

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-67383

(P2007-67383A)

(43) 公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	4C063
C07D 401/14 (2006.01)	C09K 11/06 660	4C204
C07D 209/86 (2006.01)	C07D 401/14	
	C07D 209/86	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 71 頁)		

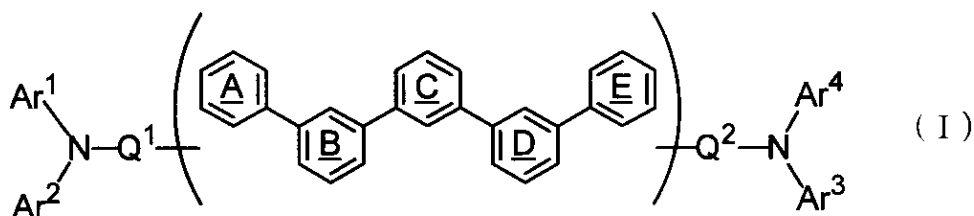
(21) 出願番号	特願2006-208258 (P2006-208258)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成18年7月31日 (2006.7.31)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-226905 (P2005-226905)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成17年8月4日 (2005.8.4)	(74) 代理人	100086911
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 重野 剛
		(72) 発明者	飯田 宏一朗
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
			一内
		(72) 発明者	矢部 昌義
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
			一内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電荷輸送材料、有機電界発光素子用組成物及び有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】種々の溶媒に可溶であり、電荷輸送能が高く、容易には結晶化しない電荷輸送材料と、駆動安定性に優れ、低い電圧で駆動可能な有機電界発光素子を形成するための組成物、及びそれを用いた有機電気発光素子を提供する。

【解決手段】下記一般式 (I) の電荷輸送材料。



(環 A ~ 環 E は各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいピリジン環を表す。Ar¹ ~ Ar⁴ は芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Q¹、Q² は芳香族炭化水素環等。)

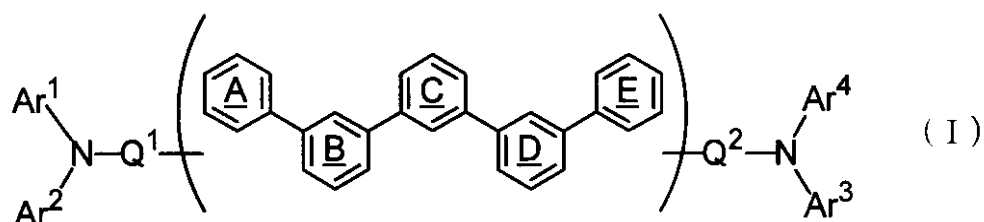
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表されることを特徴とする電荷輸送材料。

【化 1】



10

(一般式 (I) 中、環 A ~ 環 E は各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいピリジン環を表す。ただし、環 A ~ 環 E のうち、2 つ以上がピリジン環であることはない。

$Ar^1 \sim Ar^4$ は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。なお、 Ar^1 と Ar^2 、 Ar^1 と Q^1 が有する置換基、 Ar^3 と Ar^4 、 Ar^3 と Q^2 が有する置換基は、互いに結合して、各々独立に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。

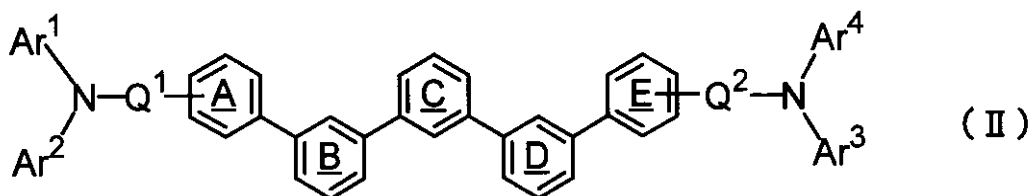
Q^1 、 Q^2 は各々独立に、環 A ~ 環 E のいずれか 1 つと窒素原子とを連結する、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の 2 価の連結基、或いは直接結合を表す。ただし、 Q^1 、 Q^2 は、環 A ~ 環 E のうち、それぞれ異なる環に結合する。)

20

【請求項 2】

下記一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の電荷輸送材料。

【化 2】



30

(一般式 (II) 中、環 A ~ 環 E、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は前記一般式 (I) におけると同義である。

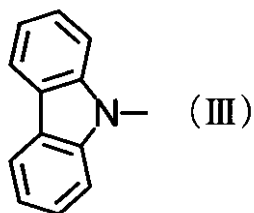
Q^1 、 Q^2 は、それぞれ、窒素原子と環 A、環 E とを連結する、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の 2 価の連結基、或いは直接結合を表す。)

【請求項 3】

$Ar^1 Ar^2 N-$ 、 $Ar^3 Ar^4 N-$ がともに下記構造式 (III) で表される N - カルバゾリル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電荷輸送材料。

40

【化 3】



【請求項 4】

環 C がピリジン環であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電荷輸

50

送材料。

【請求項 5】

トルエンに対して 2 . 0 重量 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電荷輸送材料。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電荷輸送材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子用組成物。

【請求項 7】

前記電荷輸送材料と燐光発光材料とを含むことを特徴とする請求項 6 に記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 8】

更に溶剤を含むことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の有機電界発光素子用組成物。

【請求項 9】

基板上に、陽極、陰極、及びこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子において、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電荷輸送材料を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種々の溶媒に可溶で、電荷輸送能が高く、容易には結晶化しない電荷輸送材料と、この電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物と、この電荷輸送材料を含む層を有する、発光効率が高く駆動安定性が高い有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、有機薄膜を用いた電界発光素子（有機電界発光素子）の開発が行われている。有機電界発光素子における有機薄膜の形成方法としては、真空蒸着法と湿式製膜法が挙げられる。このうち、湿式製膜法は真空プロセスが要らず、大面積化が容易で、1つの層（塗布液）に様々な機能をもった複数の材料を混合して入れることが容易である等の利点がある。

【0003】

湿式製膜法によって形成された発光層の材料としては、ポリ（p - フェニレンビニレン）誘導体やポリフルオレン誘導体等の高分子材料が主に用いられているが、高分子材料には以下のような問題がある。

- ・高分子材料は重合度や分子量分布を制御することが困難である。
- ・連続駆動時に末端残基による劣化が起こる。
- ・材料自体の高純度化が困難で、不純物を含む。

【0004】

上記問題のために、湿式製膜法による素子は、真空蒸着法による素子に比べて駆動安定性に劣り、一部を除いて実用レベルに至っていないのが現状である。

【0005】

以上のような問題を解決する試みとして、特許文献 1 には高分子化合物ではなく、複数の低分子材料（電荷輸送材料、発光材料）を混合して湿式製膜法により形成した有機薄膜を用いた有機電界発光素子が記載されている。しかしながら、特許文献 1 に記載されている有機電界発光素子は蛍光発光を利用しているため、素子の発光効率及び最大発光輝度が低く、実用特性を満たしていない。

【0006】

湿式製膜法により形成された複数の低分子材料からなる有機薄膜を用いた有機電界発光素子において、非特許文献 1 では、素子の発光効率を高めるために、燐光発光を利用した素子が記載されている。非特許文献 1 に記載の有機電界発光素子の電荷輸送材料は、以下に示すビフェニル誘導体を用いている。

10

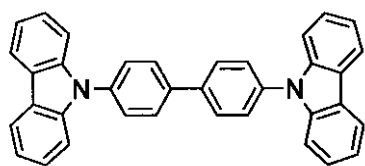
20

30

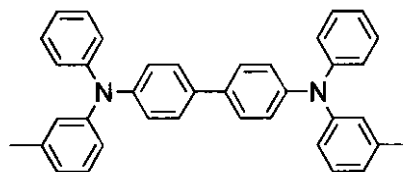
40

50

【化 4】



H-1



H-2

【0007】

10

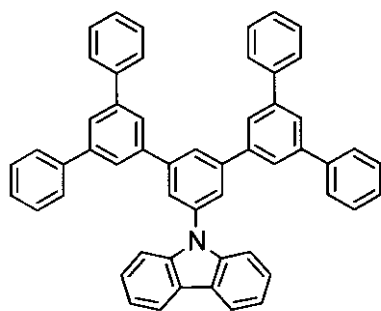
しかしながら、上記ビフェニル誘導体は、非常に結晶化しやすく、湿式製膜法では均一な非晶質膜を得ることが困難であった。更に、上記ビフェニル誘導体は、溶媒に対する溶解性が低い。このため、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を塗布溶媒に用いる必要があるが、ハロゲン系溶媒は環境負荷が大きく実用上問題がある。また、ハロゲン系溶媒中に含まれる不純物により材料が劣化される可能性が大きいため、ハロゲン系溶媒を用いた湿式製膜法による素子は駆動安定性が十分でないことが考えられる。

【0008】

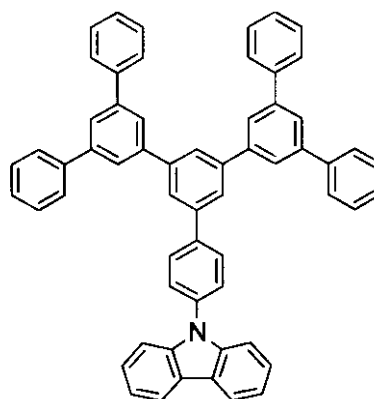
20

特許文献2には、カルバゾリル基を含む電荷輸送材料の耐熱性を向上させる目的で、以下に示す化合物が例示されている。

【化 5】



H-3



H-4

30

【0009】

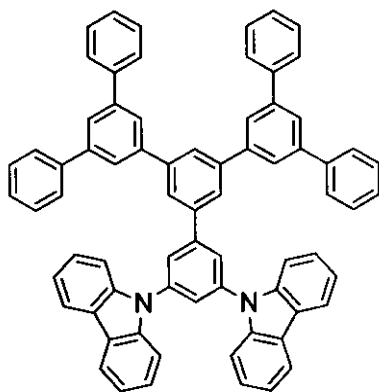
上記の化合物は、m-位で連結されたベンゼン環が5つ連続した部分構造を有するため、比較的結晶化しにくいと考えられるが、カルバゾリル基が1つだけであるため、電荷輸送能が乏しい。更に、上記の化合物は、ベンゼン環が5つ連続した部分構造における中央のベンゼン環のみにカルバゾリル基が置換しているため、HOMOが分子の中央に局在化する傾向があることから、電荷輸送能が乏しいと考えられ、有機電界発光素子の材料としては改善が必要である。また、HOMOが分子の中央に局在化している化合物は、溶媒に対する溶解性も十分ではないと考えられるため、上記の化合物は、湿式製膜法による薄膜形成には適さない。

40

【0010】

特許文献2には、以下に示す化合物も例示されている。

【化6】



H-5

10

【0011】

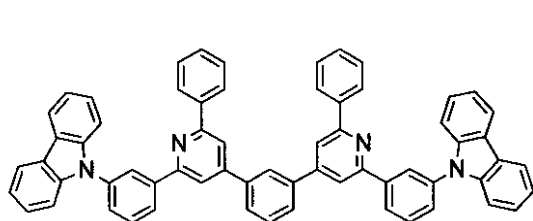
上記の化合物は、カルbazolリル基を2つ有するが、前述した化合物H-4、H-5と同様に、HOMOが分子の中央に局在化する傾向があり、電荷輸送能が乏しく、溶媒に対する溶解性も十分ではないと考えられるため、有機電界発光素子の材料としては改善が必要であり、また、湿式製膜法による薄膜形成にも適さない。

20

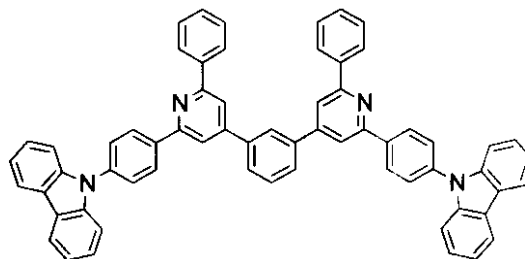
【0012】

特許文献3には、以下に示す化合物が開示されている。

【化7】



H-6



H-7

30

【0013】

上記の化合物は、m-位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が5つ連結した部分構造を有するが、5つの環のうち2つがピリジン環であるため、湿式製膜法における塗布溶媒として有用な炭化水素系溶媒への溶解性が低い。また、化合物中の環に占めるピリジン環の比率が高くなると、結晶性が高くなる傾向にあることから、上記の化合物は湿式製膜法による薄膜形成に適さない。

【特許文献1】特開平11-273859号公報

【特許文献2】WO2004/074399号公報

40

【特許文献3】WO2005/022962号公報

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics Vol.44, No.1B, 2005, pp.626-629

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、種々の溶媒に可溶であり、電荷輸送能が高く、容易には結晶化しない電荷輸送材料を提供すること、更には駆動安定性に優れ、低い電圧で駆動可能な有機電界発光素子を形成するための組成物、及びそれを用いた有機電気発光素子を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らが鋭意検討した結果、下記構造の有機化合物は、溶媒に対する溶解性に優れ、高い非晶質性を有するため、湿式製膜法による薄膜形成が可能であり、更に、下記構造の有機化合物は優れた電荷輸送性を有するため、有機電界発光素子に用いると高い駆動安定性を示し、かつ低い駆動電圧で駆動可能であることを見出し、本発明に到達した。

【0016】

即ち、本発明の要旨は、下記一般式（I）で表されることを特徴とする電荷輸送材料（請求項1）、に存する。

【0017】

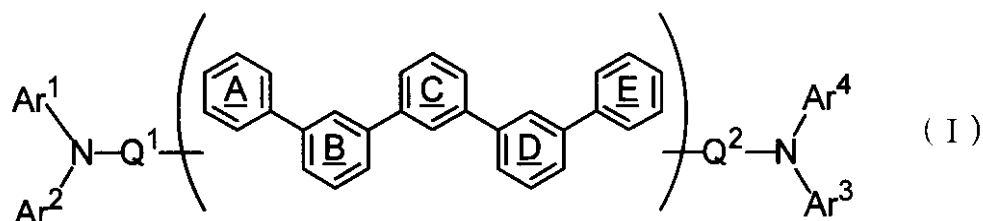
本発明の別の要旨は、この電荷輸送材料を含むことを特徴とする有機電界発光素子用組成物（請求項6）、に存する。

【0018】

本発明の更に別の要旨は、基板上に、陽極、陰極、及びこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子において、この電荷輸送材料を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子（請求項9）、に存する。

【0019】

【化8】



10

20

（一般式（I）中、環A～環Eは各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいピリジン環を表す。ただし、環A～環Eのうち、2つ以上がピリジン環であることはない。

Ar¹～Ar⁴は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。なお、Ar¹とAr²、Ar¹とQ¹が有する置換基、Ar³とAr⁴、Ar³とQ²が有する置換基は、互いに結合して、各々独立に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。

30

Q¹、Q²は各々独立に、環A～環Eのいずれか1つと窒素原子とを連結する、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の2価の連結基、或いは直接結合を表す。ただし、Q¹、Q²は、環A～環Eのうち、それぞれ異なる環に結合する。）

【発明の効果】

【0020】

本発明の電荷輸送材料及びこの電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物によれば、電荷輸送能が高い材料を含む均一な有機薄膜を湿式製膜法によって容易に形成することが可能であり、有機電界発光素子の大面積化が容易となる。更に、本発明の電荷輸送材料及びこの電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物を用いた有機電界発光素子によれば、低い電圧で発光させることが可能となり、かつ素子の安定性、特に駆動安定性が向上する。

40

【0021】

また、本発明の電荷輸送材料は、優れた製膜性、電荷輸送性、発光特性、耐熱性から、真空蒸着法による製膜にも、湿式製膜法による製膜にも適用可能である。

【0022】

また、本発明の電荷輸送材料及びこの電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物は、優れた製膜性、電荷輸送性、発光特性、耐熱性から、素子の層構成に合わせて、正孔注

50

入材料、正孔輸送材料、発光材料、ホスト材料、電子注入材料、電子輸送材料などとしても適用可能である。

【0023】

従って、本発明の電荷輸送材料及びこの電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物を用いた有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【0024】

また、本発明の電荷輸送材料及びこの電荷輸送材料を含む有機電界発光素子用組成物は、本質的に優れた酸化還元安定性を有することから、有機電界発光素子に限らず、その他、電子写真感光体等にも有効に利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に本発明の電荷輸送材料、有機電界発光素子用組成物及び有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されない。

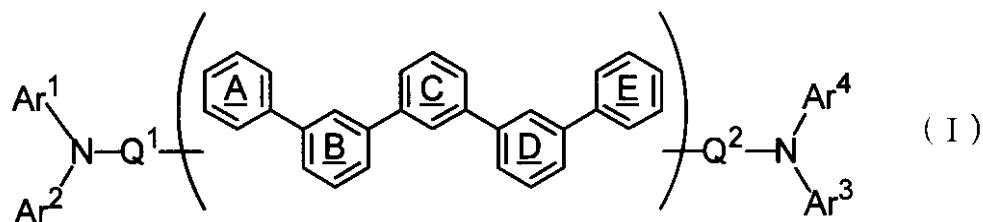
【0026】

[電荷輸送材料]

本発明の電荷輸送材料は、下記一般式（I）で表される電荷輸送材料であって、特に有機電界発光素子に用いられることが好ましい。

【0027】

【化9】



30

（一般式（I）中、環A～環Eは各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいピリジン環を表す。ただし、環A～環Eのうち、2つ以上がピリジン環であることはない。

Ar¹～Ar⁴は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。なお、Ar¹とAr²、Ar¹とQ¹が有する置換基、Ar³とAr⁴、Ar³とQ²が有する置換基は、互いに結合して、各々独立に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。

Q¹、Q²は各々独立に、環A～環Eのいずれか1つと窒素原子とを連結する、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の2価の連結基、或いは直接結合を表す。ただし、Q¹、Q²は、環A～環Eのうち、それぞれ異なる環に結合する。）

40

【0028】

以下、上記一般式（I）で表される電荷輸送材料について説明する。

【0029】

[1] 構造上の特徴

本発明の電荷輸送材料はm-位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が5つ連結した部分構造を有するため、溶媒に対する溶解性が極めて高く、また、非晶質性も極めて高く、容易には結晶化しない非晶質な有機薄膜を形成することが可能である。また、2以上のジアルキルアミノ基を有するため、電荷輸送性に優れる。

【0030】

50

[2] 分子量範囲

本発明の電荷輸送材料の分子量は、通常 5 0 0 0 以下、好ましくは 4 0 0 0 以下、より好ましくは 3 0 0 0 以下であり、また通常 2 0 0 以上、好ましくは 3 0 0 以上、より好ましくは 4 0 0 以上である。分子量がこの上限値を超えると、不純物の高分子量化によって精製が困難となる場合があり、また分子量がこの下限値を下回ると、ガラス転移温度及び、融点、気化温度などが低下するため、耐熱性が著しく損なわれるおそれがある。

【 0 0 3 1 】

[3] 物性

本発明の電荷輸送材料は、通常 5 0 以上のガラス転移温度を有するが、耐熱性の観点から、ガラス転移温度は 8 0 以上であることが好ましく、1 1 0 以上であることが更に好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、本発明の電荷輸送材料は、通常 3 0 0 以上、8 0 0 以下の気化温度を有する。

【 0 0 3 3 】

また、本発明の電荷輸送材料は、ガラス転移温度と気化温度の間に結晶化温度を有さないことが好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の電荷輸送材料は、溶剤溶解性が良好であり、例えば、トルエンに対する溶解度が 2 5 、大気圧で 2 重量 % 以上、特に 5 重量 % 以上であることが好ましい。この溶解度の上限については特に定めないが通常 5 0 重量 % 以下である。

【 0 0 3 5 】

[4] 環 A ~ 環 E

本発明の電荷輸送材料における環 A ~ 環 E は各々独立に、任意の置換基を有していてもよい（なお、本発明において、「置換基を有していてもよい」とは、「1 以上の置換基を有していてもよい」ことを表す。）ベンゼン環、又は任意の置換基を有していてもよいピリジン環を表す。但し、環 A ~ 環 E のうち、2 つ以上がピリジン環であることはない。即ち、環 A ~ 環 E はすべてベンゼン環であるか、或いは、1 個がピリジン環で 4 個がベンゼン環である。環 A ~ 環 E のうち、ピリジン環が 2 個以上あると、前記一般式 (I) で表される化合物の結晶性が高くなる傾向にあり、このため、湿式製膜法による薄膜形成に不適当となる場合がある。

環 A ~ 環 E はそれぞれ 1 置換位置に通常分子量 1 0 0 0 以下の置換基を有することができる。ここでいう置換基は、以下に具体的に例示する環 A ~ 環 E の置換基を複数個連結してなるものであってもよい。

【 0 0 3 6 】

環 A ~ 環 E が有していてもよい任意の置換基として具体的には、次のようなものが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n - プロピル、2 - プロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアルケニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 9 のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、1 - ブテニル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアルキニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 9 のアルキニル基であり、例えばエチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアラルキル基（好ましくは、炭素数 7 ~ 1 5 のアラルキル基であり、例えばベンジル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアミノ基 [好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を 1 つ以上有するアルキルアミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）

10

20

30

40

50

置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基を有するアリールアミノ基（例えばフェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよい、5 又は 6 員環の芳香族複素環を有するヘテロアリールアミノ基（例えばピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよい、炭素数 2 ~ 10 のアシル基を有するアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくは、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基を有するものであり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基（好ましくは、5 又は 6 員環の芳香族複素環基を有するものであり、例えばピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアシル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアシル基であり、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 13 のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェノキシカルボニル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアルキルカルボニルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが挙げられる。）

ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子又は塩素原子が挙げられる。）

カルボキシル基

シアノ基

水酸基

メルカプト基

置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 8 までのアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは、炭素数 6 ~ 12 までのアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ基、1 - ナフチルチオ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいスルホニル基（例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいシリル基（例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいボリル基（例えばジメシチルボリル基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよいホスフィノ基（例えばジフェニルホスフィノ基などが挙げられる。）

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（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、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 5 縮合環由来の 1 価の基が挙げられる。）

置換基を有していてもよい芳香族複素環基（例えばフラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジア

10

20

30

40

50

ゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環などの、5又は6員環の単環又は2～4縮合環由来の1価の基が挙げられる。)

【0038】

上記置換基が更に置換基を有する場合、その置換基としては、上記例示置換基が挙げられる。

10

【0039】

環A～環Eの置換基としては、電気化学的耐久性を向上させる観点及び耐熱性を向上させる観点からは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましく、より好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基であり、更に好ましくは無置換のフェニル基、或いは1又は2置換のフェニル基である。

【0040】

環A～環Eの置換基としては、溶解性及び非晶質性を更に向上させる観点からは、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、更に好ましくはメチル基、エチル基である。

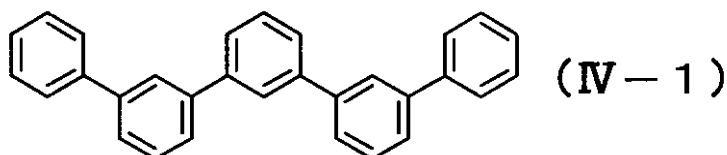
20

【0041】

環A～環Eは、特に高い溶解性を有する点においては、すべてベンゼン環であること、すなわち、下記式(IV-1)で表されることが好ましい。

【0042】

【化10】



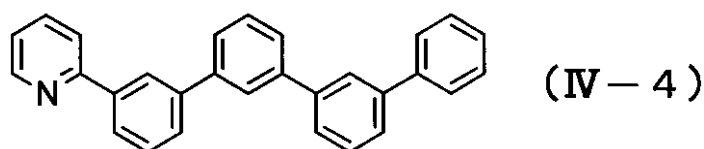
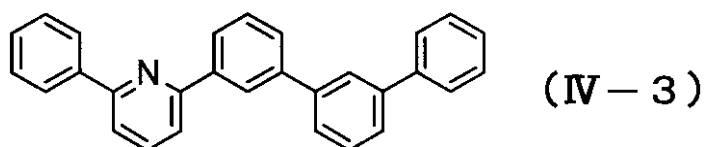
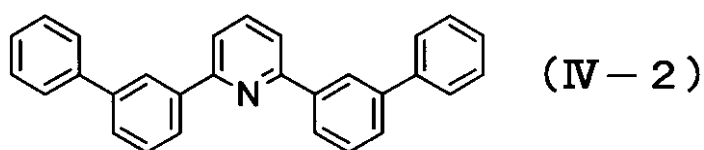
30

【0043】

環A～環Eは、高い電子輸送性を有し、高い電気化学的安定性を有する点においては、下記式(IV-2)～(IV-4)で表されることが好ましく、式(IV-2)で表されることが特に好ましい。

【0044】

【化 1 1】



10

20

【0045】

環 A ~ 環 E が、上記式 (IV-2) ~ (IV-4) で表される場合、電気化学的耐久性を更に向上させる観点及び耐熱性を向上させる観点から、それぞれ、ピリジン環の N の p - 位が任意の置換基で置換されていることがより好ましく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基で置換されていることが更に好ましく、1 又は 2 置換のフェニル基又は無置換のフェニル基で置換されていることが最も好ましい。

【0046】

30

[5] $Ar^1 Ar^2 N -$ 、 $Ar^3 Ar^4 N -$

本発明の電荷輸送材料における $Ar^1 \sim Ar^4$ は各々独立に、任意の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は任意の置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0047】

前記芳香族炭化水素基を例示するならば、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、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環などの、6 員環の単環又は 2 ~ 5 縮合環由来の、1 価の基が挙げられる。

【0048】

40

前記芳香族複素環基を例示するならば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、プリダジン環、プリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 4 縮合環由来の、1 価の基が挙げられる。

【0049】

50

$Ar^1 \sim Ar^4$ が有していてもよい任意の置換基を例示するならば、環 A ~ 環 E が有していてもよい置換基として前述した基が挙げられる。

【0050】

$Ar^1 \sim Ar^4$ は、電気化学的耐久性を向上させる観点及び耐熱性を向上させる観点からは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましく、より好ましくは置換基を有していてもよいフェニル基であり、更に好ましくは無置換のフェニル基、或いは 1 又は 2 置換のフェニル基である。

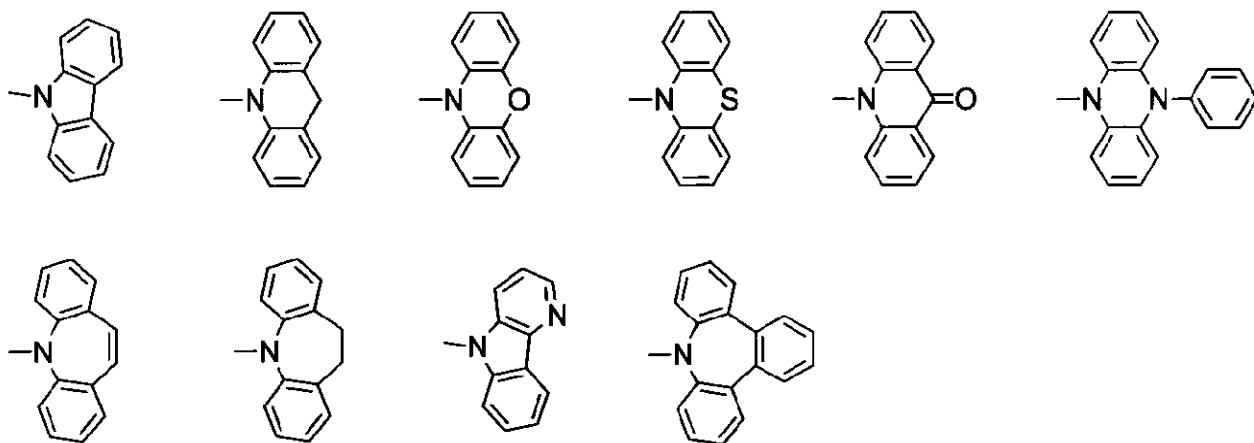
【0051】

Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 は、互いに結合して、各々独立に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。 Ar^1 と Ar^2 、又は、 Ar^3 と Ar^4 が互いに結合して環を形成した場合の、 $Ar^1 Ar^2 N-$ 、又は、 $Ar^3 Ar^4 N-$ の好ましい例を下記に示す。これらのうち、高い三重項励起準位を有する点で、N-カルバゾリル基がより好ましい。

10

【0052】

【化 1 2】



20

【0053】

30

[6] Q^1 、 Q^2

Q^1 、 Q^2 は各々独立に、環 A ~ 環 E のいずれか 1 つと窒素原子とを連結する、任意の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は任意の置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の 2 価の連結基（芳香族炭化水素環及び / 又は芳香族複素環が 2 以上連結した基も含む）、或いは直接結合を表す。但し、 Q^1 、 Q^2 は、環 A ~ 環 E のうち、それぞれ異なる環に結合する。

【0054】

前記芳香族炭化水素環由来の 2 価の連結基を例示するならば、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、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環などの、6 員環の単環又は 2 ~ 5 縮合環由来の、2 価の基が挙げられる。

40

【0055】

前記芳香族複素環由来の 2 価の連結基を例示するならば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環

50

などの、5又は6員環の単環又は2～4縮合環由来の、2価の基が挙げられる。

【0056】

Q^1 、 Q^2 が有していてもよい任意の置換基を例示するならば、環A～環Eが有していてもよい置換基として前述した基が挙げられる。

【0057】

Q^1 、 Q^2 は、電気化学的耐久性を向上させる観点からは、ベンゼン環由来の2価の基、ベンゼン環が複数連結した2価の基（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基など）、又は直接結合であることが好ましく、三重項励起準位の低下を防ぐ観点からは、m-フェニレン基、p-フェニレン基、又は直接結合であることが更に好ましい。高い電気化学的安定性を有する観点からは、 Q^1 、 Q^2 はp-フェニレン基又は直接結合であることが特に好ましく、溶解性を更に向上させる観点からはm-フェニレン基又は直接結合であることが特に好ましい。

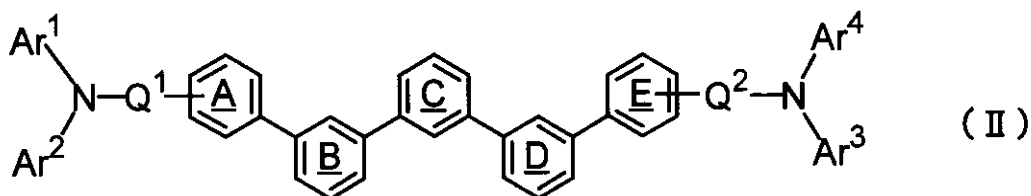
10

【0058】

特に、前記一般式(I)で表される本発明の電荷輸送材料は、下記一般式(II)のように、 Q^1 は環Aに、 Q^2 は環Eにそれぞれ連結していることが、非常に高い溶解性を有するために好ましい。

【0059】

【化13】



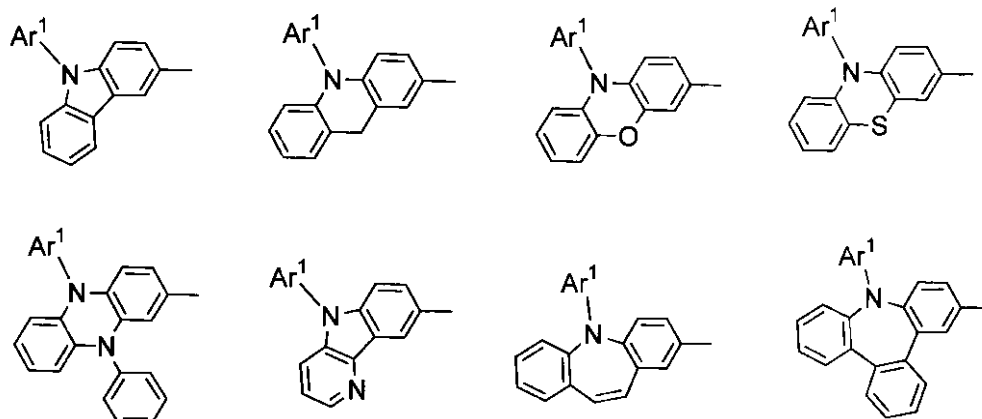
20

【0060】

なお、前述の Ar^1 と Q^1 が有する置換基、 Ar^3 と Q^2 が有する置換基は、互いに結合して、各々独立に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。

このような環としては、

【化14】



30

40

などが挙げられる。

【0061】

[7] 例示

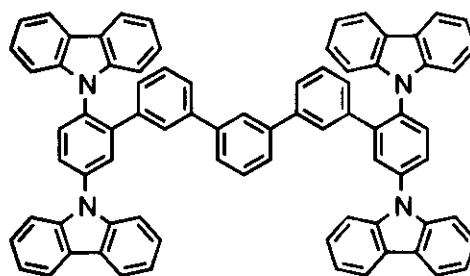
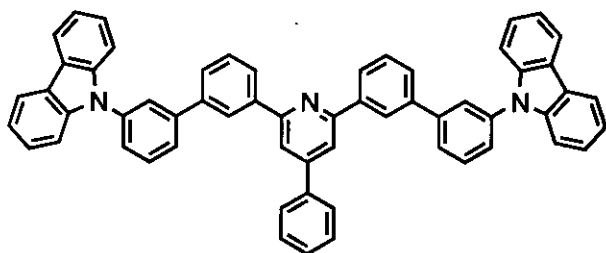
以下に、本発明の電荷輸送材料として好ましい具体的な例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の例示化合物において、環A～環Eに相当するm-位で連結された5個の環のうち、1つの環にN-カルバゾリル基が2個結合している場合、一方のN-カルバゾリル基は置換基として導入されたものであり、 Ar^1 Ar^2 N -、

50

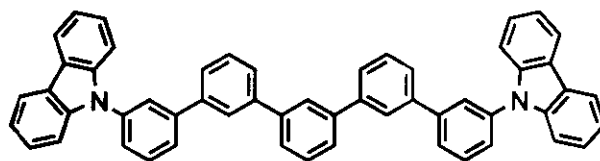
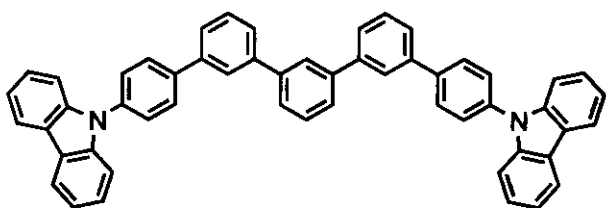
Ar³ Ar⁴ N - には該当しない。

【 0 0 6 2 】

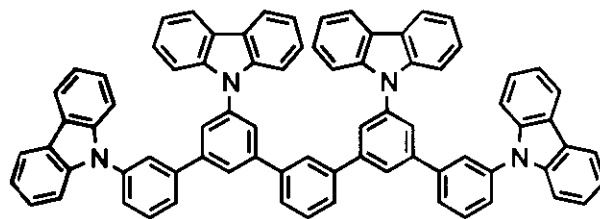
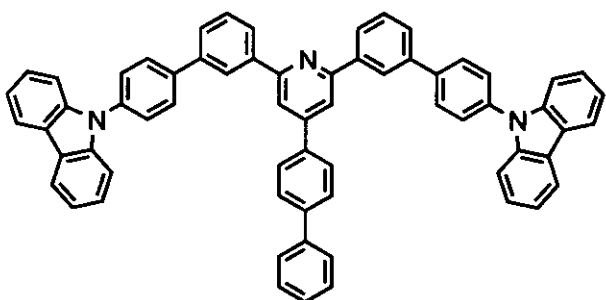
【 化 1 5 】



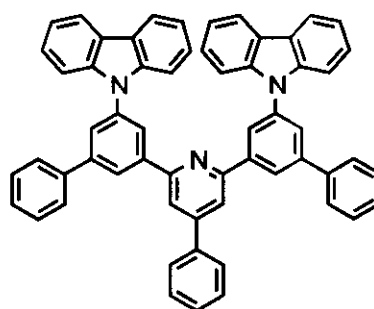
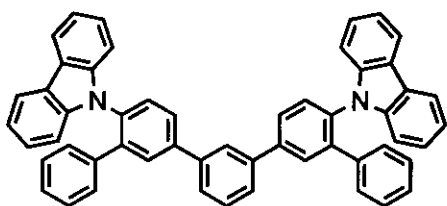
10



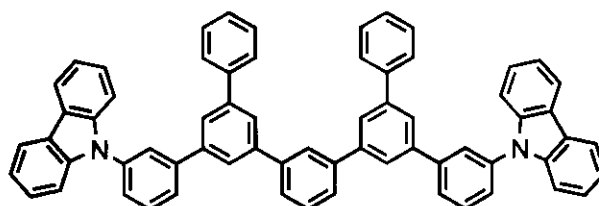
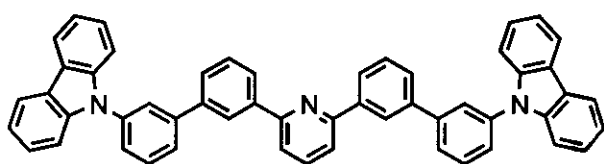
20



30



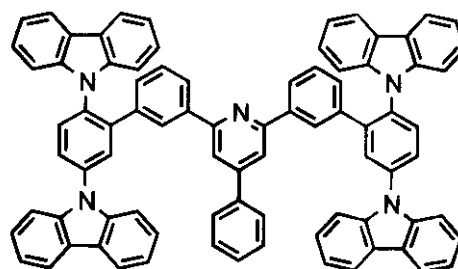
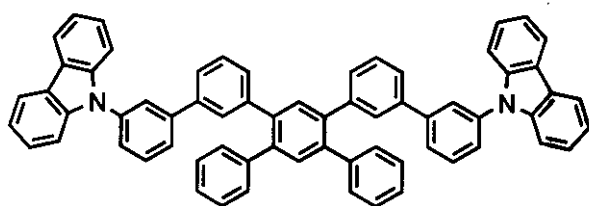
40



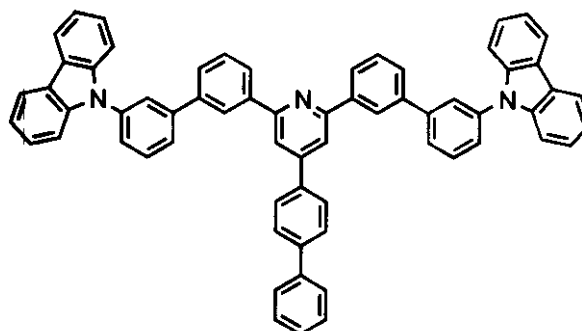
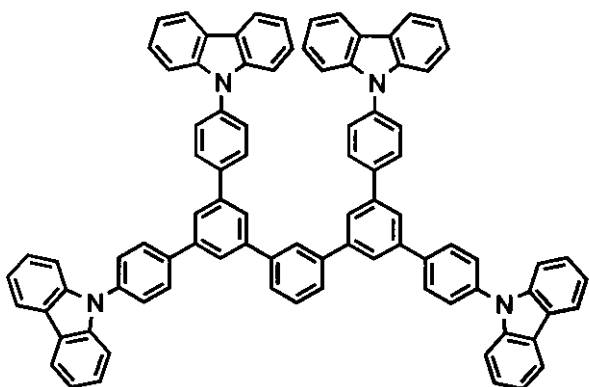
50

【 0 0 6 3 】

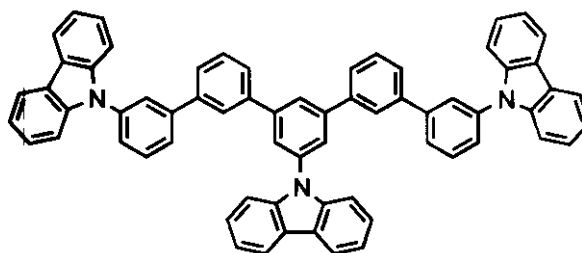
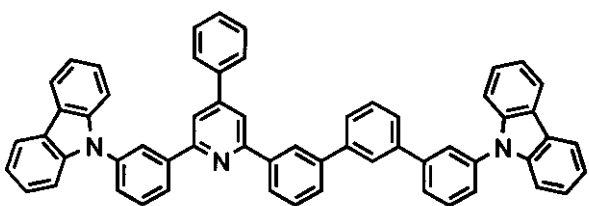
【 化 1 6 】



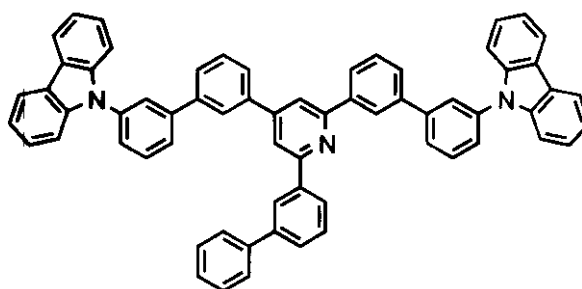
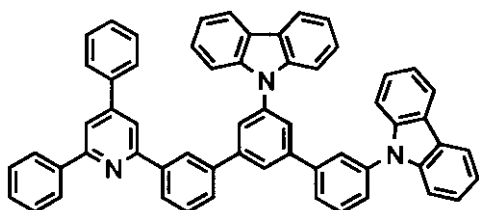
10



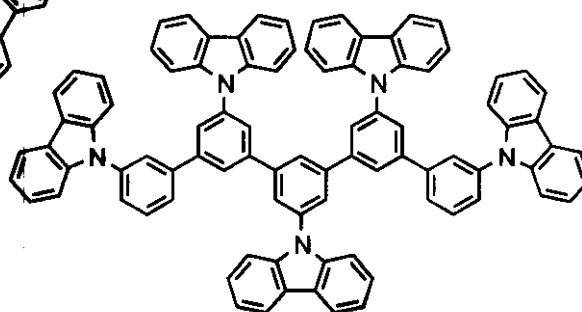
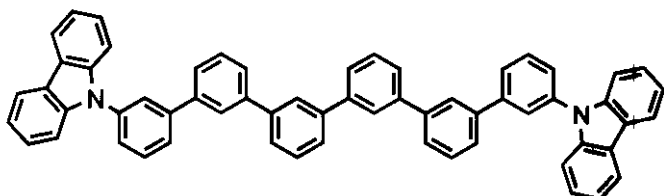
20



30



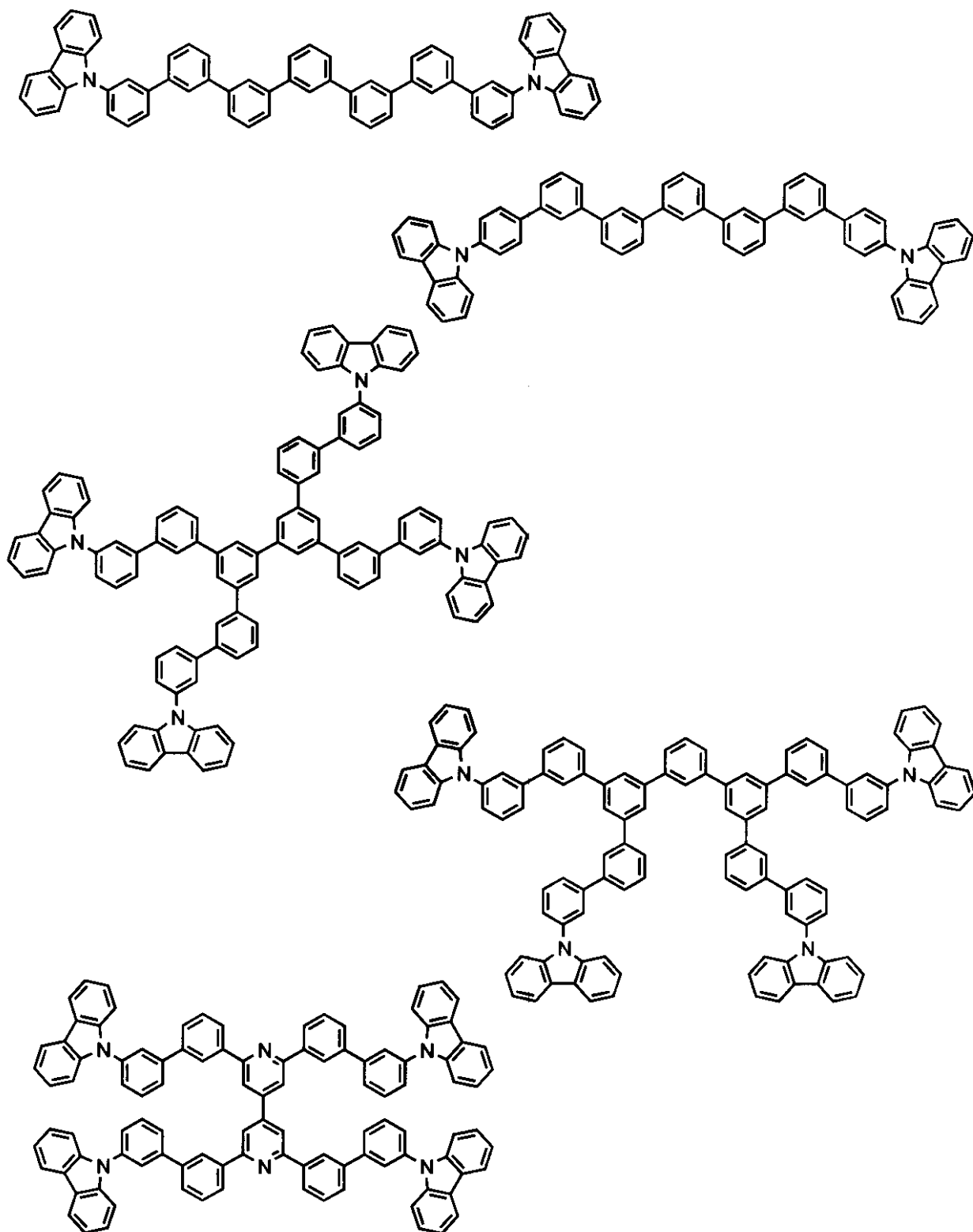
40



50

【 0 0 6 4 】

【 化 1 7 】



10

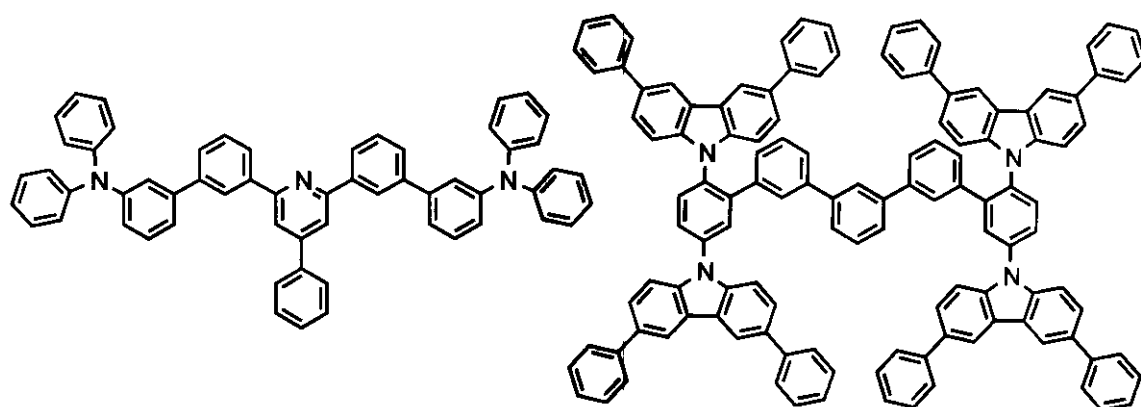
20

30

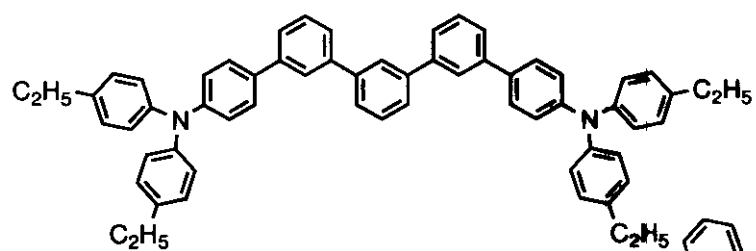
40

【 0 0 6 5 】

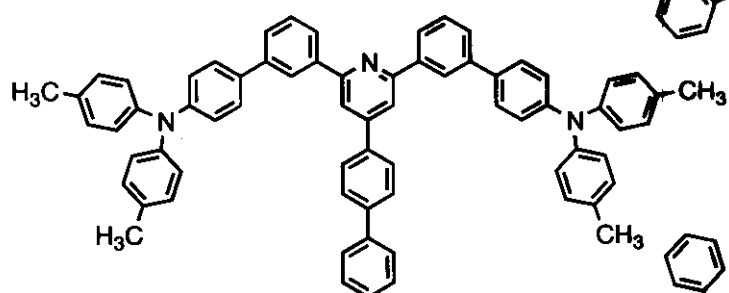
【化 18】



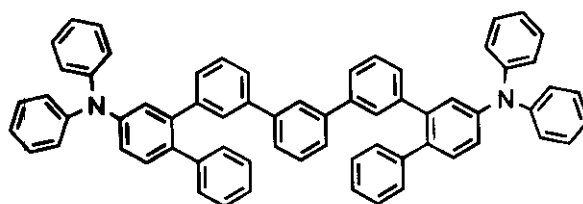
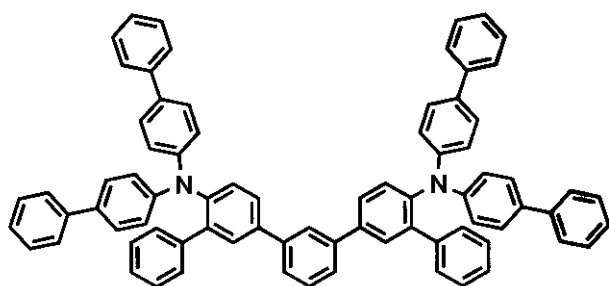
10



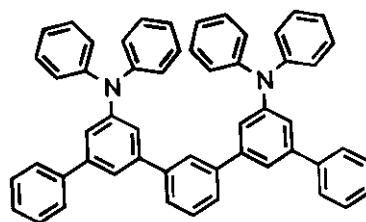
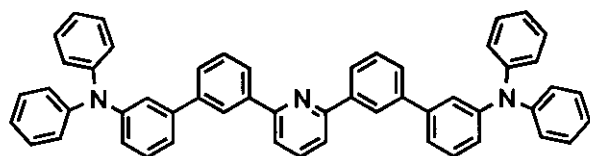
20



30

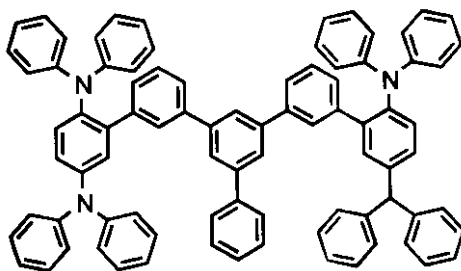
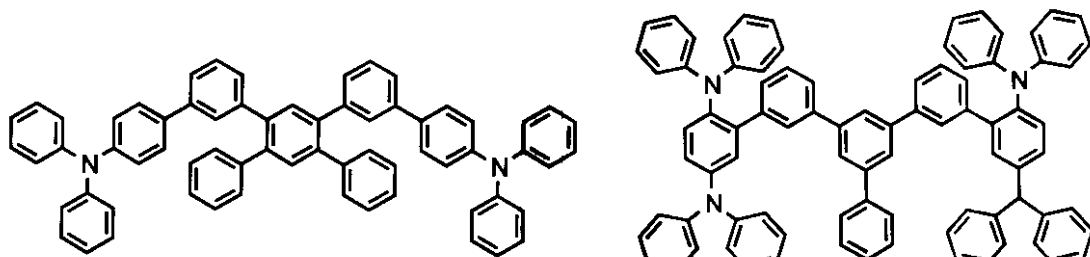


40

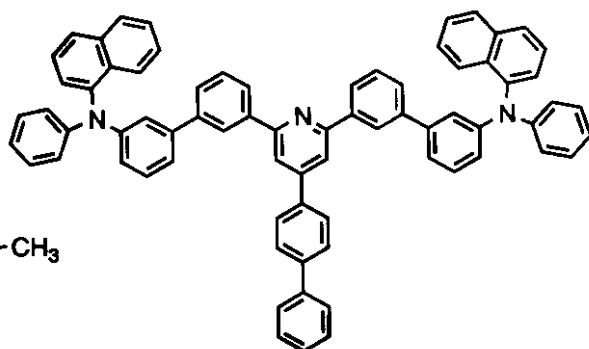
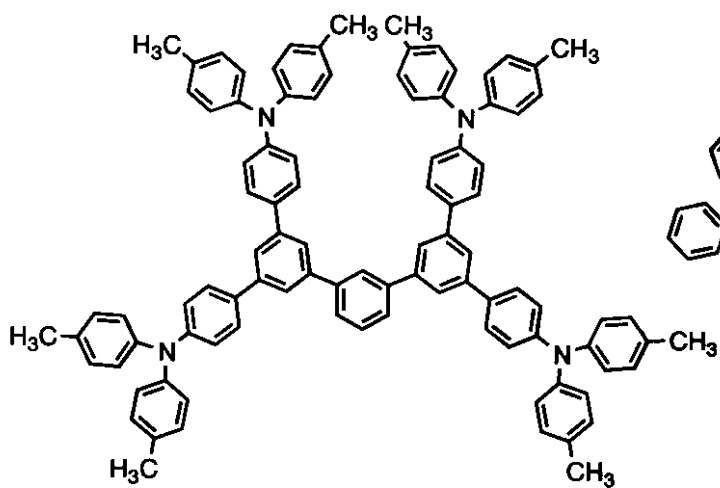


【 0 0 6 6 】

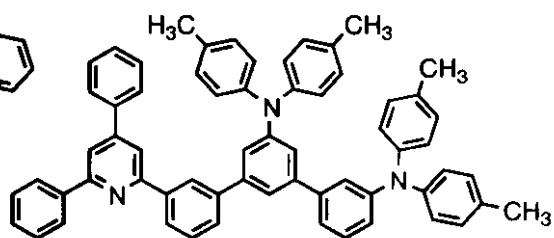
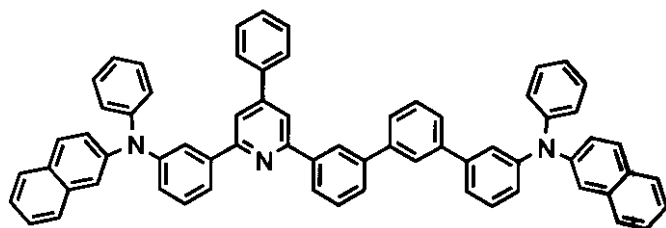
【化 19】



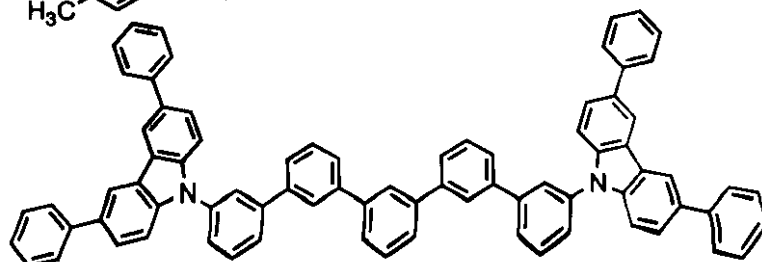
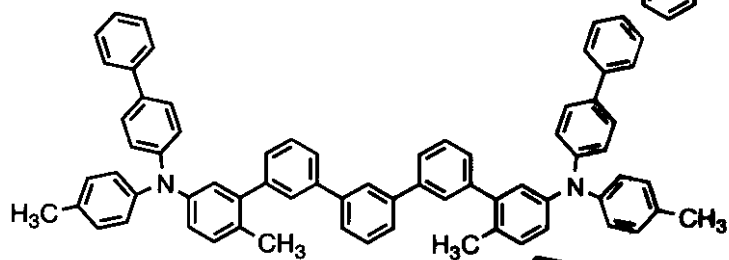
10



20



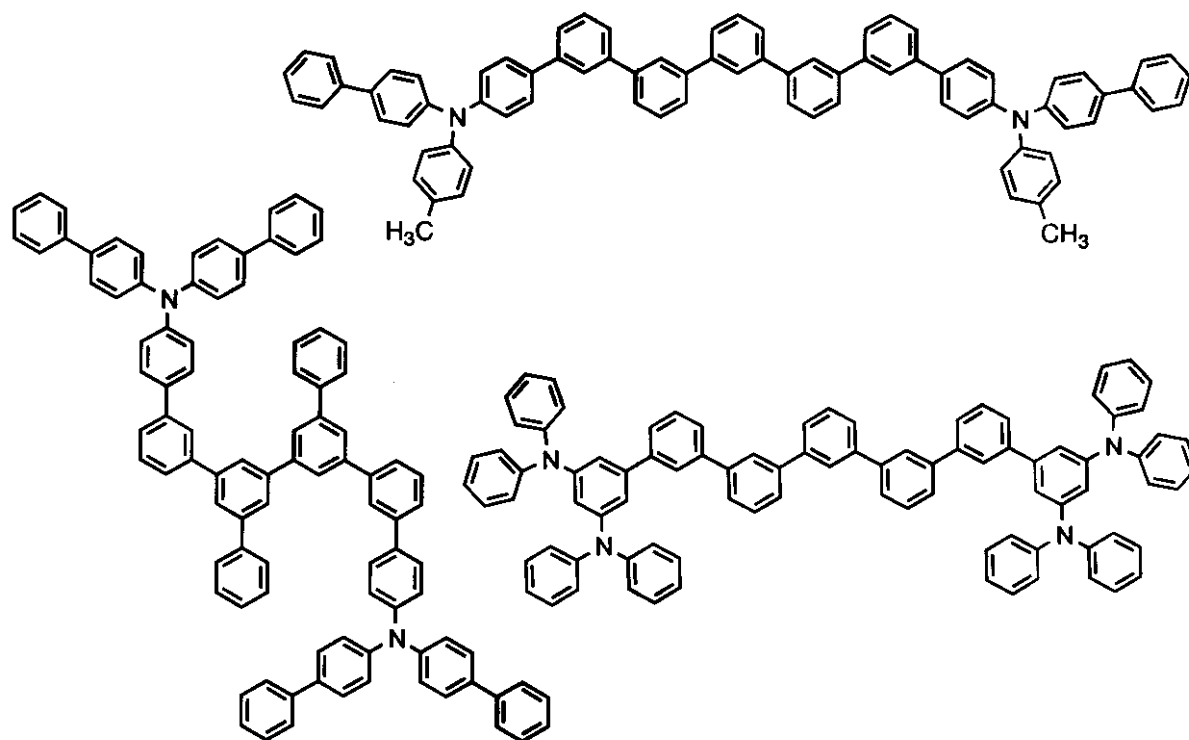
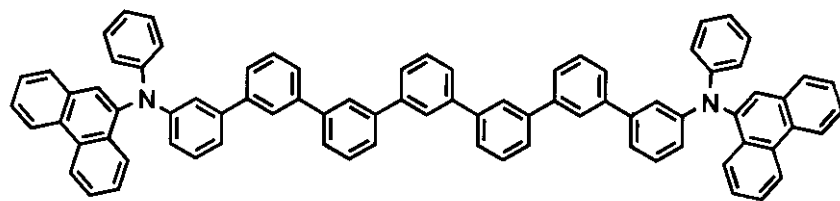
30



40

【 0 0 6 7 】

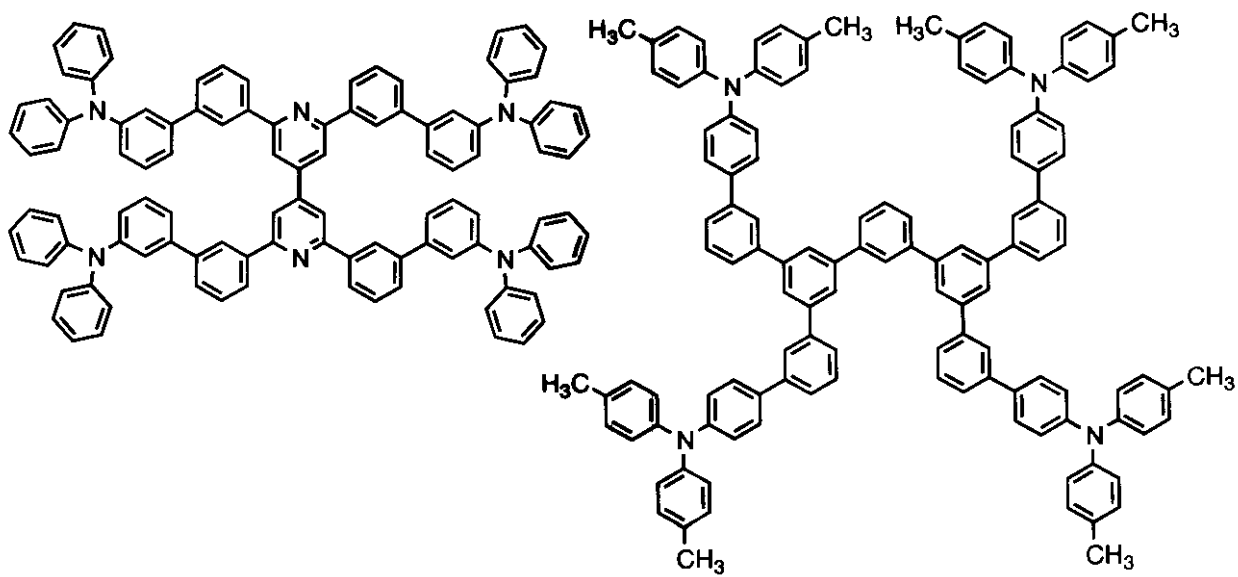
【化 2 0】



10

20

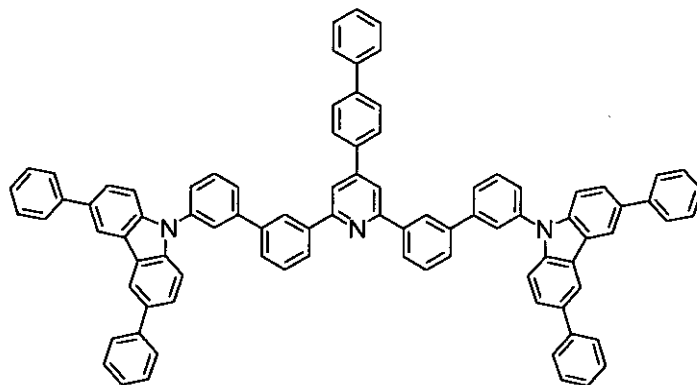
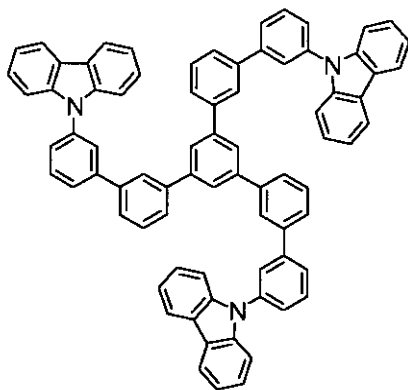
30



40

【 0 0 6 8 】

【化 2 1】



10

【0069】

[8] 合成法

前記一般式 (I) で表される本発明の電荷輸送材料は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。例えば、次の〔 A 〕～〔 C 〕のような方法で合成することができる。

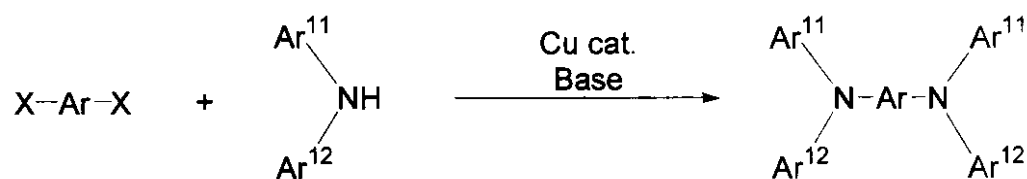
【0070】

〔 A 〕 m - 位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が 5 つ連結した部分構造を有する 2 又は 2 以上置換ハロゲン化物 (X - Ar - X 、好ましくは X = Br , I) を出発原料として用い、この出発原料と、2 級アミン (Ar¹¹ Ar¹² NH) とを、銅粉末、銅線、ハロゲン化銅 (CuX (X = Cl , Br , I))、酸化銅 (CuO) などの銅触媒 (出発原料のハロゲン原子に対して 0 . 1 ~ 5 当量程度) 及び、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert - ブトキシナトリウムなど塩基性物質 (出発原料のハロゲン原子に対して 1 ~ 10 当量程度) の存在下、不活性ガス気流下、無溶媒又は、ニトロベンゼンなどの芳香族系溶媒、テトラグライム、ポリエチレングリコールなどの溶媒中、20 ~ 300 の温度範囲で、1 ~ 60 時間攪拌混合する方法。

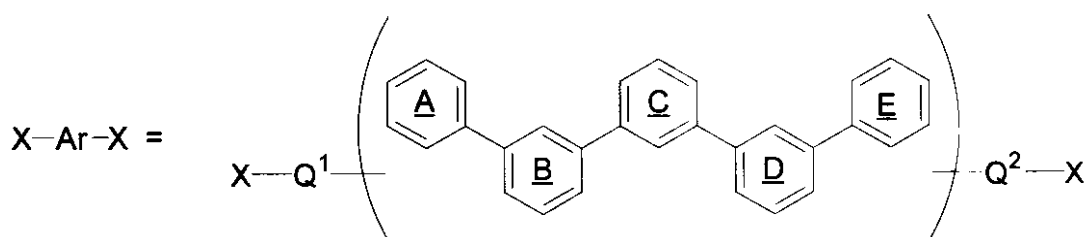
20

【0071】

【化 2 2】



40



【0072】

〔 B 〕 m - 位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が 5 つ連結した部分構造を有する 2

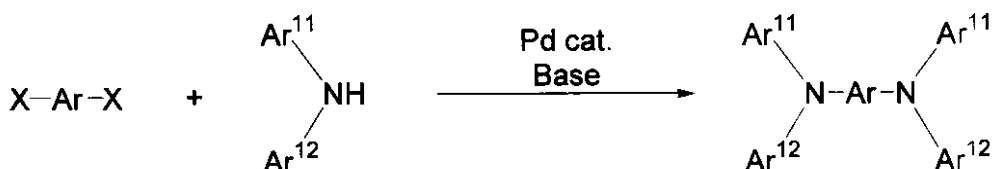
50

又は2以上置換ハロゲン化物 ($X-Ar-X$ 、好ましくは $X=Cl, Br, I$) を出発原料として用い、この出発原料と、2級アミン ($Ar^{11}Ar^{12}NH$) とを、 $Pd_2(dba)_3$ (Pd = パラジウム、 dba = ジベンジリデンアセトン)、 $Pd(dba)_2$ 、酢酸パラジウムなどの2価のパラジウム触媒と、 $BINAP$ (= 2, 2'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)-1, 1'-ビナフチル)、トリ(*tert*-ブチル)フォスフィン、トリフェニルフォスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン、1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)ブタン、 $dppf$ (= 1, 1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン)などのリガンド類の組合せ、或いは $Pd(PPh)_4$ などの0価のパラジウム錯体、或いは $PdCl_2(dppf)_2$ などのパラジウム塩化物錯体などの触媒(出発原料のハロゲン原子に対して0.001~1当量程度)と、*tert*-ブトキシカリウム、*tert*-ブトキシナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、トリエチルアミンなどの塩基性物質(通常、出発原料のハロゲン原子に対して、1.1~10当量)の存在下、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、キシレン、トルエン、トリエチルアミンなどの溶媒中、30~200 で1~60時間かけて攪拌する方法。

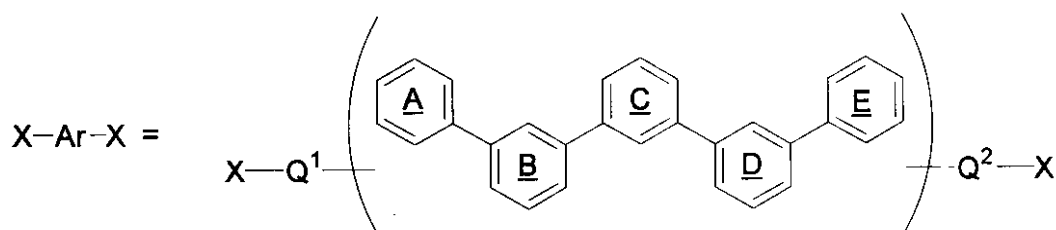
10

【0073】

【化23】



20



30

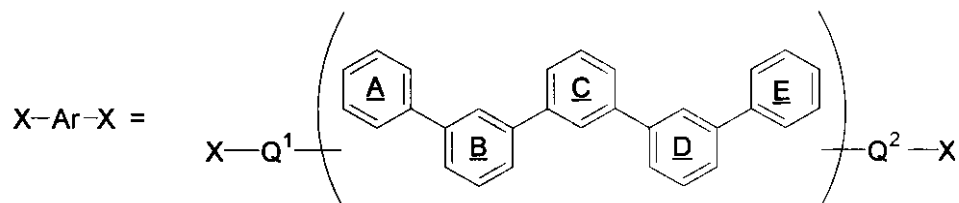
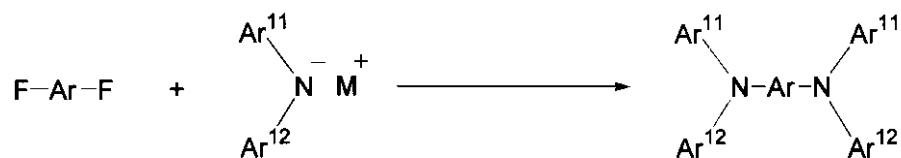
【0074】

[C]_m-位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が5つ連結した部分構造を有する2又は2以上置換フッ化物 ($F-Ar-F$) を出発原料として用い、この出発原料と、2級アミン ($Ar^{11}Ar^{12}NH$) と水素化ナトリウム、*tert*-ブトキシカリウム、*n*-ブチルリチウムなどの強塩基とを反応させたもの(出発原料のフッ素原子に対して1.1~10当量程度)とを、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどの溶液中で加熱還流下、1~60時間攪拌する方法。

40

【0075】

【化 2 4】



10

【0076】

なお、〔A〕、〔B〕の方法では、出発原料としてはハロゲン化物（X-Ar-X）の代わりに -OSO₂CF₃、-OSO₂C₆H₄CH₃ などのエステル化されたヒドロキシル基を2以上含む化合物（例えば、CF₃SO₂O-Ar-OSO₂CF₃）を用いることもできる。

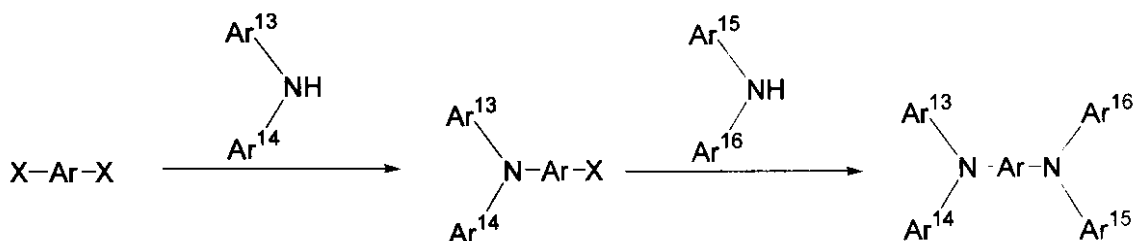
20

【0077】

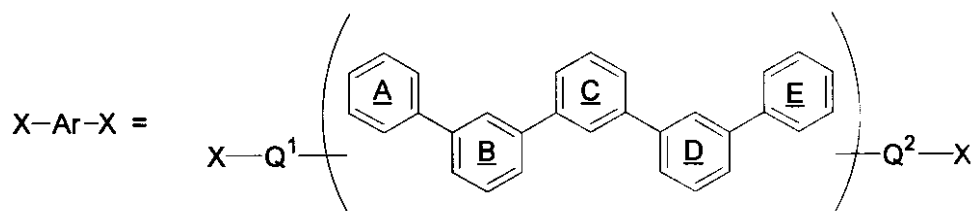
また、下記式のように〔A〕～〔C〕の方法を段階的に反応させることによって、非対称な化合物を合成することもできる。

【0078】

【化 2 5】



30



40

【0079】

出発原料となる m - 位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が5つ連結した部分構造を有する2又は2以上置換ハロゲン化物は、公知のカップリング反応を用いて合成することが可能である。公知のカップリング手法としては、具体的には、「Palladium in Heterocyclic Chemistry : A guide for the Synthetic Chemist」（第二版、2002

50

、Jie Jack Li and Gordon W. Gribble、Pergamon社）、「遷移金属が拓く有機合成 その多彩な反応形式と最新の成果」（1997年、辻二郎、化学同仁社）、「ボルハルト・ショアー現代有機化学 下」（2004年、K.P.C.Vollhardt、化学同人社））などに記載又は引用されている、ハロゲン化アリールとアリールボレートとのカップリング反応などの、環同士の結合（カップリング）反応を用いることができる。

【0080】

また、トリアリールアミン構造を有するハロゲン化アリールなどを合成した後で、m-位で連結されたベンゼン環又はピリジン環が5つ連結した構造を形成すること可能である。

【0081】

このようにして合成される前記一般式（I）で表される化合物の精製方法としては、「分離精製技術ハンドブック」（1993年、（財）日本化学会編）、「化学変換法による微量成分及び難精製物質の高度分離」（1988年、（株）アイピーシー発行）、或いは「実験化学講座（第4版）1」（1990年、（財）日本化学会編）の「分離と精製」の項に記載の方法をはじめとし、公知の技術を利用可能である。

【0082】

具体的には、抽出（懸濁洗浄、煮沸洗浄、超音波洗浄、酸塩基洗浄を含む）、吸着、吸蔵、融解、晶析（溶媒からの再結晶、再沈殿を含む）、蒸留（常圧蒸留、減圧蒸留）、蒸発、昇華（常圧昇華、減圧昇華）、イオン交換、透析、濾過、限外濾過、逆浸透、圧浸透、帯域溶解、電気泳動、遠心分離、浮上分離、沈降分離、磁気分離、各種クロマトグラフィー（形状分類：カラム、ペーパー、薄層、キャピラリー。移動相分類：ガス、液体、ミセル、超臨界流体。分離機構：吸着、分配、イオン交換、分子ふるい、キレート、ゲル濾過、排除、アフィニティー）などが挙げられる。

【0083】

生成物の確認や純度の分析方法としては、ガスクロマトグラフ（GC）、高速液体クロマトグラフ（HPLC）、高速アミノ酸分析計（AAA）、キャピラリー電気泳動測定（CE）、サイズ排除クロマトグラフ（SEC）、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）、交差分別クロマトグラフ（CFC）質量分析（MS、LC/MS、GC/MS、MS/MS）、核磁気共鳴装置（NMR（¹H NMR、¹³C NMR））、フーリエ変換赤外分光高度計（FT-IR）、紫外可視近赤外分光高度計（UV-VIS、NIR）、電子スピン共鳴装置（ESR）、透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）電子線マイクロアナライザー（EPMA）、金属元素分析（イオンクロマトグラフ、誘導結合プラズマ-発光分光（ICP-AES）原子吸光分析（AAS）蛍光X線分析装置（XRF））、非金属元素分析、微量成分分析（ICP-MS、GF-AAS、GD-MS）等を必要に応じ、適用可能である。

【0084】

[有機電界発光素子用組成物]

本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の電荷輸送材料を含むものであり、更に好ましくは更に溶剤、燐光発光材料を含む。

【0085】

[1] 溶剤

本発明の有機電界発光素子用組成物は溶剤を含んでいることが好ましい。

本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる溶剤としては、溶質がである本発明の電荷輸送材料等が良好に溶解する溶剤であれば特に限定されない。

【0086】

本発明の電荷輸送材料は溶解性が非常に高いため、種々の溶剤が適用化能である。例えば、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、

10

20

30

40

50

2, 3 - ジメチルアニソール、2, 4 - ジメチルアニソール等の芳香族エーテル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸 n - ブチル等の芳香族エステル；シクロヘキサノン、シクロオクタノン等の脂環を有するケトン；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン；メチルエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環を有するアルコール；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテルアセタート (P G M E A) 等の脂肪族エーテル；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル等の脂肪族エステル等が利用できる。これらのうち、水の溶解度が低い点、容易には変質しない点で、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素が好ましい。

10

【0087】

有機電界発光素子には、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、組成物中の水分の存在は、乾燥後の膜中に水分が残留し、素子の特性を低下させる可能性が考えられ好ましくない。

【0088】

組成物中の水分量を低減する方法としては、例えば、窒素ガスシール、乾燥剤の使用、溶剤を予め脱水する、水の溶解度が低い溶剤を使用する等が挙げられる。なかでも、水の溶解度が低い溶剤を使用する場合は、湿式製膜工程中に、溶液膜が大気中の水分を吸収して白化する現象を防ぐことができるため好ましい。この様な観点からは、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、例えば、25 における水の溶解度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である溶剤を、組成物中10重量%以上含有することが好ましい。

20

【0089】

また、湿式製膜時における組成物からの溶剤蒸発による、製膜安定性の低下を低減するためには、有機電界発光素子用組成物の溶剤として、沸点が100 以上、好ましくは沸点が150 以上、より好ましくは沸点が200 以上の溶剤を用いることが効果的である。また、より均一な膜を得るためには、製膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが必要で、このためには通常沸点80 以上、好ましくは沸点100 以上、より好ましくは沸点120 以上で、通常沸点270 未満、好ましくは沸点250 未満、より好ましくは沸点230 未満の溶剤を用いることが効果的である。

30

【0090】

上述の条件、即ち溶質の溶解性、蒸発速度、水の溶解度の条件を満足する溶剤を単独で用いてもよいが、すべての条件を満たす溶剤が選定できない場合は、2種類以上の溶剤を混合して用いることもできる。

【0091】

[2] 発光材料

本発明の有機電界発光素子用組成物は、発光材料を含有することが好ましい。

【0092】

発光材料とは、本発明の有機電界発光素子用組成物において、主として発光する成分を指し、有機電界発光デバイスにおけるドーパント成分に当たる。即ち、有機電界発光素子用組成物から発せられる光量 (単位 : cd / m^2) の内、通常10 ~ 100 %、好ましくは20 ~ 100 %、より好ましくは50 ~ 100 %、最も好ましくは80 ~ 100 %が、ある成分材料からの発光と同定される場合、それを発光材料と定義する。

40

【0093】

発光材料としては、任意の公知材料を適用可能であり、蛍光発光材料或いは燐光発光材料を単独若しくは複数を混合して使用できるが、内部量子効率の観点から、好ましくは、燐光発光材料である。

【0094】

なお、溶剤への溶解性を向上させる目的で、発光材料分子の対称性や剛性を低下させた

50

り、或いはアルキル基などの親油性置換基を導入したりすることも、重要である。

【0095】

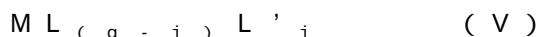
青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス(2-フェニルエチル)ベンゼン及びそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントニン誘導体、アザベンゾチオキサントニン等が挙げられる。

【0096】

燐光発光材料としては、例えば周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられる。

【0097】

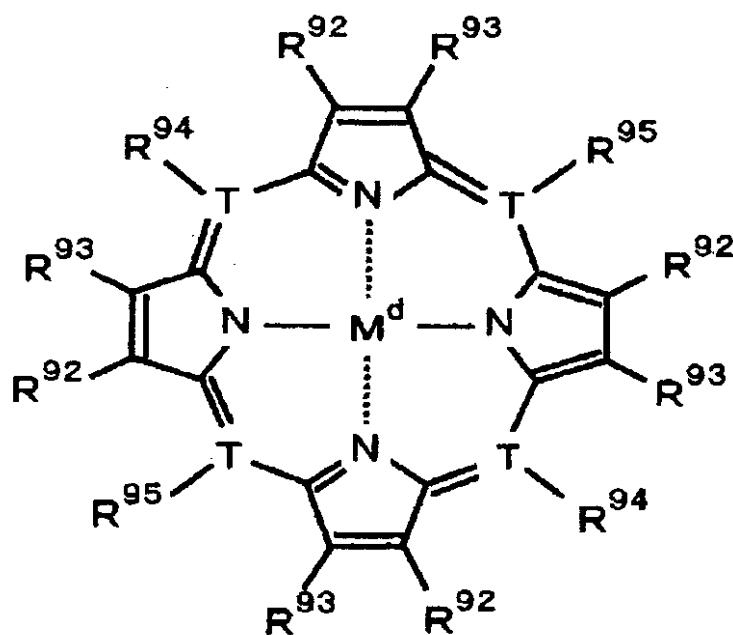
周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体における金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(V)又は式(VI)で表される化合物が挙げられる。



(一般式(V)中、Mは金属を表し、qは上記金属の価数を表す。また、L及びL'は二座配位子を表す。jは0、1又は2を表す。)

【0098】

【化26】



(VI)

(一般式(VI)中、M^dは金属を表し、Tは炭素又は窒素を表す。R⁹²~R⁹⁵は、それぞれ独立に置換基を表す。ただし、Tが窒素の場合は、R⁹⁴及びR⁹⁵は無い。)

【0099】

以下、まず、一般式(V)で表される化合物について説明する。

一般式(V)中、Mは任意の金属を表し、好ましいものの具体例としては、周期表7ないし11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。

また、一般式(V)中の二座配位子L及びL'は、それぞれ、以下の部分構造を有する配位子を示す。

【0100】

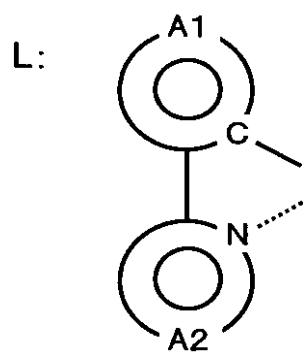
10

20

30

40

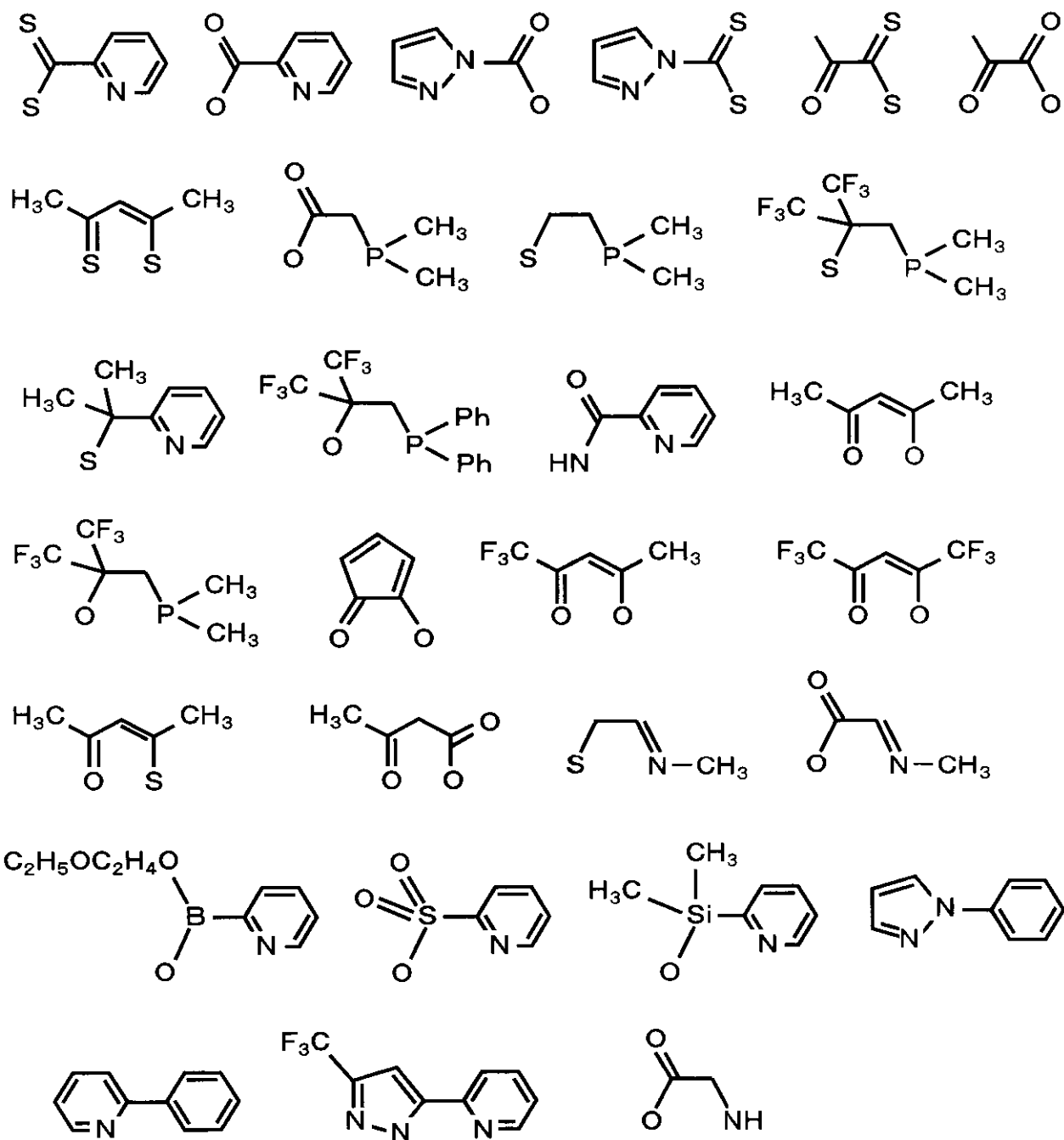
【化 2 7】



【 0 1 0 1 】

【化 2 8】

L' :



10

20

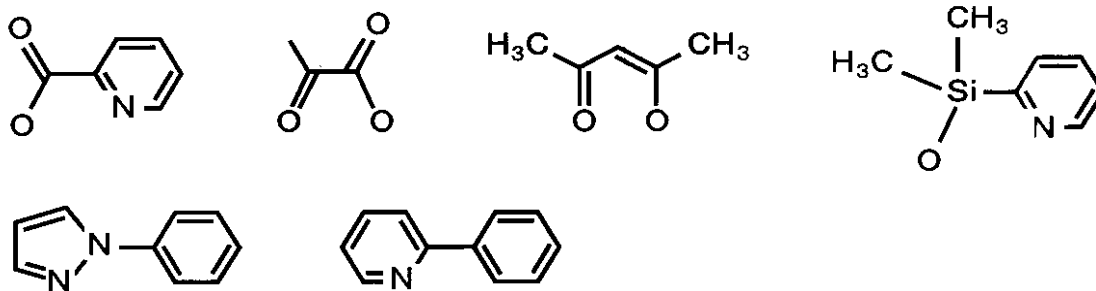
30

40

【 0 1 0 2 】

L' として、錯体の安定性の観点から、特に好ましくは、下記のものが挙げられる。

【化 2 9】



10

【0103】

上記 L, L' の部分構造において、環 A 1 は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。また、環 A 2 は、含窒素芳香族複素環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

【0104】

環 A 1, A 2 が置換基を有する場合、好ましい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

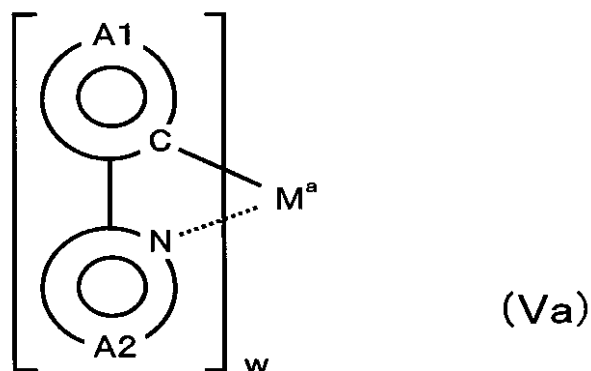
20

【0105】

一般式 (V) で表される化合物として、更に好ましくは、下記一般式 (Va)、(Vb)、(Vc) で表される化合物が挙げられる。

【0106】

【化 3 0】



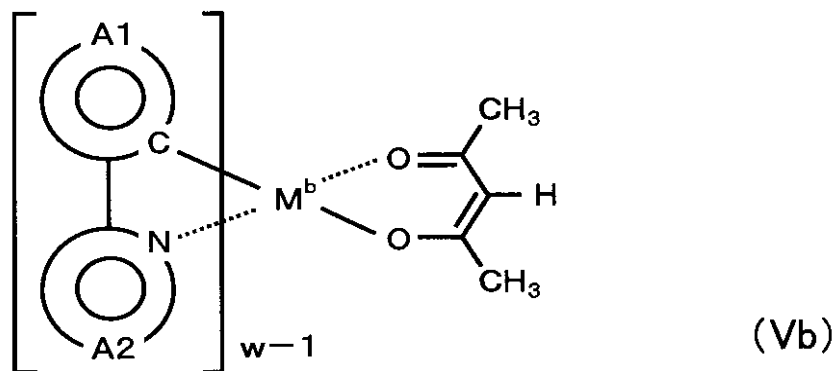
30

40

(一般式 (Va) 中、 M^a は M と同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表し、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0107】

【化 3 1】

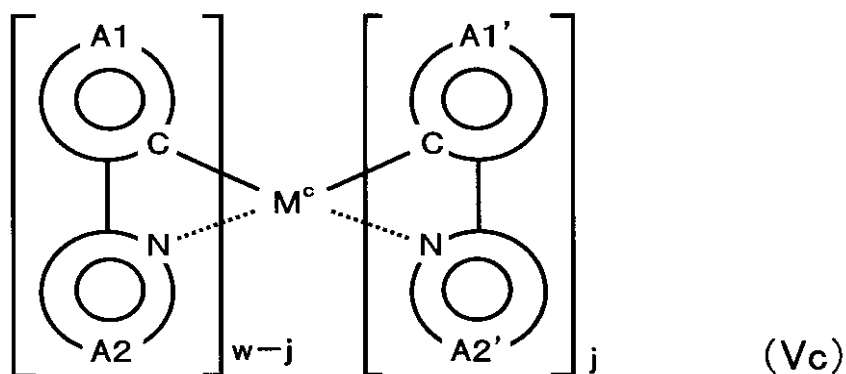


10

(一般式(Vb)中、 M^b はMと同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、環A1は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、環A2は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0108】

【化 3 2】



20

(一般式(Vc)中、 M^c はMと同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、 j は0、1又は2を表す。更に、環A1及び環A1'は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。また、環A2及び環A2'は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0109】

上記一般式(Va)、(Vb)、(Vc)において、環A1及び環A1'の基としては、好ましくは、例えばフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

40

【0110】

また、環A2、環A2'の基としては、好ましくは、例えばピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0111】

更に、一般式(Va)、(Vb)、(Vc)で表される化合物が有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル

50

基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0112】

上記置換基がアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。更に、置換基がアルケニル基である場合は、その炭素数は通常2以上6以下である。また、置換基がアルコキシカルボニル基である場合は、その炭素数は通常2以上6以下である。更に、置換基がアルコキシ基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。また、置換基がアリーロキシ基である場合は、その炭素数は通常6以上14以下である。更に、置換基がジアルキルアミノ基である場合は、その炭素数は通常2以上24以下である。また、置換基がジアリールアミノ基である場合は、その炭素数は通常12以上28以下である。更に、置換基がアシル基である場合は、その炭素数は通常1以上14以下である。また、置換基がハロアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上12以下である。

10

【0113】

なお、これら置換基は互いに連結して環を形成してもよい。具体例としては、環A1が有する置換基と環A2が有する置換基とが結合するか、又は、環A1'が有する置換基と環A2'が有する置換基とが結合するかして、一つの縮合環を形成してもよい。このような縮合環基としては、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

20

【0114】

中でも、環A1、環A1'、環A2及び環A2'の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリールアミノ基、カルバゾリル基が挙げられる。

【0115】

また、一般式(Va)、(Vb)、(Vc)における M^a 、 M^b 、 M^c として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金又は金が挙げられる。

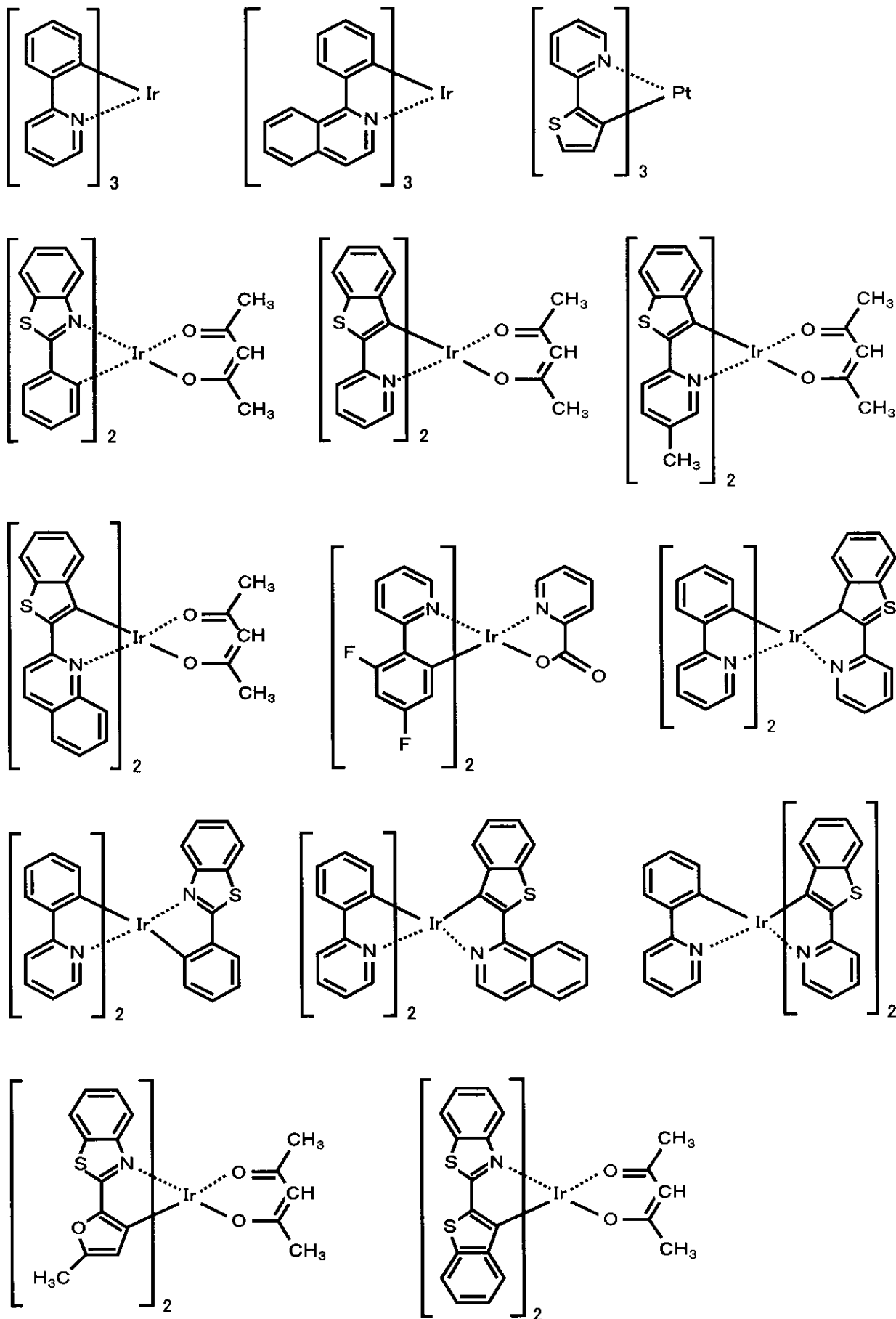
【0116】

上記一般式(V)、(Va)、(Vb)又は(Vc)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるものではない(以下において、Phはフェニル基を表す。)。

30

【0117】

【化 3 3】



10

20

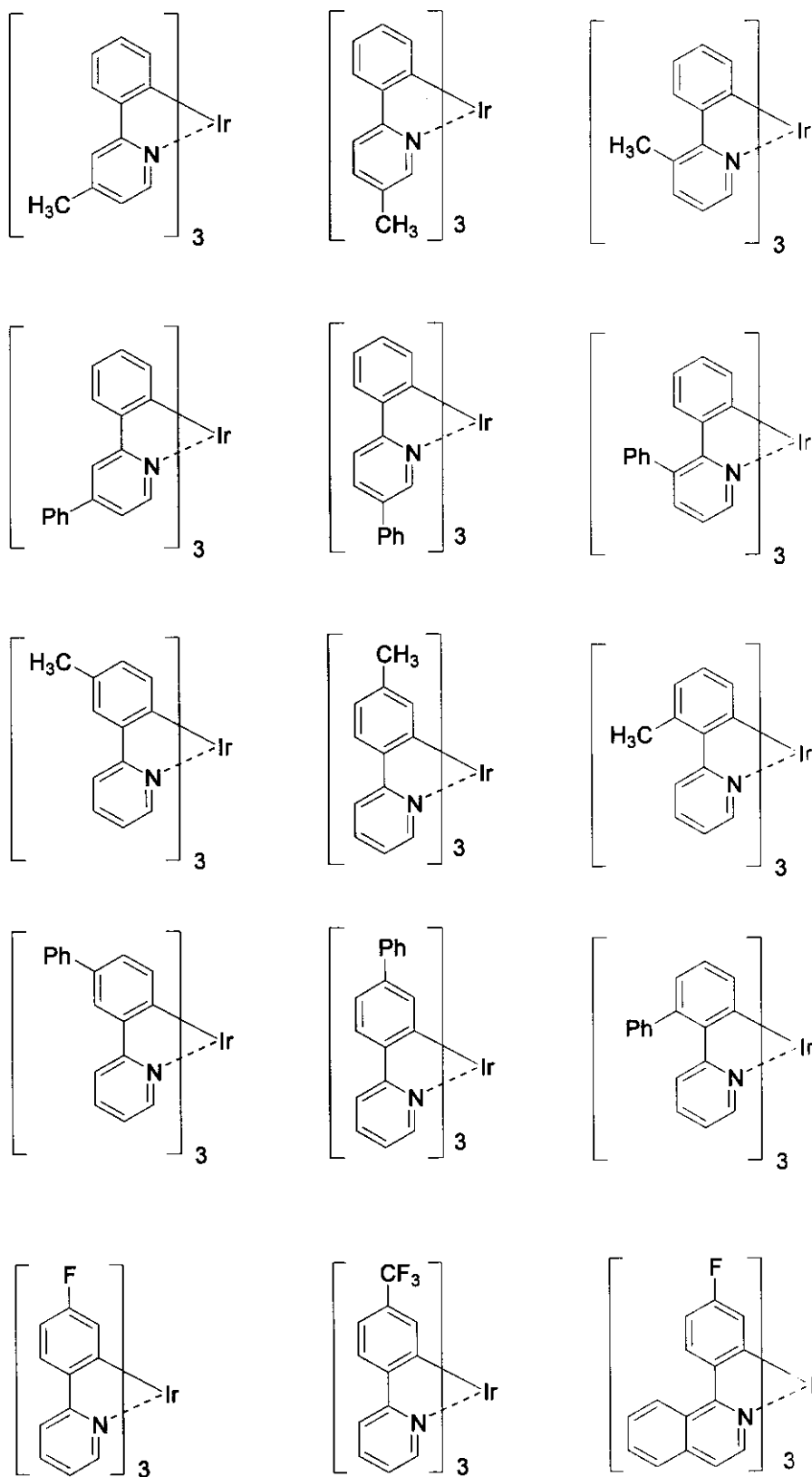
30

40

【 0 1 1 8 】

50

【化 3 4】



10

20

30

40

【0119】

上記一般式 (V)、(Va)、(Vb)、(Vc) で表される有機金属錯体の中でも、特に、配位子 L 及び / 又は L' として 2-アリールピリジン系配位子、即ち、2-アリールピリジン、これに任意の置換基が結合したもの、及び、これに任意の基が縮合してなるものを有する化合物が好ましい。

50

また、W O 2 0 0 5 / 0 1 9 3 7 3 号公報に記載の化合物も使用することができる。

【 0 1 2 0 】

次に、前記一般式 (VI) で表される化合物について説明する。

一般式 (VI) 中、 M^d は金属を表し、具体例としては、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金又は金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の 2 価の金属が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

また、一般式 (VI) において、 $R^{9\ 2}$ 及び $R^{9\ 3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

10

【 0 1 2 2 】

更に、T が炭素の場合、 $R^{9\ 4}$ 及び $R^{9\ 5}$ は、それぞれ独立に、 $R^{9\ 2}$ 及び $R^{9\ 3}$ と同様の例示物で表される置換基を表す。また、前述の如く、T が窒素の場合は $R^{9\ 4}$ 及び $R^{9\ 5}$ は無い。

【 0 1 2 3 】

また、 $R^{9\ 2} \sim R^{9\ 5}$ は更に置換基を有していてもよい。この場合の更に有していてもよい置換基には特に制限はなく、任意の基を置換基とすることができる。

20

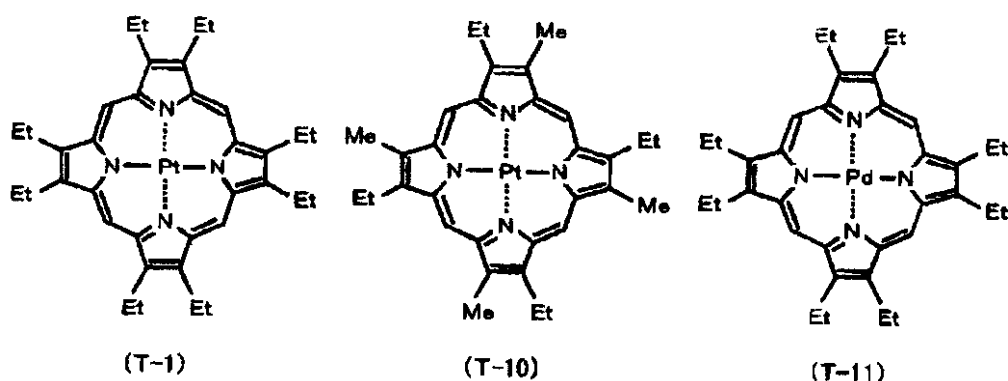
更に、 $R^{9\ 2} \sim R^{9\ 5}$ は互いに連結して環を形成してもよく、この環が更に任意の置換基を有していてもよい。

【 0 1 2 4 】

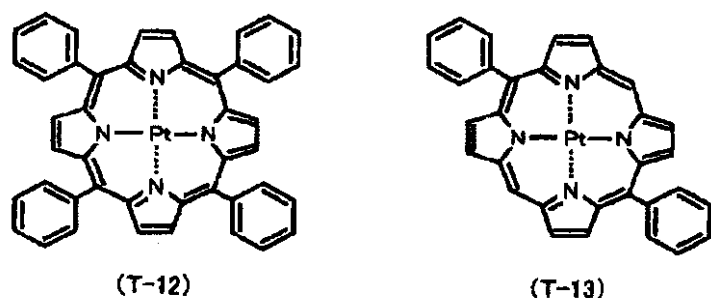
一般式 (VI) で表される有機金属錯体の具体例 (T - 1, T - 10 ~ T - 15) を以下に示すが、下記の例示化合物に限定されるものではない。なお、以下において、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表す。

【 0 1 2 5 】

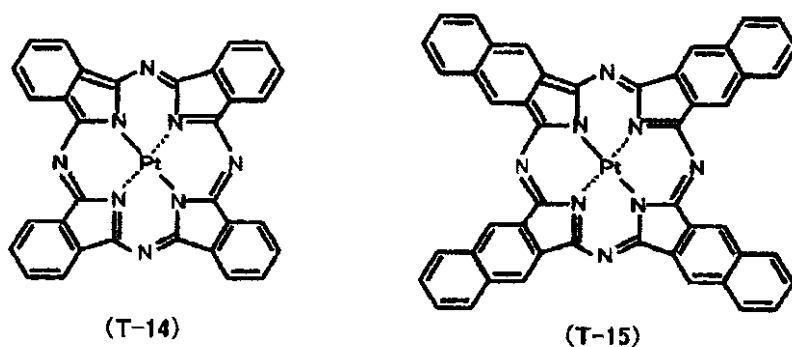
【化 3 5】



10



20



30

【0126】

[3] その他の成分

本発明の有機電界発光素子用組成物中には、前述した溶剤及び発光材料以外にも、必要に応じて、各種の他の溶剤を含んでいてもよい。このような他の溶剤としては、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

また、レベリング剤や消泡剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0127】

40

また、2層以上の層を湿式製膜法により積層する際に、これらの層が相溶することを防ぐため、製膜後に硬化させて不溶化させる目的で光硬化性樹脂や、熱硬化性樹脂を含有させておくこともできる。

【0128】

[4] 有機電界発光素子用組成物中の材料濃度と配合比

有機電界発光素子用組成物中の電荷輸送材料、発光材料及び必要に応じて添加可能な成分（レベリング剤など）などの固形分濃度は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.5重量%以上、最も好ましくは1重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、更に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは20重

50

量%以下である。この濃度が0.01重量%未満であると、薄膜を形成する場合、厚膜を形成するのが困難となり、80重量%を超えると、薄膜を形成するのが困難となる。

【0129】

また、本発明の有機電界発光素子用組成物において、発光材料/電荷輸送材料の重量混合比は、通常、0.1/99.9以上であり、より好ましくは0.5/99.5以上であり、更に好ましくは1/99以上であり、最も好ましくは2/98以上で、通常、50/50以下であり、より好ましくは40/60以下であり、更に好ましくは30/70以下であり、最も好ましくは20/80以下である。この比が0.1/99.9未満であったり、50/50を超えたりすると、著しく発光効率が低下する。

【0130】

10

[5] 有機電界発光素子用組成物の調製方法

本発明の有機電界発光素子用組成物は、電荷輸送材料、発光材料、及び必要に応じて添加可能なレベリング剤や消泡剤等の各種添加剤よりなる溶質を、適当な溶剤に溶解させることにより調製される。溶解工程に要する時間を短縮するため、及び組成物中の溶質濃度を均一に保つため、通常、液を攪拌しながら溶質を溶解させる。溶解工程は常温で行ってもよいが、溶解速度が遅い場合は加熱して溶解させることもできる。溶解工程終了後、必要に応じて、フィルタリング等の濾過工程を経由してもよい。

【0131】

[6] 有機電界発光素子用組成物の性状、物性等

20

(水分濃度)

有機電界発光素子を、有機電界発光素子用組成物を用いた湿式製膜法により層形成して製造する場合、用いる有機電界発光素子用組成物に水分が存在すると、形成された膜に水分が混入して膜の均一性が損なわれるため、有機電界発光素子用組成物中の水分含有量はできるだけ少ない方が好ましい。また一般に、有機電界発光素子は、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、有機電界発光素子用組成物中に水分が存在した場合、乾燥後の膜中に水分が残留し、素子の特性を低下させる可能性が考えられ好ましくない。

【0132】

具体的には、本発明の有機電界発光素子用組成物中に含まれる水分量は、通常1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下である。

30

【0133】

有機電界発光素子用組成物中の水分濃度の測定方法としては、日本工業規格「化学製品の水分測定法」(JIS K0068:2001)に記載の方法が好ましく、例えば、カールフィッシャー試薬法(JIS K0211-1348)等により分析することができる。

【0134】

(均一性)

本発明の有機電界発光素子用組成物は、湿式製膜プロセスでの安定性、例えば、インクジェット製膜法におけるノズルからの吐出安定性を高めるためには、常温で均一な液状であることが好ましい。常温で均一な液状とは、組成物が均一相からなる液体であり、かつ組成物中に粒径0.1μm以上の粒子成分を含有しないことをいう。

40

【0135】

(物性)

本発明の有機電界発光素子用組成物の粘度については、極端に低粘度の場合は、例えば製膜工程における過度の液膜流動による塗面不均一、インクジェット製膜におけるノズル吐出不良等が起こりやすくなり、極端に高粘度の場合は、インクジェット製膜におけるノズル目詰まり等が起こりやすくなる。このため、本発明の組成物の25における粘度は、通常2mPa・s以上、好ましくは3mPa・s以上、より好ましくは5mPa・s以上であり、通常1000mPa・s以下、好ましくは100mPa・s以下、より好ましくは50mPa・s以下である。

50

【0136】

また、本発明の有機電界発光素子用組成物の表面張力が高い場合は、基板に対する製膜用液の濡れ性が低下する、液膜のレベリング性が悪く、乾燥時の製膜面乱れが起こりやすくなる等の問題が発生するため、本発明の組成物の20における表面張力は、通常50 mN/m未満、好ましくは40 mN/m未満である。

【0137】

更に、本発明の有機電界発光素子用組成物の蒸気圧が高い場合は、溶剤の蒸発による溶質濃度の変化等の問題が起こりやすくなる。このため、本発明の組成物の25における蒸気圧は、通常50 mmHg以下、好ましくは10 mmHg以下、より好ましくは1 mmHg以下である。

10

【0138】

[7] 有機電界発光素子用組成物の保存方法

本発明の有機電界発光素子用組成物は、紫外線の透過を防ぐことのできる容器、例えば、褐色ガラス瓶等に充填し、密栓して保管することが好ましい。保管温度は、通常-30以上、好ましくは0以上で、通常35以下、好ましくは25以下である。

【0139】

[有機電界発光素子]

本発明の有機電界発光素子は、前記一般式(I)で表される本発明の電荷輸送材料を含む層を有するものである。

【0140】

図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を示す断面の模式図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は発光層、5は電子注入層、6は陰極を各々表す。

20

【0141】

[1] 基板

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

30

【0142】

[2] 陽極

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は発光層側の層(正孔注入層3又は発光層4など)への正孔注入の役割を果たすものである。

【0143】

この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

40

【0144】

陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いて陽極を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0145】

50

陽極 2 は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

【 0 1 4 6 】

陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常 60 % 以上、好ましくは 80 % 以上とすることが望ましい。この場合、陽極の厚みは通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下程度である。不透明でよい場合は陽極 2 の厚みは任意であり、陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、更には上記の陽極 2 の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【 0 1 4 7 】

陽極に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的に、陽極表面を紫外線 (UV) / オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理したりすることは好ましい。

【 0 1 4 8 】

[3] 正孔注入層

正孔注入層 3 は陽極 2 から発光層 4 へ正孔を輸送する層であるため、正孔注入層 3 には正孔輸送性化合物を含むことが好ましい。

【 0 1 4 9 】

正孔注入層 3 では、電氣的に中性の化合物から電子が一つ除かれたカチオンラジカルが、近傍の電氣的に中性な化合物から一電子を受容することによって、正孔が移動する。素子非通電時の正孔注入層 3 にカチオンラジカル化合物が含まれない場合は、通電時に、正孔輸送性化合物が陽極 2 に電子を与えることにより正孔輸送性化合物のカチオンラジカルが生成し、このカチオンラジカルと電氣的に中性な正孔輸送性化合物との間で電子の授受が行われることにより正孔を輸送する。

【 0 1 5 0 】

正孔注入層 3 にカチオンラジカル化合物が含まれると、陽極 2 による酸化によって生成する以上の濃度で正孔輸送に必要なカチオンラジカルが存在することになり、正孔輸送性能が向上するため、正孔注入層 3 にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましい。カチオンラジカル化合物の近傍に電氣的に中性な正孔輸送性化合物が存在すると、電子の受け渡しスムーズに行われるため、正孔注入層 3 にカチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが更に好ましい。

【 0 1 5 1 】

ここで、カチオンラジカル化合物とは、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンからなるイオン化合物であり、移動しやすい正孔 (フリーキャリア) を既に有している。

【 0 1 5 2 】

また、正孔輸送性化合物に電子受容性化合物を混合することによって、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物への一電子移動が起こり、上述のカチオンラジカル化合物が生成する。このため、正孔注入層 3 に正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことが好ましい。

【 0 1 5 3 】

以上の好ましい材料についてまとめると、正孔注入層 3 に正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことが更に好ましい。また、正孔注入層 3 にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが更に好ましい。

【 0 1 5 4 】

更に、必要に応じて、正孔注入層 3 には電荷のトラップになりにくいバインダー樹脂や、塗布性改良剤を含んでいてもよい。

【 0 1 5 5 】

但し、正孔注入層 3 として、電子受容性化合物のみを湿式製膜法によって陽極 2 上に製

10

20

30

40

50

膜し、その上から直接、本発明の有機電界発光素子用組成物を塗布、積層することも可能である。この場合、本発明の有機電界発光素子用組成物の一部が電子受容性化合物と相互作用することによって、正孔注入性に優れた層が形成される。

【0156】

(正孔輸送性化合物)

正孔輸送性化合物としては、4.5 eV ~ 6.0 eV のイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。

【0157】

正孔輸送性化合物の例としては、本発明の電荷輸送材料の他、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましい。

10

【0158】

芳香族アミン化合物の中でも、特に、本発明の電荷輸送材料などの芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

【0159】

芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、100000以下的高分子化合物(繰り返し単位が連なる重合型有機化合物)が更に好ましい。

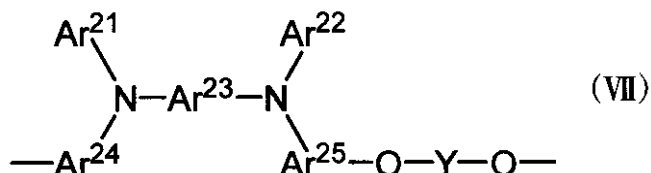
20

【0160】

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記一般式(VII)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

【0161】

【化36】

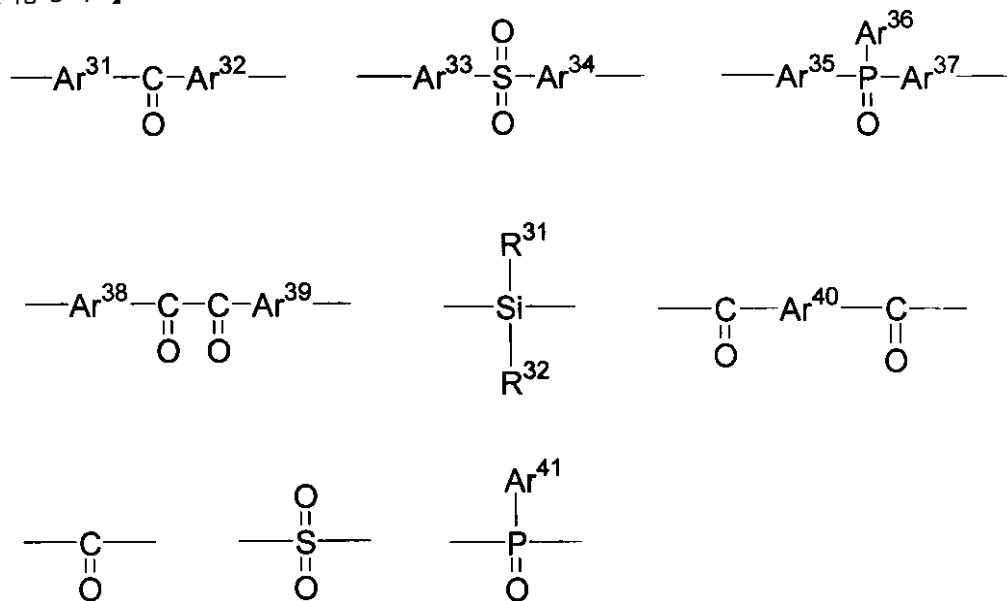


30

(一般式(VII)中、 Ar^{21} , Ar^{22} は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表す。Yは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0162】

【化 3 7】



10

(上記各式中、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の1価又は2価の基を表す。 R^{31} 及び R^{32} は、各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。)) 20

【0163】

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ 及び $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ としては、任意の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環由来の、1価又は2価の基が適用可能である。これらは各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、任意の置換基を有していてもよい。

【0164】

その芳香族炭化水素環としては、5又は6員環の単環又は2～5縮合環が挙げられる。具体例としては、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、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられる。 30

【0165】

また、その芳香族複素環としては、5又は6員環の単環又は2～4縮合環が挙げられる。具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが挙げられる。 40

【0166】

また、 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{35}$ 、 $\text{Ar}^{37} \sim \text{Ar}^{40}$ としては、上に例示した1種類又は2種類以上の芳香族炭化水素環及び/又は芳香族複素環由来の2価の基を2つ以上連結して用いることもできる。

【0167】

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{41}$ の芳香族炭化水素環及び/又は芳香族複素環由来の基は、更に置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。置換基の種類は特に制限されないが、例としては、次の置換基群Zから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

【0168】

50

[置換基群 Z]

メチル基、エチル基等の、炭素数が通常 1 以上、通常 10 以下、好ましくは 8 以下のアルキル基；ビニル基等の、炭素数が通常 2 以上、通常 11 以下、好ましくは 5 以下のアルケニル基；エチニル基等の、炭素数が通常 2 以上、通常 11 以下、好ましくは 5 以下のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基等の、炭素数が通常 1 以上、通常 10 以下、好ましくは 6 以下のアルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の、炭素数が通常 4 以上、好ましくは 5 以上、通常 25 以下、好ましくは 14 以下のアリーロキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常 2 以上、通常 11 以下、好ましくは 7 以下のアルコキシカルボニル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、炭素数が通常 2 以上、通常 20 以下、好ましくは 12 以下のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N - カルバゾリル基等の、炭素数が通常 10 以上、好ましくは 12 以上、通常 30 以下、好ましくは 22 以下のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等の、炭素数が通常 6 以上、好ましくは 7 以上、通常 25 以下、好ましくは 17 以下のアリールアルキルアミノ基；アセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常 2 以上、通常 10 以下、好ましくは 7 以下のアシル基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等の、炭素数が通常 1 以上、通常 8 以下、好ましくは 4 以下のハロアルキル基；メチルチオ基、エチルチオ基等の、炭素数が通常 1 以上、通常 10 以下、好ましくは 6 以下のアルキルチオ基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の、炭素数が通常 4 以上、好ましくは 5 以上、通常 25 以下、好ましくは 14 以下のアリールチオ基；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の、炭素数が通常 2 以上、好ましくは 3 以上、通常 33 以下、好ましくは 26 以下のシリル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の、炭素数が通常 2 以上、好ましくは 3 以上、通常 33 以下、好ましくは 26 以下のシロキシ基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基等の、炭素数が通常 6 以上、通常 30 以下、好ましくは 18 以下の芳香族炭化水素環基；チエニル基、ピリジル基等の、炭素数が通常 3 以上、好ましくは 4 以上、通常 28 以下、好ましくは 17 以下の芳香族複素環基。

【 0 1 6 9 】

$Ar^{2\ 1}$ 、 $Ar^{2\ 2}$ としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフエン環、ピリジン環由来の 1 価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基が更に好ましい。

【 0 1 7 0 】

また、 $Ar^{2\ 3} \sim Ar^{2\ 5}$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の 2 価の基が好ましく、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基が更に好ましい。

【 0 1 7 1 】

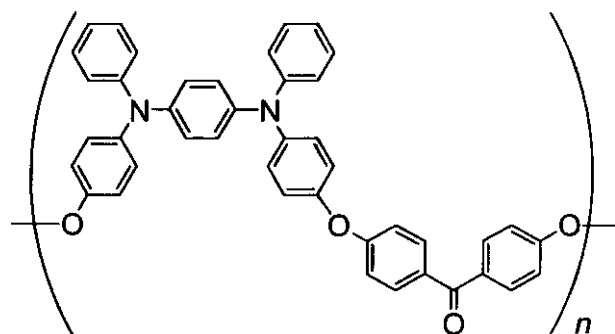
$R^{3\ 1}$ 、 $R^{3\ 2}$ としては、水素原子又は任意の置換基が適用可能である。これらは互いに同一であってもよく、異なってもよい。置換基の種類は、特に制限されないが、適用可能な置換基を例示するならば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。これらの具体例としては、前記の置換基群 Z において例示した各基が挙げられる。

【 0 1 7 2 】

一般式 (VII) で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、WO 2005 / 089024 号に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であり、例えば下記構造式で表される化合物 (PB - 1) が挙げられるが、何らそれらに限定されるものではない。

【 0 1 7 3 】

【化 3 8】



PB-1

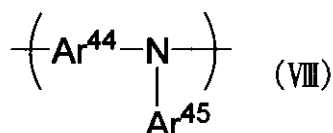
10

【 0 1 7 4】

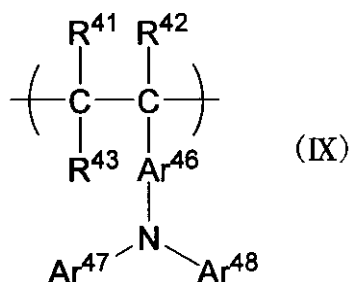
他の芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記一般式 (VIII) 及び / 又は一般式 (IX) で表される繰り返し単位を含む高分子化合物が挙げられる。

【 0 1 7 5】

【化 3 9】



20



30

(一般式 (VIII)、(IX) 中、 Ar^{45} 、 Ar^{47} 及び Ar^{48} は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 Ar^{44} 及び Ar^{46} は各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表す。また、 $\text{Ar}^{45} \sim \text{Ar}^{48}$ のうち、同一のN原子に結合する2つの基は互いに結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ は各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。)

【 0 1 7 6】

Ar^{45} 、 Ar^{47} 、 Ar^{48} 及び Ar^{44} 、 Ar^{46} の具体例、好ましい例、有していてもよい置換基の例及び好ましい置換基の例は、それぞれ、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ と同様である。 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ はとして好ましくは水素原子又は[置換基群Z]に記載されている置換基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素基である。

40

【 0 1 7 7】

一般式 (VIII) 及び / 又は (IX) で表される繰り返し単位を含む芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、WO 2005 / 089024号に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であるが、何らそれらに限定されるものではない。

【 0 1 7 8】

また、湿式製膜法により正孔注入層を形成する場合には、種々の溶剤に溶解し易い正孔輸送性化合物が好ましい。芳香族三級アミン化合物としては、例えば、ピナフチル系化合

50

物（特開 2004-014187）及び非対称 1, 4-フェニレンジアミン化合物（特開 2004-026732）が好ましい。

【0179】

また、従来、有機電界発光素子における正孔注入・輸送性の薄膜精製材料として利用されてきた芳香族アミン化合物の中から、種々の溶剤に溶解し易い化合物を適宜選択してもよい。正孔注入層の正孔輸送性化合物に適用可能な芳香族アミン化合物としては、例えば、有機電界発光素子における正孔注入・輸送性の層形成材料として利用されてきた、従来公知の化合物が挙げられる。例えば、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の 3 級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開昭 59-194393 号公報）；4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン化合物（特開平 5-234681 号公報）；トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン化合物（米国特許第 4, 923, 774 号）；N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン化合物（米国特許第 4, 764, 625 号）；, , ', ' -テトラメチル-, ' -ビス(4-ジ(p-トリル)アミノフェニル)-p-キシレン（特開平 3-269084 号公報）；分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体（特開平 4-129271 号公報）；ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物（特開平 4-175395 号公報）；エチレン基で 3 級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開平 4-264189 号公報）；スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平 4-290851 号公報）；チオフェン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結した化合物（特開平 4-304466 号公報）；スターバースト型芳香族トリアミン化合物（特開平 4-308688 号公報）；ベンジルフェニル化合物（特開平 4-364153 号公報）；フルオレン基で 3 級アミンを連結した化合物（特開平 5-25473 号公報）；トリアミン化合物（特開平 5-239455 号公報）；ビスジピリジルアミノビフェニル（特開平 5-320634 号公報）；N, N, N-トリフェニルアミン誘導体（特開平 6-1972 号公報）；フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特開平 7-138562 号公報）；ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平 7-252474 号公報）；ヒドラゾン化合物（特開平 2-311591 号公報）；シラザン化合物（米国特許第 4, 950, 950 号公報）；シラナミン誘導体（特開平 6-49079 号公報）；ホスファミン誘導体（特開平 6-25659 号公報）；キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの芳香族アミン化合物は、必要に応じて 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0180】

また、正孔注入層の正孔輸送性化合物に適用可能なフタロシアニン誘導体又はポルフィリン誘導体の好ましい具体例としては、ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリンコバルト(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン銅(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリンバナジウム(IV)オキシド、5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィリン、29H, 31H-フタロシアニン銅(II)、フタロシアニン亜鉛(II)、フタロシアニンチタン、フタロシアニンオキシドマグネシウム、フタロシアニン鉛、フタロシアニン銅(II)、4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン等が挙げられる。

【0181】

また、正孔注入層の正孔輸送性化合物として適用可能なオリゴチオフェン誘導体の好ましい具体例としては、-ターチオフェンとその誘導体、-セキシチオフェンとその誘導体、ナフタレン環を含有するオリゴチオフェン誘導体（特開 6-256341）等が挙げられる。

【0182】

また、本発明における正孔輸送性化合物として適用可能なポリチオフェン誘導体の好ましい具体例としては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)等が挙げられる。

【0183】

なお、これらの正孔輸送性化合物の分子量は、高分子化合物(繰返し単位が連なる重合性化合物)の場合を除いて、通常9000以下、好ましくは5000以下、また、通常200以上、好ましくは400以上の範囲である。正孔輸送性化合物の分子量が高過ぎると合成及び精製が困難であり好ましくない一方で、分子量が低過ぎると耐熱性が低くなるおそれがありやはり好ましくない。

10

【0184】

正孔注入層の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種又は2種以上と、その他の正孔輸送性化合物1種又は2種以上とを併用するのが好ましい。

【0185】

(電子受容性化合物)

電子受容性化合物とは、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましく、具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、5 eV以上の化合物である化合物が更に好ましい。

20

【0186】

例としては、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート等の有機基の置換したオニウム塩、塩化鉄(III)(特開平11-251067)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物、テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(特開2003-31365)等の芳香族ホウ素化合物、フラーレン誘導体、ヨウ素等が挙げられる。

【0187】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物が好ましく、種々の溶剤に可溶で湿式塗布に適用可能である点で有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物が好ましい。

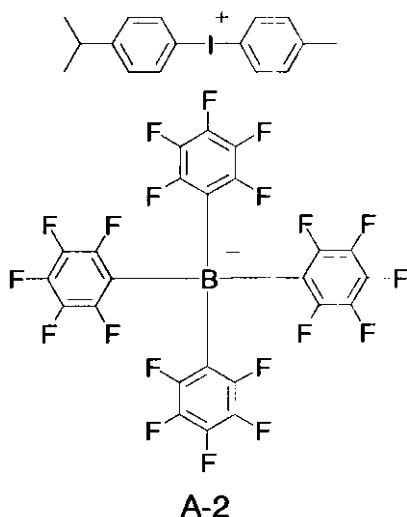
30

【0188】

電子受容性化合物として好適な有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、WO2005/089024号に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であり、例えば下記構造式で表される化合物(A-2)が挙げられるが、何らそれらに限定されるものではない。

【0189】

【化 4 0】



10

【0190】

(カチオンラジカル化合物)

カチオンラジカル化合物とは、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンからなるイオン化合物である。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

20

【0191】

カチオンラジカルは、正孔輸送性化合物に前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましく、正孔輸送性化合物として更に好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、溶解性などの点から更に好ましい。

【0192】

カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンからなるカチオンイオン化合物が生成する。

30

【0193】

PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエマルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合(脱水素重合)、即ち、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化することによっても生成する。この酸化重合(脱水素重合)の場合、モノマーが酸化されることにより、高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

40

【0194】

正孔注入層3は、湿式製膜法又は真空蒸着法により陽極2上に形成される。

【0195】

陽極2として一般的に用いられるITO(インジウム・スズ酸化物)は、その表面粗さが10nm程度の粗さ(Ra)を有するのに加えて、局所的に突起を有することが多く、短絡欠陥を生じ易いという問題があった。陽極2の上に形成される正孔注入層3は湿式製膜法により形成することは、真空蒸着法より形成する場合と比較して、これら陽極表面の凹凸に起因する、素子の欠陥の発生を低減する利点を有する。

【0196】

50

湿式製膜法による層形成の場合は、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）の１種又は２種以上の所定量を、必要により電荷のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤を添加して、溶剤に溶解させて、塗布溶液を調製し、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式製膜法により陽極上に塗布し、乾燥して、正孔注入層３を形成させる。

【０１９７】

湿式製膜法による層形成のために用いられる溶剤としては、前述の各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を溶解することが可能な溶剤であれば、その種類は特に限定されないが、正孔注入層に用いられる各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を失活させる恐れのある、失活物質又は失活物質を発生させるものを含まないものが好ましい。

10

【０１９８】

これらの条件を満たす好ましい溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤及びエステル系溶剤が挙げられる。具体的には、エーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテルアセタート（ＰＧＭＥＡ）等の脂肪族エーテル；１，２－ジメトキシベンゼン、１，３－ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、２－メトキシトルエン、３－メトキシトルエン、４－メトキシトルエン、２，３－ジメチルアニソール、２，４－ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等が挙げられる。エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－ブチル等の脂肪族エステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ｎ－ブチル等の芳香族エステル等が挙げられる。これらは何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

20

【０１９９】

上述のエーテル系溶剤及びエステル系溶剤以外に使用可能な溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは何れか１種を単独で用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。また、これらの溶剤のうち１種又は２種以上を、上述のエーテル系溶剤及びエステル系溶剤のうち１種又は２種以上と組み合わせて用いてもよい。特に、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤は、電子受容性化合物及びカチオンラジカル化合物を溶解する能力が低いため、エーテル系溶剤及びエステル系溶剤と混合して用いることが好ましい。

30

【０２００】

塗布溶液中における溶剤の濃度は、通常１０重量％以上、好ましくは３０重量％以上、より好ましくは５０重量％以上、また、通常９９．９９重量％以下、好ましくは９９．９９重量％以下、更に好ましくは９９．９重量％以下の範囲である。なお、２種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにする。

【０２０１】

真空蒸着法による層形成の場合には、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）の１種又は２種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れ（２種以上材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気した後、るつぼを加熱して（２種以上材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（２種以上材料を用いる場合はそれぞれ独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極上に正孔注入層を形成させる。なお、２種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱し蒸発させて正孔注入層形成に用いることもできる。

40

【０２０２】

このようにして形成されるよい正孔注入層３の膜厚は、通常５ nm以上、好ましくは１

50

0 nm以上、また、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲である。

なお、正孔注入層3は図6に示す如く、これを省略しても良い。

【0203】

[4] 発光層

正孔注入層3の上には発光層4が設けられる。発光層4は発光材料を含む層であり、電界を与えられた電極間において、陽極2から正孔注入層3を通じて注入された正孔と、陰極6から電子輸送層5を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。発光層4は発光材料(ドーパント)と1種又は2種以上のホスト材料を含むことが好ましく、発光層4は本発明の電荷輸送材料をホスト材料として含むことが更に好ましく、本発明の有機電界発光素子用組成物を用い、湿式製膜法によって作製された層であることが特に好ましい。

10

【0204】

ここで、湿式製膜法として具体的には、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法などを使用できる。

【0205】

なお、発光層4は、本発明の性能を損なわない範囲で、他の材料、成分を含んでいてもよい。

【0206】

一般に有機電界発光素子において、同じ材料を用いた場合、電極間の膜厚が薄い方が、実効電界が大きくなる為、注入される電流が多くなるので、駆動電圧は低下する。その為、電極間の総膜厚は薄い方が、有機電界発光素子の駆動電圧は低下するが、あまりに薄いと、ITO等の電極に起因する突起により短絡が発生する為、ある程度の膜厚が必要となる。

20

【0207】

本発明においては、発光層4以外に、正孔注入層3及び後述の電子輸送層5等の有機層を有する場合、発光層4と正孔注入層3や電子輸送層5等の他の有機層とを合わせた総膜厚は通常30 nm以上、好ましくは50 nm以上であり、更に好ましくは100 nm以上で、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下であり、更に好ましくは300 nm以下である。また、発光層4以外の正孔注入層3や後述の電子注入層5の導電性が高い場合、発光層4に注入される電荷量が増加する為、例えば正孔注入層3の膜厚を厚くして発光層4の膜厚を薄くし、総膜厚をある程度の膜厚を維持したまま駆動電圧を下げることも可能である。

30

【0208】

よって、発光層4の膜厚は、通常10 nm以上、好ましくは20 nm以上で、通常300 nm以下、好ましくは200 nm以下である。なお、本発明の素子が、陽極及び陰極の両極間に、発光層4のみを有する場合の発光層4の膜厚は、通常30 nm以上、好ましくは50 nm以上、通常500 nm以下、好ましくは300 nm以下である。

【0209】

[5] 電子注入層

電子注入層5は陰極6から注入された電子を効率よく発光層4へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行うには、電子注入層5を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましく、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が用いられる。

40

電子注入層5の膜厚は0.1~5 nmが好ましい。

【0210】

また、陰極6と有機発光層4又は後述の電子輸送層8との界面にLiF、MgF₂、Li₂O、CsCO₃等の極薄絶縁膜(0.1~5 nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl.Phys.Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年; SID 04 Digest, 154頁)。

50

【0211】

更に、後述するバソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーブする（特開平10-270171号公報、特開2002-100478号公報、特開2002-100482号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常、5nm以上、好ましくは10nm以上で、通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

【0212】

電子注入層5は、発光層4と同様にして塗布法、或いは真空蒸着法により発光層4上に積層することにより形成される。真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼ又は金属ボートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、るつぼ又は金属ボートを加熱して蒸発させ、るつぼ又は金属ボートと向き合せて置かれた基板上に電子注入層を形成する。

10

【0213】

アルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及びディスペンサーと向き合せて置かれた基板上に電子注入・輸送層を形成する。

20

【0214】

このとき、電子注入層5の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。

なお、電子注入層5は、図5、6に示す如く、これを省略しても良い。

【0215】

[6] 陰極

陰極6は、有機発光層側の層（電子注入層5又は有機発光層4など）に電子を注入する役割を果たす。陰極6として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

30

【0216】

陰極6の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0217】

[7] その他の構成層

以上、図1に示す層構成の素子を中心に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子における陽極2及び陰極6と発光層4との間には、その性能を損なわない限り、上記説明にある層の他にも、任意の層を有していてもよく、また発光層4以外の任意の層を省略してもよい。

【0218】

有してもよい層としては例えば、電子輸送層7が挙げられる。電子輸送層7は素子の発光効率を更に向上させることを目的として、図2に示す如く、発光層4と電子注入層5との間に設けられる。

【0219】

40

50

電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 6 から注入された電子を効率よく発光層 4 の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 6 又は電子注入層 5 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

このような条件を満たす材料としては、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭 59 - 194393 号公報）、10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3 - 又は 5 - ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5,645,948 号）、キノキサリン化合物（特開平 6 - 207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平 5 - 331459 号公報）、2 - t - ブチル - 9,10 - N,N' - ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛などが挙げられる。

10

【0220】

電子輸送層 7 の膜厚は、通常下限は 1 nm、好ましくは 5 nm 程度であり、上限は通常 300 nm、好ましくは 100 nm 程度である。

【0221】

電子輸送層 7 は、正孔注入層 3 と同様にして塗布法、或いは真空蒸着法により有機発光層 4 上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

20

【0222】

また、特に、発光物質として燐光材料を用いたり、青色発光材料を用いたりする場合、図 3 に示す如く、正孔阻止層 8 を設けることも効果的である。正孔阻止層 8 は正孔と電子を発光層 4 内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。即ち、正孔阻止層 8 は、発光層 4 から移動してくる正孔が電子輸送層 7 に到達するのを阻止することで、発光層 4 内で電子との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層 4 内に閉じこめる役割と、電子輸送層 8 から注入された電子を効率よく発光層 4 の方向に輸送する役割がある。

【0223】

正孔阻止層 8 は、陽極 2 から移動してくる正孔を陰極 6 に到達するのを阻止する役割と、陰極 6 から注入された電子を率よく有機発光層 4 の方向に輸送することができる化合物により、発光層 4 の上に、発光層 4 の陰極 6 側の界面に接するように積層形成される。

30

【0224】

正孔阻止層 8 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（HOMO、LUMO の差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。

【0225】

このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2 - メチル - 8 - キノラト）アルミニウム - μ - オキソ - ビス - （2 - メチル - 8 - キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルピフェニル誘導体等のスチリル化合物（特開平 11 - 242996）、3 - （4 - ピフェニルイル） - 4 - フェニル - 5（4 - tert - ブチルフェニル） - 1,2,4 - トリアゾール等のトリアゾール誘導体（特開平 7 - 41759 号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（特開平 10 - 79297 号公報）が挙げられる。

40

【0226】

更に、WO2005/022962 号公報に記載の 2,4,6 位が置換されたピリジン環を少なくとも 1 個有する化合物も正孔阻止材料として好ましい。

【0227】

正孔阻止層 8 の膜厚は、通常 0.3 nm 以上、好ましくは 0.5 nm 以上で、通常 10

50

0 nm以下、好ましくは50 nm以下である。

【0228】

正孔阻止層8も正孔注入層3と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0229】

電子輸送層7及び正孔阻止層8は必要に応じて、適宜設ければよく、1)電子輸送層のみ、2)正孔阻止層のみ、3)正孔阻止層/電子輸送層の積層、4)用いない、等、用法がある。

【0230】

正孔阻止層8と同様の目的で、図4に示す如く、正孔注入層3と発光層4の間に電子阻止層9を設けることも効果的である。電子阻止層9は、発光層4から移動してくる電子が正孔注入層3に到達するのを阻止することで、発光層4内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層4内に閉じこめる役割と、正孔注入層3から注入された正孔を効率よく有機発光層4の方向に輸送する役割がある。

【0231】

電子阻止層9に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ(HOMO、LUMOの差)が大きいこと、励起三重項準位(T1)が高いことが挙げられる。また、発光層4を湿式製膜法で形成する場合、電子阻止層9も湿式製膜法で形成することが、素子製造が容易となるため、好ましい。

【0232】

このため、電子阻止層9も湿式製膜適合性を有することが好ましく、このような電子阻止層9に用いられる材料としては、F8-TFBに代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体(WO2004/084260号公報記載)等が挙げられる。

【0233】

なお、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極6、電子注入層5、有機発光層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2～図6に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0234】

更には、図1に示す層構成を複数段重ねた構造(発光ユニットを複数積層させた構造)とすることも可能である。その際には段間(発光ユニット間)の界面層(陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層)の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層(CGL)として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0235】

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【実施例】

【0236】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0237】

[合成例]

以下に本発明の電荷輸送材料に用いられる化合物の合成例を示す。

なお、以下の合成例において、ガラス転移温度はDSC測定により、気化温度はTG-DTA測定により、融点はDSC測定又はTG-DTA測定によりそれぞれ求めた。

【0238】

(合成例1：前記一般式(I)で表される本発明に係る化合物(I-1)の合成)

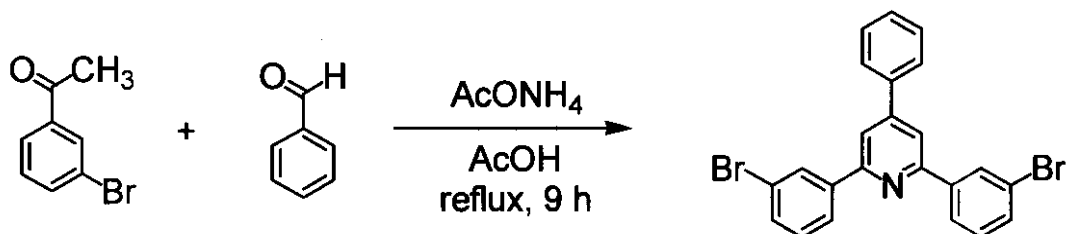
10

20

30

40

【化 4 1】



目的物 1

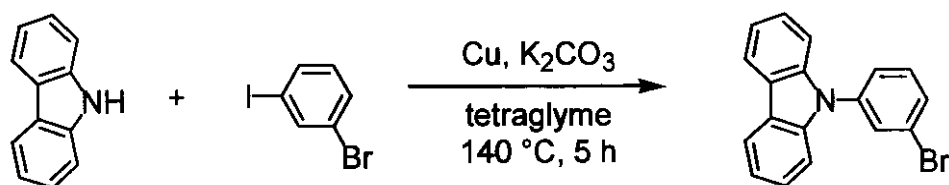
10

【0 2 3 9】

空气中、3'-プロモアセトフェノン(25.0 g)、ベンズアルデヒド(6.66 g)、酢酸アンモニウム(62.0 g)、及び酢酸(157 ml)を、加熱還流下、9時間攪拌し、室温まで放冷した。析出した結晶を濾過により回収した後、エタノールで2回洗浄し、減圧乾燥することにより、目的物1の2,6-ビス(3-プロモフェニル)-4-フェニルピリジン(6.72 g、収率23%)を白色結晶として得た。

【0 2 4 0】

【化 4 2】



目的物 2

20

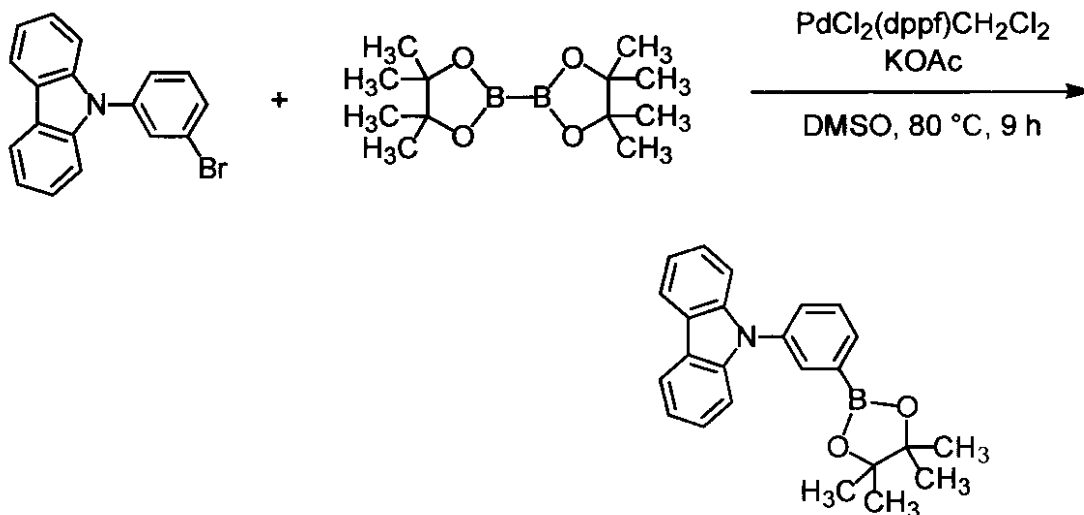
【0 2 4 1】

窒素気流中、カルバゾール(7.00 g)、3-プロモヨードベンゼン(14.2 g)、銅粉末(2.66 g)、炭酸カリウム(5.79 g)、及びテトラグライム(10 ml)を、140 に加熱下、5時間攪拌し、室温まで放冷した。反応終了後、反応液にクロロホルムを加え、不溶物を濾別した。濾液に含まれるクロロホルムを減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。減圧乾燥することにより、目的物2(10.5 g、収率78%)を無色粘調液体として得た。

30

【0 2 4 2】

【化 4 3】



目的物 3

10

【0 2 4 3】

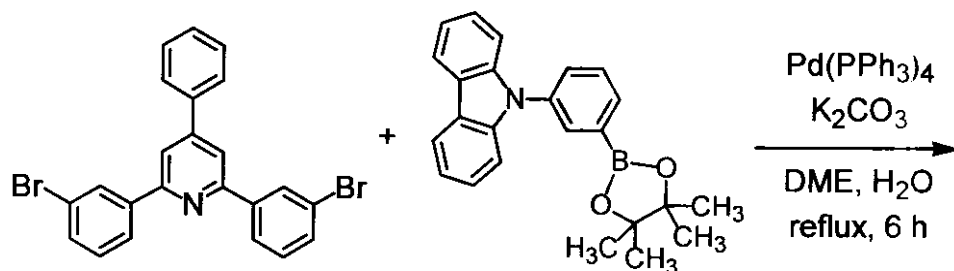
窒素気流中、目的物 2 (10.5 g)、ビス(ピナコラートジボロン) (9.93 g)、酢酸カリウム (10.9 g)、及び無水ジメチルスルホキシド (190 ml) を、60 に加熱下、15 分間攪拌し、[1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体 (0.799 g) を加え、80 に加熱下、9 時間攪拌した。室温まで放冷した後、反応液に水 (250 ml)、トルエン (500 ml) を加え、攪拌した。水層をトルエンで 2 回再抽出した後、有機層を合わせ、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた。硫酸マグネシウム及び活性白土を濾別し、トルエンを減圧留去した。析出した結晶を冷メタノールで洗浄し、減圧乾燥することにより、目的物 3 (9.86 g、収率 80%) を白色結晶として得た。

20

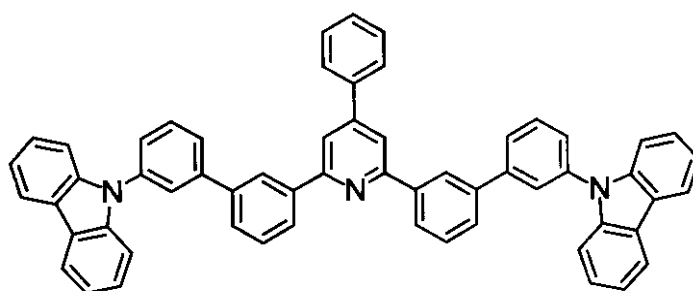
【0 2 4 4】

30

【化 4 4】



10



目的物 4

20

【0 2 4 5】

窒素気流中、目的物 1 (1 . 8 6 g)、目的物 3 (3 . 8 4 g)、ジメトキシエタン (8 0 m l)、及び水 (1 2 m l) の混合物に、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0 . 3 7 g)、炭酸カリウム (3 . 3 2 g) を順次投入し、加熱還流下、6 時間撹拌した。得られた溶液に食塩水 (1 0 0 m l) を加えてから、ジクロロメタン (2 × 1 0 0 m l) で抽出後、有機層に無水硫酸マグネシウム、活性白土を加えて、撹拌後、

30

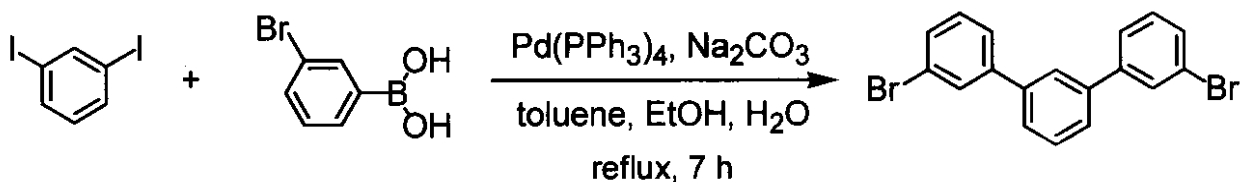
DEI - MS ($m/z = 789$ (M^+))

このものの気化温度は 5 4 1 、融点は検出されず、ガラス転移温度は 1 2 5 であつた。

【0 2 4 6】

(合成例 2 : 前記一般式 (I) で表される本発明に係る化合物 (I - 2) の合成)

【化 4 5】



40

目的物 5

【0 2 4 7】

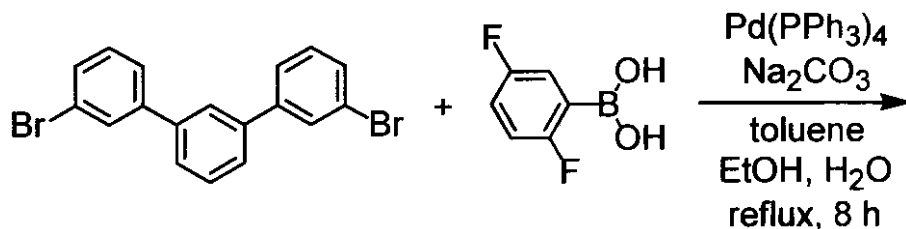
窒素気流中、1,3-ジヨードベンゼン (1 4 . 9 g)、3-ブロモフェニルボロン酸 (2 0 . 0 g)、トルエン (2 0 0 m l)、及びエタノール (5 0 m l) の混合物に、炭酸ナトリウム (2 4 . 0 g) の水溶液 (1 0 0 m l)、テトラキス (トリフェニルフォス

50

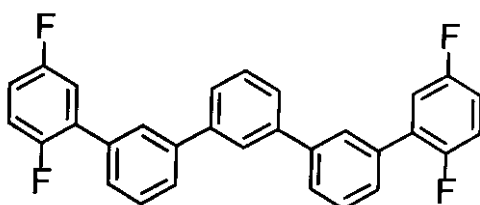
フィン)パラジウム(2.00g)、を順次投入し、加熱還流下、7時間攪拌した。得られた溶液に水(200ml)、トルエン(100ml)を加えてから、水層をトルエン(2×100ml)で抽出後、有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウム、活性白土を加えて、攪拌後、濾過、濃縮して得られた固形分を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物5(15.5g)を得た。

【0248】

【化46】



10



20

目的物6

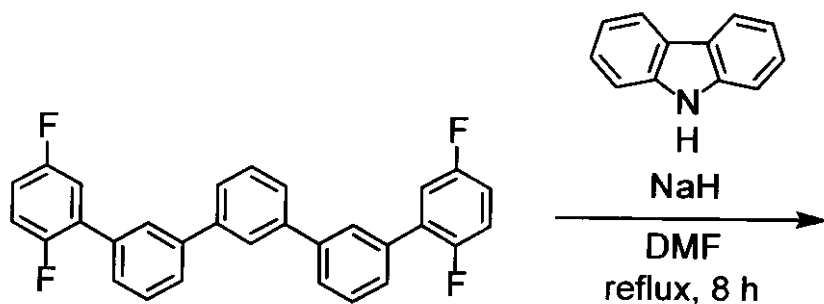
【0249】

窒素気流中、目的物5(8.19g)、2,5-ジフルオロフェニルボロン酸(10.0g)、トルエン(150ml)、及びエタノール(25ml)の混合物に、炭酸ナトリウム(11.2g)の水溶液(75ml)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(0.975g)、を順次投入し、加熱還流下、8時間攪拌した。得られた溶液に水(150ml)、トルエン(100ml)を加えてから、水層をトルエン(2×100ml)で抽出後、有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウム、活性白土を加えて、攪拌後、濾過、濃縮して得られた固形分を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物6(7.91g)を得た。

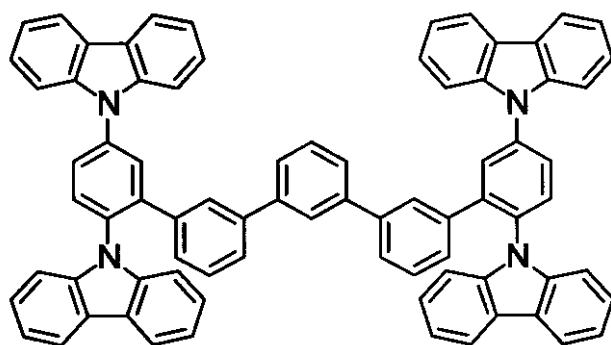
30

【0250】

【化 4 7】



10



20

目的物 7

【 0 2 5 1】

窒素気流中、水素化ナトリウム（55%，4.61g）の無水N，N - ジメチルホルムアミド（100ml）懸濁液にカルバゾール（17.7g）を添加し、80℃で30分撹拌した後、目的物6（6.00g）を添加し、加熱還流下で8時間撹拌した。これに氷冷下、水（50ml）、メタノール（300ml）を加えて、析出した沈殿を濾別し、メタノール洗浄した。得られた固形分を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物7（本発明化合物（I - 2））（1.02g）を得た。

30

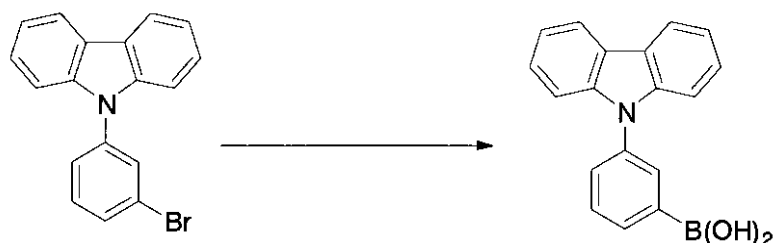
DEI - MS ($m/z = 1042 (M^+)$)

このものの気化温度は554℃、融点は検出されず、ガラス転移温度は169℃であった。

【 0 2 5 2】

（合成例3：前記一般式（I）で表される本発明に係る化合物（I - 3）の合成）

【化 4 8】



40

目的物 8

【 0 2 5 3】

窒素気流中、-60℃～-65℃のエタノールバスで冷却しながら、目的物2（9.06g）の無水テトラヒドロフラン（400ml）溶液に、1.54Mノルマルブチリチウ

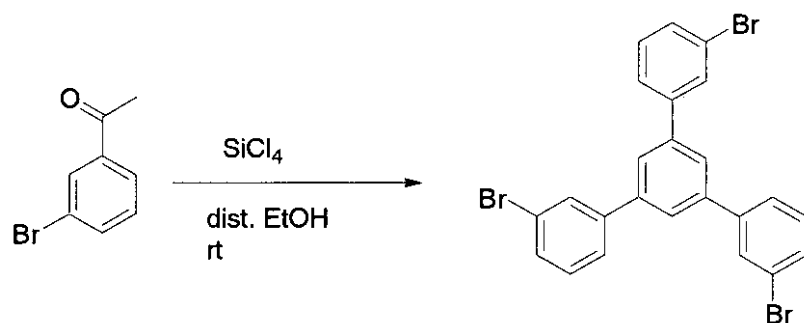
50

ムのノルマルヘキサン溶液 (27.4 ml) を7分間かけて滴下した後、40分間攪拌した。その後、室温下で2.2時間攪拌した後、1N塩酸水溶液 (45 ml) を加え、更に30分間攪拌した。得られた溶液から減圧下でテトラヒドロフランを留去してから、ジエチルエーテル (400 ml)、飽和食塩水 (100 ml) を加え、振り混ぜた後、有機層を分取し、これを飽和食塩水で洗った。得られた有機層に無水硫酸マグネシウム、活性白土を加えて、攪拌後、濾過、濃縮した。得られた固形分を、水及びノルマルヘキサンで懸濁洗浄後、エタノール - ノルマルヘキサンからの再沈殿にて精製し、目的物8 (4.03 g) を得た。

【0254】

【化49】

10



目的物9

20

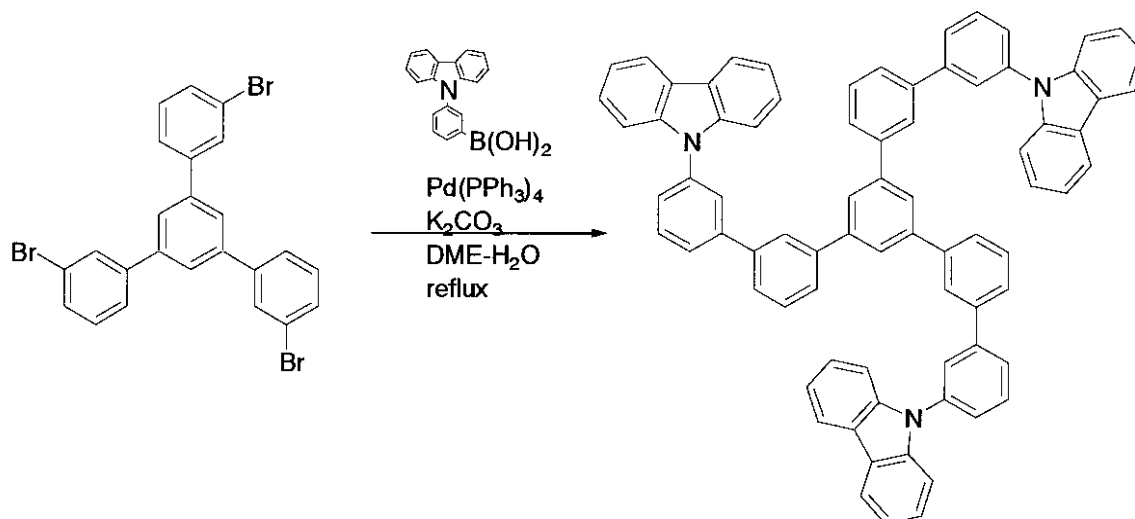
【0255】

200 ml 四つ口フラスコに、3'-ブromoアセトフェノン (11.9 g)、脱水エタノールを窒素下に加え、更にテトラクロロシラン (20.3 g) を滴下して加えた。6時間室温で攪拌した後、氷中にあけ、析出した固体を濾取した。濾取物をトルエンに溶かし、不溶物を除去し、エタノールとトルエンの混合溶媒にて再結晶を行ったところ、目的物9の白色針状結晶 (6.4 g) を得た。

【0256】

【化50】

30



目的物10

40

【0257】

200 ml 三つ口フラスコに、目的物9 (1.2 g)、目的物8 (2.5 g)、トルエン (66 mL)、水 (10 mL)、及び炭酸カリウム (2.7 g) を加え、系内を窒素置換した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (228 mg) を入れ

50

、バス温 100 で 6 時間撹拌した。不溶物を濾取し、ピリジン及びメタノールで熱懸洗後、昇華精製を行ったところ、目的物 10 (本発明化合物 (I-3)) の黄色ガラス状固体 (1.5 g) を得た。

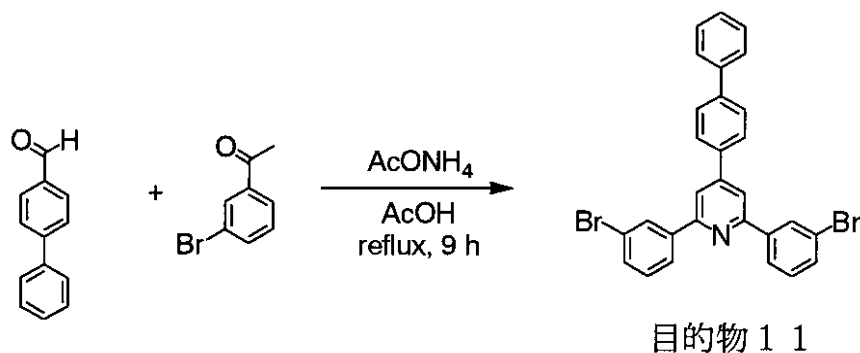
DEI-MS ($m/z = 1031 (M^+)$)

このもののガラス転移温度は 150 、融点は観測されず、気化温度は 573 であった。

【0258】

(合成例 4 : 前記一般式 (I) で表される本発明に係る化合物 (I-4) の合成)

【化 51】



10

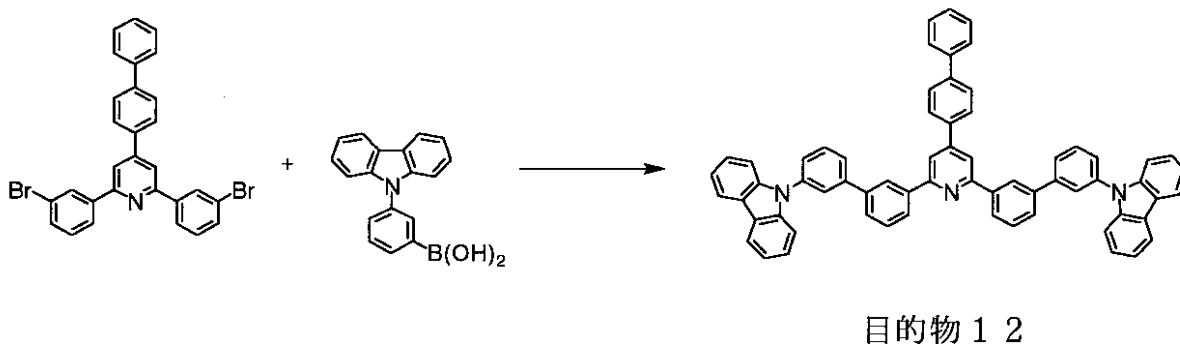
20

【0259】

3'-ブromoアセトフェノン (25 g)、4-フェニルベンズアルデヒド (13 g)、酢酸アンモニウム (64.4 g)、及び酢酸 (165 ml) を、加熱還流下、9 時間撹拌し、室温まで放冷した。析出した結晶を濾取した後、エタノールで 2 回加熱洗浄し、減圧乾燥することにより、目的物 11 (7.483 g、収率 21.2%) を白色結晶として得た。

【0260】

【化 52】



30

【0261】

窒素雰囲気下、60 に昇温した目的物 11 (8.0 g)、目的物 8 (13.56 g)、エタノール (17 ml)、及びトルエン (170 ml) の混合物に、炭酸ナトリウム (7.79 g) と水 (50 ml) の水溶液を添加し、更にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.68 g) を添加し、窒素雰囲気下、80 で 10 時間撹拌した。室温まで放冷した後、有機層を抽出、濃縮後、メタノールに再沈させ、結晶を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン/ヘキサン = 1/1) で精製した。更に、メタノール、酢酸エチルで加熱洗浄し、減圧乾燥することにより、目的物 12 (本発明化合物 (I-4)) (7.8 g、収率 62%) を白色結晶として得た。この白色結晶 7.8 g を昇華精製したところ、白色固体 6.2 g が回収された。

40

DEI-MS ($m/z = 866 (M^+)$) から目的物 12 であることを確認した。

このものの気化温度は 558 、融点は観測されず、ガラス転移温度は 133 であっ

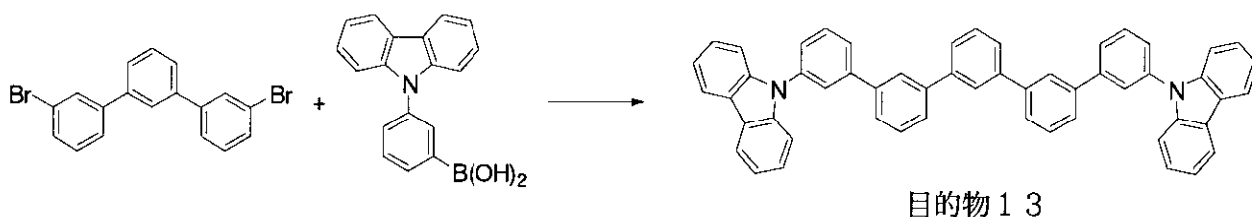
50

た。

【 0 2 6 2 】

(合成例 5 : 前記一般式 (I) で表される本発明に係る化合物 (I - 5) の合成)

【 化 5 3 】



10

【 0 2 6 3 】

窒素雰囲気下、目的物 5 (1 . 9 g , 5 . 0 m m o l)、及び目的物 8 (4 . 3 g , 1 5 . 0 m m o l) のジメトキシエタン (4 0 m l) 溶液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (2 0 m l) を加え、更に窒素パブリングを 1 5 分間行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (2 8 8 m g , 0 . 2 5 m m o l) を一度に加えた。反応混合物を還流させながら 1 2 時間攪拌し、室温まで放冷後、水に注ぎ、ジクロロメタン (2 × 5 0 m l) で抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液 (5 0 m l) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、目的物 1 3 (本発明化合物 (I - 5)) (2 . 5 g) を得た。

20

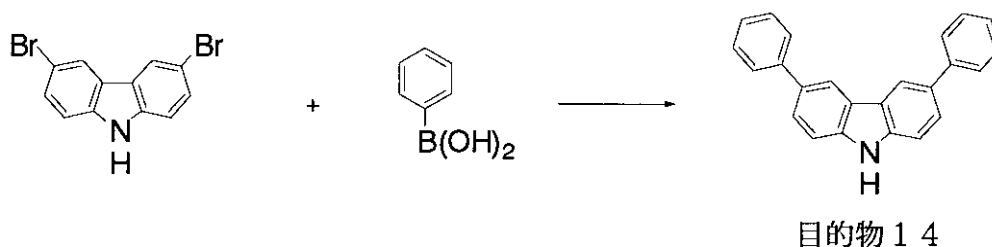
このものの質量分析を行ったところ、分子イオンピークが 7 1 2 (M^+) であった。

このものの融点は観測されず、ガラス転移温度は 1 1 2 であった。

【 0 2 6 4 】

(合成例 6 : 前記一般式 (I) で表される本発明に係る化合物 (I - 6) の合成)

【 化 5 4 】



30

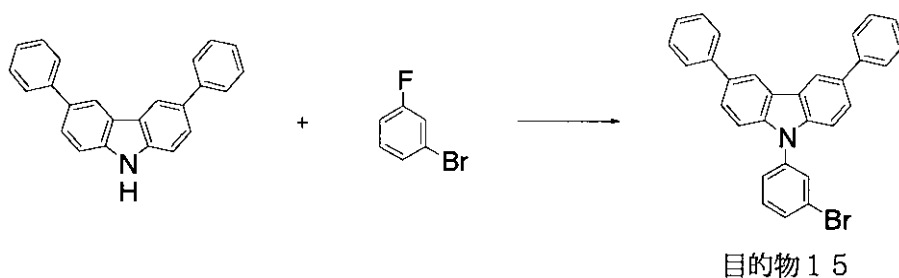
【 0 2 6 5 】

窒素雰囲気下、ジプロモカルバゾール (2 5 . 2 g , 7 7 . 6 m m o l)、フェニルボロン酸 (3 7 . 8 g , 3 1 0 m m o l) のジメトキシエタン (2 3 4 m l) 溶液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (1 9 4 m l) を加え、更に窒素パブリングを 1 5 分間行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (4 . 5 g , 3 1 0 m m o l) を一度に加えた。反応混合物を 8 0 で 7 時間攪拌し、室温まで放冷後、水に注ぎ、ジクロロメタン (2 × 2 0 0 m l) で抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液 (2 × 1 0 0 m l) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、目的物 1 4 (1 0 . 3 7 g) を得た。

40

【 0 2 6 6 】

【化 5 5】



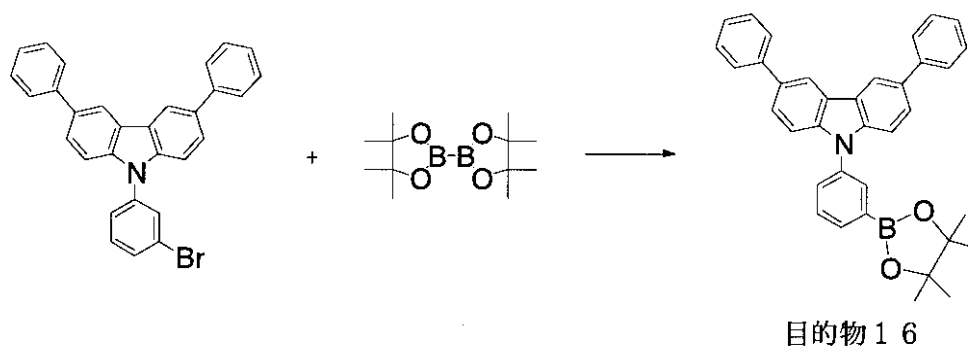
10

【 0 2 6 7】

オイルに分散された 55% 水素化ナトリウム (0.819 g、18.8 mmol) を乾燥ジメチルホルムアミド (86 ml) に懸濁させ、ジフェニルカルバゾール (5.00 g、15.7 mmol) を少量ずつ加えた。混合物を 80℃ まで昇温させ、3-ブロモフルオロベンゼン (11.0 g、62.6 mmol) を滴下した。滴下後、溶液を還流させながら 5 時間半撹拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、析出した固体を濾取した。得られた固体を再結晶により精製して、目的物 15 (4.33 g、58%) を得た。

【 0 2 6 8】

【化 5 6】



20

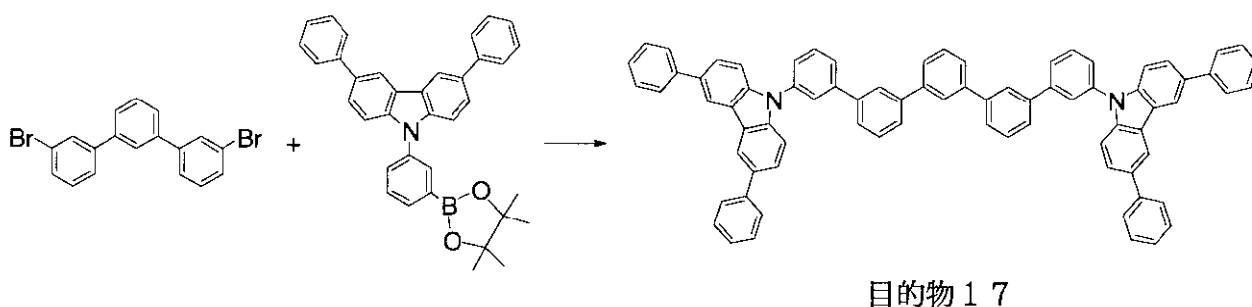
【 0 2 6 9】

窒素雰囲気下、3,6-ジフェニル-9-(3-ブロモフェニル)カルバゾール (4.31 g、9.08 mmol)、ビスピナコラートジボロン (2.77 g、10.9 mmol)、及び酢酸カリウム (3.03 g、30.87 mmol) のジメチルスルホキシド溶液 (45 ml) に [1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)錯体ジクロロメタン付加物 (0.22 g、0.27 mmol) を加えた。80℃ で 8 時間撹拌し、反応混合物を水に注いだ。トルエン (2 × 300 ml) で抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で濃縮し、活性白土を加え濾過した。減圧下に濾液の溶媒を留去し、残渣を再結晶して、目的物 16 (3.27 g、69%) を得た。

30

【 0 2 7 0】

【化 5 7】



40

50

【 0 2 7 1 】

窒素雰囲気下、目的物 5 (1 . 0 g , 2 . 6 m m o l)、及び目的物 1 6 (3 . 2 2 g , 6 . 1 7 m m o l) のジメトキシエタン (3 0 m l) 溶液に 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (1 5 m l) を加え、更に窒素バブリングを 1 5 分間行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (1 4 4 m g , 0 . 1 3 m m o l) を一度に加えた。反応混合物を還流させながら 1 2 時間攪拌し、室温まで放冷後、水に注ぎ、ジクロロメタン (2 × 5 0 m l) で抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液 (5 0 m l) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後減圧下に溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、目的物 1 7 (本発明化合物 (I - 6)) (1 . 7 g) を得た。

このものの質量分析を行ったところ、分子イオンピークが 1 0 1 6 (M^+) であった。

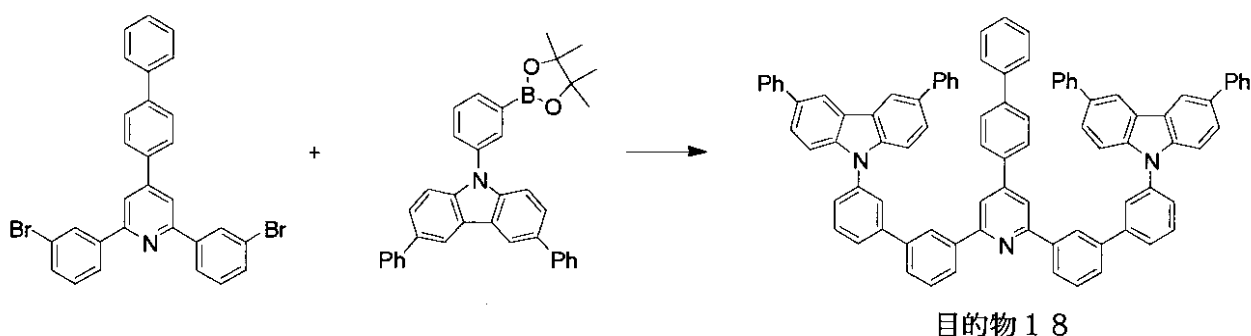
10

このものの融点は観測されず、ガラス転移温度は 1 6 3 であった。

【 0 2 7 2 】

(合成例 7 : 前記一般式 (I) で表される本発明に係る化合物 (I - 7) の合成)

【 化 5 8 】



20

【 0 2 7 3 】

窒素雰囲気下、目的物 1 1 (1 . 5 1 g , 2 . 8 m m o l)、及び目的物 1 6 (3 . 8 g , 7 . 3 m m o l) のトルエン (3 0 m l) - エタノール (7 . 5 m l) 溶液に 2 M 炭酸カリウム水溶液 (1 0 m l) を加え、更に窒素バブリングを 1 5 分間行い、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) (0 . 2 6 g , 0 . 2 2 4 m m o l) を一度に加えた。反応混合物を還流させながら 3 . 5 時間攪拌し、室温まで放冷後、水に注ぎトルエン (3 × 5 0 m l) で抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液 (2 × 5 0 m l) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、目的物 1 8 (本発明化合物 (I - 7)) (3 . 2 g) を得た。

30

このものの質量分析を行ったところ、分子イオンピークが 1 1 6 9 (M^+) であった。

このものの気化温度は 5 8 1 、融点は観測されず、ガラス転移温度は 1 8 1 であった。

【 0 2 7 4 】

[トルエンへの溶解度測定]

40

(測定例 1 : 本発明化合物 (I - 1) の溶解度測定)

本発明化合物 (I - 1) のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表 1 に表す。表 1 に表す如く、本発明化合物 (I - 1) はトルエンに対して高い溶解性を示した。

【 0 2 7 5 】

(測定例 2 : 本発明化合物 (I - 2) の溶解度測定)

本発明化合物 (I - 2) のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表 1 に表す。表 1 に表す如く、本発明化合物 (I - 2) はトルエンに対して高い溶解性を示した。

【 0 2 7 6 】

(測定例 3 : 本発明化合物 (I - 4) の溶解度測定)

本発明化合物 (I - 4) のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表 1 に表す。表 1

50

に表す如く、本発明化合物（I - 4）はトルエンに対して高い溶解性を示した。

【0277】

（測定例4：本発明化合物（I - 7）の溶解度測定）

本発明化合物（I - 7）のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表1に表す。表1に表す如く、本発明化合物（I - 7）はトルエンに対して高い溶解性を示した。

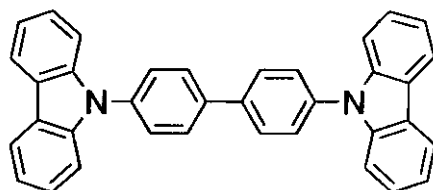
【0278】

（測定例5：比較化合物（H - 1）の溶解度測定）

下記構造式で表される化合物H - 1のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表1に表す。表1に表す如く、化合物H - 1のトルエンに対する溶解性は低かった。

【化59】

10



H-1

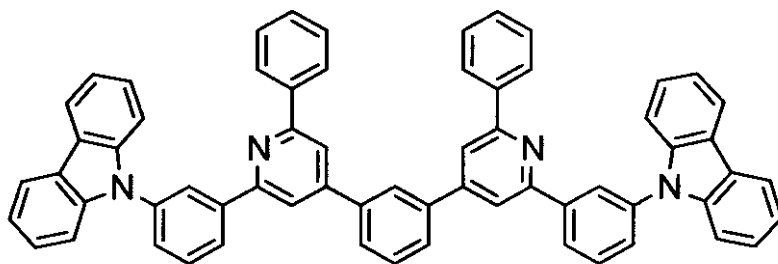
【0279】

（測定例6：比較化合物（H - 6）の溶解度測定）

20

下記構造式で表される化合物H - 6のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表1に表す。表1に表す如く、化合物H - 6のトルエンに対する溶解性は比較的lowだった。

【化60】



H-6

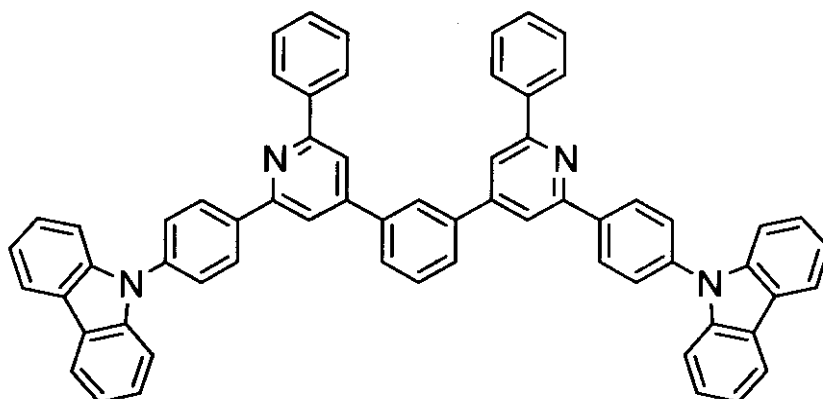
30

【0280】

（測定例7：比較化合物（H - 7）の溶解度測定）

下記構造式で表される化合物H - 7のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表1に表す。表1に表す如く、化合物H - 7のトルエンに対する溶解性は低かった。

【化 6 1】



10

H-7

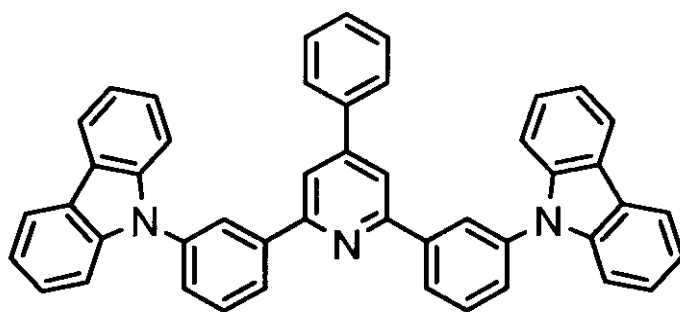
【0 2 8 1】

(測定例 8 : 比較化合物 (H - 8) の溶解度測定)

下記構造式で表される化合物 H - 8 のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表 1 に表す。表 1 に表す如く、化合物 H - 8 のトルエンに対する溶解性は低かった。

【化 6 2】

20



H - 8

30

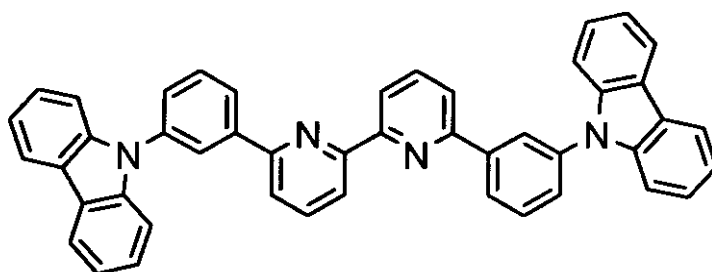
【0 2 8 2】

(測定例 9 : 比較化合物 (H - 9) の溶解度測定)

下記構造式で表される化合物 H - 9 のトルエンへの溶解度を調べた。その結果を表 1 に表す。表 1 に表す如く、化合物 H - 9 のトルエンに対する溶解性は低かった。

【化 6 3】

40



H - 9

【0 2 8 3】

【表 1】

化合物	濃度 ※					備考
	2.0重量%	4.0重量%	6.0重量%	8.0重量%	10重量%	
I-1	+	+	+	+	+	本発明例
I-2	+	+	+	+	+	
I-4	+	+	+	+	+	
I-7	+	+	+	+	+	
H-1	—	—	—	—	—	比較例
H-6	+	+	—	—	—	
H-7	—	—	—	—	—	
H-8	—	—	—	—	—	
H-9	—	—	—	—	—	

※ +：溶解した。

—：溶解せず、懸濁液となった。

10

20

【0284】

[有機電解発光素子の製造・評価]

(実施例1)

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板1の上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を150nm堆積したもの(スパッター成膜品;シート抵抗15 Ω /sq)を通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

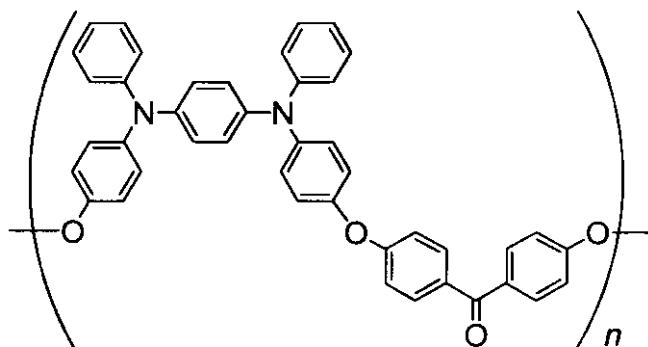
30

【0285】

次いで、正孔注入層3を以下のように湿式製膜法によって形成した。正孔注入層3の材料として、下記に示す構造式の芳香族アミノ基を有する高分子化合物(PB-1(重量平均分子量:29400,数平均分子量:12600))と下記に示す構造式の電子受容性化合物(A-2)とを用い、下記の条件でスピコートした。

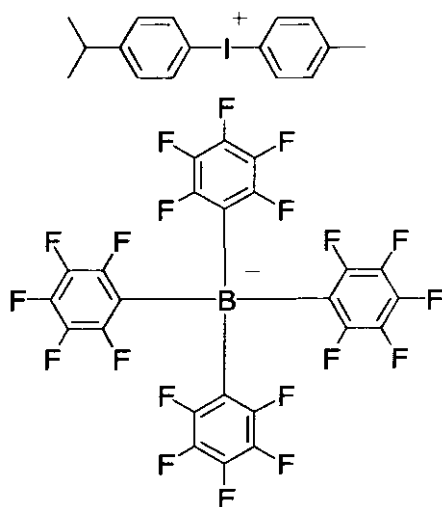
【0286】

【化 6 4】



PB-1

10



A-2

20

【0287】

スピコート条件

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 PB-1 2.0重量%

A-2 0.4重量%

スピナ回転数 1500rpm

スピナ回転時間 30秒

乾燥条件 230 × 15分

上記のスピコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

30

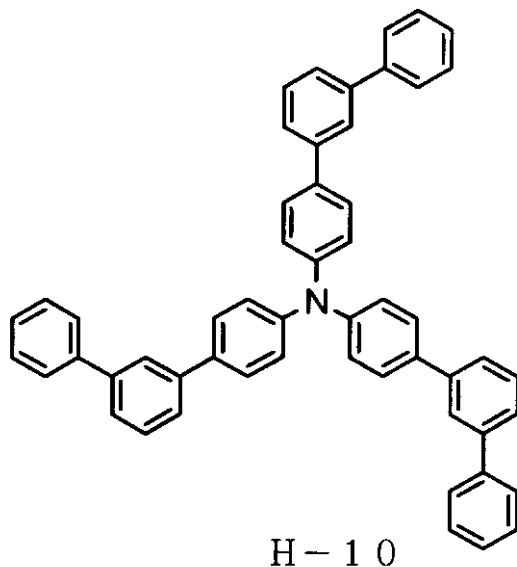
【0288】

続いて、発光層4を以下のように湿式製膜法によって形成した。発光層4の材料として、本発明化合物(I-1)を、下記に示す構造式の芳香族アミン化合物(H-10)、下記に示す構造式のイリジウム錯体(D-2)と共に用い、下記の条件でスピコートした。

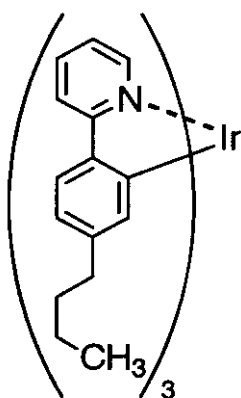
40

【0289】

【化 6 5】



10



20

30

【0290】

スピコート条件

溶媒 トルエン

塗布液濃度 I - 1 1.0 重量%

H - 12 1.0 重量%

D - 2 0.1 重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 60 秒

乾燥条件 80 × 60 分 (減圧下)

上記のスピコートにより膜厚 80 nm の均一な薄膜が形成された。

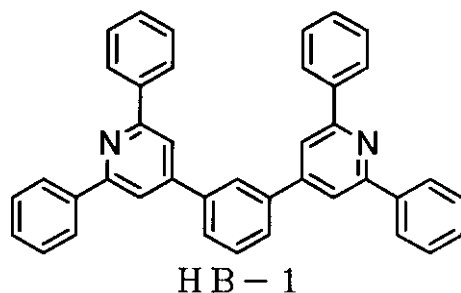
40

【0291】

次に、正孔阻止層 8 として下記に示すピリジン誘導体 (HB-1) をるつぽ温度 242 ~ 258 として、蒸着速度 0.08 nm / 秒で 5 nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 5.2×10^{-4} Pa (約 4.0×10^{-6} Torr) であった。

【0292】

【化 6 6】



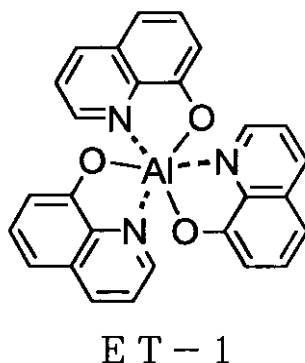
10

【0 2 9 3】

次に、正孔阻止層 8 の上に、電子輸送層 7 として下記に示すアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (ET-1) を同様に蒸着した。この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体の蒸着温度は 216 ~ 231 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 4.0×10^{-4} Pa (約 3.2×10^{-6} Torr)、蒸着速度は 0.1 nm/秒で膜厚は 30 nm とした。

【0 2 9 4】

【化 6 7】



20

【0 2 9 5】

上記の正孔阻止層 8 及び電子輸送層 7 を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2.2×10^{-6} Torr (約 2.8×10^{-4} Pa) 以下になるまで排気した。

30

【0 2 9 6】

次に、電子輸送層 7 の上に、電子注入層 5 として、フッ化リチウム (LiF) を、モリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.03 nm/秒、真空度 2.7×10^{-6} Torr (約 3.5×10^{-4} Pa) で、0.5 nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。

40

【0 2 9 7】

次に、電子注入層 5 の上に、陰極 6 として、アルミニウムをモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.3 nm/秒、真空度 4.3×10^{-6} Torr (約 5.6×10^{-4} Pa) で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極 6 を完成させた。

以上の電子注入層 5、陰極 6 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0 2 9 8】

以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度 / 電流 : 27.8 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧 : 6.2 [V] @ 100 cd/m²

50

発光効率：14.2 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0299】

素子の発光スペクトルの極大波長は513 nmであり、イリジウム錯体(D-2)からのものと同定された。色度はCIE(x, y) = (0.30, 0.63)であった。

【0300】

(実施例2)

本発明化合物(I-1)の代わりに本発明化合物(I-2)を用いた以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

【0301】

すなわち、発光層4の材料として、本発明化合物(I-2)を、前述の芳香族アミン化合物(H-10)及びイリジウム錯体(D-2)と共に用い、湿式製膜法によって下記のスピンコート条件で形成した。

スピンコート条件

溶媒 トルエン

塗布液濃度 I-2 1.0重量%

H-10 1.0重量%

D-2 0.1重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 60秒

乾燥条件 80 × 60分(減圧下)

上記のスピンコートにより膜厚80 nmの均一な薄膜が形成された。

この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度/電流：31.9 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧：9.0 [V] @ 100 cd/m²

発光効率：11.1 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0302】

素子の発光スペクトルの極大波長は510 nmであり、イリジウム錯体(D-2)からのものと同定された。色度はCIE(x, y) = (0.29, 0.63)であった。

【0303】

(実施例3)

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板1の上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を150 nm堆積したもの(スパッター成膜品;シート抵抗15 Ω /sq)を通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2 mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0304】

次いで、正孔注入層3を以下のように湿式製膜法によって形成した。正孔注入層3の材料として、下記に示す構造式の芳香族アミノ基を有する高分子化合物(PB-2(重量平均分子量：26500, 数平均分子量：12000))と下記に示す構造式の電子受容性化合物(A-2)とを用い、下記の条件でスピンコートした。

【0305】

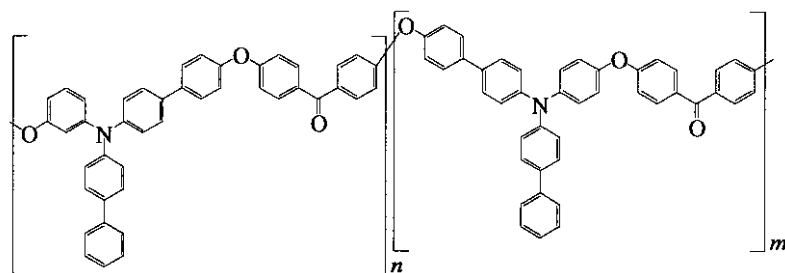
10

20

30

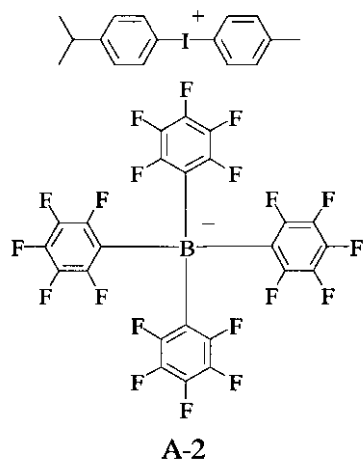
40

【化 6 8】



PB-2

10



A-2

20

【0306】

スピコート条件

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 PB-2 2.0重量%

A-2 0.4重量%

スピナ回転数 2000rpm

スピナ回転時間 30秒

乾燥条件 230 × 3時間

上記のスピコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

30

【0307】

続いて、発光層4を以下のように湿式製膜法によって形成した。発光層4の材料として、本発明化合物(I-1)を、実施例1で用いたイリジウム錯体(D-2)と共に用い、下記の条件でスピコートした。

【0308】

スピコート条件

溶媒 キシレン

塗布液濃度 I-1 2.0重量%

D-2 0.1重量%

スピナ回転数 1500rpm

スピナ回転時間 30秒

乾燥条件 130 × 60分(減圧下)

上記のスピコートにより膜厚40nmの均一な薄膜が形成された。

40

【0309】

次に、正孔阻止層8として、実施例1で用いたピリジン誘導体(HB-1)を、るつぼ温度280~280℃として、蒸着速度0.1~0.13nm/秒で5nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 2.9×10^{-4} Paであった。

50

【0310】

次に、正孔阻止層 8 の上に、電子輸送層 7 として、実施例 1 で用いたアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (E T - 1) を同様に蒸着した。この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体の蒸着温度は 383 ~ 364 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 2.7×10^{-4} Pa、蒸着速度は 0.1 ~ 0.13 nm/秒で膜厚は 30 nm とした。

【0311】

上記の発光層 4、正孔阻止層 8 及び電子輸送層 7 を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2.3×10^{-5} Pa 以下になるまで排気した。

【0312】

次に、電子注入層 5 として、先ず、フッ化リチウム (LiF) を、モリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.008 ~ 0.01 nm/秒、真空度 4.0×10^{-5} Pa で、0.5 nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。

【0313】

次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.08 ~ 0.12 nm/秒、真空度 9.5×10^{-5} Pa で膜厚 80 nm のアルミニウム層を電子注入層 5 の上に形成して陰極 8 を完成させた。

以上の 2 層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0314】

以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度 / 電流 : 8.4 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧 : 9.7 [V] @ 100 cd/m²

発光効率 : 2.7 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0315】

素子の発光スペクトルの極大波長は 512.8 nm であり、イリジウム錯体 (D - 2) からのものと同定された。色度は CIE (x, y) = (0.311, 0.622) であった。

【0316】

(実施例 4)

本発明化合物 (I - 1) の代わりに本発明化合物 (I - 2) を用いた以外は、実施例 3 と同様に有機電界発光素子を作成した。

【0317】

すなわち、発光層 4 の材料として、本発明化合物 (I - 2) を、イリジウム錯体 (D - 2) と共に用い、湿式製膜法によって下記のスピコート条件で発光層 4 を形成した。

スピコート条件

溶媒 キシレン

塗布液濃度 I - 2 2.0 重量%

D - 2 0.1 重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30 秒

乾燥条件 130 × 60 分 (減圧下)

【0318】

この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度 / 電流 : 13.9 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧 : 9.1 [V] @ 100 cd/m²

発光効率：4.8 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0319】

素子の発光スペクトルの極大波長は514.0 nmであり、イリジウム錯体(D-2)からのものと同定された。色度はCIE(x, y)=(0.311, 0.624)であった。

【0320】

(実施例5)

本発明化合物(I-1)の代わりに本発明化合物(I-4)を用いた以外は、実施例3と同様に有機電界発光素子を作成した。

【0321】

すなわち、発光層4の材料として、本発明化合物(I-4)を、イリジウム錯体(D-2)と共に用い、湿式製膜法によって下記のスピコート条件で発光層4を形成した。 10

スピコート条件

溶媒 キシレン

塗布液濃度 I-4 2.0重量%

D-2 0.1重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30秒

乾燥条件 130 × 60分(減圧下)

上記のスピコートにより膜厚40 nmの均一な薄膜が形成された。

【0322】

この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度/電流：10.8 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧：8.8 [V] @ 100 cd/m²

発光効率：3.9 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0323】

素子の発光スペクトルの極大波長は514.0 nmであり、イリジウム錯体(D-2)からのものと同定された。色度はCIE(x, y)=(0.306, 0.626)であった。

【0324】

(実施例6)

本発明化合物(I-1)の代わりに本発明化合物(I-7)を用いた以外は、実施例3と同様に有機電界発光素子を作成した。 30

【0325】

すなわち、発光層4の材料として、本発明化合物(I-7)を、イリジウム錯体(D-2)と共に用い、湿式製膜法によって下記のスピコート条件で発光層4を形成した。

スピコート条件

溶媒 キシレン

塗布液濃度 I-7 2.0重量%

D-2 0.1重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30秒

乾燥条件 130 × 60分(減圧下)

上記のスピコートにより膜厚40 nmの均一な薄膜が形成された。

【0326】

この素子の発光特性は以下の通りである。

輝度/電流：14.4 [cd/A] @ 100 cd/m²

電圧：7.9 [V] @ 100 cd/m²

発光効率：5.7 [lm/w] @ 100 cd/m²

【0327】

素子の発光スペクトルの極大波長は516.4 nmであり、イリジウム錯体(D-2) 50

からのものと同定された。色度はC I E (x , y) =(0 . 3 3 5 , 0 . 6 1 1)であった。

【 0 3 2 8 】

以上の実施例から明らかなように、本発明の電荷輸送材料をホスト材料として用いた有機電界発光素子は、本発明の電荷輸送材料が電荷輸送性に優れ、容易には結晶化しないため、均一な発光が得られ、発光効率が高く、低い電圧で駆動可能であった。

【図面の簡単な説明】

【 0 3 2 9 】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式的断面図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式的断面図である。

【図 3】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式的断面図である。

【図 4】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式的断面図である。

【図 5】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式的断面図である。

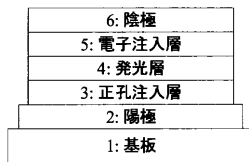
【図 6】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式的断面図である。

【符号の説明】

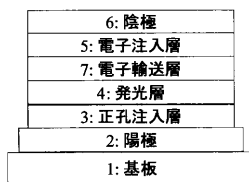
【 0 3 3 0 】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 陰極
- 7 電子輸送層
- 8 正孔阻止層
- 9 電子阻止層

【図 1】



【図 2】



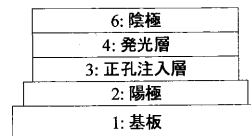
【図 3】



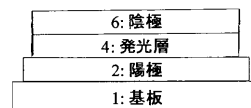
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 秀樹
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 竹内 昌子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 畚野 真代
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 岡部 一毅
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 五郎丸 英貴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 岡部 未紗子
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- F ターム(参考) 3K107 AA01 CC02 CC04 CC12 CC21 CC42 DD53 DD59 DD67 DD68
DD70 DD71 DD78 GG06
4C063 AA03 BB06 CC12 DD08 EE10
4C204 BB09 CB25 DB01 EB01 FB16 GB01

专利名称(译)	电荷传输材料，有机电致发光元件和有机电致发光元件的组合物		
公开(公告)号	JP2007067383A	公开(公告)日	2007-03-15
申请号	JP2006208258	申请日	2006-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	飯田宏一郎 矢部昌義 佐藤秀樹 竹内昌子 畚野真代 岡部一毅 五郎丸英貴 岡部未紗子		
发明人	飯田 宏一郎 矢部 昌義 佐藤 秀樹 竹内 昌子 畚野 真代 岡部 一毅 五郎丸 英貴 岡部 未紗子		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D401/14 C07D209/86		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D401/14 C07D209/86		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/GG06 4C063/AA03 4C063/BB06 4C063/CC12 4C063/DD08 4C063/EE10 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB16 4C204/GB01		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2005226905 2005-08-04 JP		
其他公开文献	JP5168840B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：形成可溶于各种溶剂，具有高的电荷传输能力并且不易结晶的电荷传输材料，以及具有优异的驱动稳定性并且可以在低电压下驱动的有机电致发光器件。提供一种组合物和使用该组合物的有机电致发光器件。由以下通式(Ⅰ)表示的电荷传输材料：(A环至E环分别独立地表示可以具有取代基的苯环或可以具有取代基的吡啶环。Ar1至Ar4是芳族的)表示可以具有取代基的烃基或芳族杂环基，其中Q1和Q2是芳族烃环等)[选择图]无

解決手段として、図1の電解液組成物。

