とよう化銅(I) (1.75 g, 9.19 mmol)、炭酸セシウム (5.09 g, 15.6 mmol)、及び化合物d (5.90 g, 21.1 mmol)をN-エチルピロリドン20 mlに溶解させ、窒素雰囲気下10時間沸点還流にて反応させた。反応混合物をTHF100 mlに溶解、セライトろ過した後、減圧下に濃縮し、再結晶により精製、例示化合物1を収率61%で得た。

HPLCによれば、得られた例示化合物1の99.0%の純度を有していた。前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含量は7320 ppmであった。

[0402] (例示化合物2の合成)

例示化合物 2 は、以下の反応式により製造することができる。

[0403] [化132]



[0404] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 e (1.36 g, 4.24 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 2 を収率 58% で得た。得られた例示化合物 2 の NMR 測定結果は以下のとおりであった。

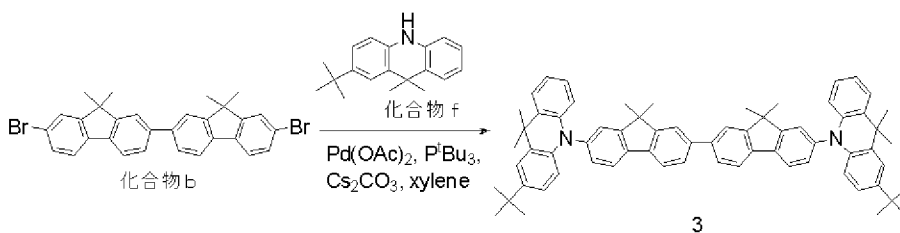
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.32 (s, 18H), 1.60 (s, 12H), 1.76 (s, 12H), 6.29 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.00 (dd, J = 8.6, 2.2 Hz, 4H), 7.31 (dd, J = 7.9, 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 2.2 Hz, 4H), 7.73 (d, J = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.88 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 7.9 Hz, 2H)

HPLC によれば、得られた例示化合物 2 は 98.6% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 5590 ppm であった。

[0405] (例示化合物 3 の合成)

例示化合物 3 は、以下の反応式により製造することができる。

[0406] [化133]



[0407] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 f (1.13 g, 4.24 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 3 を収率 64% で得た。得られた例示化合物 3 の NMR 測定結果は以下のとおりであった。

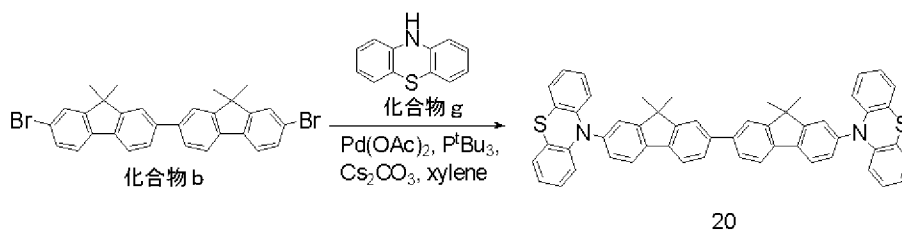
¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) : δ (ppm) = 1.32 (s, 18H), 1.61 (s, 12H), 1.73 (s, 12H), 6.31–6.37 (m, 4H), 6.91–6.99 (m, 4H), 7.02 (dd, J=8.6, 2.1 Hz, 2H), 7.32 (dd, J=7.9, 1.6 Hz, 2H), 7.42 (d, J=1.5 Hz, 2H), 7.47 (d, J=8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.73 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.88 (d, J=7.8 Hz, 2H), 7.99 (d, J=7.9 Hz, 2H)

HPLC によれば、得られた例示化合物 3 は 99.0% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 6670 ppm であった。

[0408] (例示化合物 20 の合成)

例示化合物 20 は、以下の反応式により製造することができる。

[0409] [化134]



[0410] 化合物 b (1.10 g, 2.02 mmol) と酢酸パラジウム (22.7 mg, 0.101 mmol)、トリ (t-ブチル) ホスフィン (61.3 mg, 0.303 mmol)、炭酸セシウム (2.63 g, 8.08 mmol)、及び化合物 g (845 mg, 4.24 mmol) をキシレン 10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 20 を収率 48% で得た。得られた例示化合物 20 の NMR 測定結果は以下のとおりであった。

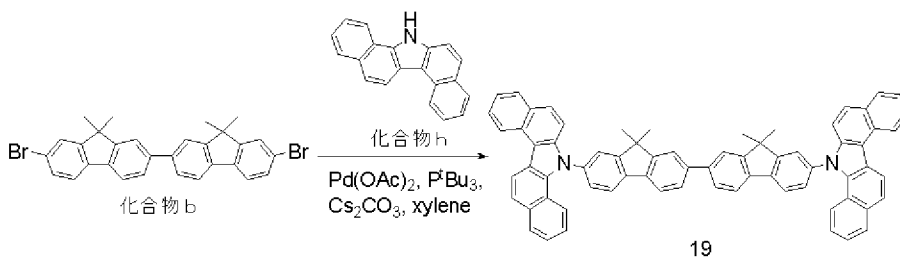
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.61 (s, 12H), 6.31 (d, $J=8.0$, 1.4 Hz, 4H), 6.80–6.89 (m, 8H), 7.04 (dd, $J=7.3$, 1.8 Hz, 4H), 7.40 (dd, $J=7.9$, 1.8 Hz, 2H), 7.49 (d, $J=1.7$ Hz, 2H), 7.72 (dd, $J=7.9$, 1.6 Hz, 2H), 7.76 (d, $J=1.2$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.98 (d, $J=8.0$ Hz, 2H)

HPLC によれば、得られた例示化合物 20 は 98.5% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 5940 ppm であった。

[0411] (例示化合物 19 の合成)

例示化合物 19 は、以下の反応式により製造することができる。

[0412] [化135]



[0413] 化合物b (1.11 g, 2.04 mmol) と酢酸パラジウム (45.8 mg, 0.204 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン (82.5 mg, 0.408 mmol)、炭酸セシウム (2.66 g, 8.16 mmol)、及び化合物h (1.20 g, 4.49 mmol) をキシレン10 ml に溶解させ、窒素雰囲気下8時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物19を収率50%で得た。得られた例示化合物19のNMR測定結果は以下のとおりであった。

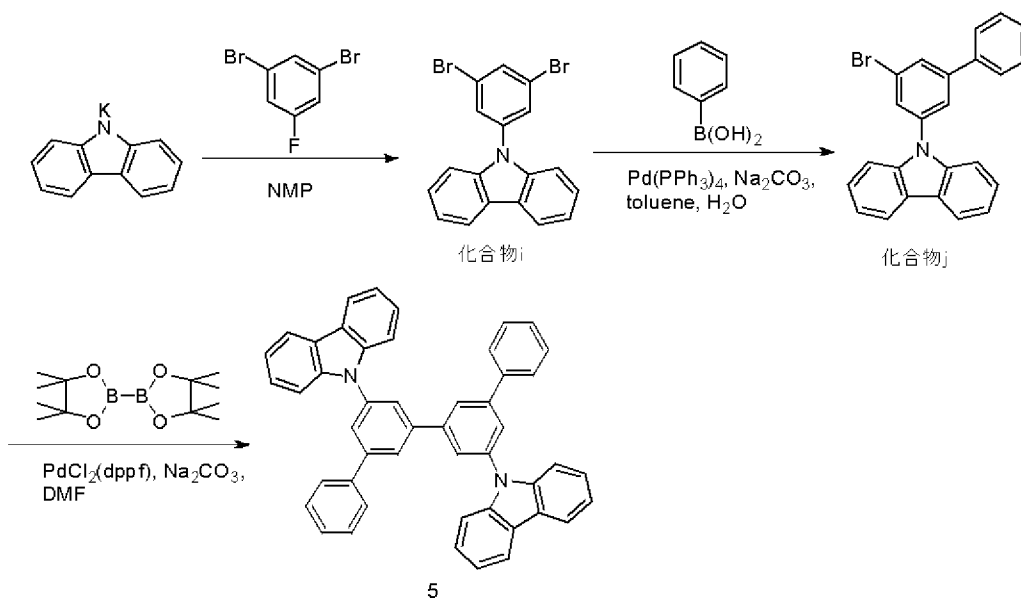
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3) : δ (ppm) = 1.64(6) (s, 6H), 1.65(4) (s, 6H), 7.20 (t, $J=7.7$, 2H), 7.44 (t, $J=8.0$, 2H), 7.48 (d, $J=8.9$, 2H), 7.52–7.57 (m, 4H), 7.62–7.64 (m, 4H), 7.76–7.84 (m, 8H), 7.88 (d, $J=8.7$, 2H), 8.01 (d, $J=7.8$, 2H), 8.05 (d, $J=8.0$, 4H), 8.09 (d, $J=8.3$, 2H), 8.82 (d, $J=8.9$, 2H), 9.01 (d, $J=8.2$, 2H)

HPLCによれば、得られた例示化合物19は98.2%の純度を有していた。前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は5710 ppmであった。

[0414] (例示化合物5の合成)

例示化合物5は、以下の反応式により製造することができる。

[0415] [化136]



[0416] カルバゾールカリウム塩（17.6g, 85.9mmol）、1,3-ジブロモ-5-フルオロベンゼン（24.0g, 94.5mmol）を1-メチル-2-ピロリドン150mlに溶解し、100℃で3時間攪拌し、化合物iを収率75%で得た。化合物i（40.0g, 99.7mmol）とフェニルボロン酸（13.4g, 110mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（2.30g, 1.99mmol）、炭酸ナトリウム（21.1g, 199mmol）をトルエン500ml/H₂O200ml/エタノール200ml混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下2時間沸点還流にて反応させ、収率32%で化合物jを合成した。化合物j（7.00g, 17.6mmol）とビス（ピナコラート）ジボロン（2.23g, 8.80mmol）、PdCl₂（dppf）（719mg, 0.88mmol）、酢酸ナトリウム（5.18g, 52.8mmol）をDMF（N,N-ジメチルホルムアミド）80mlに溶解させ、窒素雰囲気下3時間沸点還流にて反応させた。反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物5を収率30%で得た。

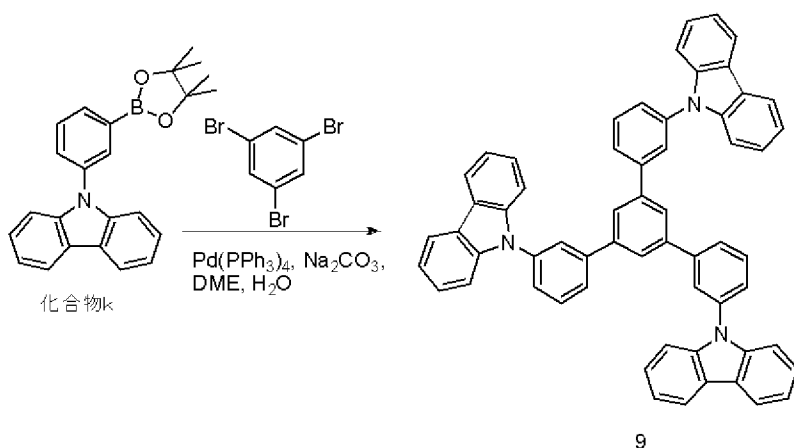
HPLCによれば、得られた例示化合物5は98.9%の純度を有してい

た。前述のHR-ICP-MSによる分析では、ICP発光分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は6120ppmであった。

[0417] (例示化合物9の合成)

例示化合物9は、以下の反応式により製造することができる。

[0418] [化137]



[0419] 化合物k (7.00g, 19.0mmol)、1,3,5-トリブロモベンゼン (1.93g, 6.13mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (355mg, 0.307mmol)、炭酸ナトリウム (3.90g, 36.8mmol)をDME (1,2-ジメトキシエタン) 300ml/H₂O 80ml混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下6時間沸点還流にて反応させた。反応混合物をろ過、酢酸エチルで洗浄し、得られた白色粉末を再結晶により精製、例示化合物9を収率53%で得た。

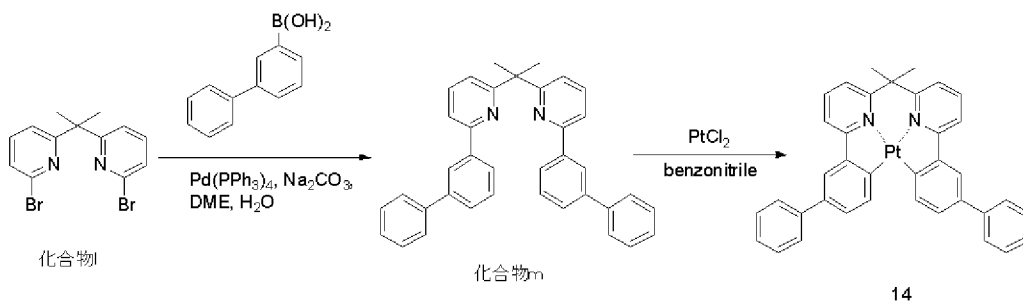
HPLCによれば、得られた例示化合物9は97.5%の純度を有していた。前述のHR-ICP-MSによる分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni原子及びイオンの総含有量は12900ppmであった。

[0420] (例示化合物14の合成)

例示化合物14は、以下の反応式により製造することができる。

[0421]

[化138]



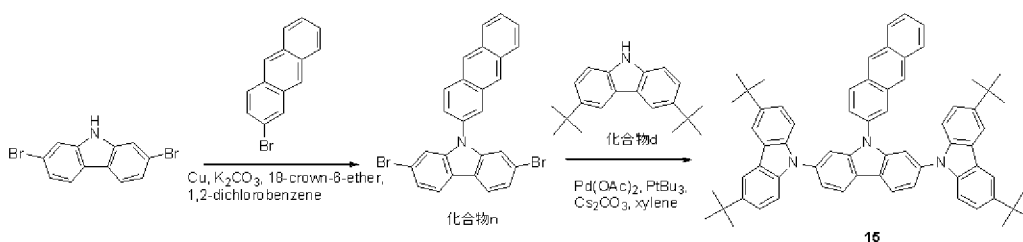
[0422] 化合物 I (2.50 g, 7.02 mmol)、3-ビフェニルボロン酸 (2.93 g, 14.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (406 mg, 0.351 mmol)、炭酸ナトリウム (5.96 g, 56.2 mmol) を DME (1,2-ジメトキシエタン) 40 ml / H₂O 40 ml 混合溶媒に溶解させ、窒素雰囲気下 6 時間沸点還流にて反応させ、化合物 m を収率 72% で得た。化合物 m (1.76 g, 4.39 mmol) と塩化白金 (1.17 g, 4.39 mmol) をベンゾニトリル 14 ml に加え、窒素雰囲気下 5 時間沸点還流にて反応させた。反応混合物をろ過、酢酸エチルで洗浄し、得られた橙色粉末をベンゾニトリルを溶媒とした再結晶により精製、例示化合物 14 を収率 50% で得た。

HPLC によれば、得られた例示化合物 14 は 98.8% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 6650 ppm であった。

[0423] (例示化合物 15 の合成)

例示化合物 15 は、以下の反応式により製造することができる。

[0424] [化139]



[0425] Journal of Organic Chemistry, 2005

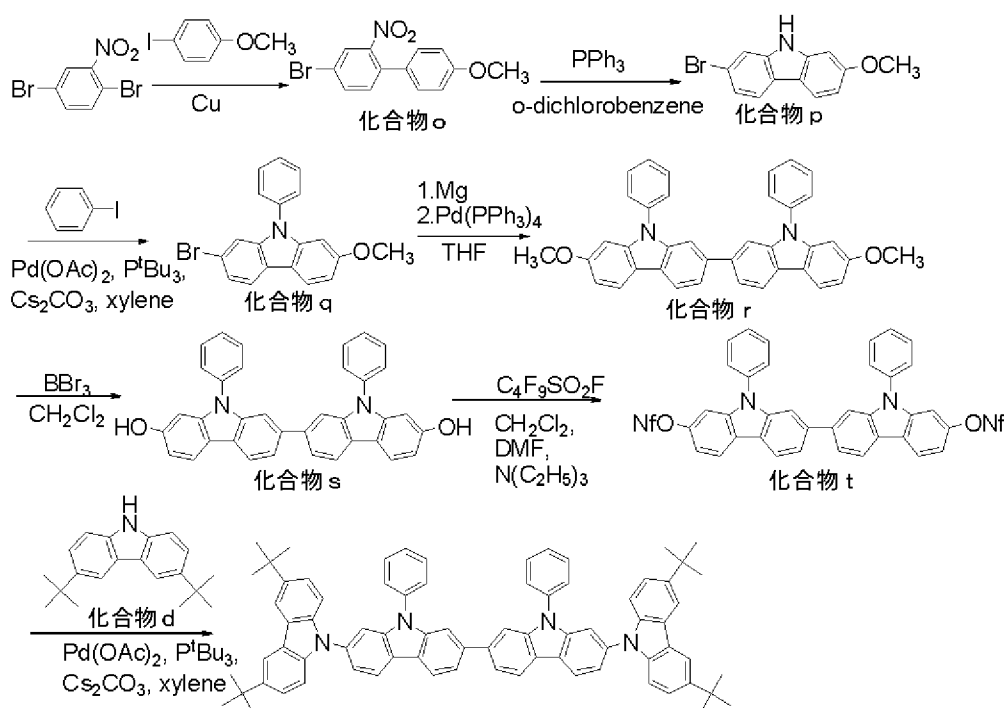
年， 70 巻， 5014－5019 項に従い， 2， 7－ジブロモカルbazool を合成し， このサンプル 3.5 g， 2－ブロモアントラセン 8.3 g， 銅粉末 0.8 g， 炭酸カリウム 3 g， 1， 2－ジクロロベンゼン 20 ml， 18－クラウン－6－エーテル 1.4 g を加熱還流下， 6 時間窒素雰囲気下で撈拌した。室温まで冷却した後， 反応液をトルエン－ヘキサン混合溶媒でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し， 化合物 n 1.7 g を得た。このサンプルを化合物 d と反応させ， 例示化合物 15 を得た。

HPLC によれば， 得られた例示化合物 15 は 98.8% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では， Li， Na， K， Rb， Cs， Pd， Cu， Ni 原子及びイオンの総含有量は 7510 ppm であった。

[0426] (例示化合物 16 の合成)

例示化合物 16 は， 以下の反応式により製造することができる。

[0427] [化140]



[0428] 4－ヨードアニソール (25.1 g， 0.107 mol) に 1， 4－ジブロモ－2－ニトロベンゼン (23.2 g， 0.0825 mol) と銅粉末 (

15.6 g, 0.248 mmol)を加え、175℃で3時間攪拌し、化合物oを収率44%で得た。化合物o (11.1 g, 36.0 mmol)とトリフェニルホスフィン (23.6 g, 90.0 mmol)をo-ジクロロベンゼン70 mlに溶解させ、窒素雰囲気下5時間沸点還流にて反応させ、化合物pを収率89%で得た。化合物p (4.4 g, 0.159 mmol)と酢酸パラジウム (89.4 mg, 0.398 mmol)、トリ(t-ブチル)ホスフィン (241 mg, 1.19 mmol)、炭酸セシウム (15.5 g, 47.7 mmol)、及びヨードトルエン (16.2 g, 79.5 mmol)をキシレン86 mlに溶解させ、窒素雰囲気下3時間沸点還流にて反応させ、化合物qを合成した (収率52%)。

窒素雰囲気下THF 2 ml中に、マグネシウム (103 mg, 4.24 mmol)を加え、沸点還流し、化合物q (2.90 g, 8.23 mmol)のTHF 8 ml溶液を滴下、1時間攪拌した。その後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (47.6 mg, 0.0412 mmol)を加え、2時間沸点還流し、収率52%で化合物rを得た。化合物r (1.20 g, 2.20 mmol)を塩化メチレン50 mlに溶解させ、0℃、窒素雰囲気下、1 mol/l BBr₃塩化メチレン溶液を5.5 ml滴下し、室温にて3時間反応させた。

反応クエンチ後、反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮した。濃縮した反応混合物 (化合物s)を塩化メチレン、N,N'-ジメチルホルムアミド混合溶媒 (1:1) 30 mlに溶解し、トリエチルアミン (0.92 ml, 6.60 mmol)を加えた。窒素雰囲気下5℃で、ペルフルオロブタンスルホンフルオリド (1.16 ml, 6.60 mmol)を滴下、3時間室温にて反応させ、収率46%で化合物tを得た。化合物t (1.00 g, 0.925 mmol)との酢酸パラジウム (11.3 mg, 0.0463 mmol)、トリ(t-ブチル)ホスフィン (28.1 mg, 0.139 mmol)、炭酸セシウム (1.21 g, 3.70 mmol)、及び化合物d (567 m

g, 2.03 mmol) をキシレン 9 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 4 時間沸点還流にて反応させた。

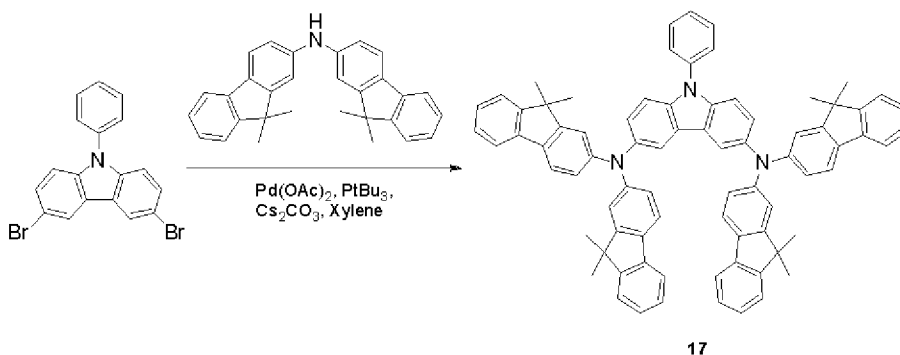
反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 16 を収率 42% で得た。

HPLC によれば、例示化合物 16 の純度は、98.0% であった。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 5830 ppm であった。

[0429] (例示化合物 17 の合成)

例示化合物 17 は、以下の反応式により製造することができる。

[0430] [化141]



[0431] 3,6-ジブロモ-9-フェニルカルバゾール (2.00 g, 4.99 mmol) と酢酸パラジウム (60.8 mg, 0.249 mmol)、トリ(tert-ブチル)ホスフィン (151 mg, 0.747 mmol)、炭酸セシウム (6.51 g, 20.0 mmol)、及びビス(9,9'-ジメチルフルオレーン-2-イル)アミン (4.46 g, 11.0 mmol) をキシレン 55 ml に溶解させ、窒素雰囲気下 5 時間沸点還流にて反応させた。

反応混合物に酢酸エチルと水を加えて有機相を分離し、有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後減圧下に濃縮し、得られた反応混合物を再結晶により精製、例示化合物 17 を収率 63% で得た。

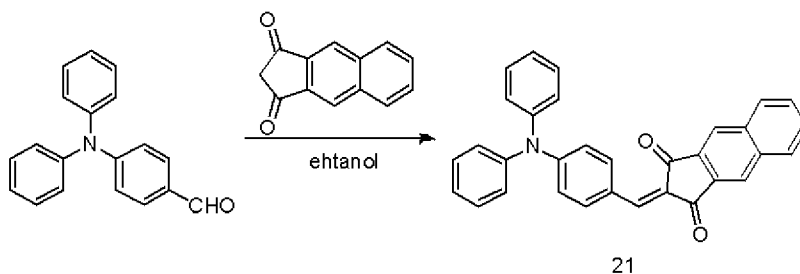
HPLC によれば、例示化合物 17 の純度は 98.3% であった。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、

Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 6210 ppm であった。

[0432] (例示化合物 21 の合成)

例示化合物 21 は、以下の反応式により製造することができる。

[0433] [化142]



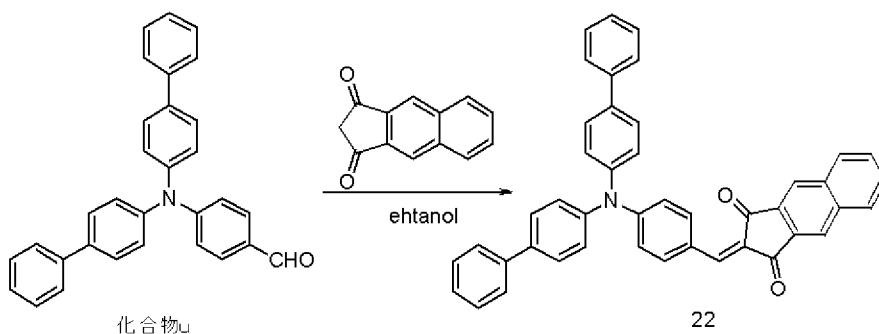
[0434] J. Med. Chem., 1973年, 16巻, 1334-1339項に従い、Benz[f]indane-1,3-dioneを合成し、このサンプル 2 g と 4-(N,N-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド 3.1 g をエタノール 20 ml 中で還流下、6 時間過熱攪拌し、室温まで冷却した。得られた結晶を濾別、洗浄し、クロロホルム-アセトニトリルから再結晶を行うことで例示化合物 21 4.3 g を得た。

HPLC によれば、例示化合物 21 は 98.5% の純度を有していた。前述の HR-ICP-MS による分析では、Li、Na、K、Rb、Cs、Pd、Cu、Ni 原子及びイオンの総含有量は 6620 ppm であった。

[0435] (例示化合物 22 の合成)

例示化合物 22 は、以下の反応式により製造することができる。

[0436] [化143]



[0437] J. Med. Chem., 1973年, 17巻, 2088-2094項に従い化合物 u を合成し、化合物 u (2.0 g, 4.70 mmol) と Ben

z [f] i n d a n e - 1 , 3 - d i o n e (1 . 0 1 g , 5 . 1 7 m m o l) をエタノール 1 5 m l 2 0 m l 中で還流下、6 時間過熱攪拌し、室温まで冷却した。得られた結晶を濾別、洗浄し、クロロホルムーアセトニトリルから再結晶を行うことで例示化合物 2 2 1 . 9 g を得た。

H P L C によれば、例示化合物 2 2 は 9 8 . 2 % の純度を有していた。前述の H R - I C P - M S による分析では、L i 、 N a 、 K 、 R b 、 C s 、 P d 、 C u 、 N i 原子及びイオンの総含有量は 5 5 2 0 p p m であった。

[0438] その他の例示化合物は、上記の方法、U S 2 0 0 7 / 0 2 9 3 7 0 4 、 C h e m . L e t t . , 2 0 0 6 , 3 5 , 1 5 8 - 1 5 9 、 E P 1 5 5 9 7 0 6 、 W O 9 9 / 4 0 6 5 5 などの文献を参考に合成した。

[0439] 上記方法で合成した材料に含まれる無機不純物は、種々の精製法により除去した。具体的には、再結晶精製、カラムクロマトグラフィー精製、水、溶媒による洗浄、リスラリー、溶媒溶解後の不純物、沈殿物ろ別を行い、下記表 1 に示す無機不純物含量の材料を調製した。なお、比較例の昇華精製材料は、無機不純物の除去を目的とした精製は行わなかった。

[0440] [無機不純物含有量測定]

昇華精製前の材料の無機不純物の含有量の測定は、T h e r m o S c i e n t i f i c 社製 E L E M N T X R を用いて H R - I C P - M S で行った。試料約 5 0 m g をマイクロ波分解容器に採り、硝酸 3 m l 、塩酸 1 m l を加え、密封した後、マイクロ波分解を行った。分解液を H₂O で希釈、定容し、H R - I C P - M S でアルカリ金属、遷移金属 (L i 、 N a 、 K 、 R b 、 C s 、 P d 、 C u 、 N i) について測定した。含有量は絶対検量線法にて定量した。

[0441] また、例示化合物 1 ~ 2 8 及び化合物 A の 1 0 % 重量減少温度及びガラス転移温度を以下のようにして測定した。

[0442] [真空下での T G / D T A 測定]

各化合物に対して、測定は、アルバック理工株式会社製 V A P - 9 0 0 0 を用い、真空条件下 3 0 ° C ~ 5 0 0 ° C の範囲において 2 ° C / m i n で昇温を

行った。真空度は 1.0×10^{-2} Paになったことを確認し、温度制御を開始した。真空条件下 $30^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温させ、化合物の残量が90重量%に達した温度を10%重量減少温度とした。

[0443] [ガラス転移点測定]

ガラス転移点 (T_g) の測定はエスアイアイナノテクノロジー社製DSC 6220を用いて行った。試料5 mgをパンに乗せ、 $30^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇降温させ (昇温: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、降温: $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、2サイクル)、熱容量変化を測定した。ガラス転移に相当する熱量変化曲線に2本の延長線を引き、延長線間の1/2直線と熱量曲線の交点からガラス転移点 (T_g) を求めた。下記の表1～3中、◎、○、△、×は以下を表す。

◎: $T_g = 200^{\circ}\text{C}$ 以上

○: 160°C 以上 200°C 未満

△: 130°C 以上 160°C 未満

×: 130°C 未満

[0444] 化合物1～28及び化合物Aの10%重量減少温度、ガラス転移温度、並びに各実施例及び比較例での昇華精製前の無機不純物の含有量については下記の表1及び表2に示す。

[0445] [昇華精製]

各実施例及び比較例において、昇華精製は、アルバック理工株式会社製TRS-160を用いて行った。 7.0×10^{-2} Paに減圧し、 $300 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲で昇温し、下記表1及び表2に示す加熱温度及び加熱時間で行った。ガラスチューブに付着した結晶をスパチュラを用いて、昇華精製済みの試料として採取した。昇華前の試料と昇華精製済みの試料の比を昇華精製収率とした。

昇華精製後の純度は、HPLC (分析システム: 島津製作所製LC-10A、カラム: 東ソー製TSK Gel-80TS) のピーク面積比によって算出した (検出波長: 254 nm)。

昇華精製の収率と昇華精製後の純度を下記表1及び表2に示す。

[0446] [表1]

	昇華精製 材料	10%重量 減少温度 (°C)	ガラス 転移温度 (°C)	無機不純物 含有量(ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間 (h)	昇華精製 収率 (%)	昇華精製済み 試料純度 (%)
実施例1	化合物1	362	◎	2430	390	5	59	98.7
実施例2	化合物1	362	◎	911	390	5	83	99.3
実施例3	化合物1	362	◎	452	390	5	89	99.4
実施例4	化合物1	362	◎	182	390	3	89	99.7
実施例5	化合物2	343	◎	2560	360	2.5	75	99.0
実施例6	化合物2	343	◎	885	360	2.5	79	99.3
実施例7	化合物2	343	◎	333	360	2.5	88	99.7
実施例8	化合物3	355	◎	1860	380	2.5	71	99.0
実施例9	化合物4	338	◎	2600	380	5	75	99.5
実施例10	化合物5	288	△	732	300	2	86	99.6
実施例11	化合物6	380	△	1230	440	6	85	98.9
実施例12	化合物7	312	△	1502	340	5	84	99.7
実施例13	化合物8	295	×	3460	320	2.5	62	98.6
実施例14	化合物9	366	△	980	380	6	62	99.5
実施例15	化合物9	366	△	2380	380	6	57	99.0
実施例16	化合物10	253	×	1840	310	2.5	74	99.6
実施例17	化合物11	306	○	882	370	3	61	99.8
実施例18	化合物12	300	×	1350	310	5	80	99.7
実施例19	化合物13	302	○	2510	340	3	93	99.6
実施例20	化合物14	341	◎	1890	390	6	85	99.2
実施例21	化合物15	357	◎	383	400	2.5	90	99.0
実施例22	化合物15	357	◎	892	400	2.5	81	99.0
実施例23	化合物15	357	◎	3760	400	2.5	75	98.8
実施例24	化合物16	374	◎	570	410	5	77	98.7
実施例25	化合物17	368	○	790	390	3	79	98.9
実施例26	化合物18	372	◎	861	410	5	71	98.6
実施例27	化合物19	392	◎	395	440	7	58	98.5
実施例28	化合物19	392	◎	2520	440	7	48	98.6
実施例29	化合物20	345	○	410	385	6	53	98.5
実施例30	化合物21	263	×	430	380	2.5	92	99.5
実施例31	化合物21	263	×	1820	380	2.5	83	99.1
実施例32	化合物22	303	×	936	325	4	73	99.2
実施例33	化合物23	361	○	2550	390	4	63	99.1
実施例34	化合物24	301	△	1760	330	5	78	99.3
実施例35	化合物25	312	△	480	350	5	61	99.0
実施例36	化合物26	298	○	1270	320	3	90	99.5
実施例37	化合物27	305	○	890	330	5	86	99.4
実施例38	化合物28	287	○	890	320	4	69	99.1

[0447]

[表2]

	昇華精製 材料	10%重量 減少温度 (°C)	ガラス 転移温度 (°C)	無機不純物 含有量(ppm)	加熱 温度 (°C)	加熱 時間 (h)	昇華精製 収率 (%)	昇華精製済み 試料純度 (%)
比較例1	化合物1	362	◎	7320	390	5	48	97.8
比較例2	化合物1	362	◎	5320	390	5	50	98.1
比較例3	化合物2	343	◎	5590	360	2.5	61	98.1
比較例4	化合物3	355	◎	6670	380	2.5	55	98.2
比較例5	化合物4	338	◎	7520	380	5	63	98.1
比較例6	化合物5	288	△	6120	300	2	77	98.3
比較例7	化合物6	380	△	5320	440	6	65	97.9
比較例8	化合物7	312	△	6200	340	5	66	97.8
比較例9	化合物8	295	×	7870	320	2.5	45	95.6
比較例10	化合物9	366	△	12900	380	6	44	98.0
比較例11	化合物10	253	×	7820	310	2.5	61	98.3
比較例12	化合物11	306	○	5690	370	3	55	98.2
比較例13	化合物12	300	×	7780	310	5	69	98.4
比較例14	化合物13	302	○	5750	340	3	82	98.2
比較例15	化合物14	341	◎	6650	390	6	68	98.0
比較例16	化合物15	357	◎	7510	400	2.5	65	98.1
比較例17	化合物16	374	◎	5830	410	5	55	97.4
比較例18	化合物17	368	○	6210	390	3	62	97.8
比較例19	化合物18	372	◎	5320	410	5	56	97.3
比較例20	化合物19	392	◎	5710	440	7	31	97.0
比較例21	化合物20	345	○	5940	385	6	38	96.5
比較例22	化合物21	263	×	6620	380	2.5	58	98.1
比較例23	化合物22	303	×	5520	325	4	55	98.2
比較例24	化合物23	361	○	6820	390	4	48	97.9
比較例25	化合物24	301	△	7810	330	5	50	98.0
比較例26	化合物25	312	△	5670	350	5	38	97.4
比較例26	化合物26	298	○	6990	320	3	75	98.3
比較例27	化合物27	305	○	6370	330	5	78	98.4
比較例28	化合物28	287	○	5450	320	4	48	97.6
比較例29	化合物A	247	×	4830	270	5	93	99.5
比較例30	化合物A	247	×	8720	270	5	92	99.6

[0448] 実施例1～35と比較例1～28を比べて、昇華精製前の材料の無機不純物の含有量が5000ppm以下と少ないほうが、昇華精製時の試料の収率、純度が高いことが分かる。また、同じ材料で比べた場合、加熱時間が同程度でも実施例の試料の方が収率が高いので、同じ収率を得る場合には短時間の昇華精製で済むことが分かる。

更にまた、比較例29及び30により、10%重量減少温度が250℃に

満たない材料の場合には、昇華精製前の無機不純物の濃度が5000 ppm以下としても、昇華精製時の収率及び純度に差が見られなかった。

なお、合成後の例示化合物の純度に比べて昇華精製済み試料の純度が若干低下しているものもあるが、昇華精製は合成時等に使用する溶媒に起因する残留溶媒等を除去できるため、有機エレクトロニクス素子への適用を考えた場合には行うことが望まれる方法である。前述の通り、残留溶媒は素子作製時の障害となるため、昇華精製を行うことはそれによる純度低下を上回る利点がある。また、昇華精製前に無機不純物の濃度を5000 ppm以下とすることで、昇華精製時の純度低下幅を小さくすることができる。

[0449] [実施例2-1]

図1(a)に示す形態の光電変換素子を作製した。すなわち、ガラス基板上に、アモルファス性ITO 30 nmをスパッタ法により成膜後、下部電極とし、実施例1の昇華精製後の化合物1を真空加熱蒸着法により成膜し、膜厚100 nmの電子ブロッキング層を形成した。更にその上に、化合物A-1とフラーレン(C₆₀)をそれぞれ単層換算で100 nm、300 nmとなるように共蒸着した層を真空加熱蒸着により25℃に基板の温度を制御した状態で成膜して、光電変換層を形成した。なお、光電変換層の真空蒸着は 4×10^{-4} Pa以下の真空度で行った。

更にその上に、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITOを10 nm成膜して透明導電性膜を形成し、光電変換素子を作製した。

[0450] [実施例2-2～13、比較例2-1～2-12]

実施例2-1において、電子ブロッキング層に用いた化合物1と光電変換層に用いた化合物A-1を表3及び表4に示すように変更したこと以外は同様にして、光電変換素子を作製した。表3及び表4中に示す化合物は各実施例及び比較例の昇華精製後の化合物を指す。

[0451] [評価]

得られた各素子について光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。即ち、得られた各素子の下部電極及び上部電極に、 2.5×10^5 V/

cm の電界強度となるように電圧を印加すると、いずれの素子も暗所では $100\text{ nA}/\text{cm}^2$ 以下の暗電流を示すが、明所では $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流を示し、光電変換素子が機能することを確認した。表3及び表4に、得られた各素子の室温、 130°C 加熱時、 160°C 加熱時、及び 200°C 加熱時のそれぞれの暗電流値（室温時の実施例2-1の素子の値を「100」とする相対値）を示す。

また、得られた各実施例2-1～2-13、比較例2-1～2-12における光電変換素子を $2\times 10^5\text{ V}/\text{cm}$ の電場で印加したときの波長 $500\sim 750\text{ nm}$ 領域での感度（実施例2-1の素子の値を「100」とする相対値）を表3及び表4に示す。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極（透明導電性膜）側から光を入射した。

[0452]

[表3]

	光電変換材料	電子プロッキング材料		ガラス 転移温度	暗電流値 (相対値)				500~750nm 領域での感度 (相対値)
		化合物種	昇華精製済み 試料純度(%)		室温	130°C加熱	160°C加熱	200°C加熱	
実施例2-1	C ₆₀ /化合物A-1	実施例1の化合物1	98.7	◎	100	90	78	12	100
実施例2-2	C ₆₀ /化合物A-1	実施例4の化合物1	99.7	◎	99	90	75	11	101
実施例2-3	C ₆₀ /化合物A-2	実施例4の化合物1	99.7	◎	96	88	72	10	108
実施例2-4	C ₆₀ /化合物A-1	実施例5の化合物2	99.0	◎	330	260	123	17	103
実施例2-5	C ₆₀ /化合物A-1	実施例7の化合物2	99.7	◎	250	206	104	16	105
実施例2-6	C ₆₀ /化合物A-1	実施例10の化合物5	99.6	△	182	175	—	—	95
実施例2-7	C ₆₀ /化合物A-1	実施例14の化合物9	99.5	△	231	248	—	—	91
実施例2-8	C ₆₀ /化合物A-1	実施例17の化合物11	99.8	○	293	299	187	—	105
実施例2-9	C ₆₀ /化合物A-1	実施例22の化合物15	99.0	◎	102	96	73	24	103
実施例2-10	C ₆₀ /化合物A-1	実施例24の化合物16	98.7	◎	185	156	101	38	99
実施例2-11	C ₆₀ /化合物A-1	実施例25の化合物17	98.9	○	4820	3980	2860	—	105
実施例2-12	C ₆₀ /化合物A-1	実施例28の化合物19	98.6	◎	253	240	180	138	103
実施例2-13	C ₆₀ /化合物A-1	実施例33の化合物23	99.1	○	4930	3860	2230	11300	108

「—」は、熱により素子が破損したため、測定不可であったことを示す。

[0453] [表4]

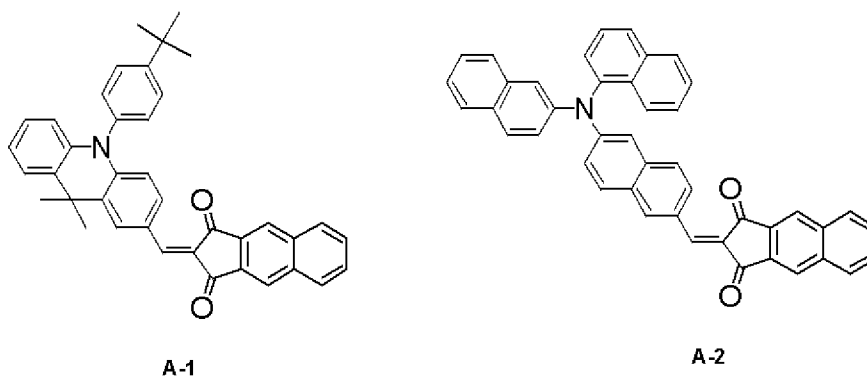
	光電変換材料	電子プロキシング材料		ガラス 転移温度	暗電流値 (相対値)				500～750nm 領域での感度 (相対値)
		化合物種	昇華精製済み 試料純度 (%)		室温	130℃加熱	160℃加熱	200℃加熱	
比較例2-1	C ₆₀ /化合物A-1	比較例2の化合物1	98.1	◎	105	92	80	18	95
比較例2-2	C ₆₀ /化合物A-2	比較例2の化合物1	98.1	◎	106	93	80	17	98
比較例2-3	C ₆₀ /化合物A-1	比較例3の化合物2	98.1	◎	422	339	158	30	97
比較例2-4	C ₆₀ /化合物A-1	比較例6の化合物5	98.3	△	232	195	—	—	91
比較例2-5	C ₆₀ /化合物A-1	比較例10の化合物9	98.0	△	280	289	—	—	86
比較例2-6	C ₆₀ /化合物A-1	比較例12の化合物11	98.2	○	336	328	296	—	100
比較例2-7	C ₆₀ /化合物A-1	比較例16の化合物15	98.1	◎	109	96	77	29	99
比較例2-8	C ₆₀ /化合物A-1	比較例17の化合物16	97.4	◎	209	167	110	42	94
比較例2-9	C ₆₀ /化合物A-1	比較例18の化合物17	97.8	○	5820	4360	2880	—	99
比較例2-10	C ₆₀ /化合物A-1	比較例20の化合物19	97.0	◎	358	311	253	189	100
比較例2-11	C ₆₀ /化合物A-1	比較例24の化合物23	97.9	○	5970	4930	2980	13800	103
比較例2-12	C ₆₀ /化合物A-1	比較例29のA	99.5	×	156	—	—	—	94

「—」は、熱により素子が破損したため、測定不可であったことを示す。

[0454] 表3及び表4から、実施例2-1～2-13と比較例2-1～2-12を比べて、昇華精製後の純度が高い材料を用いた実施例2-1～2-12の素子の方が、暗電流が低く、感度が高いことが分かる。また、加熱時の暗電流測定の結果から、ガラス転移温度が高い素子の方が耐熱性が高いことが分かる。

[0455] 以下に、化合物A-1及びA-2の構造を示す。

[0456] [化128]



[0457] [実施例3-1]

図1(a)に示す形態の光電変換素子を作製した。即ち、ガラス基板上に、アモルファス性ITO 30nmをスパッタ法により成膜後、下部電極とし、化合物Aを真空加熱蒸着法により成膜し、膜厚100nmの電子ブロッキング層を形成した。更にその上に、実施例30の昇華精製後の化合物21とフラーレン(C₆₀)をそれぞれ単層換算で100nm、300nmとなるように共蒸着した層を真空加熱蒸着により25℃に基板の温度を制御した状態で成膜して、光電変換層を形成した。なお、光電変換層の真空蒸着は 4×10^{-4} Pa以下の真空度で行った。

更にその上に、上部電極としてスパッタ法によりアモルファス性ITOを10nm成膜して透明導電性膜を形成し、光電変換素子を作製した。

[0458] [実施例3-2～3-3、比較例3-1～3-2]

実施例3-1において、光電変換層に用いた化合物21を表5に示すように変更したこと以外は同様にして、光電変換素子を作製した。表5中に示す化合物は各実施例及び比較例の昇華精製後の化合物を指す。

[0459] [評価]

得られた各素子について光電変換素子として機能するかどうかの確認を行った。即ち、得られた各素子の下部電極及び上部電極に、 $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界強度となるように電圧を印加すると、いずれの素子も暗所では 100 nA/cm^2 以下の暗電流を示すが、明所では $10 \mu\text{A/cm}^2$ 以上の電流を示し、光電変換素子が機能することを確認した。

表5に、得られた各素子の暗電流値（実施例3-1の素子の値を「100」とする相対値）を示す。また、得られた各実施例3-1～3-3、比較例3-1～3-2における光電変換素子を $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電場で印加したときの波長 $500 \sim 750 \text{ nm}$ 領域での感度（実施例3-1の素子の値を「100」とする相対値）を表5に示す。なお、各素子の光電変換性能の測定の際には、上部電極（透明導電性膜）側から光を入射した。

[0460] [表5]

	光電変換材料		暗電流値 (相対値)	500～750nm 領域での感度 (相対値)
	化合物種	昇華精製済み 試料純度(%)		
実施例3-1	C ₆₀ /実施例30の化合物21	99.5	100	100
実施例3-2	C ₆₀ /実施例31の化合物21	99.1	102	99
実施例3-3	C ₆₀ /実施例32の化合物22	99.2	101	121
比較例3-1	C ₆₀ /比較例22の化合物21	98.1	111	95
比較例3-2	C ₆₀ /比較例23の化合物22	98.2	109	107

[0461] 表5から、実施例3-1～3-3と比較例3-1～3-2を比べて、昇華精製後の純度が高い材料を用いた実施例3-1～3-3の素子の方が、暗電流が低く、感度が高いことが分かる。

[0462] [実施例4-1]

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、銅フタロシアニンを 10 nm 蒸着し、この上に、NPD（（N，N'-ジ- α -ナフチル-N，N'-ジフェニル）-ベンジジン）を 40 nm 蒸着した。この上に、実施例9の昇華精製後の化合物4と化合物B-1を $12:88$ の比率（質量比）で 20 nm の蒸着し、発光層とした。この上に、BAIq [ビス-（2-メチル-8-キノ

リノレート) - 4 - (フェニルフェノレート) アルミニウム] [ビス (6 - ヒドロキシキノリン) - (4 - フェニルーフノール) Al 錯塩] を 40 nm 蒸着し電子輸送層を形成した。この上に、フッ化リチウムを 3 nm 蒸着した後、アルミニウム 60 nm を蒸着し、有機電界発光素子を作製した。

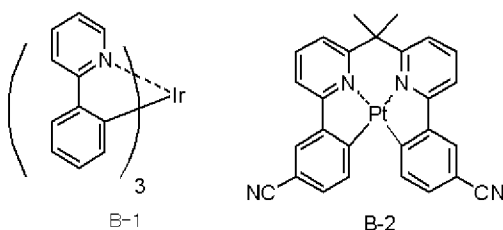
東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を得られた素子に印加して発光させた結果、B-1 に由来する燐光発光が得られた。

[0463] [実施例 4-2~4-8、比較例 4-1~4-7]

実施例 4-1 において、発光層に用いた化合物を表 5 に記載のものに変更した以外は同様にして、実施例 4-2~4-8 及び比較例 4-1~4-7 の有機電界発光素子を作製した。各素子とも用いた発光材料に由来する燐光発光が得られた。表 6 中に示す化合物は各実施例及び比較例の昇華精製後の化合物を指す。

以下に、用いた化合物 B-1 及び B-2 の構造を示す。

[0464] [化129]



[0465] [評価]

(外部量子効率)

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を各素子に印加して発光させた。1000 cd/m²時の正面輝度から外部量子効率(%)を算出した。表 6 に各素子の外部量子効率(実施例 4-1 を基準「1.00」とした相対値)を示す。

(駆動電圧)

1000 cd/m²時のときの印加電圧を駆動電圧として、実施例 4-1 の素子との駆動電圧差(ΔV)として評価した。この値がマイナスに大きいほ

ど駆動電圧が小さく、素子性能に優れることを意味する。評価結果を表6に示す。

[0466] [表6]

	発光層		外部量子効率 (相対値)	実施例4-1との 駆動電圧差(ΔV)
	化合物種	昇華精製済み 試料純度(%)		
実施例4-1	B-1/実施例9の化合物4	99.5	1.00	—
実施例4-2	B-2/実施例9の化合物4	99.5	0.98	-0.52
実施例4-3	B-1/実施例10の化合物5	99.6	1.32	-0.66
実施例4-4	B-2/実施例10の化合物5	99.6	1.25	-1.22
実施例4-5	B-1/実施例14の化合物9	99.5	1.03	-0.08
実施例4-6	B-1/実施例15の化合物9	99.0	1.02	-0.03
実施例4-7	B-1/実施例16の化合物10	99.6	1.22	-0.89
実施例4-8	B-2/実施例18の化合物12	99.7	1.14	-0.85
比較例4-1	B-1/比較例5の化合物4	98.1	0.94	+0.65
比較例4-2	B-2/比較例5の化合物4	98.1	0.91	+0.11
比較例4-3	B-1/比較例6の化合物5	98.3	1.20	+0.01
比較例4-4	B-2/比較例6の化合物5	98.3	1.11	-0.44
比較例4-5	B-1/比較例10の化合物9	98.0	0.98	+0.10
比較例4-6	B-1/比較例11の化合物10	98.3	1.15	-0.69
比較例4-7	B-2/比較例13の化合物12	98.4	1.05	-0.78

[0467] 表6から明らかなように、昇華精製後の純度が高い材料を用いた実施例4-1～4-8の素子の方が、外部量子効率が高く、駆動電圧が低いことが分かる。

[0468] [実施例5-1]

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、銅フタロシアニンを10nm蒸着し、この上に、NPD((N, N'-ジ- α -ナフチル-N, N'-ジフェニル)-ベンジジン)を40nm蒸着した。この上に、化合物Aと実施例20の化合物14を12:88の比率(質量比)で20nmの蒸着し、発光層とした。この上に、BAIq[ビス-(2-メチル-8-キノリノレート)-4-(フェニルフェノレート)アルミニウム][ビス(6-ヒドロキシキノリン)-(4-フェニルフェノール)Al錯塩]を40nm蒸着し電子輸送層を形成した。この上に、フッ化リチウムを3nm蒸着した後、アルミニウム60nmを蒸着し、有機電界発光素子を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧を得られた素子に印加して発光させた結果、化合物14に由来する燐光発光

が得られた。

[0469] [比較例 5 - 1]

比較例 5 - 1 において、発光層に用いた化合物を表 7 に記載のものに変更した以外は同様にして、比較例 5 - 1 の有機電界発光素子を作製した。各素子とも用いた発光材料に由来する燐光発光が得られた。表 7 中に示す化合物は各実施例及び比較例の昇華精製後の化合物を指す。

[0470] [評価]

(外部量子効率)

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を各素子に印加して発光させた。1000 cd/m² 時の正面輝度から外部量子効率 (%) を算出した。表 6 に各素子の外部量子効率 (実施例 5 - 1 を基準「1.00」とした相対値) を示す。

(駆動電圧)

1000 cd/m² 時のときの印加電圧を駆動電圧として、実施例 5 - 1 の素子との駆動電圧差 (ΔV) として評価した。この値がマイナスに大きいほど駆動電圧が小さく、素子性能に優れることを意味する。評価結果を表 7 に示す。

[0471] [表7]

	発光層		外部量子効率 (相対値)	実施例 4-1 との 駆動電圧差 (ΔV)
	化合物種	昇華精製済み 試料純度 (%)		
実施例 5-1	実施例 20 の化合物 14	99.2	1.00	—
比較例 5-1	比較例 15 の化合物 14	98.0	0.85	+0.84

[0472] 表 7 から明らかなように、昇華精製後の純度が高い材料を用いた実施例 5 - 1 の素子の方が、外部量子効率が高く、駆動電圧が低いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0473] 本発明の有機材料の精製方法は、高昇華温度で、耐熱性が高い有機材料を高純度、高収率、短時間で昇華精製することができる。

また、本発明の有機エレクトロニクス用材料は、高昇華温度で、耐熱性が

高く、高純度のものである。更に、本発明の光電変換素子、光センサ、撮像素子、及び有機電界発光素子は、該有機エレクトロニクス用材料を用いることができる。

[0474] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2011年4月8日出願の日本特許出願（特願2011-086506）及び2012年3月28日出願の日本特許出願（特願2012-074554）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

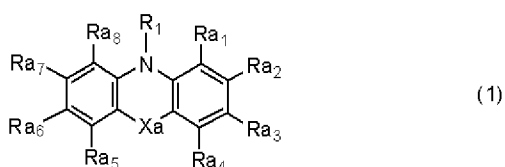
- [0475]
- | | |
|---------|---------------|
| 1 | 有機電界発光素子 |
| 2 | 基板 |
| 3 | 陽極 |
| 4 | 正孔注入層 |
| 5 | 正孔輸送層 |
| 6 | 発光層 |
| 7 | 正孔ブロック層 |
| 8 | 電子輸送層 |
| 9 | 陰極 |
| 10a、10b | 光電変換素子 |
| 11 | 下部電極（導電性薄膜） |
| 12 | 光電変換層（光電変換膜） |
| 15 | 上部電極（透明導電性薄膜） |
| 16A | 電子ブロッキング層 |
| 16B | 正孔ブロッキング層 |
| 100 | 撮像素子 |
| 101 | 基板 |

- 1 0 2 絶縁層
- 1 0 3 接続電極
- 1 0 4 画素電極（下部電極）
- 1 0 5 接続部
- 1 0 6 接続部
- 1 0 7 光電変換膜
- 1 0 8 対向電極（上部電極）
- 1 0 9 緩衝層
- 1 1 0 封止層
- 1 1 1 カラーフィルタ（C F）
- 1 1 2 隔壁
- 1 1 3 遮光層
- 1 1 4 保護層
- 1 1 5 対向電極電圧供給部
- 1 1 6 読出し回路

請求の範囲

- [請求項1] 真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10%重量減少温度が 250℃以上の有機材料の精製方法であって、
前記有機材料中の無機不純物の濃度を 5000 ppm 以下とした後に、該有機材料を昇華精製する、有機材料の精製方法。
- [請求項2] 前記濃度が 5000 ppm 以下の無機不純物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、又は典型金属に属する金属の原子及びイオンである、請求項 1 に記載の有機材料の精製方法。
- [請求項3] 前記濃度が 5000 ppm 以下の無機不純物が、アルカリ金属又は遷移金属に属する金属の原子及びイオンである、請求項 2 に記載の有機材料の精製方法。
- [請求項4] 真空度 1×10^{-2} Pa 以下での熱重量測定における 10%重量減少温度が 250℃以上の有機エレクトロニクス用材料であって、該有機エレクトロニクス用材料の純度が 98.5%以上である有機エレクトロニクス用材料。
- [請求項5] 前記有機エレクトロニクス用材料が、下記一般式(1)で表される化合物である、請求項 4 に記載の有機エレクトロニクス用材料。

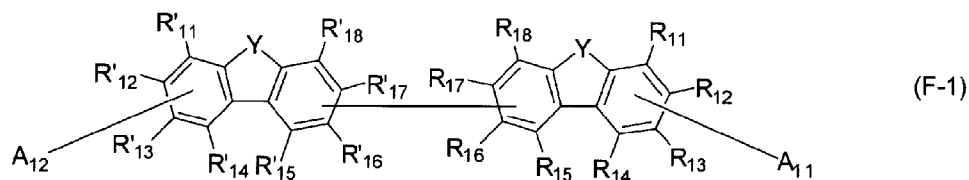
[化1]



(式中、 R_1 は、置換基を有してもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $R_{a1} \sim R_{a8}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_1 及び $R_{a1} \sim R_{a8}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 X_a は、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。)

[請求項6] 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(F-1)で表される化合物である、請求項5に記載の有機エレクトロニクス用材料。

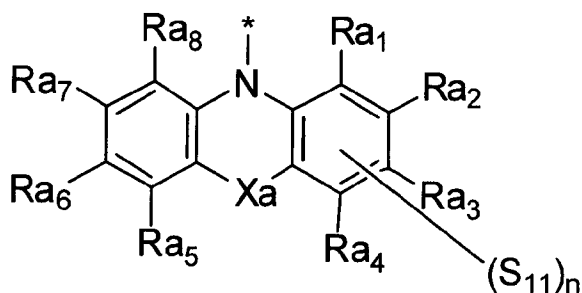
[化2]



(一般式(F-1)中、 $R_{11} \sim R_{18}$ 、 $R'_{11} \sim R'_{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。但し、 $R_{15} \sim R_{18}$ 中のいずれか一つは、 $R'_{15} \sim R'_{18}$ 中のいずれか一つと連結し、単結合を形成する。 A_{11} 及び A_{12} はそれぞれ独立に下記一般式(A-1)で表される置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ 中のいずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。)

[化3]

一般式(A-1)

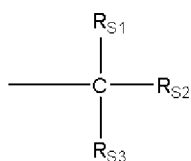


(一般式(A-1)中、 $Ra_1 \sim Ra_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、又はアルコキシ基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。 $Ra_1 \sim Ra_8$

のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。＊は結合位置を表す。X_aは、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有してもよい、アルキレン基、シリレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、若しくはイミノ基を表す。S₁₁はそれぞれ独立に下記置換基(S₁₁)を示し、R_{a1}～R_{a8}中のいずれかひとつとして置換する。nはそれぞれ独立に1～4の整数を表す。)

[化4]

置換基(S₁₁)

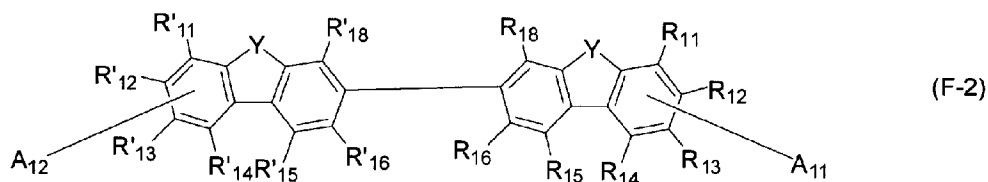


(R_{S1}～R_{S3}はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。R_{S1}～R_{S3}のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。)

[請求項7]

前記一般式(F-1)で表される化合物が、下記一般式(F-2)で表される化合物である、請求項6に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化5]



(一般式(F-2)中、R₁₁～R₁₆、R₁₈、R'₁₁～R'₁₆、R'₁₈はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、水酸基、アミノ基、又はメルカプト基を表し、これらは更に置換基を有してもよい。A₁₁及びA₁₂はそれぞれ独立に前記一般式(A-1)で表される置換基を表し、R₁₁～R₁₄中のい

ずれか一つ、及び $R'_{11} \sim R'_{14}$ 中のいずれか一つとして置換する。
 Y はそれぞれ独立に、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、又はケイ素原子を表し、これらは更に置換基を有していてもよい。）

[請求項8] 前記一般式（F－1）及び前記一般式（F－2）において、前記一般式（A－1）で表される置換基が R_{12} 及び R'_{12} にそれぞれ独立に置換する、請求項6又は7に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[請求項9] 前記一般式（A－1）における n が1又は2を表す、請求項6～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

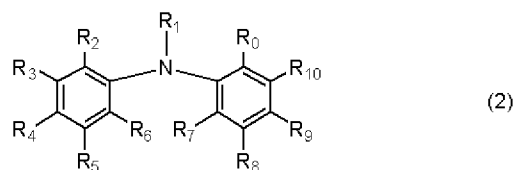
[請求項10] 前記一般式（A－1）における R_{a3} 及び R_{a6} のいずれか少なくとも1つがそれぞれ独立に、前記置換基（ S_{11} ）を表す、請求項6～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[請求項11] 前記一般式（F－1）及び前記一般式（F－2）における Y が $-N(R_{20})-$ を表し、該 R_{20} はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、請求項6～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[請求項12] 前記一般式（F－1）及び前記一般式（F－2）における Y が $-C(R_{21})(R_{22})-$ を表し、該 R_{21} 及び R_{22} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す、請求項6～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[請求項13] 前記有機エレクトロニクス用材料が、下記一般式（2）で表される材料である、請求項4に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化6]

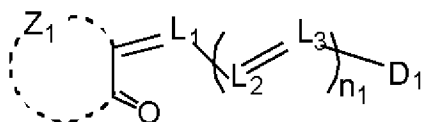


（式中、 R_1 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 R_0 及び $R_2 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。）

- [請求項14] 前記一般式（２）において、置換基を有してもよい R_1 がアリール基である、請求項１３に記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [請求項15] 前記有機エレクトロニクス用材料のガラス転移温度 T_g が 130°C 以上である、請求項４～１４のいずれか１項に記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [請求項16] 前記有機エレクトロニクス用材料の分子量が $500\sim2000$ である、請求項４～１５のいずれか１項に記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [請求項17] 透明導電性膜、光電変換膜、及び導電性膜をこの順で有する光電変換素子であって、前記光電変換膜は、光電変換層及び電子ブロッキング層を含み、前記電子ブロッキング層が請求項４～１６のいずれか１項に記載の有機エレクトロニクス用材料を含有する、光電変換素子。
- [請求項18] 前記光電変換層が n 型有機半導体を含む、請求項１７に記載の光電変換素子。
- [請求項19] 前記 n 型有機半導体がフラーレン又はフラーレン誘導体である、請求項１８に記載の光電変換素子。
- [請求項20] 前記光電変換膜が下記一般式（１）の化合物を含む、請求項１７～１９のいずれか１項に記載の光電変換素子。

一般式（１）

[化7]

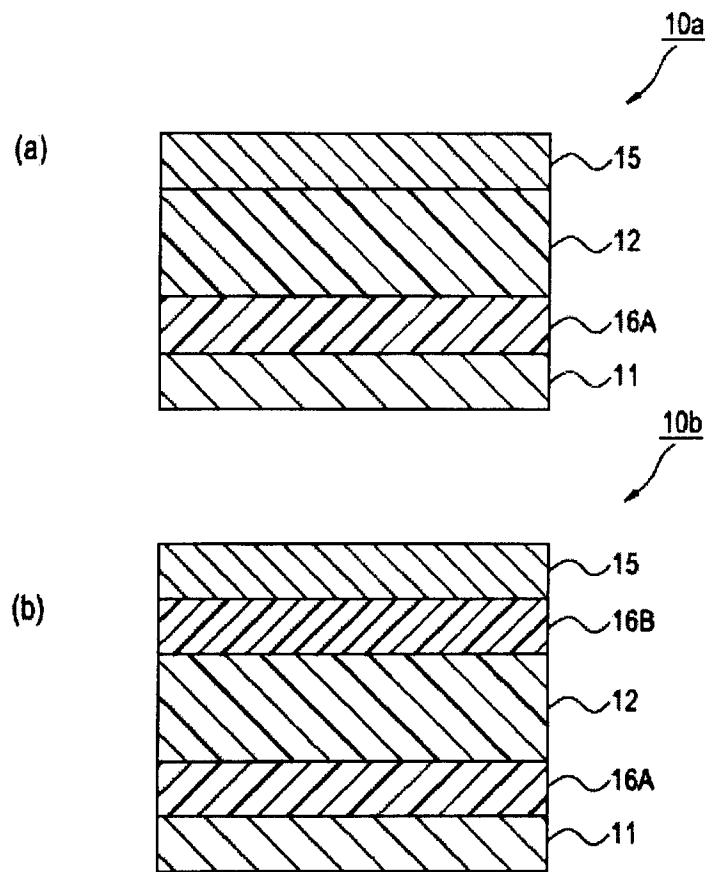


（式中、 Z_1 は、少なくとも２つの炭素原子を含む環であって、５員環、６員環、又は、５員環及び６員環の少なくともいずれかを含む縮合環を表す。 L_1 、 L_2 、及び L_3 はそれぞれ独立に、無置換メチン基、又は置換メチン基を表す。 D_1 は原子群を表す。 n_1 は０以上の整数を表す。）

- [請求項21] 請求項 1 7 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記光電変換層及び前記電子ブロッキング層を、それぞれ真空加熱蒸着により成膜する工程を含む、光電変換素子の製造方法。
- [請求項22] 請求項 1 7 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む光センサ。
- [請求項23] 請求項 1 7 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を含む撮像素子。
- [請求項24] 一対の電極間に、発光層を含む少なくとも 1 層の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層に請求項 4 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載に記載の有機エレクトロニクス用材料を含有する、有機電界発光素子。

[図1]

FIG. 1



[図2]

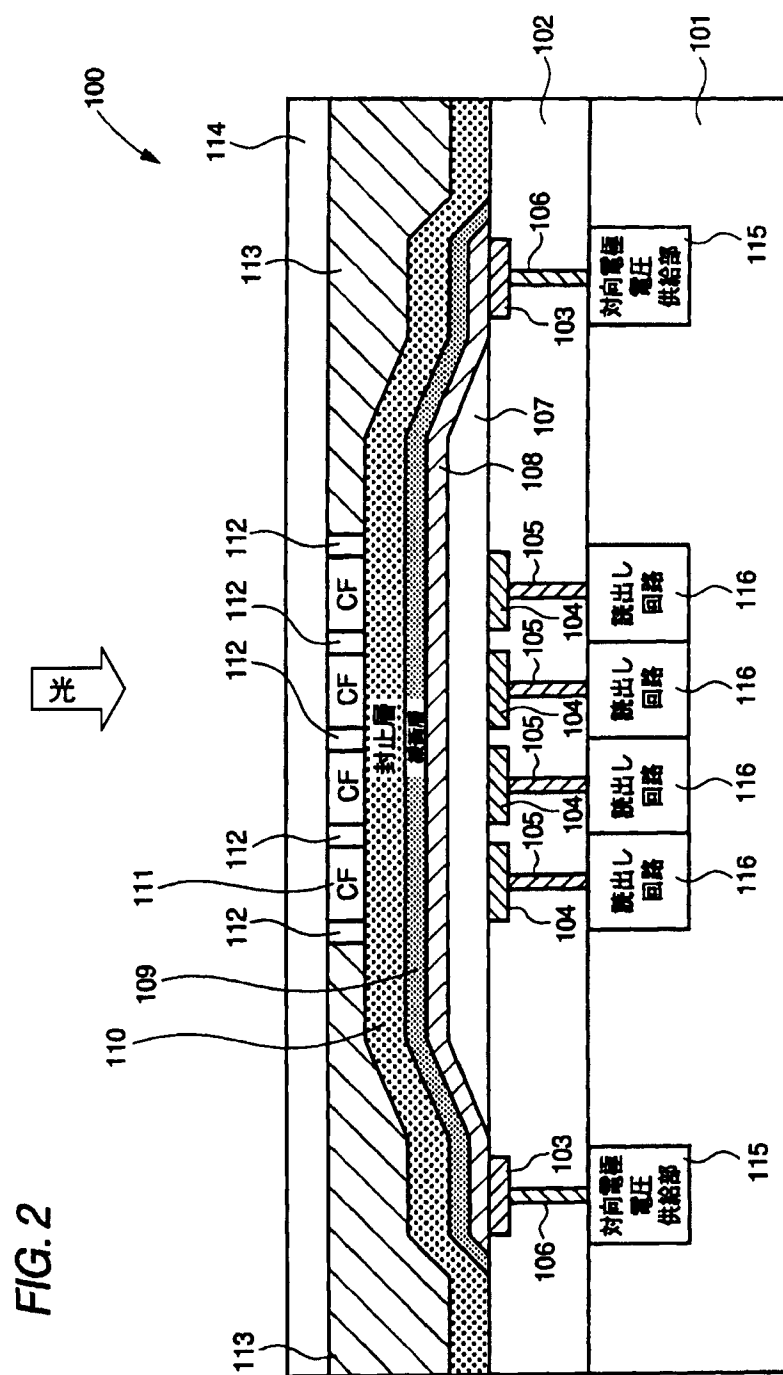
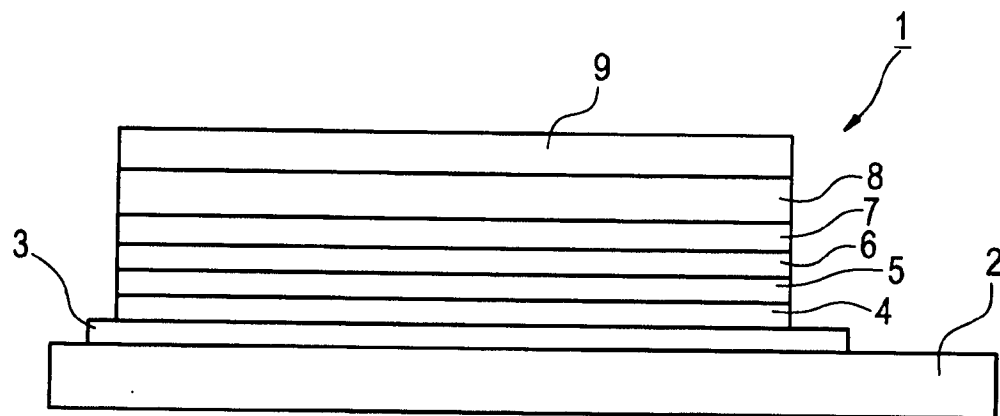


FIG. 2

[図3]

FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

C07B63/00, C07C209/84, C07C211/57, C07C211/61, C07C221/00, C07C225/22, C07D209/86, C07D219/02, C07D279/26, C07F7/10, H01L31/10, H01L51/42, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (STN), 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 Y A	JP 2011-503879 A (Universal Display Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), claims 4, 6, 11, 13; paragraphs [0083], [0084]; examples & US 2009/0121624 A1 & US 2009/0121621 A1 & EP 2215671 A2 & WO 2009/061926 A2 & WO 2009/061716 A1 & KR 10-2010-0106369 A & CN 101911335 A & TW 200930138 A & TW 200930142 A	1-4 1-3 5-24
X Y A	JP 2005-41982 A (Seiko Epson Corp.), 17 February 2005 (17.02.2005), claims; paragraphs [0033], [0034], [0052], [0053]; examples & US 2005/0012450 A1 & EP 1484382 A1 & TW 255847 B & KR 10-2004-0103394 A & CN 1575068 A	1-4 1-3 5-24

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2012 (25.06.12)Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	WO 2010/140645 A1 (Fujifilm Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 1 to 18; examples & JP 2011-176259 A & JP 2011-225544 A & JP 2011-225545 A & JP 2011-228614 A & JP 2011-228615 A & US 2010/0308311 A1 & US 2011/0063485 A1 & EP 2259358 A2 & EP 2403027 A1 & EP 2306541 A1 & CN 101908597 A & CN 102024907 A	1-3 4-24
X A	JP 2001-192652 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims; examples & US 2001/0008711 A1	4,13-16,24 1-3,5-12, 17-23
X A	JP 2004-87245 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims; paragraphs [0052] to [0063]; examples (Family: none)	4,13-16,24 1-3,5-12, 17-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058993

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C07B63/00(2006.01)i, C07C209/84(2006.01)i, C07C211/57(2006.01)i,
C07C211/61(2006.01)i, C07C221/00(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i,
C07D209/86(2006.01)i, C07D219/02(2006.01)i, C07D279/26(2006.01)i,
C07F7/10(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058993

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058993

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Invention 1. The inventions described in claims 1-3 are inventions relating to a method for purifying an organic material, which comprises reducing the concentration of inorganic impurities in the organic material to 5000 ppm or less and then sublimating the organic material, thereby purifying the organic material.

Invention 2. The inventions described in claims 4-24 are inventions relating to an organic electronic material having a purity of 98.5% or more.

A common matter between the above-stated Invention 1 and Invention 2, i.e., "an organic material having a temperature of 10% weight loss of 250°C or higher as measured by thermogravimetry under a degree of vacuum of 1×10^{-2} Pa or less" is disclosed in a document WO 2010/140645 A1 (Fujifilm Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), and therefore is not novel and cannot be regarded as a "special technical feature" in the meaning within PCT Rule 13.2.

Further, it is not also considered that there are other common matters which can be a special technical feature between the above-said inventions 1 and 2.

Consequently, it cannot be considered that claims 1-24 are relevant to a group of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept, and therefore, two inventions (invention groups) indicated above are involved in claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 特別ページ参照

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 (I P C))

Int.Cl. C07B63/00, C07C209/84, C07C211/57, C07C211/61, C07C221/00, C07C225/22, C07D209/86, C07D219/02, C07D279/26, C07F7/10, H01L31/10, H01L51/42, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CAplus (STN), 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 Y A	JP 2011-503879 A (ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション) 2011.01.27, 請求項 4、6、11、13、段落【0083】、【0084】、実施例 & US 2009/0121624 A1 & US 2009/0121621 A1 & EP 2215671 A2 & WO 2009/061926 A2 & WO 2009/061716 A1 & KR 10-2010-0106369 A & CN 101911335 A & TW 200930138 A & TW 200930142 A	1-4 1-3 5-24

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

2 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

水島 英一郎

4 H

3 9 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 Y A	JP 2005-41982 A (セイコーエプソン株式会社) 2005.02.17, 特許請求の範囲、段落【0033】、【0034】、【0052】、【0053】、 実施例 & US 2005/0012450 A1 & EP 1484382 A1 & TW 255847 B & KR 10-2004-0103394 A & CN 1575068 A	1-4 1-3 5-24
Y X	WO 2010/140645 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.12.09, 請求項1 - 18、実施例 & JP 2011-176259 A & JP 2011-225544 A & JP 2011-225545 A & JP 2011-228614 A & JP 2011-228615 A & US 2010/0308311 A1 & US 2011/0063485 A1 & EP 2259358 A2 & EP 2403027 A1 & EP 2306541 A1 & CN 101908597 A & CN 102024907 A	1-3 4-24
X A	JP 2001-192652 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.07.17, 特許 請求の範囲、実施例 & US 2001/0008711 A1	4, 13-16, 24 1-3, 5-12, 17-23
X A	JP 2004-87245 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.03.18, 特許請 求の範囲、段落【0052】 - 【0063】、実施例 (ファミリーな し)	4, 13-16, 24 1-3, 5-12, 17-23

発明の属する分野の分類

C07B63/00(2006.01)i, C07C209/84(2006.01)i, C07C211/57(2006.01)i,
C07C211/61(2006.01)i, C07C221/00(2006.01)i, C07C225/22(2006.01)i,
C07D209/86(2006.01)i, C07D219/02(2006.01)i, C07D279/26(2006.01)i,
C07F7/10(2006.01)i, H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

発明 1. 請求項 1 - 3 に係る発明は、有機材料中の無機不純物の濃度を 5 0 0 0 p p m 以下とした後に、昇華精製する、有機材料の精製方法の発明である。

発明 2. 請求項 4 - 2 4 に係る発明は、純度が 9 8 . 5 % 以上である有機エレクトロニクス材料の発明である。

上記、発明 1、発明 2 に共通の事項である「真空度 1×10^{-2} P a 以下での熱重量測定における 1 0 % 重量減少温度が 2 5 0 °C 以上の有機材料」は、文献 W0 2010/140645 A1 (富士フイルム株式会社) 2010. 12. 09 に記載されており新規なものではなく、P C T 規則 1 3 . 2 における「特別な技術的特徴」であるとする事ができない。

また、上記 1 と 2 に、特別な技術的特徴となりうる他の共通の事項が存在するとも認められない。

したがって、請求項 1 - 2 4 が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることはできず、請求の範囲には、上記に示す 2 の発明 (群) が含まれる。