

(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  
2014年9月4日(04.09.2014)



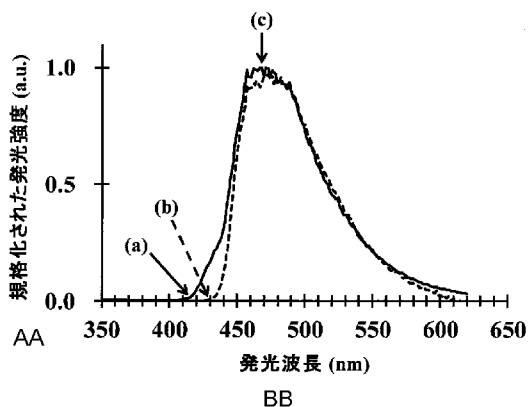
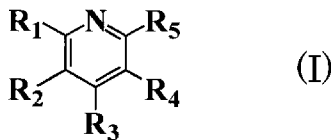
(10) 国際公開番号  
WO 2014/133062 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 51/50 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054828
- (22) 国際出願日: 2014年2月27日(27.02.2014)
- (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 2013-038757 2013年2月28日(28.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 健 (SAITO, Ken); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 柏倉 千輝 (KASHIWAGURA, Chiaki); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 新宅 将人, 外 (SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町4丁目5-7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC EL ELEMENT, AND LIGHTING DEVICE AND DISPLAY DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 有機EL素子、ならびにそれを用いた照明器具及びディスプレイ装置



AA Normalized emission intensity (a.u.)  
BB Emission wavelength (nm)

(57) Abstract: This organic EL element is provided with a light emitting layer between a pair of electrodes. The light emitting layer contains a host material and a fluorescent dopant material, and the content of the fluorescent dopant material in the light emitting layer is 49% or less of the total mass of the light emitting layer. The dopant material has a difference between the S<sub>1</sub> energy and the T<sub>1</sub> energy of 0.24 eV or less, and is composed of a cyanopyridine compound represented by general formula (I). In general formula (I), at least one of R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> represents a cyano group, and at least one of R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> represents a substituent that is not a hydrogen atom nor a cyano group.

(57) 要約: 本発明の有機EL素子は、一対の電極間に発光層を備える。発光層は、ホスト材料及び蛍光ドーパント材料を有し、発光層における蛍光ドーパント材料の含有量が、発光層全体の質量の49%以下である。ドーパント材料は、S<sub>1</sub>エネルギーとT<sub>1</sub>エネルギーの差が0.24 eV以下であって、下記一般式(I)で表されるシアノピリジン系化合物である。一般式(I)において、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つはシアノ基であり、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の少なくとも1つは、水素原子でもシアノ基でもない置換基である。



WO 2014/133062 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

有機EL素子、ならびにそれを用いた照明器具及びディスプレイ装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、発光層がホスト材料と所定の蛍光ドーパント材料を有する有機エレクトロルミネセンス素子に関する。なお、以下において、有機エレクトロルミネセンス素子を「有機EL素子」と称することがある。

### 背景技術

[0002] 有機EL素子は、一对の電極間に発光層を備える。発光層は、通常、ホスト材料とドーパント材料で構成される。ホスト材料は、それ自身の発光能力は低いが、成膜性の高い材料であり、発光能力の高い他の材料を混合して用いられる。ドーパント材料は、それ自身の発光能力が高い材料である。ドーパント材料としては、蛍光材料もしくは燐光材料が一般的に知られている。

[0003] ドーパント材料が蛍光材料である有機EL素子（以下、「蛍光有機EL素子」と称する）は、多くの場合、次の（１）～（３）の過程を経て蛍光を放出する。

（１）発光層のホスト材料においてホールと電子の再結合が起こり、ホスト材料は基底状態から励起状態に状態遷移する。この時、励起状態に至ったホスト材料の25%が一重項最低励起状態（以下、「 $S_1$ 状態」と称する）、75%が三重項最低励起状態（以下、「 $T_1$ 状態」と称する）になる。

（２）再結合の後、ホスト材料からドーパント材料へエネルギー移動が起こり、ドーパント材料が基底状態から励起状態に状態遷移する。この時、原則的に、 $S_1$ 状態と $T_1$ 状態の存在比はホスト材料での値が踏襲される。すなわち、励起状態に至ったドーパント材料の25%が $S_1$ 状態、75%が $T_1$ 状態になる。

（３） $T_1$ 状態にあるドーパント材料の全部と $S_1$ 状態にあるドーパント材料の一部は熱失活する。そして、熱失活しなかった $S_1$ 状態のドーパント材料が蛍

光を放出する。

[0004] 多くの蛍光有機EL素子がこの過程を経るため、蛍光有機EL素子の内部量子効率の理論上限は25%であると考えられていた。そのため、特に照明器具やディスプレイ装置等の応用分野において、励起したドーパント材料の75%を占める $T_1$ 状態からの発光を利用した有機EL素子、すなわち、燐光有機EL素子が注目され、種々のドーパント材料及びホスト材料が開発されている。例えば、特許文献1では、カルバゾール骨格を有する燐光性ホスト材料とイリジウムや白金等の金属錯体ドーパント材料とを用いることにより、低駆動電圧で外部量子効率に優れる燐光有機EL素子が提案されている。

[0005] しかし、特許文献1にも記載されているように、燐光を高効率に放出する有機EL素子は、ドーパント材料として、イリジウムや白金のような貴金属を含んだ金属錯体化合物を用いる必要があり、材料価格が極めて高いことが問題であった。そのため、安価な蛍光材料を用いつつ、蛍光有機EL素子の理論上限である25%を超える内部量子効率を達成する技術が望まれてきた。

[0006] 蛍光有機EL素子の内部量子効率を25%以上にするための技術として、特許文献2～4及び非特許文献1～7において「熱活性型遅延蛍光材料を使用する」という技術が提案された。熱活性型遅延蛍光材料とは、 $S_1$ エネルギーと $T_1$ エネルギーの差が小さいことを特徴とする蛍光ドーパント材料であり、2つの状態のエネルギー差が小さい故に $T_1$ 状態から $S_1$ 状態への熱エネルギーによる状態遷移（以下、 $S_1$ 状態から $T_1$ 状態への遷移を「逆項間交差」と称する）が起きる。ここで、 $S_1$ 及び $T_1$ エネルギーは、それぞれ $S_1$ 及び $T_1$ 状態と一重項基底状態（以下、「 $S_0$ 状態」と称する）との断熱遷移エネルギーであり、分光学的な手法等で測定される。 $S_1$ エネルギーは77Kにおける蛍光スペクトルの短波長側ピーク端のエネルギーに対応し、 $T_1$ エネルギーは77Kにおける燐光スペクトルの短波長側ピーク端のエネルギーに対応する。熱エネルギーによる逆項間交差が起きると、ドーパント材料の $S_1$ 状態の割合が増加し、放出される蛍光の量も増加する。そして、使用する材料によっては

、25%以上の内部量子効率を達成する有機EL素子の実現可能となる。なお、熱エネルギーによる逆項間交差が起きた後に放出される蛍光を「熱活性型遅延蛍光」と称する。

[0007] ある材料が室温において十分な熱活性型遅延蛍光を放出するには、材料の $S_1$ エネルギーと $T_1$ エネルギーの差（以下、これを「 $S_1-T_1$ エネルギーギャップ」と称する）が十分に小さいことが必須である。この狭い $S_1-T_1$ エネルギーギャップの目安は0.24 eV程度であり、実際、非特許文献1において、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが0.24 eVの化合物が報告され、摂氏27度において熱活性型遅延蛍光が観測されている。

[0008] 非特許文献2の記載によると、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが狭い材料の設計指針は、「 $\pi$ 共役系による電子供与性部位と $\pi$ 共役系による電子求引性部位を結合させ、かつ、2つの $\pi$ 共役面が平行に並ばないように捻れさせる」である。実際、非特許文献2～7で提案されている熱活性型遅延蛍光材料は、全てこの指針に従っている。ここで、各材料の電子供与性部位に注目すると、非特許文献2、3、及び7に記載の発光材料ではカルバゾール誘導体が、非特許文献3に記載の発光材料ではアクリジン誘導体が、非特許文献6に記載の発光材料ではフェノキサジンが使われている。また、各材料の電子求引性部位に注目すると、非特許文献2、4、及び6に記載の発光材料では1,3,5-トリアジン誘導体が、非特許文献3、5、及び7に記載の発光材料ではシアノベンゼン誘導体が使われている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2009-94486号公報  
特許文献2：特開2004-241374号公報  
特許文献3：特開2006-024830号公報  
特許文献4：特開2012-193352号公報

### 非特許文献

- [0010] 非特許文献1：Advanced Materials, 21, 4802 (2

009)

非特許文献2: Applied Physics Letters, 98, 083302 (2011)

非特許文献3: Angewandte Chemie International Edition, 51, 11311, (2012)

非特許文献4: Applied Physics Letters, 101, 093306 (2012)

非特許文献5: Chemical Communication, 48, 9580, (2012)

非特許文献6: Chemical Communication, 48, 11392, (2012)

非特許文献7: Nature, 492, 234 (2012)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 熱活性型遅延蛍光材料は、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが狭いことが必須の条件であるが、この条件を満たす材料の基礎的な骨格の種類は少ない。例えば、分子内の電子求引性部位に注目した場合、上記のように1, 3, 5-トリアジン誘導体やシアノベンゼン誘導体を含んだ材料化合物は報告されているが、他の種類の電子求引性部位を含む熱活性型遅延蛍光材料はあまり報告されていない。

[0012] このように、現状では熱活性型遅延蛍光材料の選択肢が少なく、発光波長が短波長のものが多いため、発光波長等の有機EL素子が示す特性の制御の自由度が低い。そこで、本発明は、従来の熱活性型遅延蛍光材料とは異なる基礎骨格を有する熱活性型遅延蛍光材料を用いた有機EL素子の提供を目的とする。

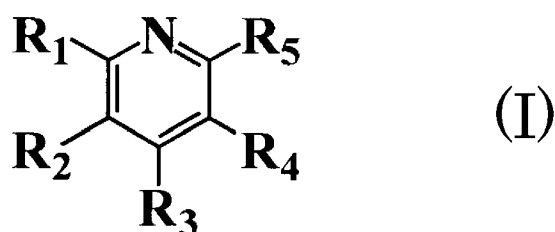
### 課題を解決するための手段

[0013] 上記課題に鑑み、発明者は、熱活性型遅延蛍光材料の電子求引性部位として、これまでに例のないシアノピリジンに注目し、検討した。そして、シア

ノピリジン構造を含む化合物の中には、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが狭い化合物が存在し、有機EL素子の熱活性型遅延蛍光ドーパント材料として使用できることを見出した。さらに、電子求引性部位としてシアノベンゼンを含む化合物と比較すると、シアノピリジンを含む化合物は発光波長が長波長になることも見出した。

[0014] すなわち、本発明は、一对の電極間に発光層を備え、発光層の蛍光ドーパント材料が、 $S_1$ エネルギーと $T_1$ エネルギーの差が0.24 eV以下であって、下記一般式 (I) で表されるシアノピリジン系化合物である、有機EL素子に関する。

[0015] [化1]



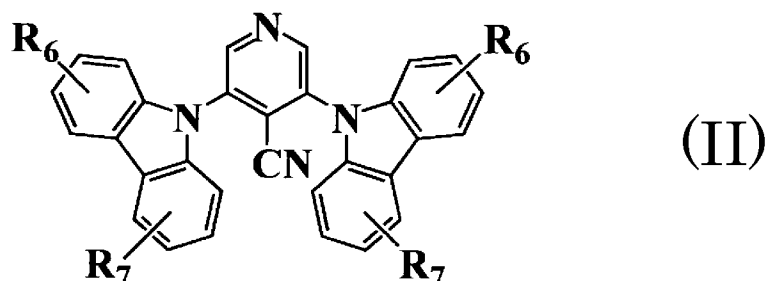
[0016] 一般式 (I) の $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、シリル基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルケニル基、炭素数1~10のアルキニル基、炭素数4~12のシクロアルキル基、炭素数6~50の置換又は無置換のアリール基、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロアリール基、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロ環基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数4~12のシクロアルコキシ基、炭素数1~10のアリールオキシ基、炭素数1~10のアルキルチオ基、炭素数4~12のシクロアルキルチオ基、炭素数6~12のアリールチオ基、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、炭素数6~12のアリールオキシカルボニル基、炭素数1~10のスルファモイル基、炭素数1~10のアシル基、炭素数1~10のアシルオキシ基、炭素数1~10のアミド基、炭素数1~10のカルボニル基、炭素数1~10のウレイド基、炭素数1~10のスルフィニル基、炭素数1~10のアルキルスルホニル基、

炭素数6～12のアリールスルホニリ基、及び炭素数1～10のアミノ基からなる群から選ばれる1種である。ただし、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つはシアノ基であり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、水素原子でもシアノ基でもない置換基である。

[0017] 前記 $R_1 \sim R_5$ の水素原子でもシアノ基でもない置換基は、その1つ以上が、電子供与性の置換基であることが好ましく、具体的には元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0018] 電子供与性の置換基である元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基は、例えば、元素数21～50の置換又は無置換のカルバゾリル基である。このような発光材料の具体例としては、下記一般式(II)で表される化合物が好ましい。

[0019] [化2]

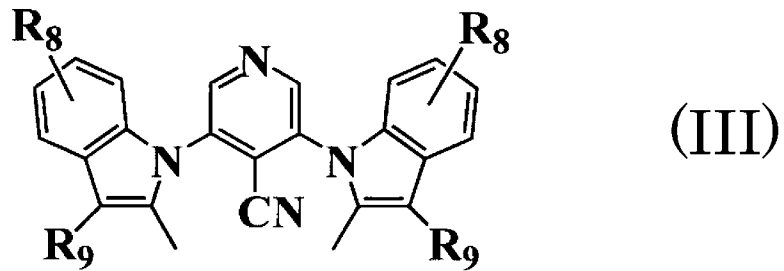


[0020] 一般式(II)の $R_6$ 及び $R_7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、フェニル基からなる群から選ばれる1種であり、 $R_6$ と $R_7$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。中でも、 $R_6$ 及び $R_7$ は、双方が水素原子であることが好ましい。

[0021] また、電子供与性の置換基である元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基の他の例としては、元素数50以下の置換インドリル基が挙げられる。このような置換基を有する蛍光ドーパント材料の中でも、下記一般式(III)で表される化合物が好ましい。

[0022]

[化3]



[0023] 一般式 (III) の  $R_8$  及び  $R_9$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、フェニル基からなる群から選ばれる 1 種である。 $R_9$  は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、 $R_8$  は、水素原子であることが好ましい。

[0024] 本発明の有機 EL 素子において、発光層の蛍光ホスト材料の  $S_1$  エネルギーが発光層のドーパント材料の  $S_1$  エネルギーよりも高く、かつ、これら 2 種類の  $S_1$  エネルギーの差が 1.5 eV 以下であると、さらに発光効率が高まるので好ましい。また、ホスト材料は、正孔移動度と電子移動度の比が、0.002 ~ 500 の範囲内であることが好ましい。このような条件を満たすホスト材料としては、カルバゾール系化合物、アリールシラン系化合物、酸化リン系化合物等が挙げられる。

[0025] さらに、本発明は、上記の有機 EL 素子を備える照明器具およびディスプレイ装置に関する。

### 発明の効果

[0026] 本発明の有機 EL 素子は、蛍光ドーパント材料としてシアノピリジン構造を含む熱活性型遅延蛍光材料が用いられるため、有機 EL 素子の発光波長をより長波長化するための選択肢となり得る。また、この蛍光ドーパント材料を用いた蛍光有機 EL 素子は、室温の熱エネルギーによる逆項間交差が、発光材料の中で起きるため、発光材料の  $S_1$  状態の割合が増加し、高い発光効率を示す。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の実施形態に係る有機EL素子の構成を表す模式断面構成である。

[図2]化合物(1)の蛍光及び燐光スペクトルである。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態を、図面に基づいて詳細に説明する。図1は、本発明の実施形態に係る有機EL素子の構成を表す模式断面図である。この素子は、基板1上に、陽極2及び陰極4を備え、これら一对の電極間に発光ユニット3を備える。発光ユニット3は複数の層を有し、そのうちの少なくとも1つは発光層である。なお、本発明の有機EL素子は、一对の電極間に発光層を有していればよく、図1に示す構成に限定されるものではない。

[0029] 有機EL素子の発光ユニット3は、一般に複数の層が積層された構成を有しており、各層は、有機化合物、高分子化合物、無機化合物、遷移金属錯体を含む薄膜である。発光ユニット3を構成する層のうち、少なくとも1層はアモルファス膜で構成される発光層である。発光ユニット3の積層構成としては、例えば、図1に示すように、発光層33の陽極2側にホール注入層31やホール輸送層32を有し、発光層33の陰極4側に電子輸送層34や電子注入層35を有する構造を採用できる。

[0030] [発光層の構成]

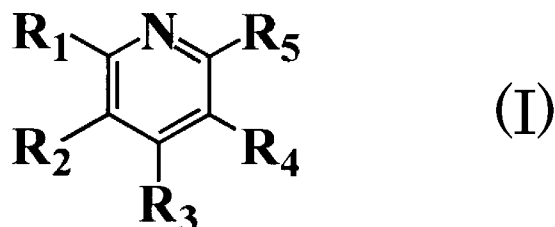
発光層33は、ホスト材料と蛍光ドーパント材料で構成される。ここで、ホスト材料は、それ自身の発光能力は低い、成膜性の高い材料である。蛍光ドーパント材料は、それ自身の発光能力が高い材料である。発光層におけるホスト材料の含有量は、発光層全体の質量の51%以上であり、ドーパント材料の含有量は、発光層全体の質量の49%以下である。好ましくは、ホスト材料の含有量は、発光層全体の質量の75%以上であり、ドーパント材料の含有量は発光層全体の質量の25%以下である。

[0031] <ドーパント材料>

本発明の有機EL素子では、発光層33の蛍光ドーパント材料として、室温において $T_1$ 状態から $S_1$ 状態への逆項間交差を起こす化合物が用いられる。

そのため、蛍光ドーパント料は、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが $0.24\text{ eV}$ 以下であることが必須である。本発明の有機EL素子では、発光層の蛍光ドーパント材料として、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップが $0.24\text{ eV}$ 以下であり、かつ、下記一般式 (I) で表されるシアノピリジン系化合物が用いられる。

[0032] [化4]



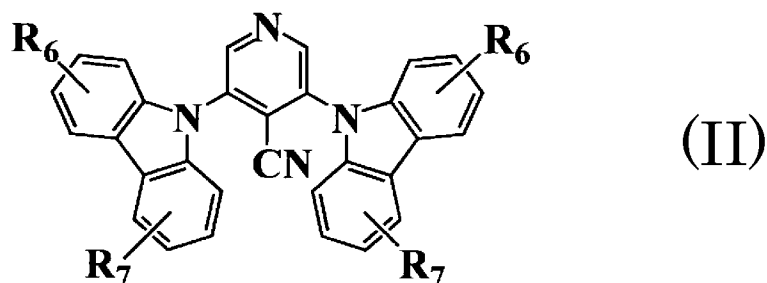
[0033] 一般式 (I) の $R_1\sim R_5$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、シリル基、炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基、炭素数 $1\sim 10$ のアルケニル基、炭素数 $1\sim 10$ のアルキニル基、炭素数 $4\sim 12$ のシクロアルキル基、炭素数 $6\sim 50$ の置換又は無置換のアリール基、元素数 $6\sim 50$ の置換又は無置換のヘテロアリール基、元素数 $6\sim 50$ の置換又は無置換のヘテロ環基、炭素数 $1\sim 10$ のアルコキシ基、炭素数 $4\sim 12$ のシクロアルコキシ基、炭素数 $1\sim 10$ のアリールオキシ基、炭素数 $1\sim 10$ のアルキルチオ基、炭素数 $4\sim 12$ のシクロアルキルチオ基、炭素数 $6\sim 12$ のアリールチオ基、炭素数 $1\sim 10$ のアルコキシカルボニル基、炭素数 $6\sim 12$ のアリールオキシカルボニル基、炭素数 $1\sim 10$ のスルファモイル基、炭素数 $1\sim 10$ のアシル基、炭素数 $1\sim 10$ のアシルオキシ基、炭素数 $1\sim 10$ のアミド基、炭素数 $1\sim 10$ のカルボニル基、炭素数 $1\sim 10$ のウレイド基、炭素数 $1\sim 10$ のスルフィニル基、炭素数 $1\sim 10$ のアルキルスルホニル基、炭素数 $6\sim 12$ のアリールスルホニリ基、及び炭素数 $1\sim 10$ のアミノ基からなる群から選ばれる1種である。ただし、 $R_1\sim R_5$ の少なくとも1つはシアノ基であり、 $R_1\sim R_5$ の少なくとも1つは、水素原子でもシアノ基でもない置換基である。

[0034]  $S_1-T_1$ エネルギーギャップを $0.24\text{ eV}$ 以下にするためには、分子内に

、電子求引性部位としてシアノピリジン構造を有することに加えて、電子供与性部位を含むことが好ましい。そのため、前記 R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>の水素原子でもシアノ基でもない置換基は、その1つ以上が、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロアリール基であることが好ましい。さらに、この置換基の電子供与性を強くするためには、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロアリール基の1つ以上が、元素数21~50の置換又は無置換のカルバゾリル基であることが好ましい。

[0035] さらに、S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>エネルギーギャップを小さくするためには、分子内の電子求引性部位であるシアノピリジン構造と電子供与性部位であるカルバゾリル基を捻れさせながら結合させるのが好ましい。このような発光材料の例としては、下記一般式 (II) で表される化合物が挙げられる。

[0036] [化5]

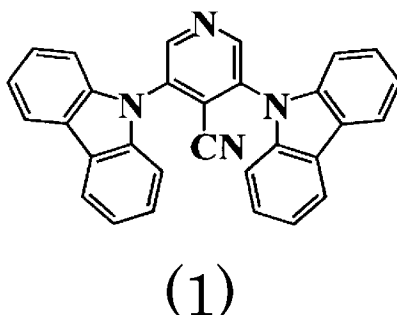


[0037] 一般式 (II) の R<sub>6</sub>及び R<sub>7</sub>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、フェニル基からなる群から選ばれる1種である。一般式 (II) で表される化合物は、置換あるいは無置換のカルバゾリル基とシアノピリジンのシアノ基との立体反発により、カルバゾリル基とシアノピリジンが捻れながら結合する。

[0038] 本発明において蛍光ドーパント材料としては、上記一般式 (II) で表される化合物の中でも、R<sub>6</sub>及び R<sub>7</sub>が、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である化合物が好ましく、中でも R<sub>6</sub>及び R<sub>7</sub>の双方が水素原子である下記化合物 (1) が好ましい。

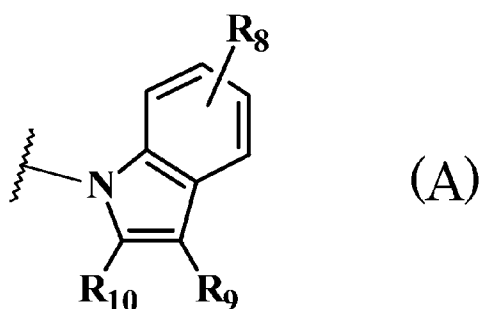
[0039]

[化6]



[0040] 元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基が、元素数15～50の置換又は無置換のインドリル基である場合にも、電子供与性が強くなるため、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップを小さくすることができる。 $S_1-T_1$ エネルギーギャップを0.24 eV以下とするためには、分子内の電子求引性部位であるシアノピリジンと電子供与性部位であるインドリル基を捻れさせながら結合させるのが好ましい。そのため、上記インドリル基は、下記式(A)で表されるように、2位に置換基 $R_{10}$ を有する元素数50以下の置換インドリル基であることが好ましい。

[0041] [化7]



[0042] 上記置換基(A)において、の $R_8$ 及び $R_9$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、及びフェニル基からなる群から選ばれる1種であり、 $R_{10}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる1種である。中でも、 $R_{10}$ はメチル基であることが好ましい。また、シアノピリジンとインドリル基の結合を捻じれさせ、両者の $\pi$ 共役系を非同一平面に存在させるためには、シア

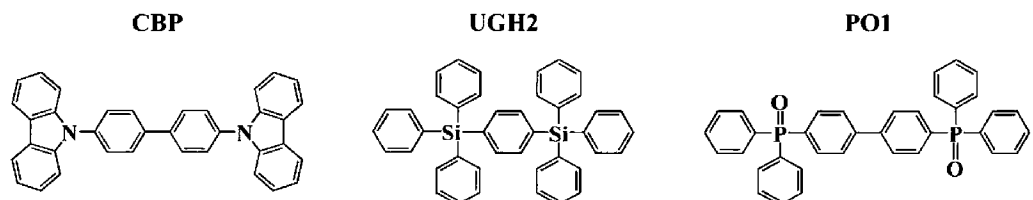


ール輸送性能と電子輸送性能の双方を併せ持つことが望ましい。すなわちホスト材料は、ホール輸送性と電子輸送性の差が小さいことが好ましく、具体的には、輸送性能の指標であるホール（正孔）移動度と電子移動度の比は、高いほうの移動度を低いほうの移動度で除した場合に500以下となること、すなわち、正孔移動度／電子移動度の比が0.002～500の範囲内であることが好ましい。

[0049] ホスト材料の $S_1$ 状態から蛍光ドープメント材料の $S_1$ 状態へのエネルギー移動を活発に起こすという観点から、ホスト材料の $S_1$ エネルギーは蛍光ドープメント材料の $S_1$ エネルギーよりも高いことが望ましい。さらに望ましくは、これら2種類の $S_1$ エネルギーの差が1.5 eVよりも小さいことである。ホスト材料の $S_1$ エネルギーと蛍光ドープメント材料の $S_1$ エネルギーとの差は、1.0 eV以下がより好ましく、0.5 eV以下がさらに好ましい。

[0050] ホスト材料の例としては、上記の望ましい要素を考慮していれば特に制限はなく、カルバゾール系化合物、アリールシラン系化合物、酸化リン系化合物が挙げられる。カルバゾール系化合物の例としてはN, N'-ジカルバゾリル-4-4'-ビフェニル（「CBP」と称される）が、アリールシラン系化合物の例としてはp-ビス（トリフェニルシリル）ベンゼン（「UGH2」と称される）が、酸化リン系化合物の例としては4, 4'-ビス（ジフェニルフォスフォルル）-1, 1'-ビフェニル（「PO1」と称される）がある。

[0051] [化10]



[0052] 上記ホスト材料の中でも、CBPは、正孔移動度が $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、電子移動度が $2.9 \times 10^{-4} \sim 6.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であることが報告されており（Current Applied

Physics, 5, 305 (2005))、ホール移動度／電子移動度の比が1.4～6.9程度であることから、ホール輸送性と電子輸送性の双方を併せ持つホスト材料として好適に用いられる。

[0053] また、CBPは、室温のジクロロメタン中で測定された $S_1$ エネルギーが3.48 eVであることが報告されている(New Journal of Chemistry, 32, 1379 (2008))。後に実施例で示すように、蛍光ドーパント材料である上記化合物(1)は、77Kの2-メチルテトラヒドロフラン中での $S_1$ エネルギーが2.99 eVである。本明細書の実施例における化合物(1)の $S_1$ エネルギーと上記のCBPの $S_1$ エネルギーは、測定条件の差異はあるが、測定条件を同一とした場合でも、CBPの $S_1$ エネルギーは化合物(1)の $S_1$ エネルギーよりも高く、かつ、両者の $S_1$ エネルギーの差は1.5 eV以下である。つまり、CBPは、化合物(1)を熱活性型遅延蛍光ドーパント材料として用いる有機EL素子のホスト材料として好ましい化合物であるといえる。

[0054] [発光層以外の有機EL素子の構成]

本発明の有機EL素子において、発光層以外の各要素の構成や組成は特に限定されない。有機EL素子の形成に用いられる基板1については特に制限はなく、例えば、ガラスのような透明基板、シリコン基板、フレキシブルなフィルム基板等から適宜選択され、使用される。基板側から光を取り出すボトムエミッション型の有機EL素子の場合、基板1は、発光する光のロスを減少する観点から、可視光域における透過率が80%以上であることが好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。

[0055] 基板1上に設けられる陽極2についても特に制限はない。例えば、インジウム・スズ酸化物(ITO)、インジウム・亜鉛酸化物(IZO)、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 等があげられる。中でも、発光層から発生した光の取り出し効率やパターニングの容易性の観点から、透明性が高いITOあるいはIZOを好ましく使用することができる。また、陽極中には、必要に応じて、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ホウ素、ニオブ等の1種以上のドーパントがドー

ピングされていてもよい。

[0056] 陽極 2 は、透明性の観点から、可視光域における透過率が 70%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。

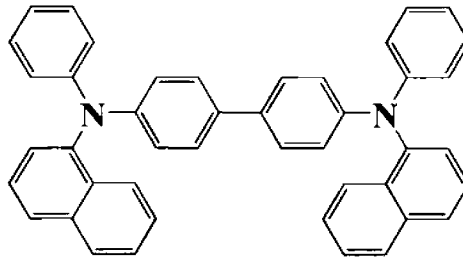
基板 1 上に陽極 2 を形成する方法については特に制限されず、例えば、スパッタ法や熱 CVD 法等により形成することができる。

[0057] 発光ユニット 3 は、上記の発光層 33 を備えるものであれば、その積層構造は特に限定されない。発光ユニット 3 を構成する各層の成膜方法については特に制限はなく、真空蒸着法やスピコート法等によって形成できる。

[0058] 発光ユニット 3 は、ホール輸送層 32 を有していることが好ましい。ホール輸送層に含まれる物質は、ラジカルカチオン化し易い化合物が好ましく、例えば、アリアルアミン系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、オキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、カルコン系化合物、スチリルアントラセン系化合物、スチルベン系化合物、テトラアリアルエテン系化合物、トリアリアルアミン系化合物、トリアリアルエテン系化合物、トリアリアルメタン系化合物、フタロシアニン系化合物、フルオレノン系化合物、ヒドラジン系化合物、カルバゾール系化合物、N-ビニルカルバゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、ピラゾロン系化合物、フェニルアントラセン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、ポリアリアルアルカン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリフェニレンビレン系化合物から選ばれる 1 種類以上の化合物が考えられる。特に、アリアルアミン化合物は、ラジカルカチオン化し易いことに加えてホール移動度が高いものが多く、ホール輸送層として適する。

[0059] アリアルアミン化合物を含有するホール輸送層の中でも特に好ましいのは、トリアリアルアミン誘導体を含有するホール輸送層であり、さらに好ましいのは、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(「 $\alpha$ -NPD」、又は「NPB」と称される)を含有するホール輸送層である。

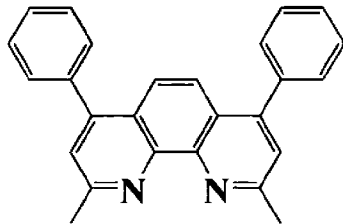
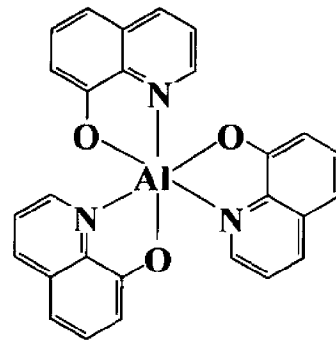
[0060] [化11]

 $\alpha$ -NPD

[0061] 発光ユニット3は、電子輸送層34を有していることも好ましい。電子輸送層に含まれる物質は、ラジカルアニオン化し易い化合物が好ましく、例えば、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（「BCP」と称される）、トリス〔（8-ヒドロキシキノリナート）〕アルミニウム（III）（「Alq<sub>3</sub>」と称される）やその誘導体が考えられる。中でも、汎用性の観点から、Alq<sub>3</sub>が好適に用いられる。

[0062] [化12]

BCP

Alq<sub>3</sub>

[0063] 陰極4に用いられる材料は特に制限がなく、例えば、仕事関数の小さい金属、又はその合金や、金属酸化物等が用いられる。仕事関数の小さい金属の例としては、アルカリ金属ではLi、アルカリ土類金属ではMg、Caが挙げられる。また、希土類金属等からなる金属単体、あるいは、これらの金属とAl、In、Ag等の合金が用いられることもある。さらに、特開2001-102175号公報等が開示されているように、陰極に接する有機層として、アルカリ土類金属イオン、アルカリ金属イオンからなる群から選択さ

れる少なくとも1種を含む金属錯体化合物を用いることもできる。この場合、陰極として、当該錯体化合物中の金属イオンを真空中で金属に還元し得る金属、例えばAl、Zr、Ti、Si等もしくはこれらの金属を含有する合金を用いることが好ましい。

[0064] 有機EL素子は、使用環境における劣化を最小限に抑えるべきである。そのため、素子の一部又は全体を、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップを用いて封止する、あるいは、紫外線硬化樹脂等による保護層で被覆するのが好ましい。

[0065] 本発明の有機EL素子は、室温において発光層のドーパント材料が熱エネルギーによる逆項間交差を起こすため、蛍光ドーパント材料における $S_1$ 状態の割合が高く、高い内部量子効率を示す。なお、室温において熱エネルギーによる逆項間交差が生じる場合、室温における内部量子効率は25%以上となることが期待される。したがって、本発明の有機EL素子は、 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ までのいずれかの温度における内部量子効率が25%以上であることが好ましい。また、熱エネルギーによる逆項間交差が生じる場合、温度が高いほど、 $S_1$ 状態から $T_1$ 状態への逆項間交差の発生確率が上昇する。そのため、本発明の有機EL素子は、 $0^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲において、温度上昇に伴って発光効率が上昇することが好ましい。

[0066] 本発明の有機EL素子は、消費電力の少ない省エネルギーの光源になり、ディスプレイ装置や照明装置等に有効に適用できる。

## 実施例

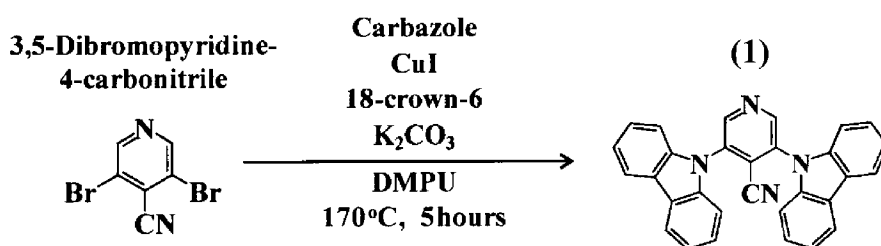
[0067] <化合物(1)の合成>

窒素雰囲気下、3, 5-ジブロモピリジン-4-カルボニトリル(1.006g、3.8mmol)、カルバゾール(1.912g、11.5mmol)、ヨウ化銅(0.1174g、0.6mmol)、18-クラウン-6(0.158g、0.6mmol)、炭酸カリウム(1.212g、8.8mmol)、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン(3ml)の混合液を $170^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱した。室温ま

で冷却した後、ジクロロメタンで洗浄し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製した (scheme 1)。この手順により、黄色固体の化合物 (1) を 0.470 g 得た (1.1 mmol、収率 29%)。

[0068] 得られた結晶は、 $^1\text{H-NMR}$ によって化合物 (1) であることを確認した。測定結果は次の通りであった。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta = 9.10$  (s、2H)、8.20 (s、2H)、8.18 (s、2H)、7.55–7.52 (m、4H)、7.43–7.37 (m、8H)。

[0069] [化13]



Scheme 1

[0070] <蛍光及び燐光スペクトルから評価した化合物 (1) の  $S_1-T_1$  エネルギーギャップ及び発光波長>

化合物 (1) を 2-メチルテトラヒドロフランに分散させ、液体窒素を用いて 77 K に冷却した後、分光蛍光光度計 (日立製 F-7000) を用いて蛍光及び燐光スペクトルを測定した。図 2 の実線は 320 nm の入射光から得られた蛍光スペクトル、破線は 320 nm の入射光から得られた燐光スペクトルである。なお、これらのスペクトルは発光強度の最大値が 1.0 となるように規格化されている。

[0071] 蛍光及び燐光スペクトルの短波長側のピーク端をそれぞれ  $S_1$  エネルギー及び  $T_1$  エネルギーと定義する。図 2 よりこれらの値を読み取ると、それぞれ 415 nm (2.99 eV ; 図 2 の (a) の位置)、430 nm (2.88 eV ; 図 2 の (b) の位置) であった。

[0072] すなわち、化合物 (1) は、室温で  $T_1$  状態から  $S_1$  状態への逆項間交差を起こす熱活性型遅延蛍光材料であることが分かる。

[0073] 化合物(1)の77Kにおける蛍光スペクトルのピークトップの位置を、発光波長の実験値と定義した。化合物(1)の発光波長は、467nm(図2の(C)の位置)であった。

[0074] <S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>エネルギーギャップの量子化学計算>

化合物(1)のS<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>エネルギーギャップを、下記の手順1~4による量子化学計算から評価した。なお、量子化学計算は、全ての原子に対して6-31G(d)基底関数を用いて行った。計算を実行するためのプログラムとしてはGaussian社製のGaussian09(Revision C.01)を使用した。

[0075] 手順1: M06-2X汎関数を用いた密度汎関数理論(以下、「M06-2X法」と称する)を用いて、S<sub>0</sub>状態の範囲内で最低エネルギーとなる分子構造を計算し、その最低エネルギーをe<sub>0</sub>と定義した。

手順2: M06-2X汎関数を用いた時間依存密度汎関数理論(以下、「TD-M06-2X法」と称する)を用いて、S<sub>1</sub>状態の範囲内で最低エネルギーとなる分子構造を計算し、その最低エネルギーをe<sub>1</sub>と上記手順1で求めたエネルギーe<sub>0</sub>との差分をE<sub>1</sub>と定義した。

手順3: TD-M06-2X法を用いて、T<sub>1</sub>状態の範囲内で最低エネルギーとなる分子構造を計算し、その最低エネルギーe<sub>2</sub>と上記手順1で求めたエネルギーe<sub>0</sub>との差分をE<sub>2</sub>と定義した。

手順4: E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>の差分を「S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>エネルギーギャップの計算値」とした。

[0076] <発光波長の量子化学計算>

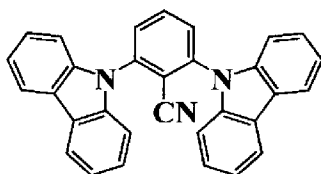
TD-M06-2X汎関数を用いてS<sub>1</sub>状態の範囲内で最低エネルギーとなる分子構造を計算し、その最低エネルギーe<sub>3</sub>と上記手順2で求めたエネルギーe<sub>1</sub>との差分のエネルギーに対応する波長を「発光波長の計算値」と定義した。

[0077] <比較化合物(1C)の発光波長の量子化学計算>

化合物(1)のシアノピリジン部分をシアノベンゼンに変えた下記の比較

較化合物（1C）について、上記化合物（1）と同様に、量子化学計算により、発光波長を求めた。

[0078] [化14]



(1C)

[0079] 化合物（1）の $S_1-T_1$ エネルギーギャップ及び発光波長の実験値及び計算値、ならびに比較化合物（1C）の発光波長の計算値を表1に示す。

[0080] [表1]

	$S_1-T_1$ エネルギーギャップ		発光波長	
	実験値	計算値	実験値	計算値
化合物(1)	0.11eV	0.33eV	467nm	418nm
比較化合物(1C)	—		—	365nm

[0081] 表1に示すように、化合物（1）の $S_1-T_1$ エネルギーギャップの実験値は0.11eVであり、0.24eVよりも小さいことが、実験的に求められた。この結果から、化合物（1）は、室温で $T_1$ 状態から $S_1$ 状態への逆項間交差を起こす、すなわち熱活性型遅延蛍光材料であることが分かる。

[0082] 化合物（1）の発光波長の計算値は、シアノピリジン部分をシアノベンゼンに変えた比較化合物（1C）の発光波長の計算値よりも長波長であった。なお、前述の非特許文献7では、1,2,3,5-テトラキス（カルバゾロ-9-リル）-4,6-ジシアノベンゼン（4CzIPN）の発光波長の実験値が507nmであるのに対して、上記と同一の量子化学計算により求められた4CzIPNの発光波長の計算値が429nmであることが報告されており、計算値は実験値よりも短波長となる傾向がある。また、上記の化合物（1）の発光波長の実験値は、4CzIPNの発光波長の実験値よりも短

波長であり、上記化合物（１）の発光波長の計算値は、４ＣｚＩＰＮの発光波長の実験値よりも短波長である。

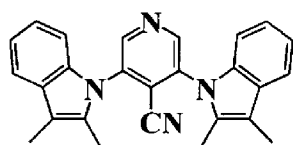
[0083] 上記の量子化学計算では、化合物（１）の発光波長の計算値は、７７Ｋの２－メチルテトラヒドロフラン中の発光波長の実験値よりも長波長となっている。これらの結果を総合すると、発光波長の計算値は、実験的に測定される発光波長の絶対値を正確に表すものではないが、特定の化合物の発光波長の長短の相対的な評価には有用であるといえる。

[0084] したがって、化合物（１）の発光波長の計算値が比較化合物（１Ｃ）の発光波長の計算値よりも長波長であるとの結果から、シアノピリジンを含む熱活性型遅延蛍光材料は、シアノベンゼンを含む発光材料よりも、発光波長が長波長になることがわかる。

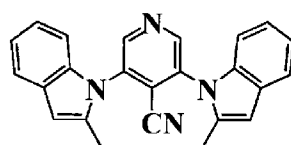
[0085] <化合物（２）（３）及び比較化合物（２Ｃ）（３Ｃ）の量子化学計算>

下記の化合物（２）及び化合物（３）について、上記と同様の手順で、量子化学計算により、 $S_1-T_1$ エネルギーギャップを求めた。また、化合物（２）及び化合物（３）、ならびにこれらの化合物のシアノピリジン部位をシアノベンゼンに変えた比較化合物（２Ｃ）及び比較化合物（３Ｃ）のそれぞれについて、上記と同様の手順で、量子化学計算により発光波長を求めた。計算結果を表２に示す。

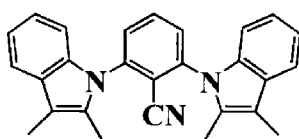
[0086] [化15]



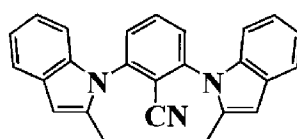
(2)



(3)



(2C)



(3C)

[0087]

[表2]

	$S_1-T_1$ エネルギーギャップ	発光波長
化合物(2)	0.08eV	537nm
比較化合物(2C)	—	457nm
化合物(3)	0.10eV	500nm
比較化合物(3C)	—	430nm

[0088] 表2に示されているように、化合物(2)及び(3)の $S_1-T_1$ エネルギーギャップの計算値は、化合物(1)よりも小さい。そのため、化合物(2)及び(3)の $S_1-T_1$ エネルギーギャップの実験値は、化合物(1)の $S_1-T_1$ エネルギーギャップの実験値0.11eVよりも小さくなると予測される。したがって、化合物(2)及び(3)は、化合物(1)と同様に、室温で $T_1$ 状態から $S_1$ 状態への逆項間交差を起こすと考えられる。つまり、化合物(2)及び(3)は、熱活性型遅延蛍光材料になると考えられる。

[0089] また、化合物(2)及び(3)の発光波長の計算値は、シアノピリジン部位をシアノベンゼン部位に変えた比較化合物(2C)及び(3C)の発光波長の計算値よりも長波長であり、化合物(1)と比較化合物(1C)との対比の場合と同様の傾向を示した。この計算結果からも、シアノピリジンを含む熱活性型遅延蛍光材料は、シアノベンゼンを含む発光材料よりも、発光波長が長波長になることがわかる。

## 請求の範囲

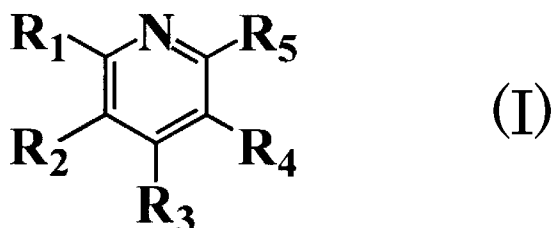
[請求項1]

一対の電極間に発光層を備える有機EL素子であって、

前記発光層は、ホスト材料及び蛍光ドーパント材料を有し、発光層における蛍光ドーパント材料の含有量が、発光層全体の質量の49%以下であり、

前記蛍光ドーパント材料は、 $S_1$ エネルギーと $T_1$ エネルギーの差が0.24 eV以下であって、下記一般式(I)で表されるシアノピリジン系化合物である、有機EL素子。

[化1]



(一般式(I)の $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、シリル基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルケニル基、炭素数1~10のアルキニル基、炭素数4~12のシクロアルキル基、炭素数6~50の置換又は無置換のアリール基、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロアリール基、元素数6~50の置換又は無置換のヘテロ環基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数4~12のシクロアルコキシ基、炭素数1~10のアリールオキシ基、炭素数1~10のアルキルチオ基、炭素数4~12のシクロアルキルチオ基、炭素数6~12のアリールチオ基、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、炭素数6~12のアリールオキシカルボニル基、炭素数1~10のスルファモイル基、炭素数1~10のアシル基、炭素数1~10のアシルオキシ基、炭素数1~10のアミド基、炭素数1~10のカルボニル基、炭素数1~10のウレイド基、炭素数1~10のスルフィニル基、炭素数1~10のアルキ

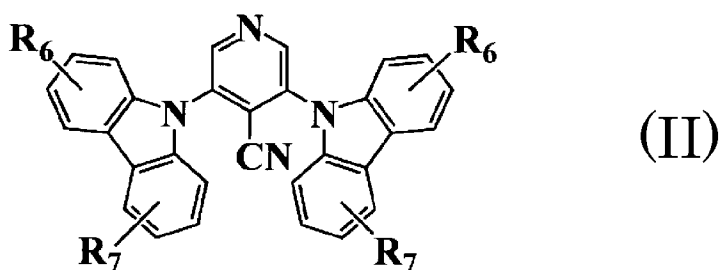
ルスルホニル基、炭素数6～12のアリールスルホニル基、及び炭素数1～10のアミノ基からなる群から選ばれる1種であり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つはシアノ基であり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、水素原子でもシアノ基でもない置換基である。)

[請求項2] 前記一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_5$ の中で水素原子でもシアノ基でもない置換基の1つ以上が元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基である、請求項1に記載の有機EL素子。

[請求項3] 前記元素数6～50の置換又は無置換のヘテロアリール基が、置換又は無置換のカルbazolリル基である、請求項2に記載の有機EL素子。

[請求項4] 前記一般式 (I) で表されるシアノピリジン系化合物が、下記一般式 (II) で表される化合物である、請求項3に記載の有機EL素子。

[化2]

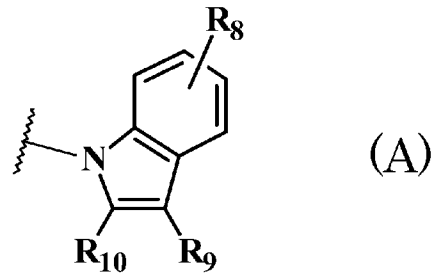


(一般式 (II) の $R_6$ 及び $R_7$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、フェニル基からなる群から選ばれる1種である。)

[請求項5] 前記一般式 (II) において、 $R_6$ 及び $R_7$ がいずれも水素原子である、請求項4に記載の有機EL素子。

[請求項6] 前記元素数6～24の置換又は無置換のヘテロアリール基の1つ以上が、下記式 (A) で表される元素数50以下の置換インドリル基である、請求項2に記載の有機EL素子。

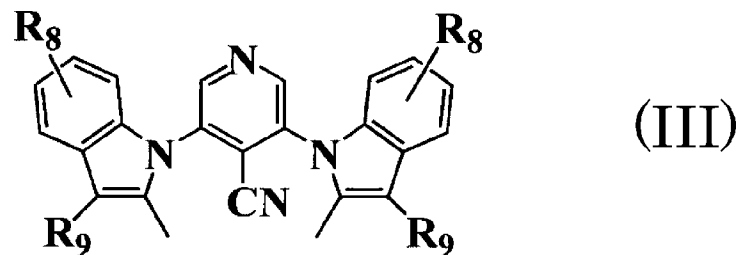
[化3]



(上記置換基 (A) において、の  $R_8$  及び  $R_9$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、及びフェニル基からなる群から選ばれる 1 種であり；  $R_{10}$  は、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる 1 種である)

[請求項7] 前記  $R_{10}$  がメチル基であり、前記一般式 (I) で表されるシアノピリジン系化合物が、下記一般式 (III) で表される化合物である、請求項 6 に記載の有機 EL 素子。

[化4]



(一般式 (III) の  $R_8$  及び  $R_9$  は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、メチル基、メトキシ基、フェニル基からなる群から選ばれる 1 種である。)

[請求項8] 前記一般式 (III) において、  $R_9$  が水素原子又はメチル基である、請求項 7 に記載の有機 EL 素子。

[請求項9] 前記一般式 (III) において、  $R_8$  が水素原子である、請求項 8 に記載の有機 EL 素子。

[請求項10] 前記ホスト材料の  $S_1$  エネルギーが、前記蛍光ドーパント材料の  $S_1$

エネルギーよりも高く、かつ、これら2種類の $S_1$ エネルギーの差が $1.5\text{ eV}$ 以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載の有機EL素子。

[請求項11] 前記宿主材料は、正孔移動度と電子移動度の比が、 $0.002\sim 500$ の範囲内である、請求項1～10のいずれか1項に記載の有機EL素子。

[請求項12] 前記宿主材料が、カルバゾール系化合物、アリールシラン系化合物、酸化リン系化合物からなる群から選択される1種以上である、請求項1～11のいずれか1項に記載の有機EL素子。

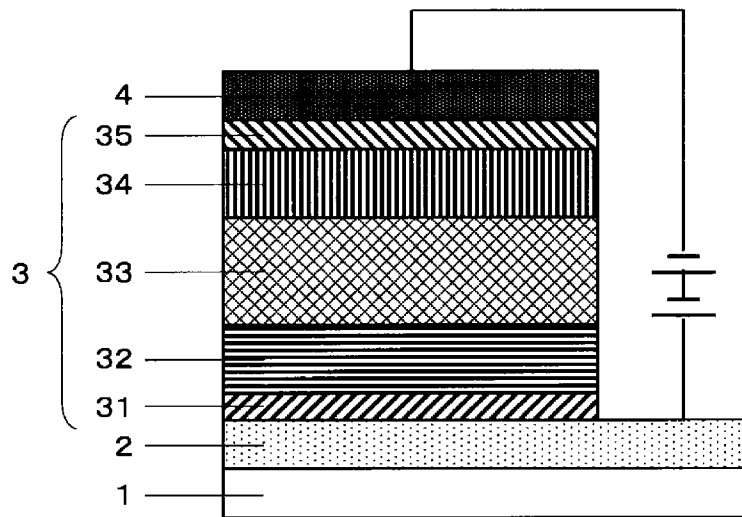
[請求項13] 摂氏 $0\text{度}\sim 100\text{度}$ までのいずれかの温度における内部量子効率が $25\%$ 以上である、請求項1～12のいずれか1項に記載の有機EL素子。

[請求項14] 摂氏 $0\text{度}\sim 100\text{度}$ の温度範囲において温度上昇に伴い発光効率が上昇する、請求項1～13のいずれか1項に記載の有機EL素子。

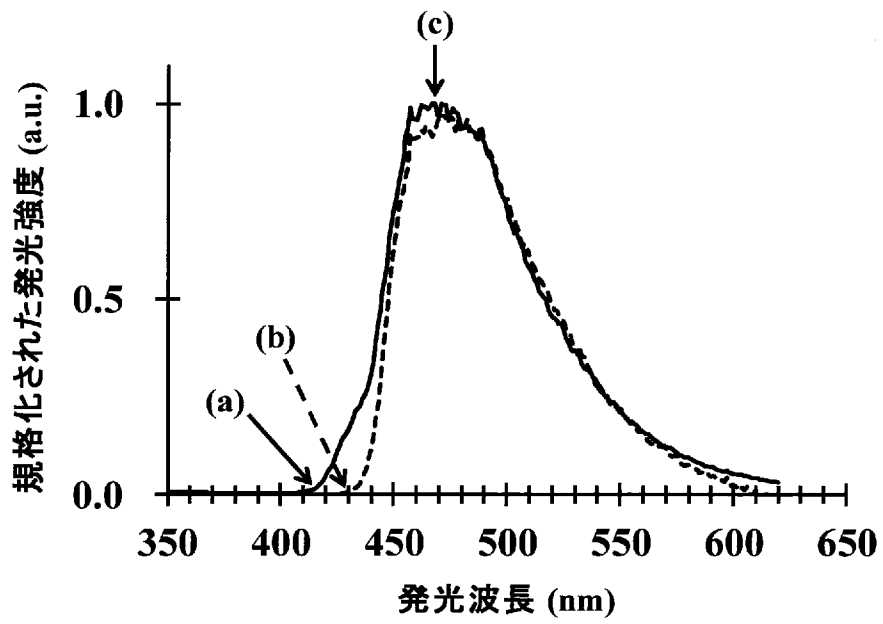
[請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の有機EL素子を備える照明器具。

[請求項16] 請求項1～14のいずれか1項に記載の有機EL素子を備えるディスプレイ装置。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054828

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07D401/14, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32  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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-094486 A (Fujifilm Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims 1, 6; paragraphs [0078], [0107], [0336], [0339] & US 2009/0072727 A1 & EP 2039737 A2 & DE 602008003634 D1 & AT 489834 T	1-5, 15-16 10-14 6-9
X Y A	JP 2008-063278 A (Fujifilm Finechemicals Co., Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), paragraphs [0001], [0021] & US 2008/0064878 A1 & EP 1897875 A1 & CN 101139339 A	1-2, 6, 15-16 10-14 3-5, 7-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 23 April, 2014 (23.04.14)		Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054828

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0092909 A (SFC CO., LTD.), 22 August 2012 (22.08.2012), abstract; paragraphs [0107] to [0110]; chemical formula 145 (Family: none)	1-3,15-16
X	JP 07-082552 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 28 March 1995 (28.03.1995), paragraph [0022]; chemical formula 10; table 1 (Family: none)	1-2,15-16
Y	JP 2010-114425 A (Canon Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0091] to [0093] & US 2010/0090209 A1 & EP 2175491 A2 & KR 10-2010-0040679 A & CN 101728415 A	10-12
Y	JP 2006-024830 A (Sogo Pharmaceutical Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), paragraph [0005] (Family: none)	13-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/50, C07D401/14, C09K11/06, G09F9/30, H01L27/32		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-094486 A（富士フイルム株式会社） 2009.04.30, [請求項1], [請求項6], [0078], [0107], [0336], [0339] & US 2009/0072727 A1 & EP 2039737 A2 & DE 602008003634 D1 & AT 489834 T	1-5, 15-16 10-14 6-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.04.2014	国際調査報告の発送日 13.05.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 川口 聖司 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20   4408

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 2008-063278 A (富士フイルムファインケミカルズ株式会社) 2008. 03. 21, [0001], [0021] & US 2008/0064878 A1 & EP 1897875 A1 & CN 101139339 A	1-2, 6, 15-16 10-14 3-5, 7-9
X	KR 10-2012-0092909 A (SFC CO., LTD.) 2012. 08. 22, 要約, [0107]-[0110], [化学式 145] (ファミリーなし)	1-3, 15-16
X	JP 07-082552 A (日清紡績株式会社) 1995. 03. 28, [0022], [化 10], [表 1] (ファミリーなし)	1-2, 15-16
Y	JP 2010-114425 A (キャノン株式会社) 2010. 05. 20, [0091]-[0093] & US 2010/0090209 A1 & EP 2175491 A2 & KR 10-2010-0040679 A & CN 101728415 A	10-12
Y	JP 2006-024830 A (相互薬工株式会社) 2006. 01. 26, [0005] (ファミリーなし)	13-14