

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4622433号  
(P4622433)

(45) 発行日 平成23年2月2日 (2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日 (2010.11.12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

C O 7 D 213/16 (2006.01)

C O 7 D 213/16 C S P

C O 7 D 213/53 (2006.01)

C O 7 D 213/53

C O 7 D 221/10 (2006.01)

C O 7 D 221/10

C O 7 D 221/18 (2006.01)

C O 7 D 221/18

請求項の数 13 (全 103 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-291273 (P2004-291273)  
 (22) 出願日 平成16年10月4日 (2004.10.4)  
 (65) 公開番号 特開2005-276801 (P2005-276801A)  
 (43) 公開日 平成17年10月6日 (2005.10.6)  
 審査請求日 平成19年4月19日 (2007.4.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-347307 (P2003-347307)  
 (32) 優先日 平成15年10月6日 (2003.10.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-48051 (P2004-48051)  
 (32) 優先日 平成16年2月24日 (2004.2.24)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝4丁目14番1号  
 (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  
 (72) 発明者 佐藤 秀樹  
 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 畚野 真代  
 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

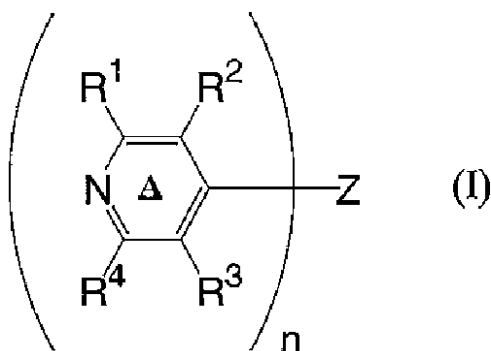
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、電子輸送材料および有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表わされることを特徴とする電子輸送材料。



(上記一般式 (I) 中、環 A はピリジン環であり、

R<sup>1</sup> および R<sup>4</sup> は任意の置換基である。R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。環 A の数を表す n は 2 ~ 10 の整数であり、Z は直接結合又は n 個の連結基を表す。尚、1 分子中に含まれる複数の R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は、各々同一であっても異なってもよい。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> および Z は、ジアリールアミン骨格を含まない。

又、ビピリジル構造を有する化合物を除く。）

【請求項 2】

一般式 (I) における  $R^1$  および  $R^4$  が、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であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子輸送材料。

【請求項 3】

一般式 (I) における  $R^2$  および  $R^3$  が、各々独立に、置換基を有していてもよい炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子輸送材料。

【請求項 4】

基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有し、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電子輸送材料を含む層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

10

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電子輸送材料を含む層が、有機発光層であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電子輸送材料を含む層を有機発光層と陰極との間に有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

有機発光層と陰極との間に有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電子輸送材料を含む層が、有機発光層の陰極側界面に接する層であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 8】

更に、有機発光層に、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電子輸送材料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。

【請求項 9】

有機発光層が、Ir、Pt、Au 又は Pd を中心金属とする有機金属錯体を含有することを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

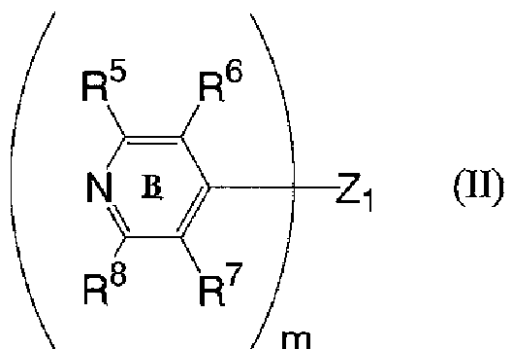
【請求項 10】

該有機金属錯体が、置換基を有していてもよい 2 - アリールピリジン骨格を有する配位子を有することを特徴とする請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

30

【請求項 11】

下記一般式 (II) で表わされる化合物であって、該化合物が最安定化構造をとった際に、平面構造とならないことを特徴とする化合物。



40

(上記一般式 (II) 中、環 B はピリジン環である。

$R^5$  および  $R^8$  は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である。

$R^6$  および  $R^7$  は、各々独立に水素原子又は任意の置換基を表す。

50

mは、環Bの数を表す2～10の整数である。

Z<sub>1</sub>は、1分子中の複数の環Bを結合する、直接結合、又はm個の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。

1分子中に含まれる複数の環Bは、Z<sub>1</sub>を介して共役する。

1分子中に含まれる複数のR<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は、各々同一であっても異なってもよい。

但し、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>およびZ<sub>1</sub>は、ジアリールアミン骨格を含まない。

又、ビビリジル構造を有する化合物を除く。）

【請求項12】

一般式(II)において、R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>およびZ<sub>1</sub>が、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であることを特徴とする請求項11に記載の化合物。

10

【請求項13】

一般式(II)で表わされる化合物が、最安定化構造を取った際に、少なくとも2つの環BおよびZ<sub>1</sub>が同一平面上にあることを特徴とする請求項11又は12に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な有機化合物に関するものであり、詳しくは電気的な酸化や還元を繰返し受けても安定な有機化合物とそれを用いた高効率かつ長寿命の有機EL素子に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50～1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(～200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、

という問題点を有している。

【0003】

30

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(非特許文献1参照)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること(非特許文献2参照)で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われており、実用特性に近づいている。

【0004】

40

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】

素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが(非特許文献3参照)、

50

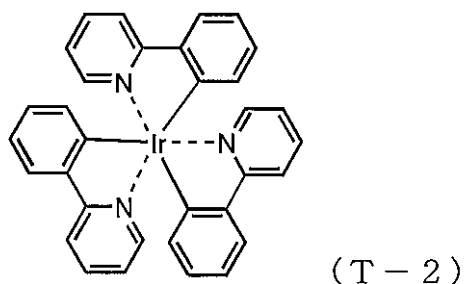
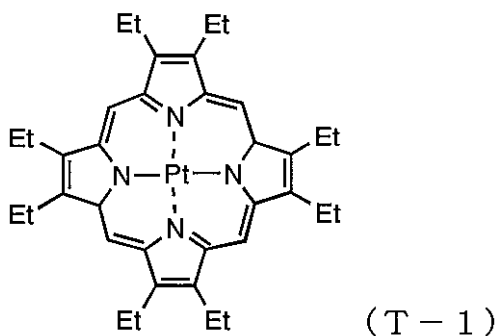
極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【 0 0 0 6 】

最近、以下に示す白金錯体 ( T - 1 ) を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された ( 非特許文献 4 参照 )。その後、以下に示すイリジウム錯体 ( T - 2 ) を発光層にドーピングすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている ( 非特許文献 5 参照 )。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



【 0 0 0 8 】

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。

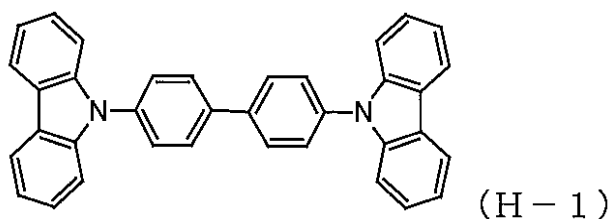
しかしながら、前述の文献に記載の燐光分子 ( T - 2 ) を用いた有機電界発光素子は、高効率発光ではあるが、駆動安定性が実用には不十分であり ( 非特許文献 6 )、高効率な表示素子の実現は困難な状況である。

【 0 0 0 9 】

これまでに開発された燐光分子を用いた有機電界発光素子の多くは、発光層のホストとしてカルバゾリル基を含む材料を用いることを特徴としている。例えば、前記文献 ( 非特許文献 5 ) ではホスト材料として以下に示すビフェニル誘導体を用いている。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



【 0 0 1 1 】

しかしながら、正孔注入／輸送層にトリアリールアミン系化合物を、電子注入／輸送層にアルミニウム錯体を用いた素子では、正孔の移動度が電子の移動度を上回る傾向にあり、このような有機電界発光素子において、発光層のホスト材料に、通常のトリアリールアミン系化合物および／またはカルバゾール系化合物を用いると、どうしても電荷の再結合位置が陰極側に偏る傾向があり、バランスを取り辛くなる。

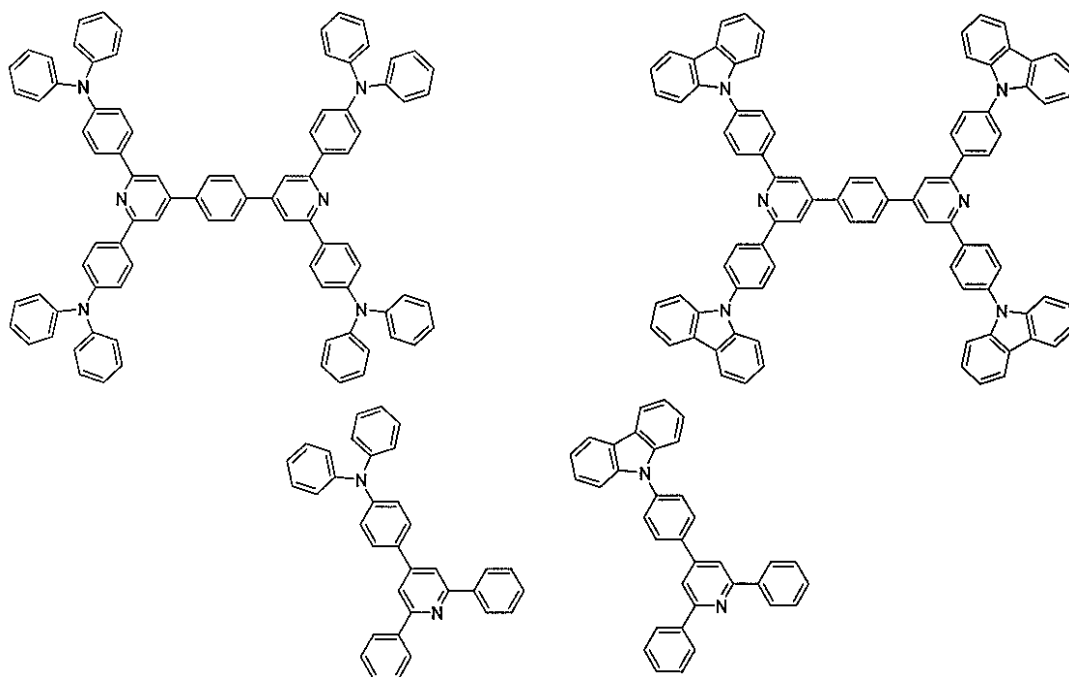
【 0 0 1 2 】

新しい材料系としては、特許文献 1 および 2 において、蛍光発光素子用途あるいは電子写真感光体用の正孔輸送材料および／または発光層材料用途に下記化合物に代表されるピリジン系化合物が提案されている。

【 0 0 1 3 】

10

【 化 3 】



20

30

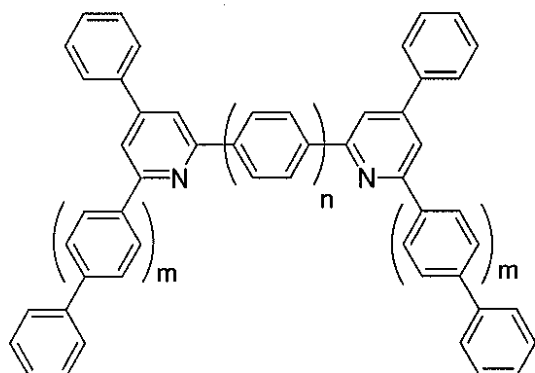
【 0 0 1 4 】

しかしながら、これらはピリジン環上の窒素原子と、アリールアミノ基（カルバゾール基を含む）上の窒素原子同士が共役可能な構造を有しているため、酸化還元電位差が比較的小さく、青色発光素子や燐光発光素子に適用するには性能的に不充分であると考えられる。

また、特許文献 3 には下記一般式で示される蛍光材料が提案されている。

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



40

50

## 【 0 0 1 6 】

しかし上記化合物は、主として青色発光を持つ蛍光色素として提案されているのみで、それ以外の、具体的な用途への適用方法などについては開示がない。

一方、青色発光素子や燐光素子においては、陰極側に偏りがちな再結合領域を発光層に集中させることによって、発光層中での励起子生成効率を向上させ、発光の高効率化・発光色の高純度化を実現するために、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設けることが検討されている。

## 【 0 0 1 7 】

発光層と陰極との間に設ける正孔阻止層としては、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きなイオン化ポテンシャルを有する材料として、トリス(5,7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(特許文献4参照)や、シラシクロペンタジエン(特許文献5参照)などが提案されているが、これらを用いた有機電界発光素子の駆動安定性は十分ではなかった。

## 【 0 0 1 8 】

この駆動劣化の要因としては、正孔阻止材料のガラス転移温度( $T_g$ )が低い事に由来する熱劣化や、電子や正孔の注入により正孔阻止材料が還元・酸化劣化してしまう電気化学的要因などが指摘されている。

イリジウム錯体などの高効率燐光発光素子には、Balq(aluminum(III) bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate)やSAIq(aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)triphenylsilanolate)などのアルミニウム錯体系正孔阻止材料が盛んに用いられ、一定の長寿命化に成功している(非特許文献7参照)。しかしながら、これらでは正孔阻止能が十分でないために素子発光効率が不十分であったり、正孔の一部が正孔阻止材料を通して電子輸送層へ抜けてしまうことによって電子輸送材料の酸化劣化が起こったりする問題があった。

【特許文献1】特開2000-186066号公報

【特許文献2】特開2000-169448号公報

【特許文献3】CS-262585号公報

【特許文献4】特開平2-195683号公報

【特許文献5】特開平9-87616号公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年

【非特許文献3】第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年

【非特許文献4】Nature, 395巻, 151頁, 1998年

【非特許文献5】Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年

【非特許文献6】Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年

【非特許文献7】Appl. Phys. Lett., 81巻, 162頁, 2002年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 9 】

上述の理由から、発光層中での速やかな電荷の再結合とドーパントの高発光効率の実現、あるいは発光層を通過する正孔が電子輸送層へ抜けるのを阻止すること、および正孔阻止材料自体が電氣的酸化還元耐久性を有していることが必要であり、高発光効率かつ安定な素子を作製するための材料および素子構造に対して、更なる改良検討が望まれていた。

本発明者は上記実状に鑑み、電子輸送性に優れ、優れた電氣的酸化還元耐久性と広い酸化還元電位差を有する電荷輸送材料の提供、更には高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、特定の化合物を用いることで上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

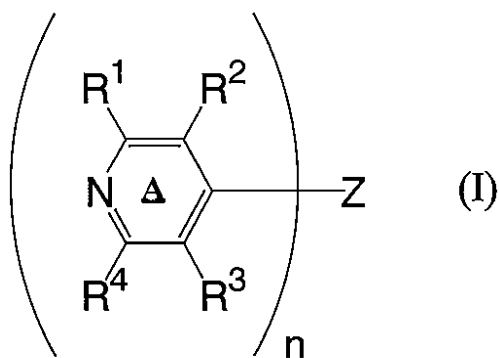
【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 2 0 】

即ち本発明は下記一般式(I)で表わされることを特徴とする電子輸送材料、

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



10

【 0 0 2 2 】

(式中、環Aはピリジン環であり、 $R^1$  および  $R^4$  は任意の置換基である。 $R^2$  および  $R^3$  は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。

環Aの数を表す  $n$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $Z$  は直接結合または  $n$  価の連結基を表す。但し、 $n = 1$  の場合、 $Z$  は環Aに結合する任意の置換基に相当する。また  $n = 2$  の場合、1 分子中に含まれる複数の  $R^1 \sim R^4$  は、各々同一であっても異なってもよい。

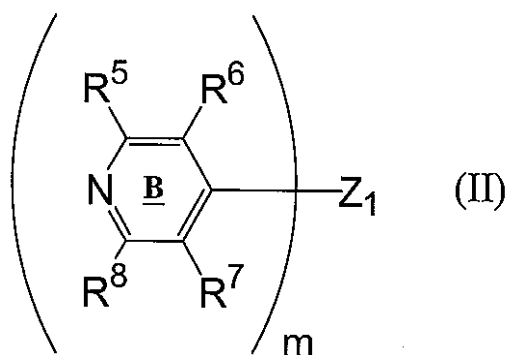
【 0 0 2 3 】

20

なお、 $R^1$  ないし  $R^4$  および  $Z$  は、ジアリールアミン骨格を含まない。) およびこれを用いた有機電界発光素子に存する。また、本発明は、下記一般式 (II) で表わされることを特徴とする化合物であって、該化合物が最安定化構造をとった際に、平面構造とならない化合物に存する。

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



30

【 0 0 2 5 】

(式中、環Bはピリジン環である。

$R^5$  および  $R^8$  は、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である。

40

$R^6$  および  $R^7$  は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。

$m$  は、環Bの数を表す 2 ~ 10 の整数である。

$Z_1$  は、1 分子中の複数の環Bを結合する、直接結合、または、 $m$  価の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。

1 分子中に含まれる複数の環Bは、 $Z_1$  を介して共役する。

1 分子中に含まれる複数の  $R^5 \sim R^8$  は、各々同一であっても異なってもよい。

また、 $R^5 \sim R^8$  および  $Z_1$  は、ジアリールアミン骨格を含まない。)

一般式 (II) で表される化合物は、分子構造として、実質的に単一平面構造を取りえない構造であるため、分子間での  $\pi$ -スタッキング相互作用が抑制され、非晶質性、溶解

50

性、昇華性に優れている。

【 0 0 2 6 】

また、ひいては分子の集合体である膜としたとき、溶液状態（分子同士が散らばっている状態）に比べ、吸収極大波長や蛍光発光極大波長が増大してしまう現象を抑制することができ、また、三重項励起準位が低下してしまう現象や電気酸化還元電位差が低下してしまう現象をも抑制することができるため、（光、電気、熱などの）大きなエネルギーを蓄積し、そして効率よく蓄積したエネルギーを（光、電気、熱などとして）放出することが可能となる。

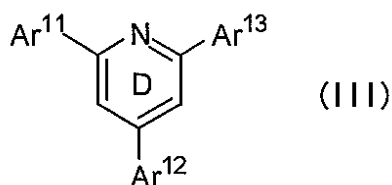
【 0 0 2 7 】

また、本発明は、下記一般式（III）で表わされる化合物に存する。

10

【 0 0 2 8 】

【化 7】



【 0 0 2 9 】

20

（式中、環Dはピリジン環を表す。Ar<sup>11</sup>～Ar<sup>13</sup>は芳香族基を表す。Ar<sup>11</sup>～Ar<sup>13</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよい。環Dは、Ar<sup>11</sup>～Ar<sup>13</sup>以外にも置換基を有していてもよい。Ar<sup>11</sup>～Ar<sup>13</sup>は、置換基として芳香族炭化水素基を有していてもよい。該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。ただし、分子内には環D以外に、ピリジン環は存在しない。）

一般式（III）で表わされる化合物は、分子内にピリジン環が1つだけであり、かつ、その2，4，6 - 位が芳香族基で置換されているため、安定した電子輸送性を有している上、極めて優れた正孔阻止性を有することにより、電子輸送性を損なわずに、優れた耐熱性や高い三重項励起基準をも実現可能になる。

【発明の効果】

30

【 0 0 3 0 】

本発明の電荷輸送材料は、高い電子輸送性と正孔阻止性を併せ持つため、様々な用途に有効である。また、このような化合物を、特に有機電界発光素子における発光層の陰極側界面に接して設けられる層に使用することにより、発光効率が高く、駆動寿命の長い素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 1 】

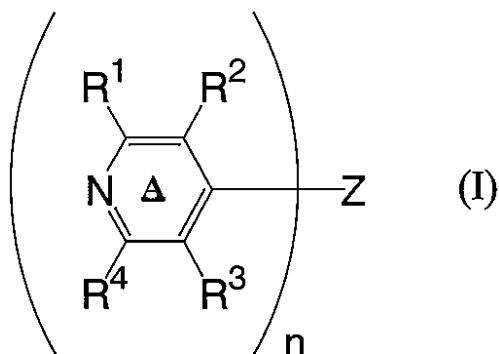
以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特定はされない。

本発明の電子輸送材料は、下記一般式（I）で表わされることを特徴とする電子輸送材料である。

40

【 0 0 3 2 】

## 【化 8】



10

## 【 0 0 3 3 】

(式中、環Aはピリジン環であり、 $R^1$  および  $R^4$  は任意の置換基である。 $R^2$  および  $R^3$  は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。

環Aの数を表す  $n$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $Z$  は直接結合または  $n$  個の連結基を表す。但し、 $n = 1$  の場合、 $Z$  は環Aに結合する任意の置換基に相当する。また  $n = 2$  の場合、1分子中に含まれる複数の  $R^1 \sim R^4$  は、各々同一であっても異なってもよい。なお、 $R^1 \sim R^4$  および  $Z$  は、ジアリールアミン骨格を含まない。)

一般式 (I) における環Aとは、2, 4, 6 - 位に (ジアリールアミン骨格を持たない) 任意の置換基を有するピリジン環である。2, 4, 6 - 位に置換基を有するピリジン環を用いることによって電氣的酸化還元耐久性に優れた電子輸送材料となるのである。

20

## 【 0 0 3 4 】

但し、3, 5 - 位には水素原子または (ジアリールアミン骨格を含まない) 任意の置換基が適用可能である。

本発明の電子輸送材料の重要な特性である正孔阻止性は、ジアリールアミン骨格を有していると、著しく損なわれてしまうので、該骨格を含んでいないのが好ましい。更に、ジアリールアミン骨格ほどではないが、強い正孔輸送性を有し、正孔阻止性を低下させてしまうとの理由から、アリールオキシド骨格やアリールスルフィド骨格をも含んでいない場合が、より好ましい。

30

## 【 0 0 3 5 】

本発明におけるジアリールアミン骨格とは、N原子上に置換基として任意の芳香環が少なくとも2つ置換されたアミン骨格を指し、例えばジフェニルアミン骨格、フェニルナフチル骨格、トリフェニルアミン骨格などが挙げられる。また、置換基同士が結合して環を成しているものも含み、例えばカルバゾール骨格、N - フェニルカルバゾール骨格、N - フェニルインドール骨格などが挙げられる (但し、二重結合によってN原子と置換基が結合している骨格を除く (例：アクリジン、フェナジンなど))。いずれも、極めて強い正孔輸送性を有する骨格の一つである。

## 【 0 0 3 6 】

本発明におけるアリールオキシド骨格とは、O原子上に置換基として芳香環が少なくとも1つ置換されたオキシド骨格を指し、例えばフェニルオキシド骨格、ジフェニルオキシド骨格等が挙げられる。また、置換基同士が結合して環を成しているものも含み、例えばベンゾフラン骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾ [ 1, 4 ] ジオキシシン骨格などが挙げられる。いずれも、強い正孔輸送性を有する骨格の一つである。

40

## 【 0 0 3 7 】

本発明におけるアリールスルフィド骨格とは、S原子上に置換基として芳香環が少なくとも1つ置換されたスルフィド骨格を指し、例えばフェニルスルフィド骨格、ジフェニルスルフィド骨格等が挙げられる。また、置換基同士が結合して環を成しているものも含み、例えばベンゾチオフェン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、チアントレン骨格などが挙げられる。いずれも、強い正孔輸送性を有する骨格の一つである。

50

( R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> )

環 A 上の置換基である本発明記載の R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> および ( 環 A の数を表す n が 1 のときの ) Z とは、( ジアリールアミン骨格を持たない ) 任意の基を適用可能であり、各々が同一であっても異なっているように、互いに結合して環を成しているように。

例としては、

ハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子 )、

置換基を有しているもよいアルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 から 8 の直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル、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。 )、

置換基を有しているもよいアルケニル基 ( たとえば、炭素数 1 から 8 のアルケニル基であり、たとえばビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。 )、

置換基を有しているもよいアルキニル基 ( たとえば、炭素数 1 から 8 のアルキニル基であり、たとえばエチニル、プロパルギル基などが挙げられる。 )、

置換基を有しているもよいアラルキル基 ( たとえば、炭素数 1 から 8 のアラルキル基であり、たとえばベンジル基などが挙げられる。 )、

置換基を有しているもよいアシル基 ( 好ましくは、置換基を有しているもよい炭素数 1 ~ 8 のアシル基であり、たとえばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる )

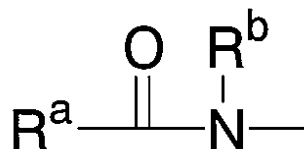
置換基を有しているもよいアルコキシカルボニル基 ( 好ましくは置換基を有しているもよい炭素数 2 ~ 13 のアルコキシカルボニル基であり、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる )、

置換基を有している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るもよい炭素数 2 ~ 13 のアリールオキシカルボニル基であり、たとえばアセトキシ基などが含まれる )、

カルボキシ基、

【 0 0 3 8 】

【 化 9 】

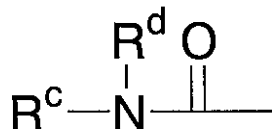


【 0 0 3 9 】

( R<sup>a</sup> は任意の置換基であり、好ましくは置換基を有しているもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかである。 R<sup>b</sup> は水素原子または任意の置換基であり、好ましくは置換基を有しているもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかである。 )、

【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 1 】

( R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup> は水素原子または任意の置換基であり、好ましくは置換基を有しているもよい炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかを表す )、

シアノ基、

置換基を有しているもよいシリル基 ( たとえばトリメチルシリル基、トリフェニルシリ

10

20

30

40

50

ル基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいボリル基(たとえばジメシチルボリル基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいホスフィノ基(たとえばジフェニルホスフィノ基などが含まれる)、

置換基を有していてもよい、炭素数6~20の芳香族炭化水素環基(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が含まれる)

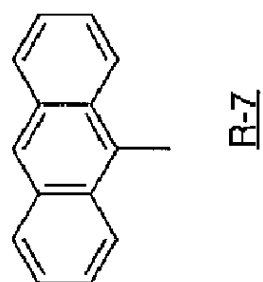
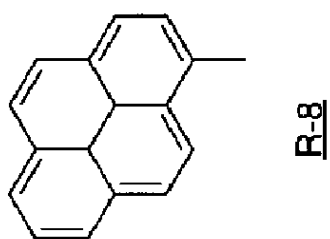
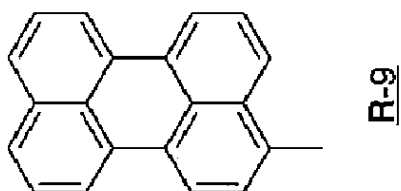
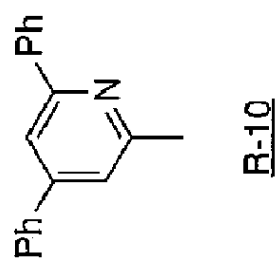
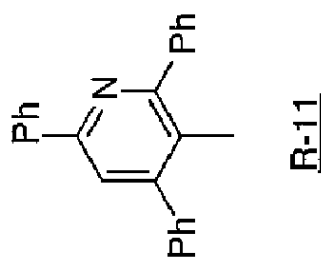
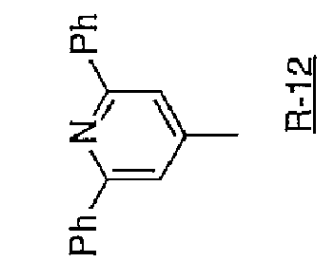
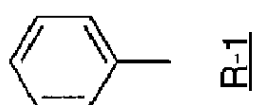
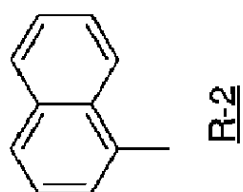
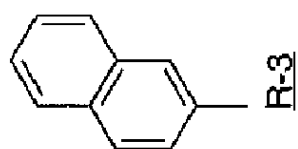
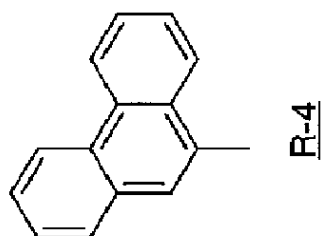
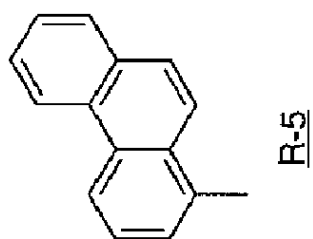
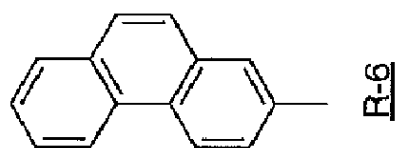
または置換基を有していてもよい、5または6員環の単環または2~3縮合環から成る芳香族複素環基(例えばフラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが含まれる)を表す)などが挙げられる。

【0042】

$R^1$ 、 $R^4$  および(環Aの数を表すnが1のときの)Zは、電氣的酸化還元耐久性を向上させる観点および耐熱性を向上させる観点から、芳香環であるのが好ましく、その例を以下に示す。

【0043】

【化 1 1】



【 0 0 4 4 】

10

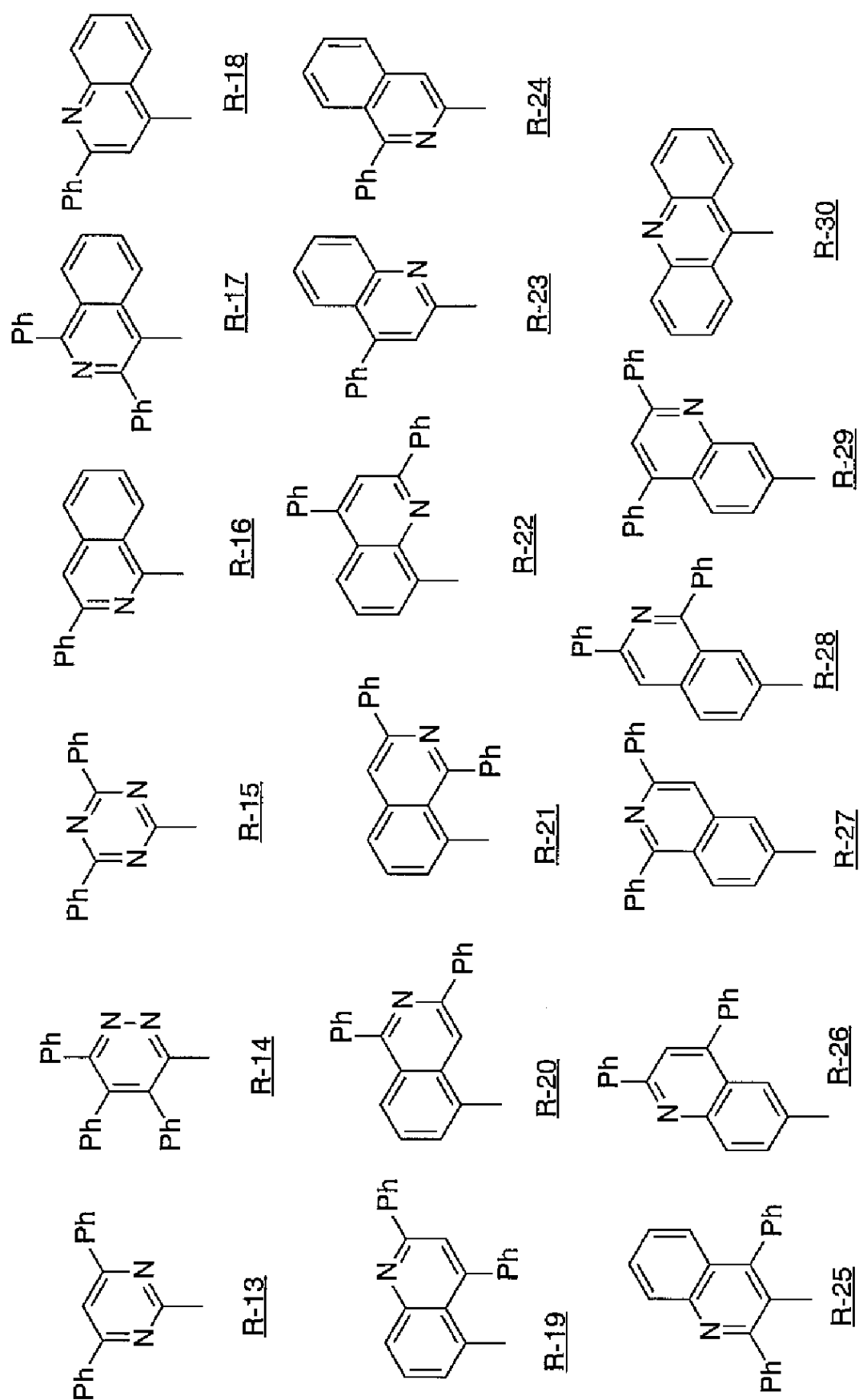
20

30

40

50

【化 1 2】



【 0 0 4 5】

10

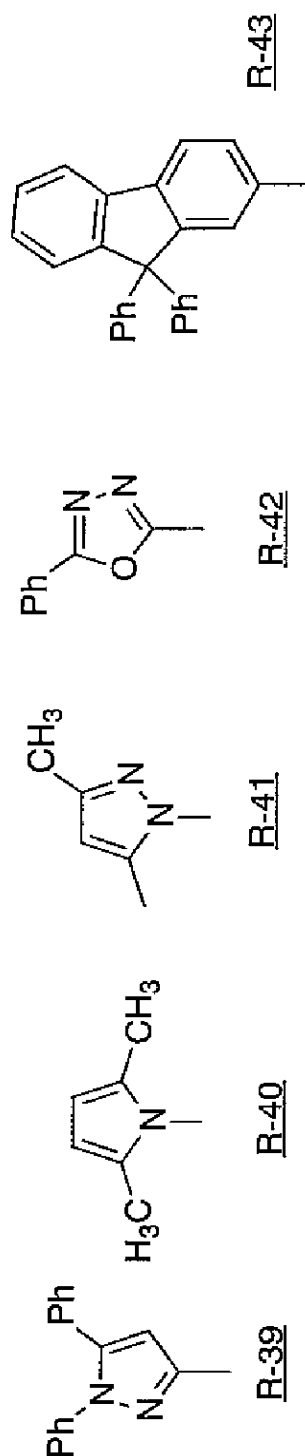
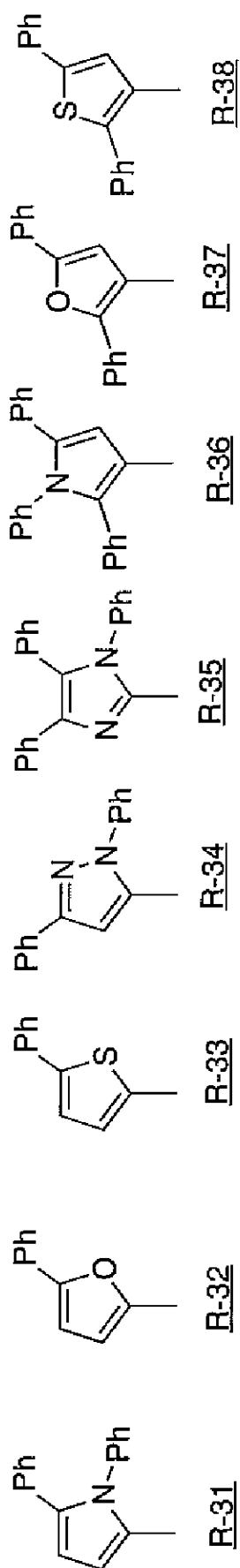
20

30

40

50

【化 1 3】



【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

中でも、

R - 1 ~ 9 , 1 2 , 1 8 , 1 9 , 2 1 , 2 6 , 2 8 , 3 0 , 3 1 , 3 4 , 3 5 , 3 9 ,  
4 3 が好ましく、

R - 1 ~ 6 , 1 2 , 4 3 がより好ましく、

R - 1 ~ 6 が更に好ましく、

R - 1 , 4 が最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

一般式 ( I ) における R <sup>2</sup> および R <sup>3</sup> は、該化合物を発光素子に適用する場合、分子振動を制限して発光効率を損なわないようにする観点から、好ましくは水素原子或いは炭化水素基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基であり、水素原子である場合がより好ましい。

10

( Z )

環 A の数を表す n が 2 以上であるとき、本発明に記載の連結基 Z は、環 A 同士を繋ぐ直接結合、または ( ジアリールアミン骨格を持たない ) 任意の連結基を適用可能である。

【 0 0 4 8 】

好ましくは、

直接結合、

置換基を有していてもよいアルケン基 ( アルケン由来の 2 価の基 ) 、

置換基を有していてもよいアルキン基 ( アルキン由来の 2 価の基 ) 、

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、フルオランテンなど由来の n 価の基が含まれる )

20

または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、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、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、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環など由来の n 価の基が含まれる ) 、

或いは、これらが 2 つ以上連結してなる基、  
などが挙げられる。

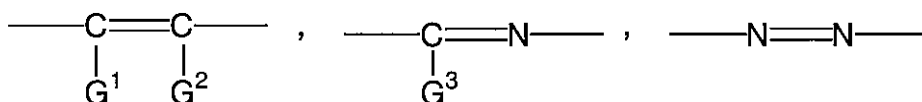
【 0 0 4 9 】

30

電氣的酸化還元耐久性の観点からは、 1 分子中に含まれる 2 以上の環 A が、連結基 Z を介して互いに共役関係にある化合物が好ましい。このような化合物とするためには、環 A 間が、直接結合、

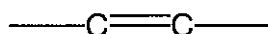
【 0 0 5 0 】

【 化 1 4 】



40

( cis-, trans- のいずれでも可 )



【 0 0 5 1 】

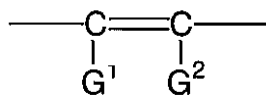
またはこれらを組み合わせてなる部分構造で連結されている場合が好ましい。 ( G <sup>1</sup> ないし G <sup>3</sup> は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表すか、あるいは、Z の例として前述した芳香族炭化水素環や芳香族複素環の一部を構成する。なお、同一の Z 基中に含まれる G <sup>1</sup> ないし G <sup>3</sup> は、各々、同一であっても異なってもよい。 )

50

これらの中でも、環 A 間が

【 0 0 5 2 】

【 化 1 5 】



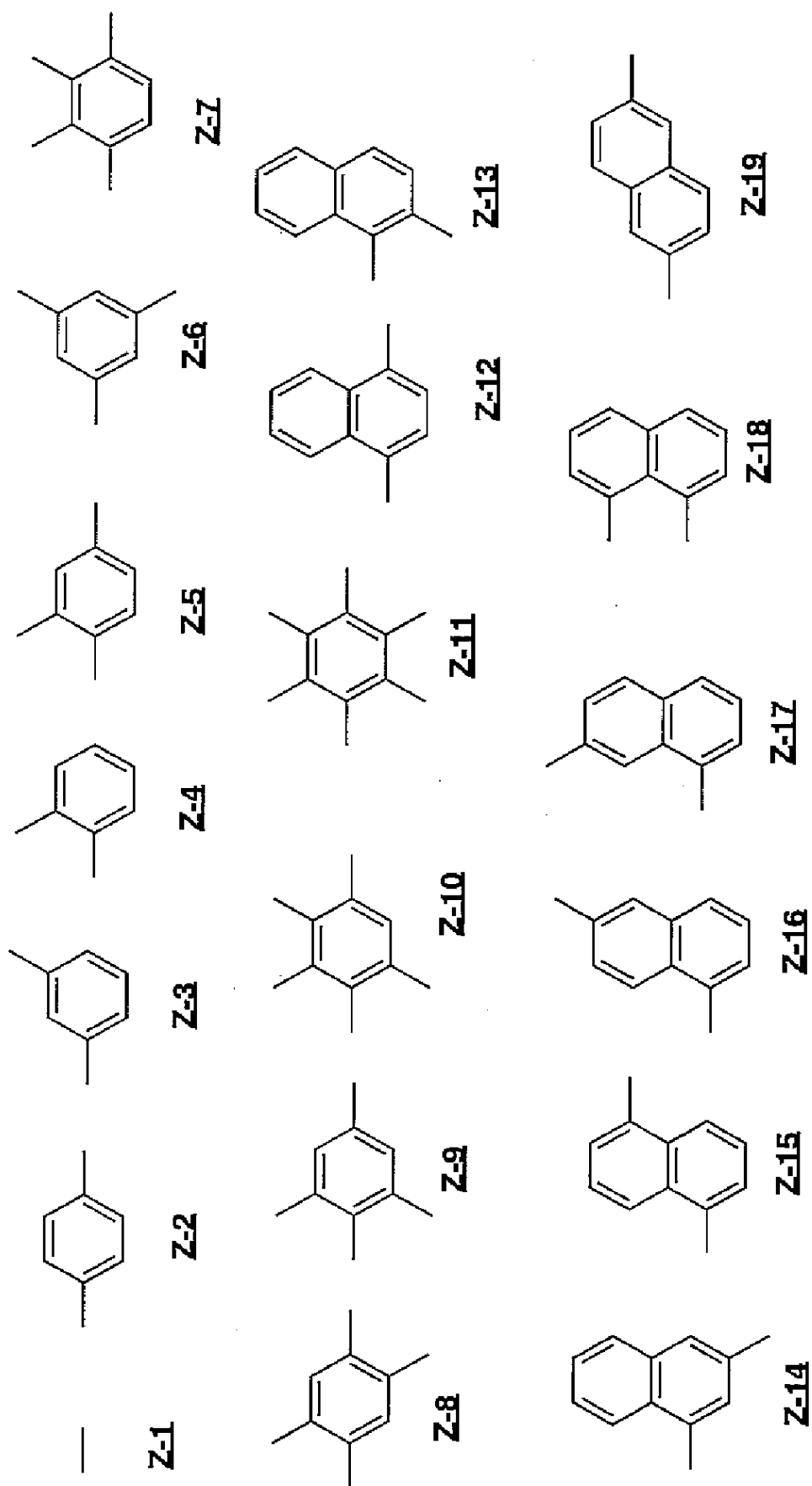
【 0 0 5 3 】

で表される構造で結合されている場合がより好ましく、さらに G<sup>1</sup> および G<sup>2</sup> が、Z 基における芳香族炭化水素基の一部を構成する場合は、特に好ましい。

連結基 Z として、好ましい具体例を以下に示す。

【 0 0 5 4 】

【化 1 6】



【 0 0 5 5 】

10

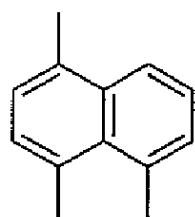
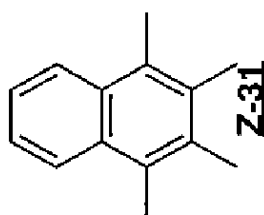
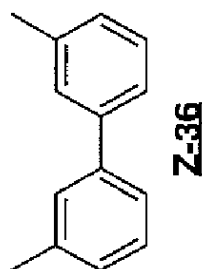
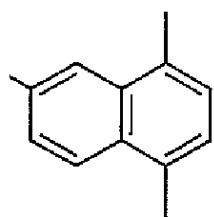
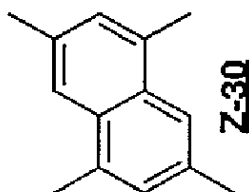
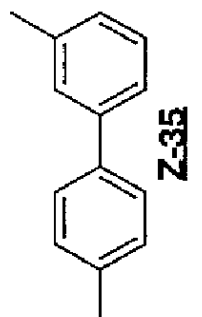
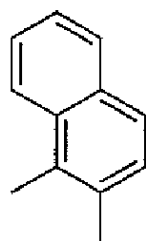
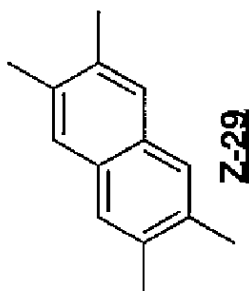
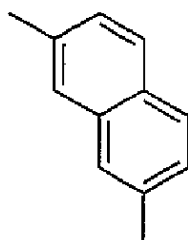
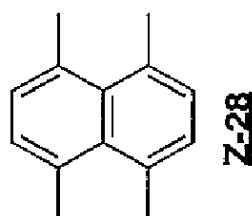
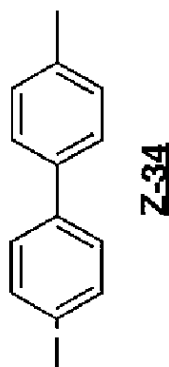
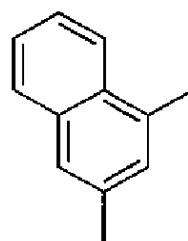
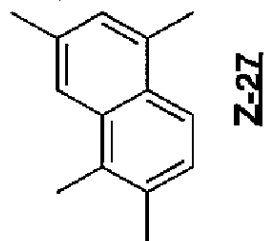
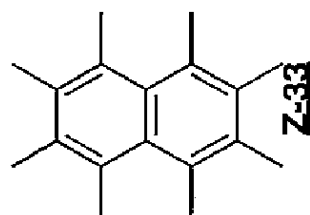
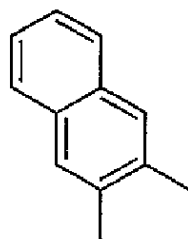
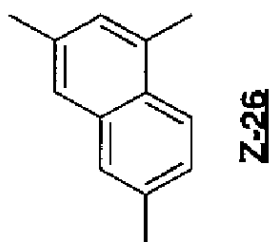
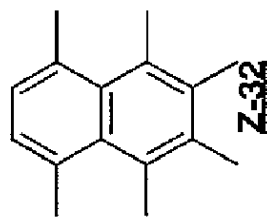
20

30

40

50

【化 1 7】

**Z-25****Z-31****Z-36****Z-24****Z-30****Z-35****Z-23****Z-29****Z-22****Z-28****Z-34****Z-21****Z-27****Z-33****Z-20****Z-26****Z-32**

【 0 0 5 6 】

10

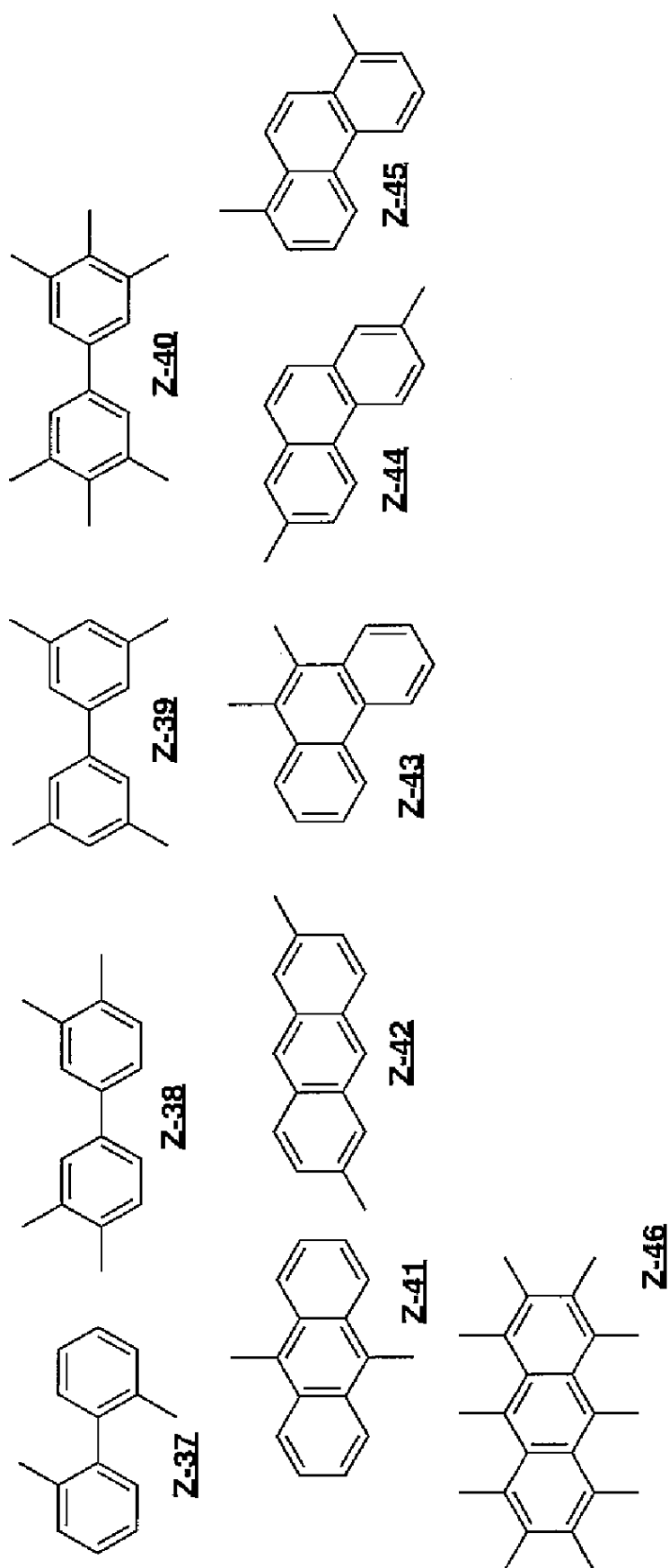
20

30

40

50

【化 1 8】



10

20

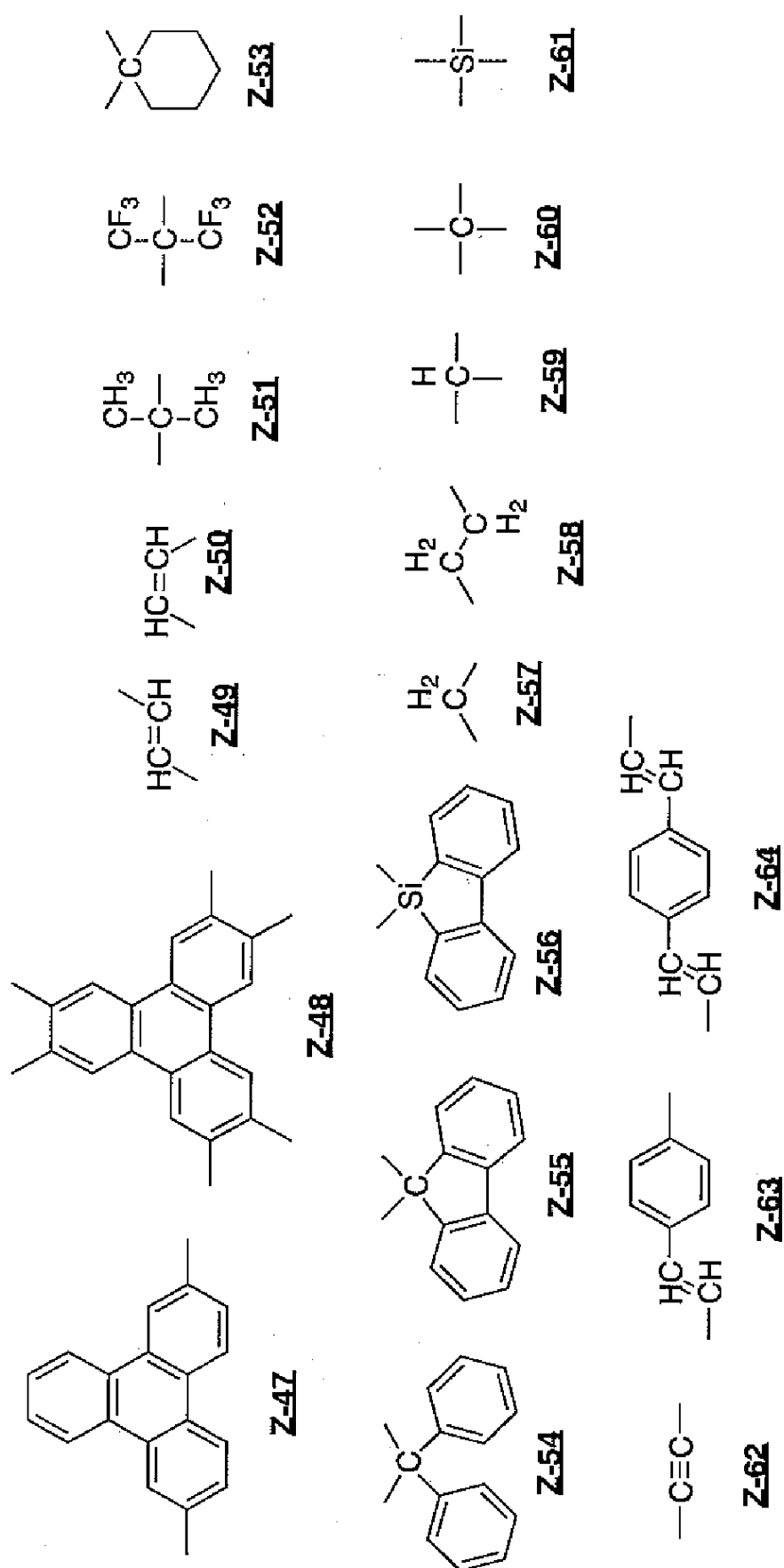
30

40

【 0 0 5 7 】

50

【化 1 9】



【 0 0 5 8】

10

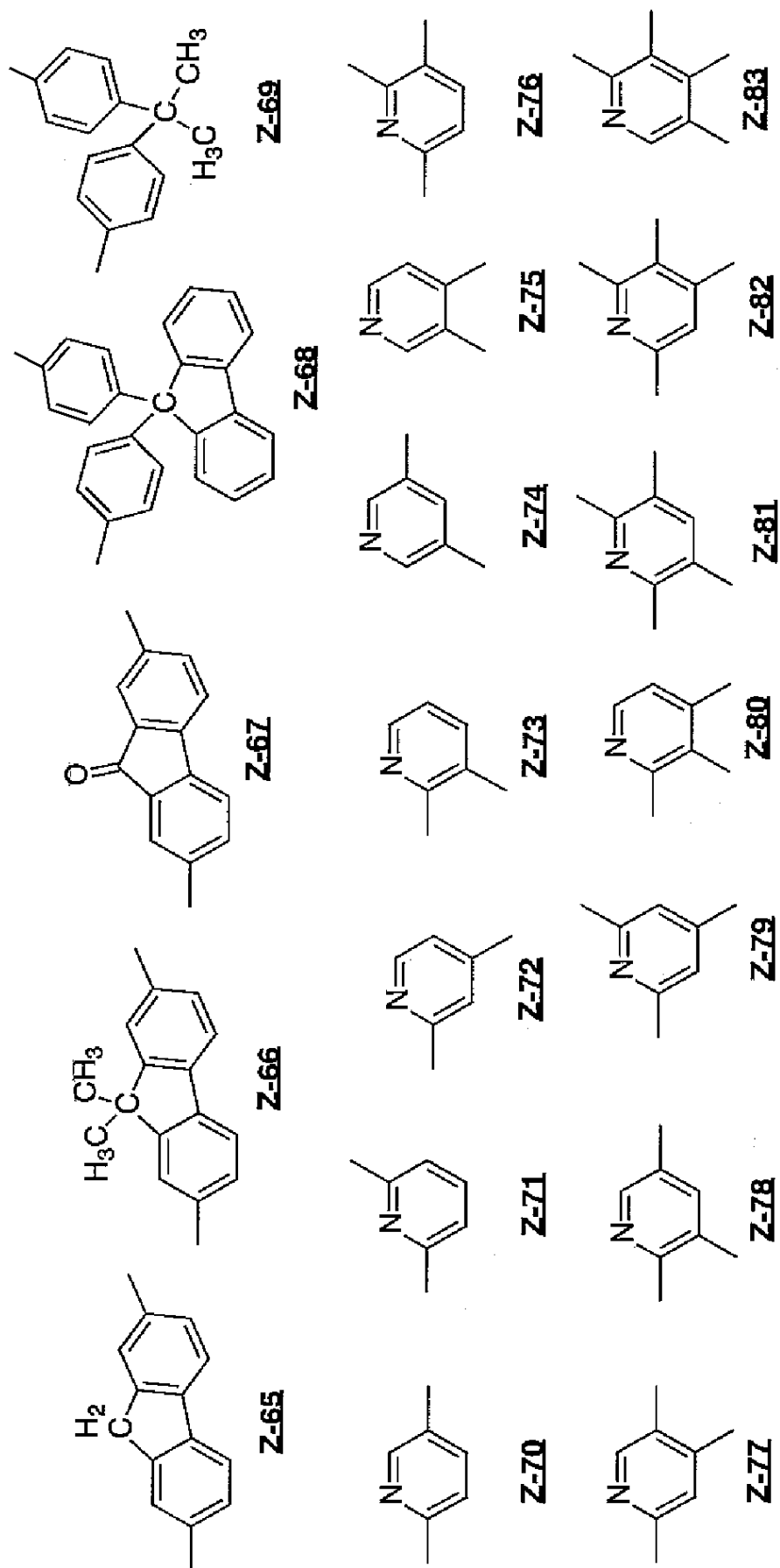
20

30

40

50

【化 20】



【0059】

10

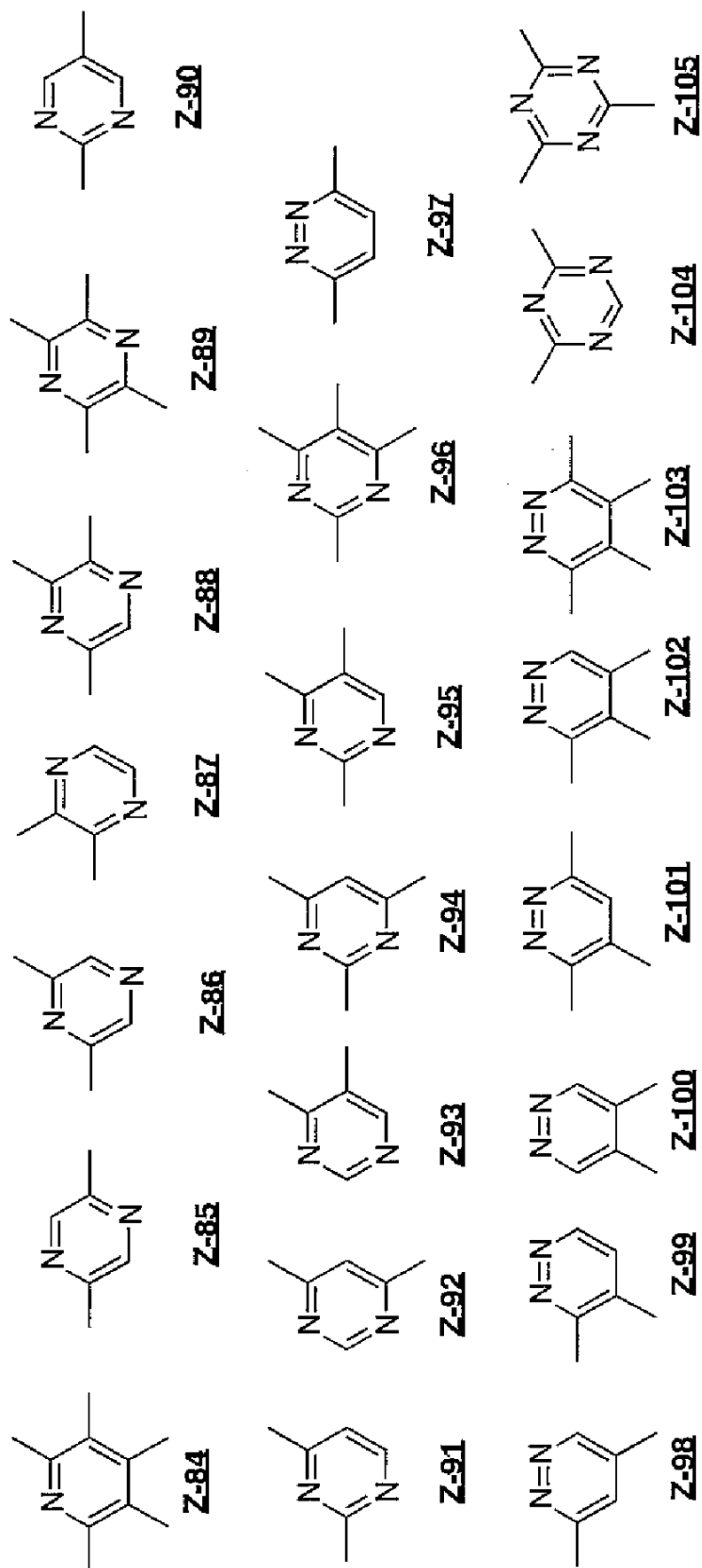
20

30

40

50

【化 2 1】



【 0 0 6 0 】

10

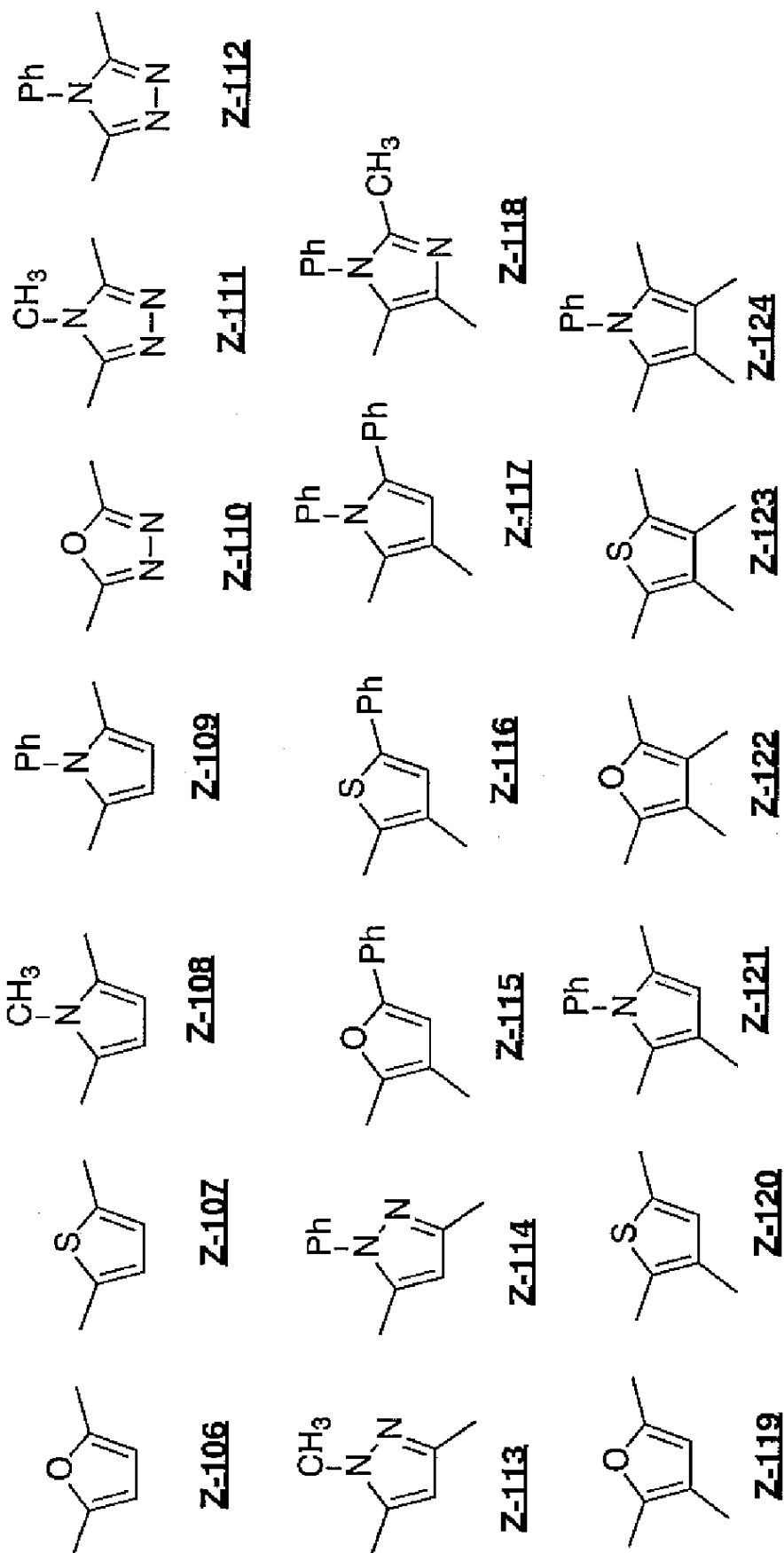
20

30

40

50

【化 2 2】



【 0 0 6 1】

10

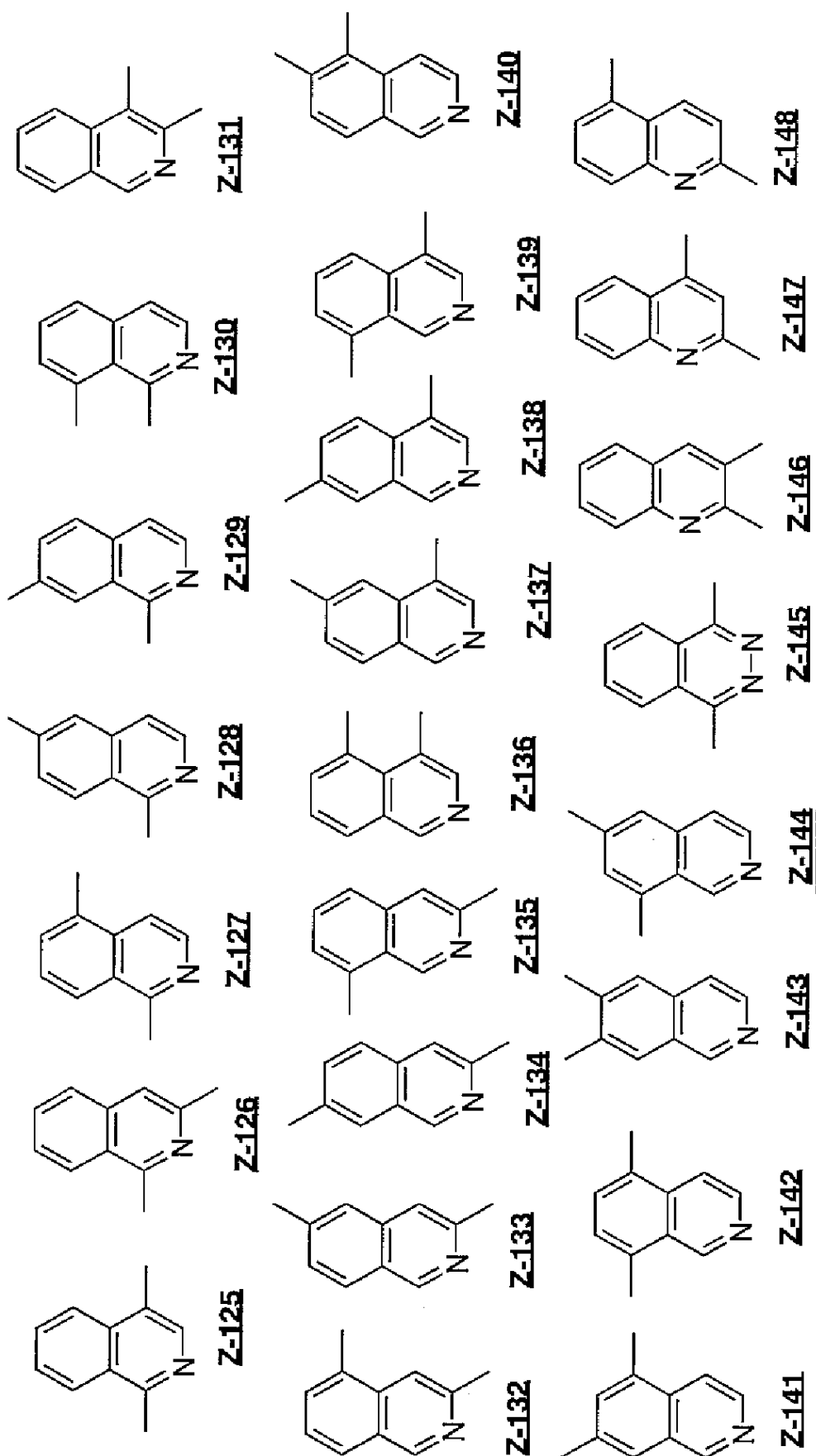
20

30

40

50

【化 2 3】



【 0 0 6 2 】

10

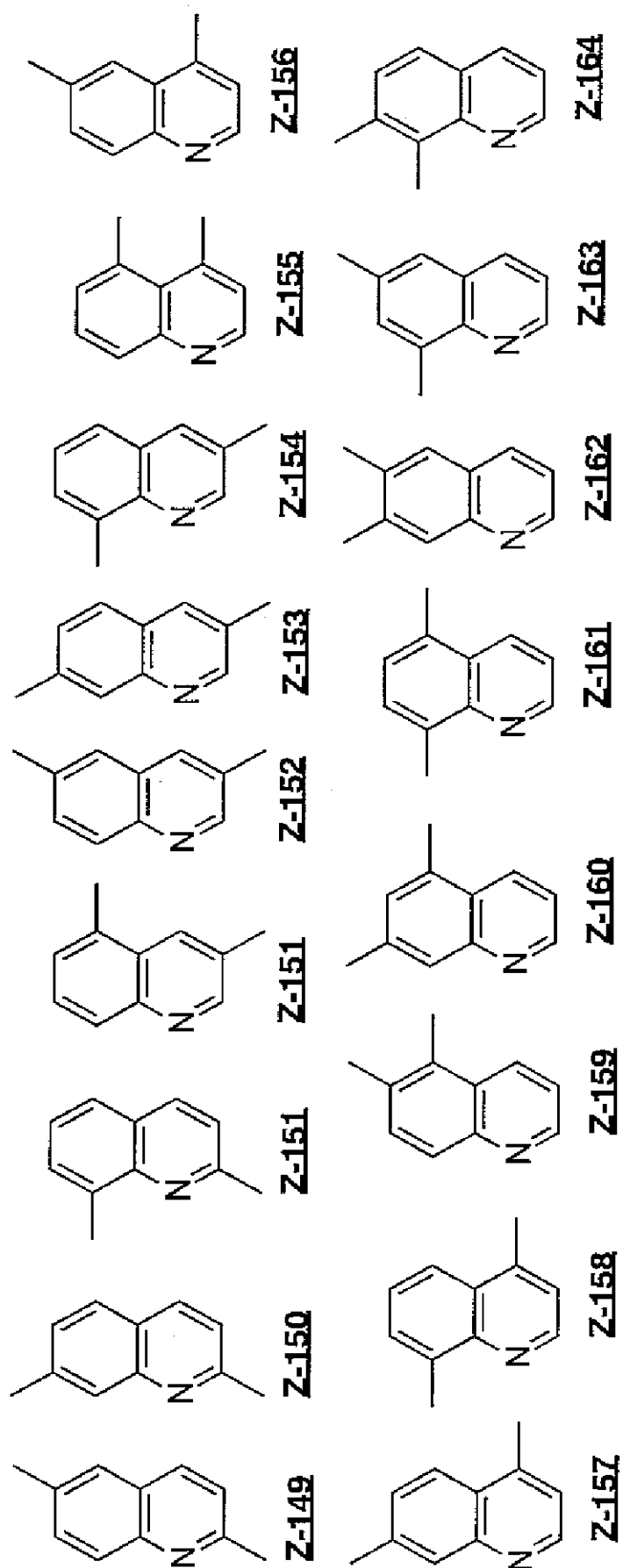
20

30

40

50

【化 2 4】



【 0 0 6 3 】

10

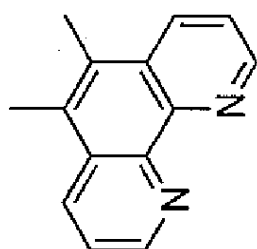
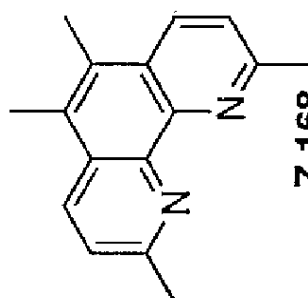
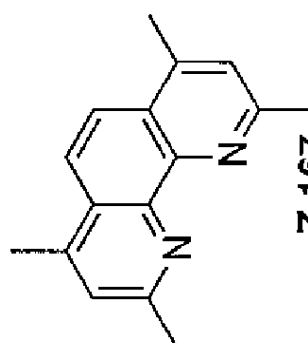
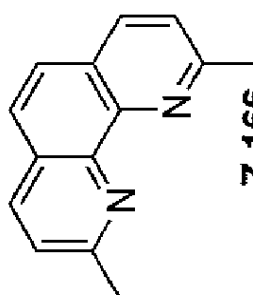
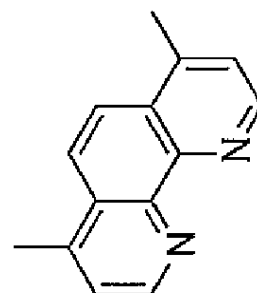
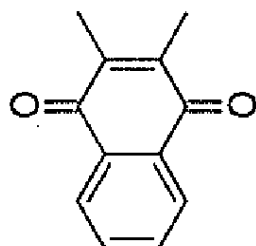
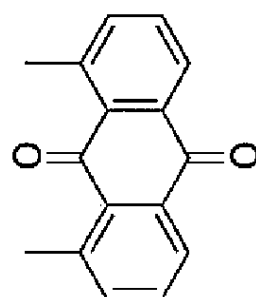
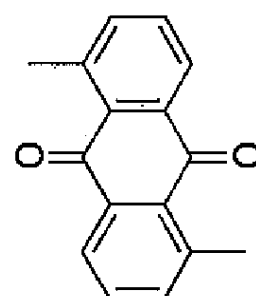
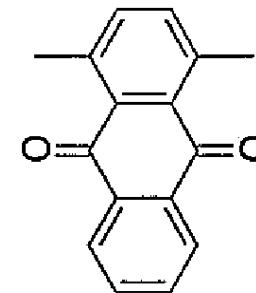
20

30

40

50

【化 2 5】

**Z-169****Z-168****Z-167****Z-166****Z-165****Z-173****Z-172****Z-171****Z-170**

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

中でも、酸化還元電位差を十分に広げる観点と繰返し電気酸化還元耐久性の観点から

、  
Z - 1 (直接結合) , Z - 2 ~ 6 9 , 7 9 , 8 2 , 8 4 , 8 9 , 9 6 , 1 0 3 , 1 0 5 , 1 0 8 , 1 0 9 , 1 1 1 ~ 1 1 4 , 1 1 7 , 1 1 8 , 1 2 1 , 1 2 4 , 1 6 7 , 1 7 0 が好ましく、

Z - 2 , 8 , 1 1 ~ 1 3 , 1 5 , 1 7 , 1 9 , 2 0 , 2 2 , 2 3 ~ 2 5 , 2 7 ~ 3 0 , 3 4 , 3 7 , 4 4 , 4 7 ~ 6 1 , 6 3 ~ 6 9 , 8 9 , 1 0 5 , 1 0 9 , 1 1 4 , 1 2 4 , 1 6 7 , 1 7 0 がより好ましく、

Z - 2 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 5 , 1 7 , 1 9 , 2 0 , 2 2 , 2 3 , 2 5 , 2 7 ~ 3 0 , 3 4 , 3 7 , 4 4 , 4 7 ~ 5 0 , 6 3 , 6 4 , 6 6 , 6 7 , 8 9 , 1 0 9 , 1 1 4 , 1 2 4 , 1 6 7 が更に好ましく、

Z - 2 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 5 , 1 7 , 1 9 , 2 0 , 2 3 , 2 8 ~ 3 0 , 3 4 , 6 6 が最も好ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

上記具体例の連結基 Z は、(ジアリールアミン骨格、アリールオキシド骨格およびアリールスルフィド骨格を持たない) 任意の置換基を有してもよく、

例としては、

ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、

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 から 8 の直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル、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 (たとえば、炭素数 1 から 8 のアルケニル基であり、たとえばビニル、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 (たとえば、炭素数 1 から 8 のアルキニル基であり、たとえばエチニル、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 (たとえば、炭素数 1 から 8 のアラルキル基であり、たと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シル基 (好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアシル基であり、たとえばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる)、

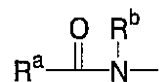
置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基 (好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 1 3 のアルコキシカルボニル基であり、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる)、

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 2 ~ 1 3 のアリールオキシカルボニル基であり、たとえばアセトキシ基などが含まれる)、

カルボキシル基、

#### 【 0 0 6 6 】

#### 【 化 2 6 】



#### 【 0 0 6 7 】

基 (R<sup>a</sup> は任意の置換基であり、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、アラルキル基、アリール基の何れかである。R<sup>b</sup> は水素原子または任意の置換基であり、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、アラルキル基、アリール基の何れかである。)、

#### 【 0 0 6 8 】

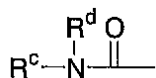
10

20

30

40

## 【化 27】



## 【0069】

基（ $\text{R}^{\text{c}}$ 、 $\text{R}^{\text{d}}$ は水素原子または任意の置換基であり、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、アラルキル基、アリール基の何れかを表す）、

シアノ基、

置換基を有していてもよいシリル基（たとえばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいボリル基（たとえばジメシチルボリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいホスフィノ基（たとえばジフェニルホスフィノ基などが含まれる）、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基（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が含まれる）

または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、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、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、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが含まれる）を表す）

などが挙げられ、分子振動を制限する観点から、より好ましくは水素原子、メチル基、フェニル基またはフェニル基であり、最も好ましくは水素原子である。

## 【0070】

電気的な繰返し還元耐久性の観点からは、一般式（I）における連結基Zは、分子内において、環A同士を実質的に共役可能とする任意の連結基であることが好ましく、n個の環Aと結合可能な連結基であれば、任意のものを適用可能である。

本発明の電子輸送材料は、分子内の互いに実質的に共役可能なピリジン環を2つ以上有しているときに最も優れた還元耐久性を発揮可能であり、これによって優れた電子輸送性を発現する。このような観点からは、環Aの数を表すnは1以上の整数が好ましく、より好ましくは2以上である。他方、環Aが多すぎると、酸化に対する耐性が低下したり、塩基性が高くなりすぎ、空気中での安定性が低下して、精製操作の容易性が低下するおそれがある。このような観点からは、環Aの数を表すnは10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましく、2以下が最も好ましい。一方、分子内で複数の環A同士が共役してしまうと、正孔受容性が現れてしまい、酸化劣化の確率が実用上、無視できなくなる恐れがあるため、本発明の有機化合物を正孔阻止用途に用いる場合、環Aの数を表すnは1であるか、nが2以上の場合、環A同士が非共役であるのが特に好ましい。

## 【0071】

本発明の電子輸送材料は、環Aであるピリジン環以外が炭化水素基のみである場合に、広い酸化還元電位差、酸化に対する耐性、還元に対する耐性、電子輸送性を全て高い次元で満足することができるため、とりわけ好ましい。

その観点からは、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^4$ は各々独立に、炭化水素基であるのが特に好ましく、芳香族炭化水素基であるのが最も好ましい。また $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、水素原子または炭化水素基であるのが特に好ましく、芳香族炭化水素基であるのが最も好ましい。Zは、直接結合または炭化水素基であるのが特に好ましく、芳香族炭化水素基であるのが最も好ましい。

## 【0072】

本発明の電子輸送材料の分子量は、通常4000以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下であり、また通常200以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上である。分子量が上限値を越えると、精製操作の容易性の低下を招いた

10

20

30

40

50

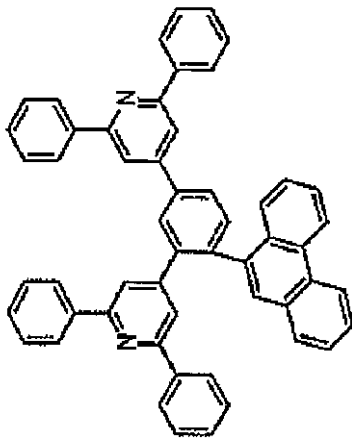
り、昇華性が著しく低下して電界発光素子を制作する際に蒸着法を用いる場合において支障を来す可能性があり、分子量が下限値を下回ると、ガラス転移温度、融点、気化温度などが低下したり、結晶性が高くなり過ぎたりするため、耐久性が不十分となるおそれがある。

【 0 0 7 3 】

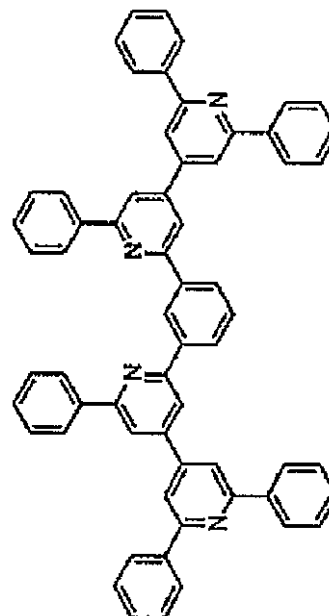
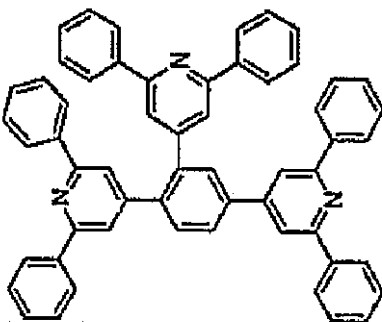
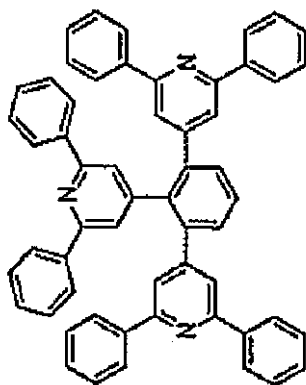
次に、本発明の電子輸送材料の、好ましい具体的な例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 4 】

【 化 2 8 】



10



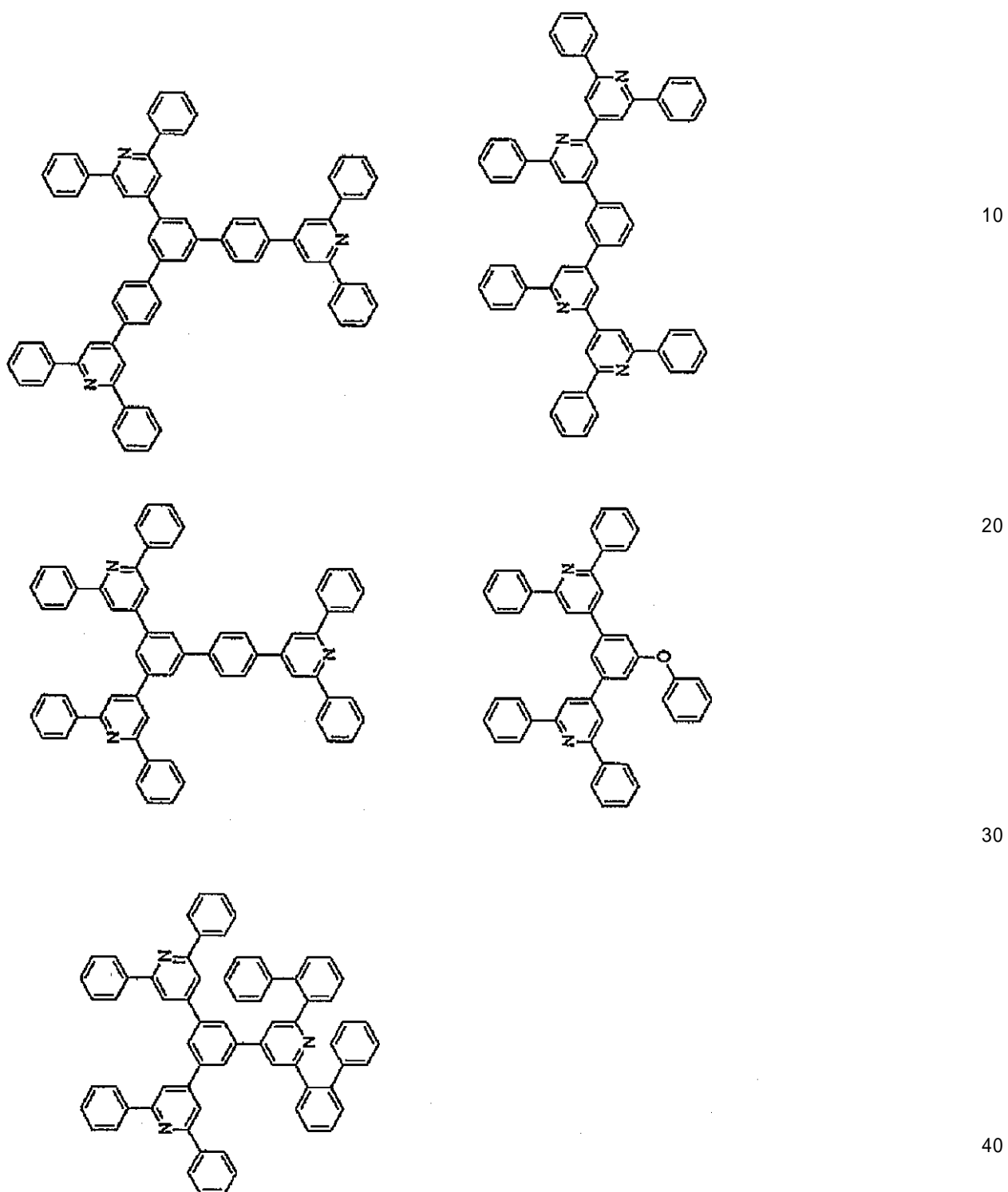
20

30

40

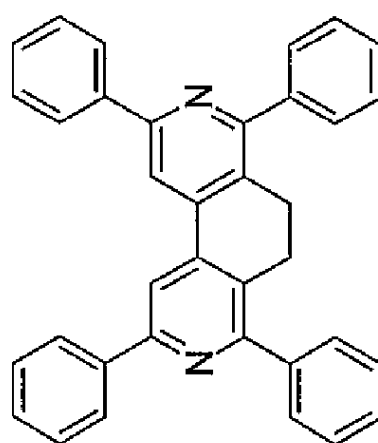
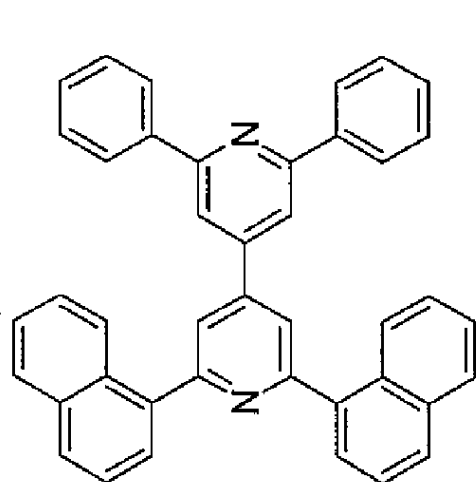
【 0 0 7 5 】

【化 2 9】

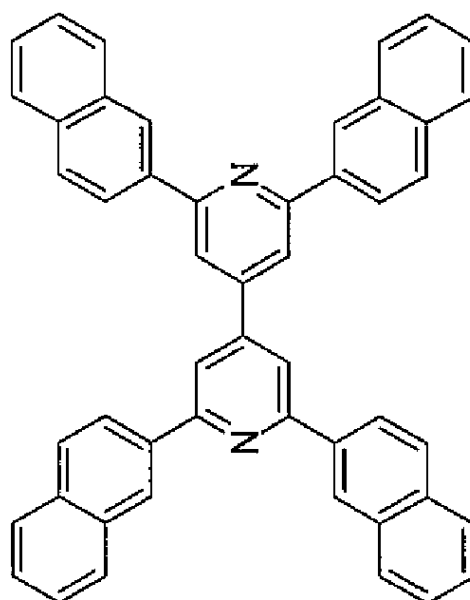
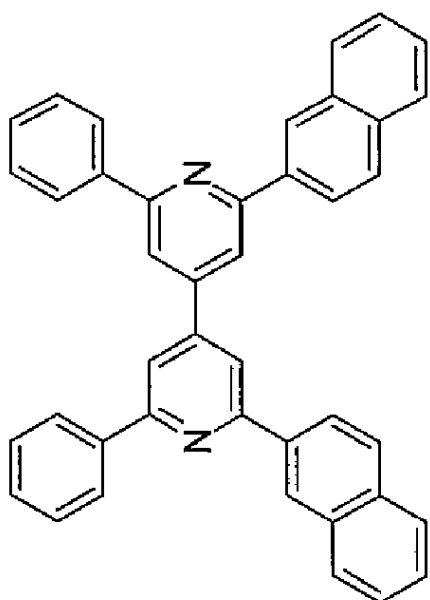


【 0 0 7 6 】

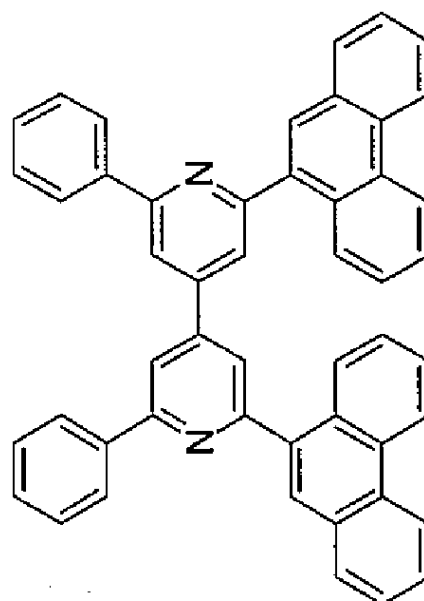
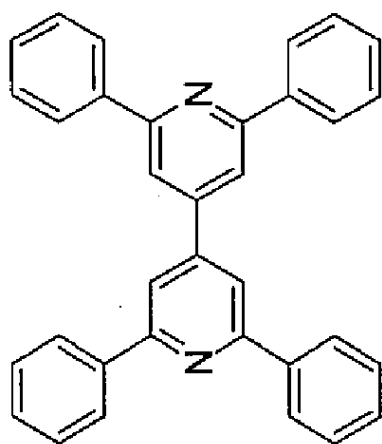
【化 3 0】



10



20



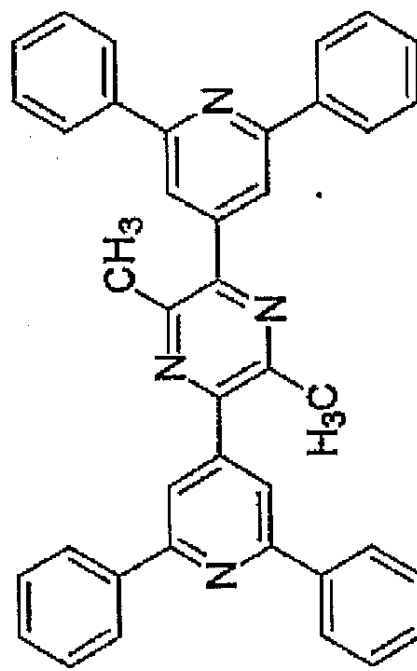
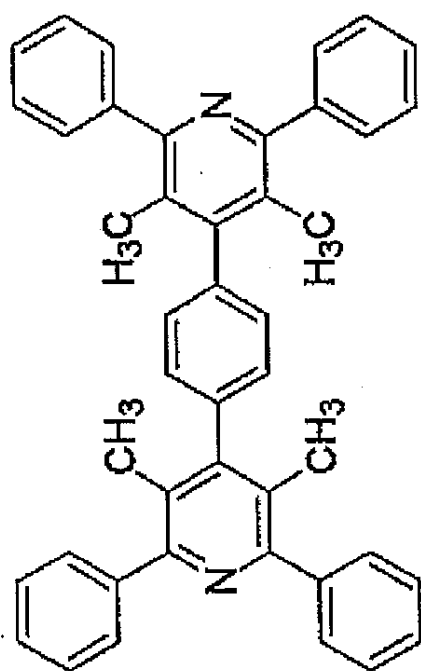
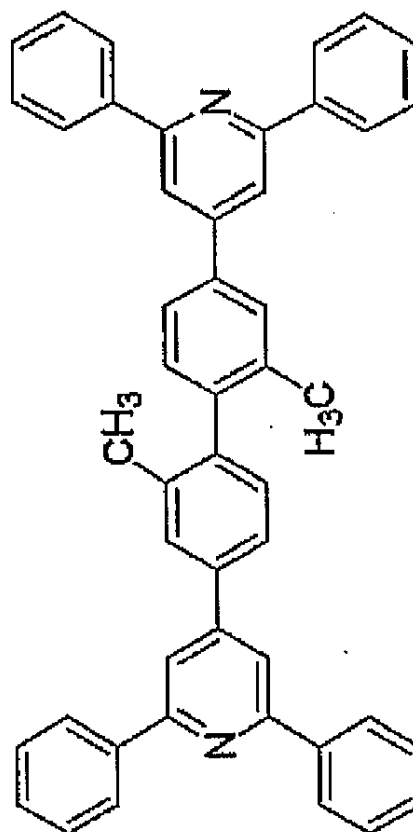
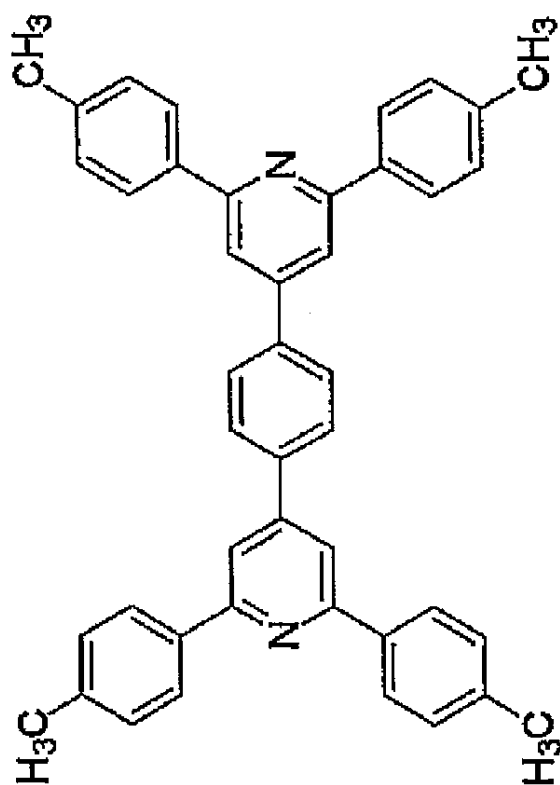
30

40

【 0 0 7 7】

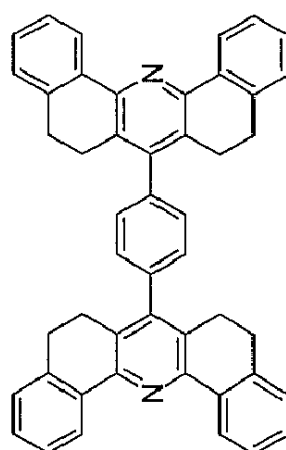
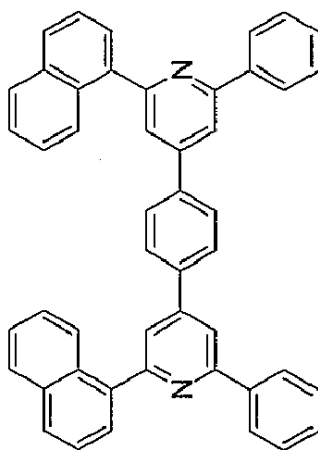
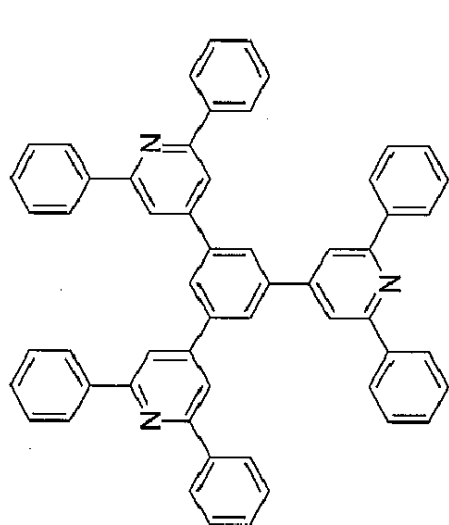
50

【化 3 1】

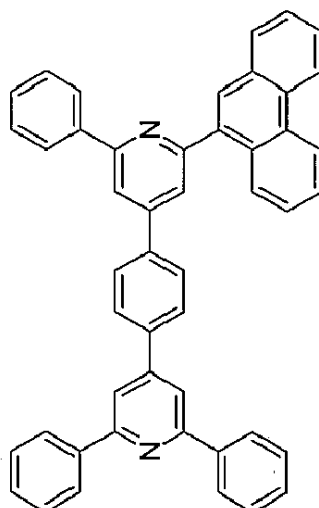
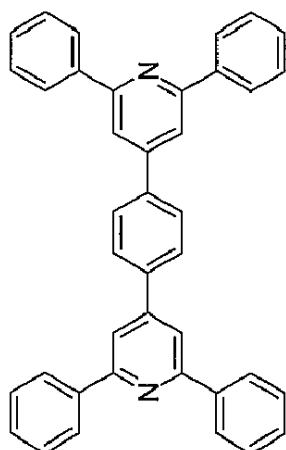
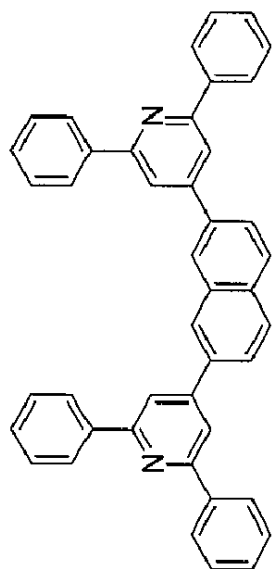


【 0 0 7 8 】

【化 3 2】



10

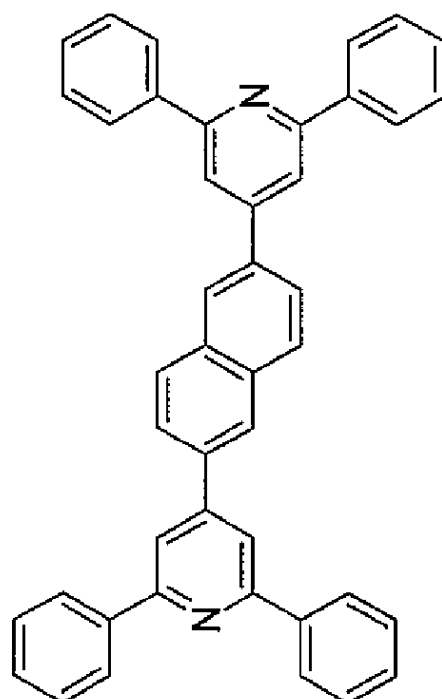
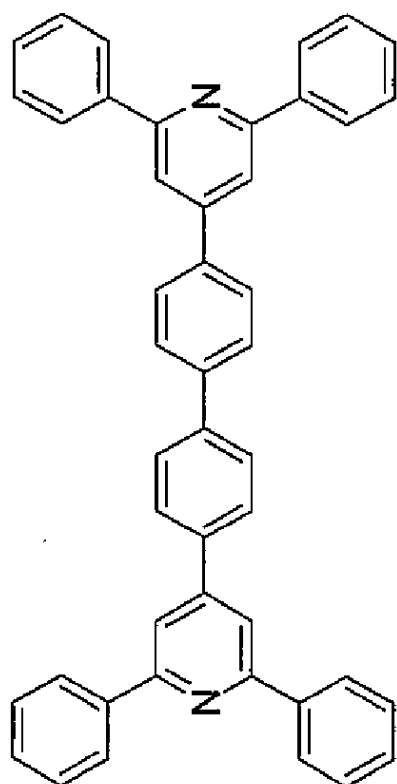


20

30

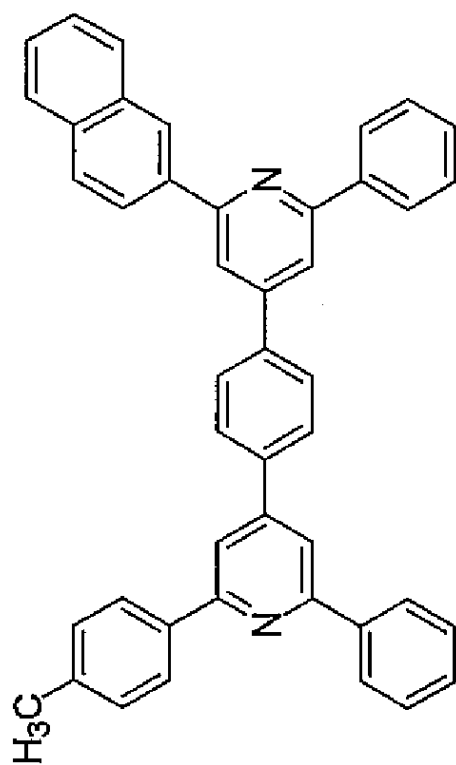
【 0 0 7 9 】

【化 3 3】

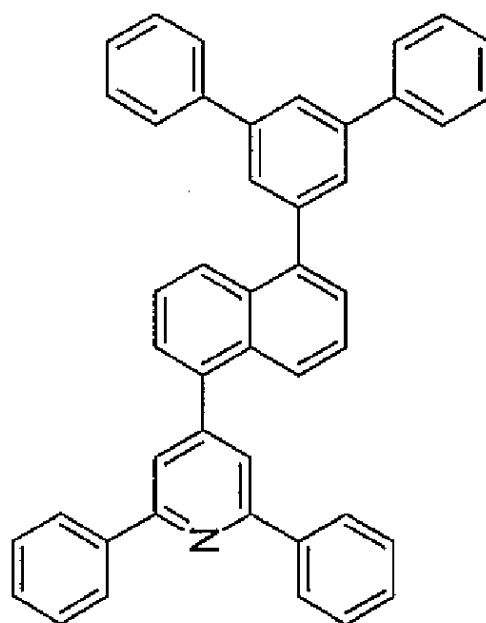


10

20



30

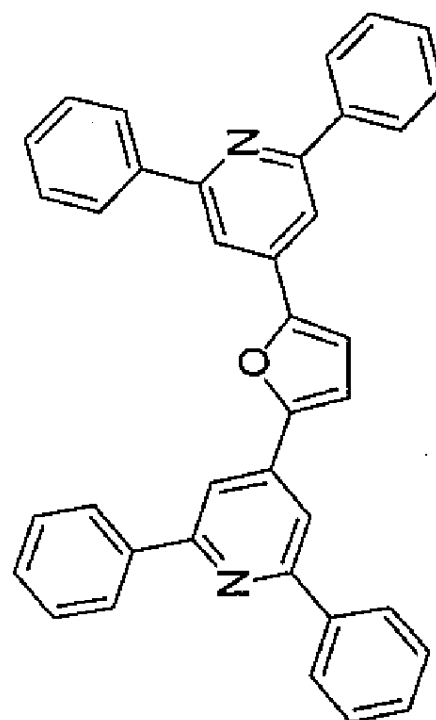
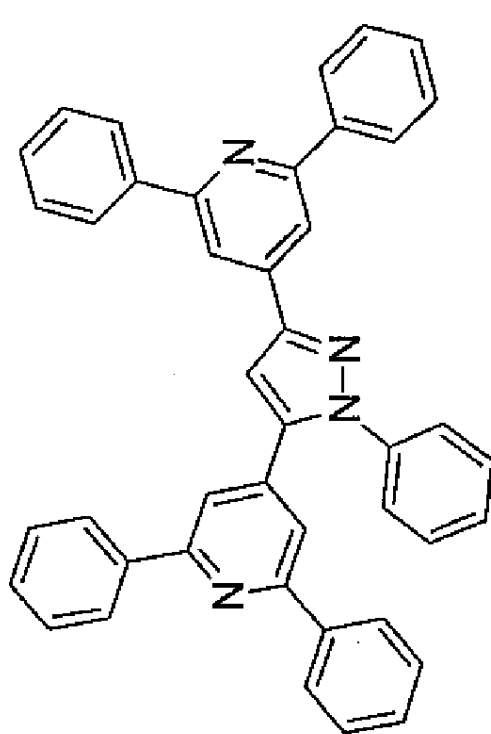


40

【 0 0 8 0 】

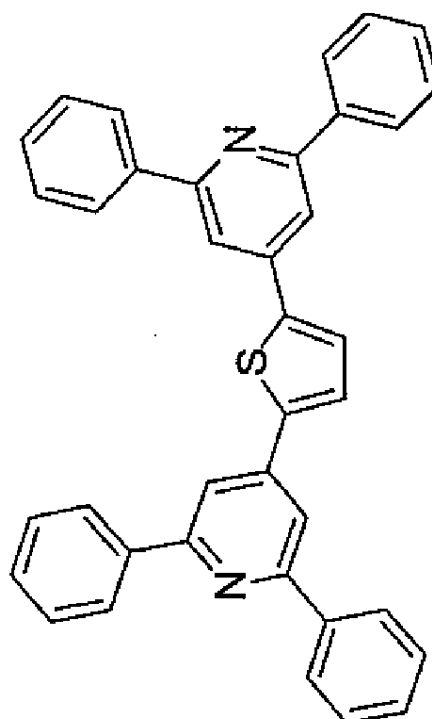
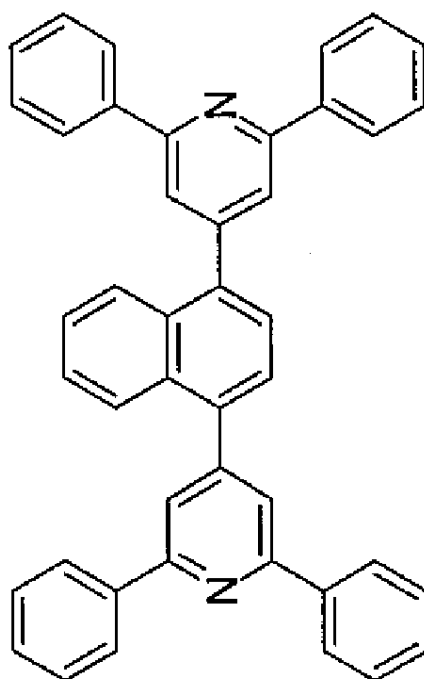
50

【化 3 4】



10

20



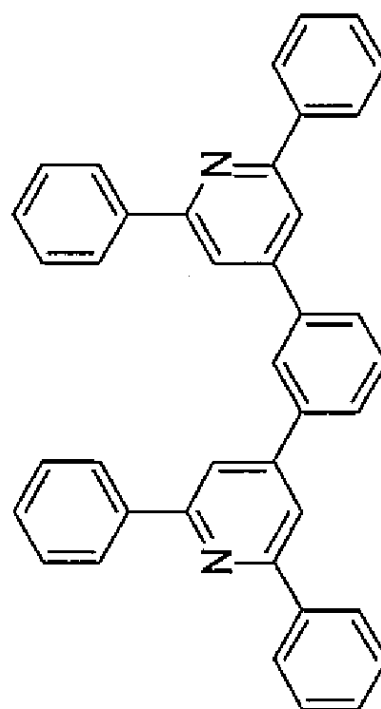
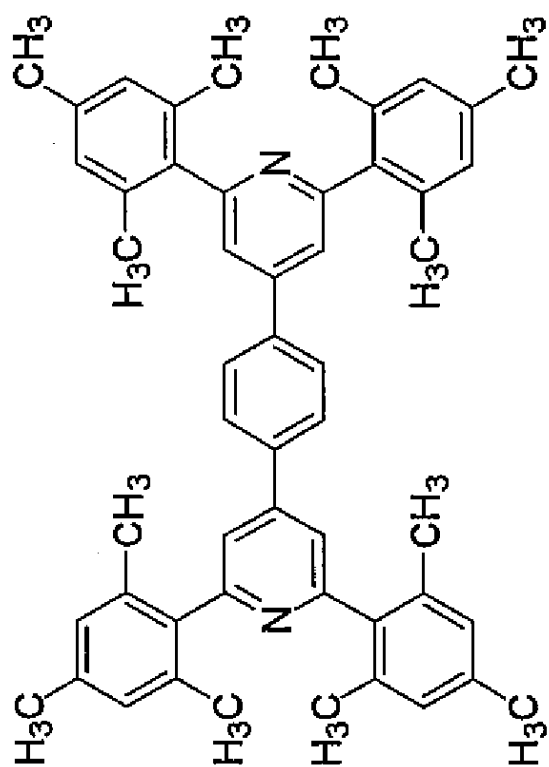
30

40

【 0 0 8 1 】

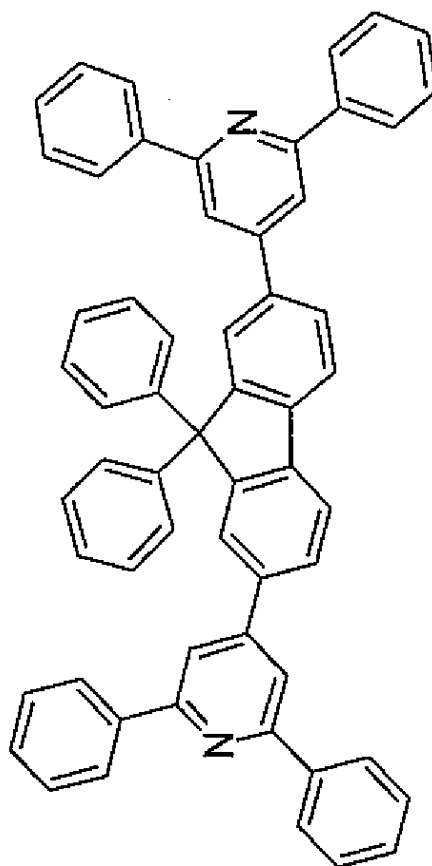
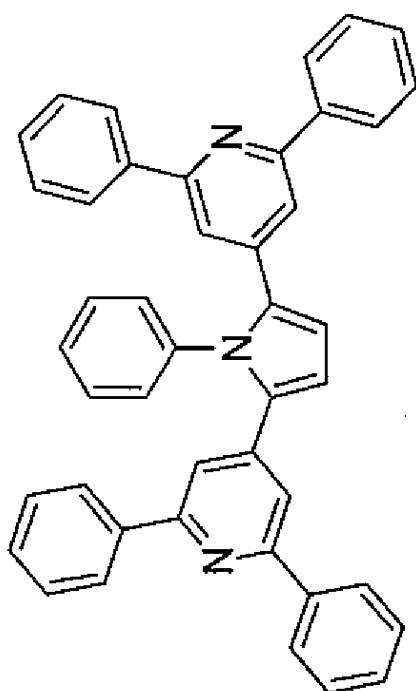
50

【化 3 5】



10

20



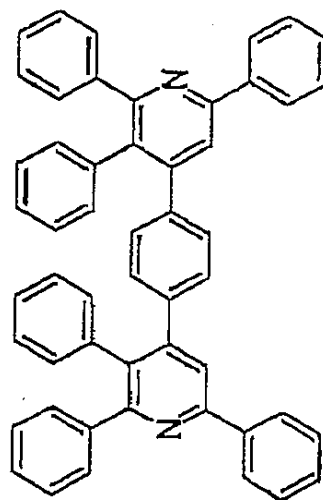
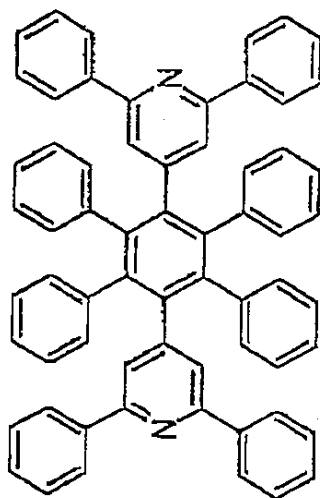
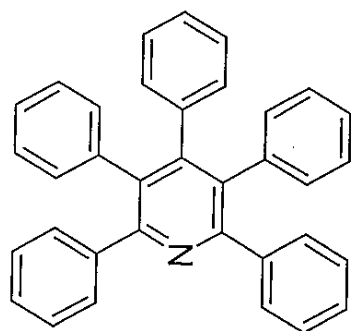
30

40

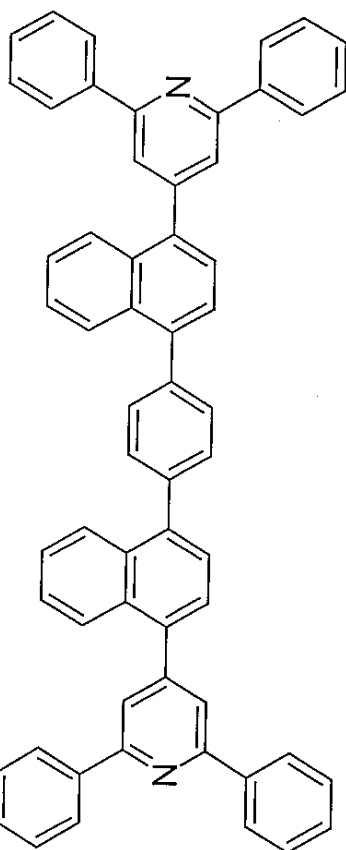
【 0 0 8 2 】

50

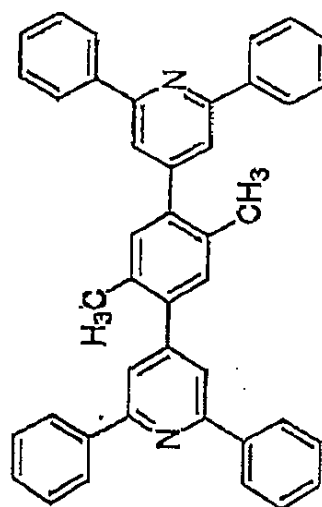
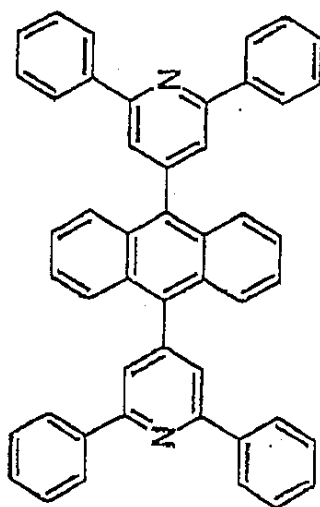
【化 3 6】



10



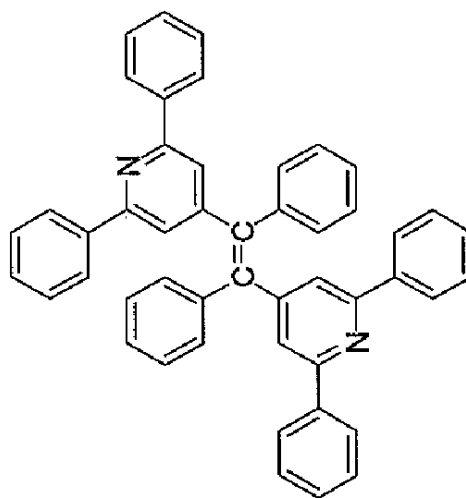
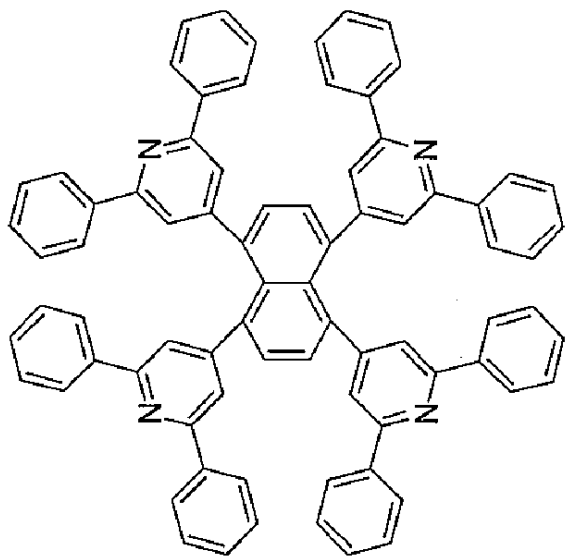
20



30

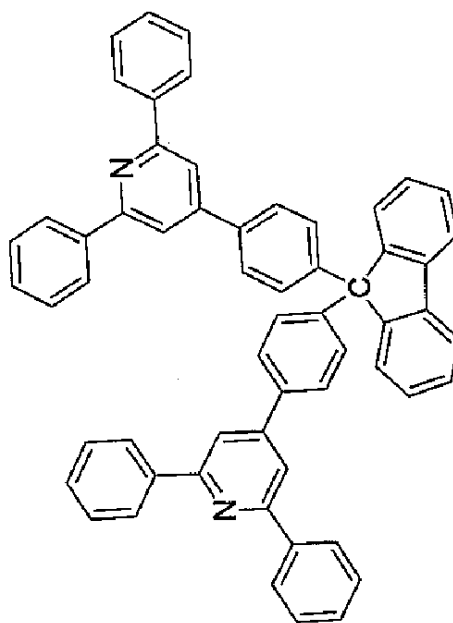
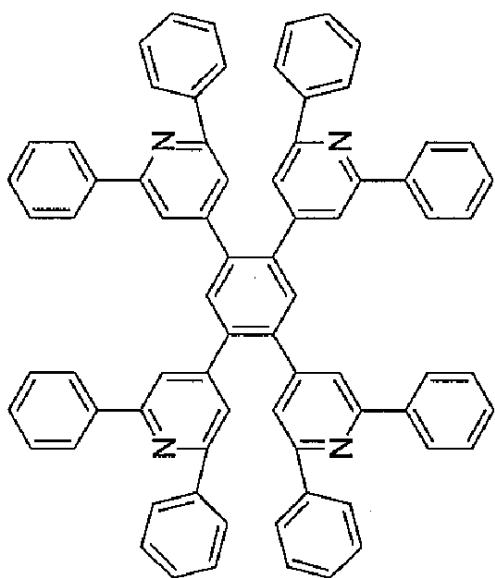
【 0 0 8 3 】

【化 3 7】



10

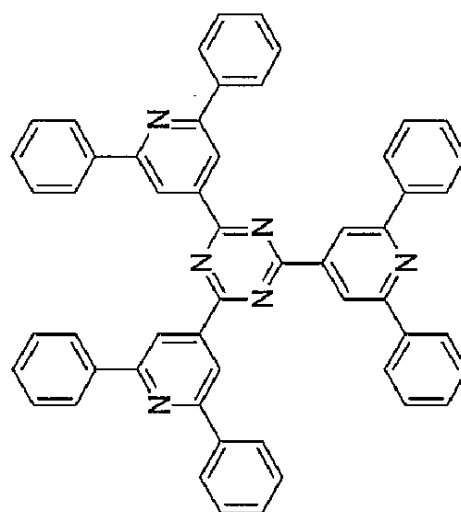
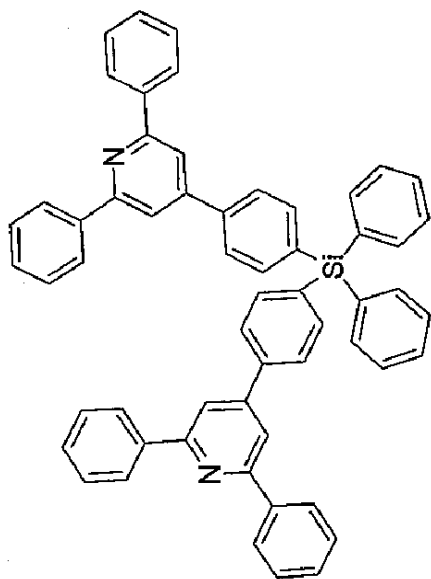
20



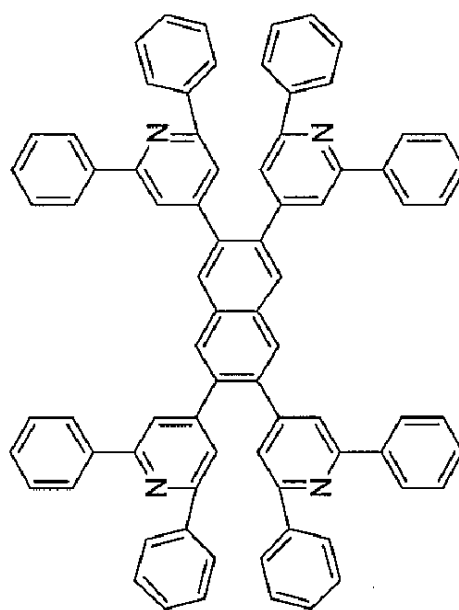
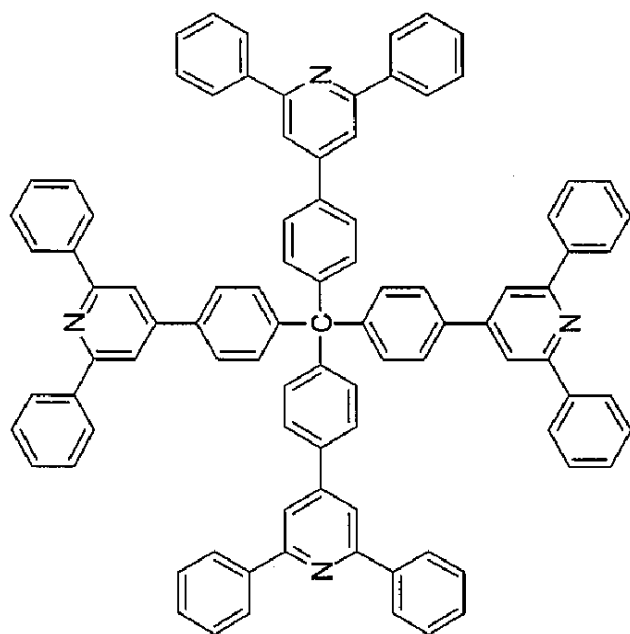
30

【 0 0 8 4 】

【化 3 8】



10

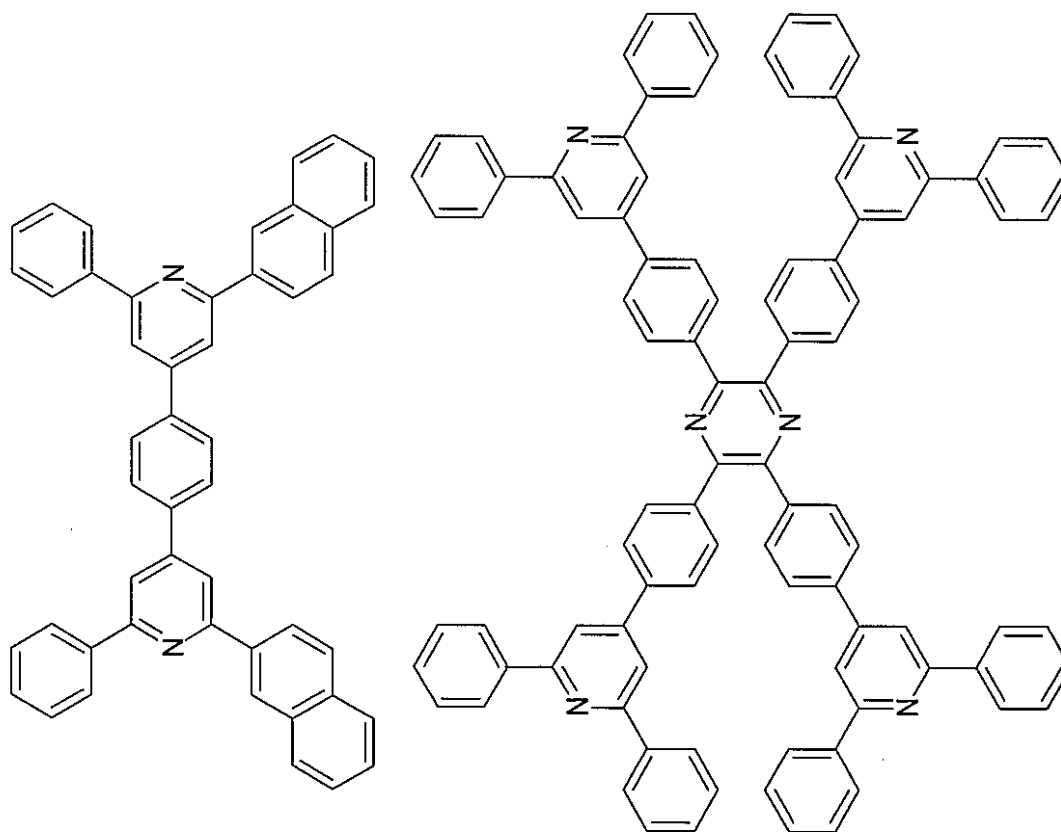


20

30

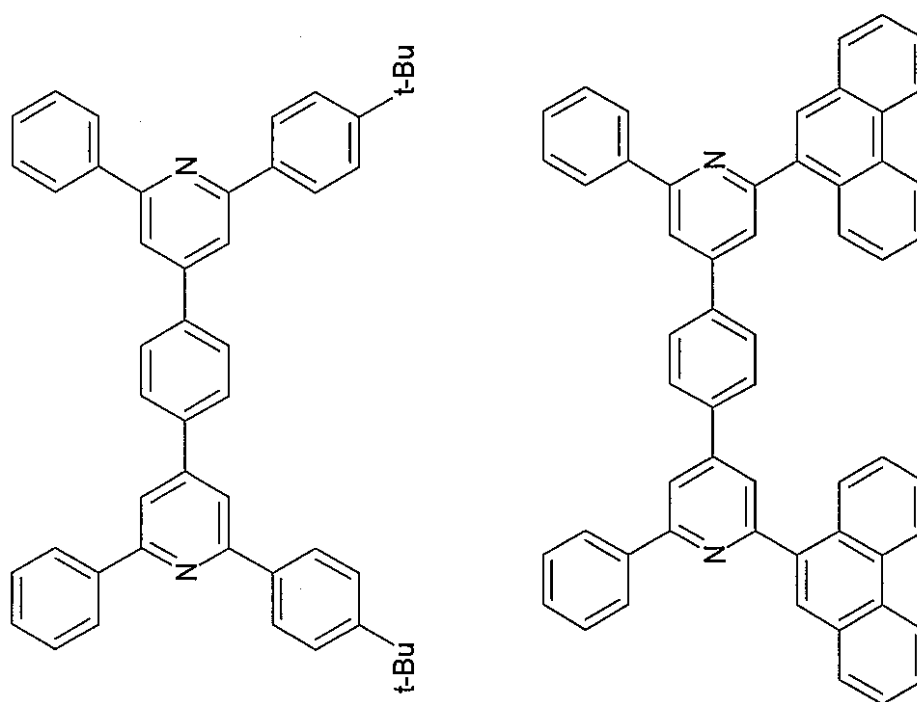
【 0 0 8 5 】

【化 3 9】



10

20



30

40

【 0 0 8 6 】

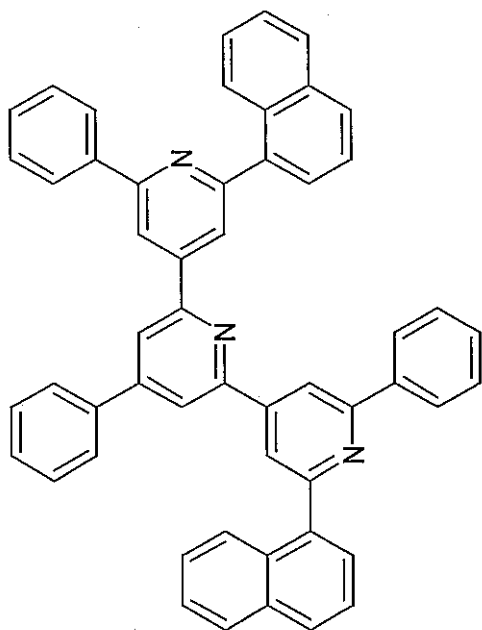
The figure displays several chemical structures of bis-imine ligands and their corresponding metal complexes. The ligands are characterized by two imine groups (C=N) connected by a central moiety, often a benzene ring. The structures include:

- Top Left:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Top Right:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Middle Left:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Middle Right:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Bottom Left:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Bottom Center:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.
- Bottom Right:** A bis-imine ligand with two phenyl rings on each imine nitrogen, connected by a central benzene ring.

The structures are labeled with 'Z' and 'N' to indicate the coordination sites and the nature of the ligand (Z = imine, N = nitrogen).

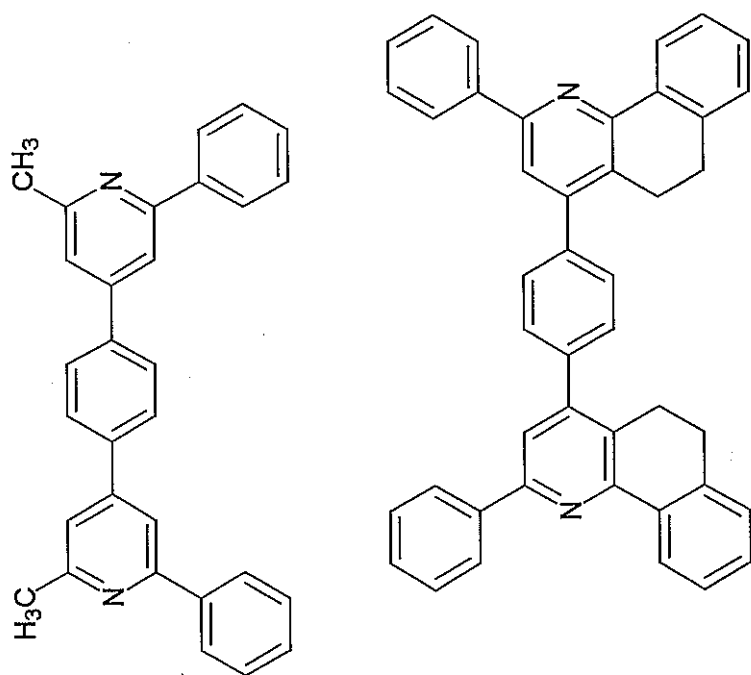
【 0 0 8 7 】

【化 4 1】



10

20

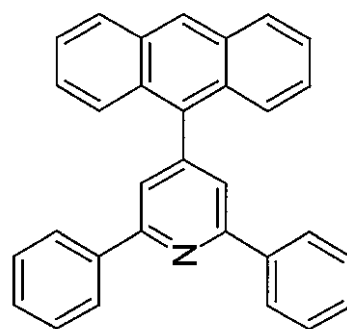
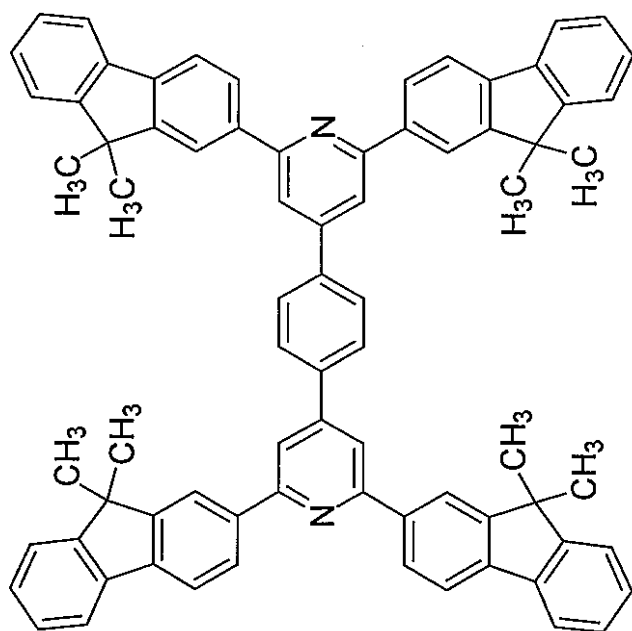


30

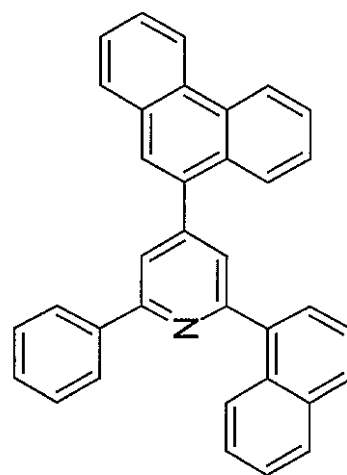
【 0 0 8 8 】

40

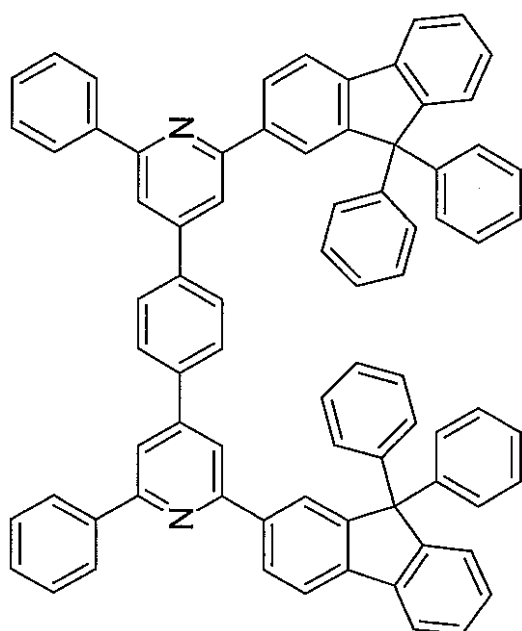
【化 4 2】



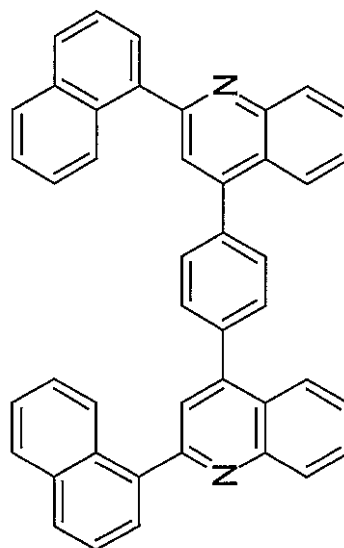
10



20



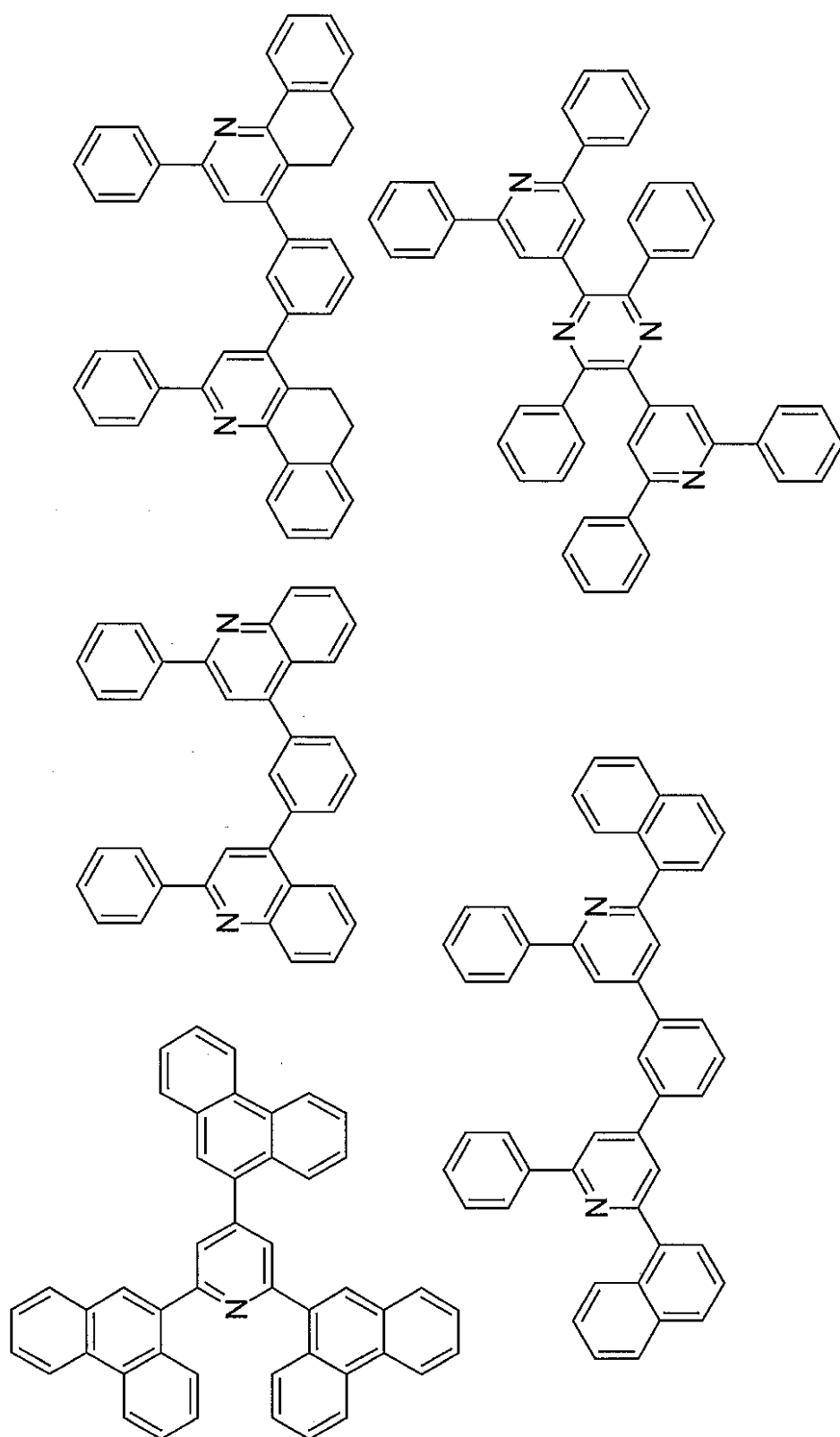
30



40

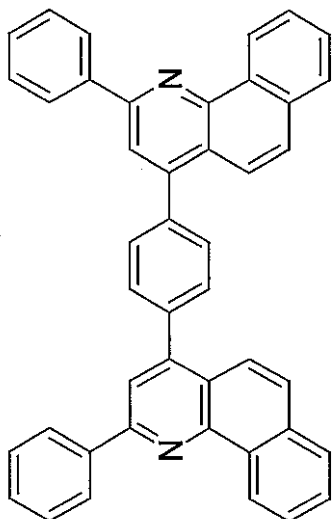
【 0 0 8 9 】

【化 4 3】



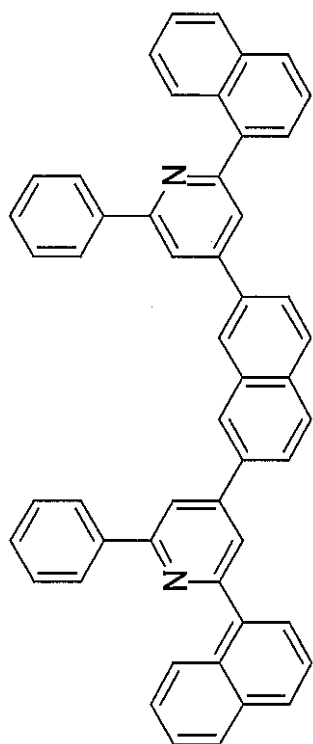
【 0 0 9 0 】

【化 4 4】



10

20

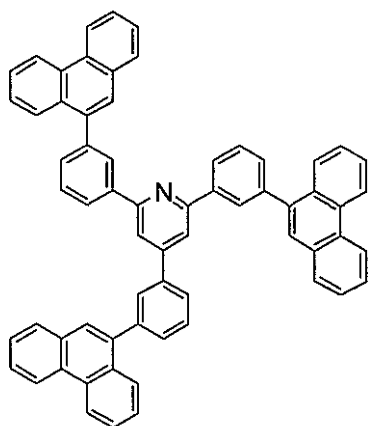
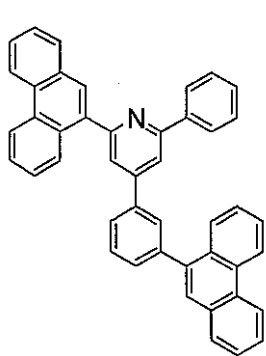


30

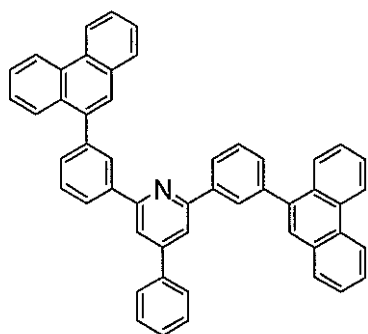
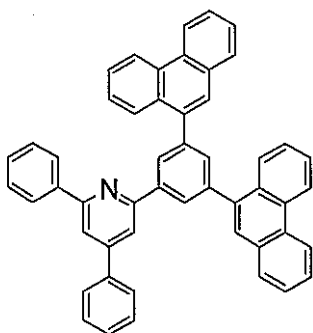
40

【 0 0 9 1 】

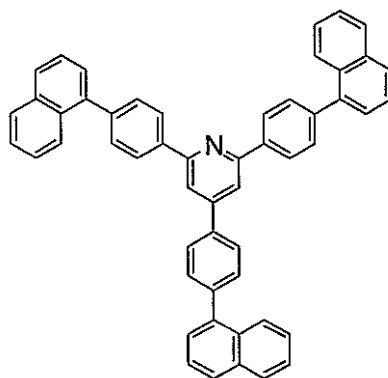
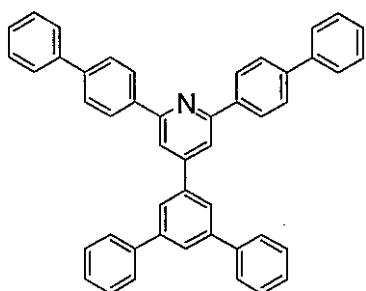
【化 4 5】



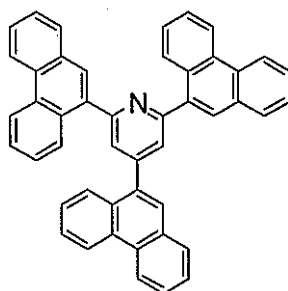
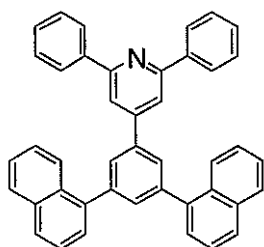
10



20



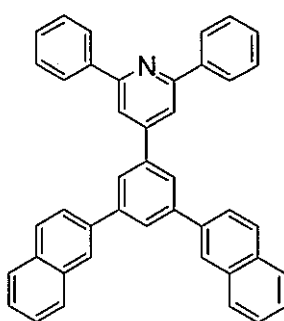
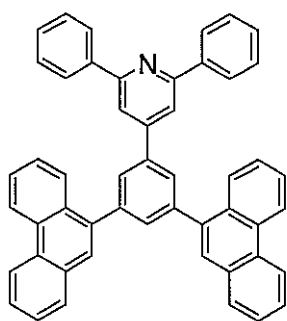
30



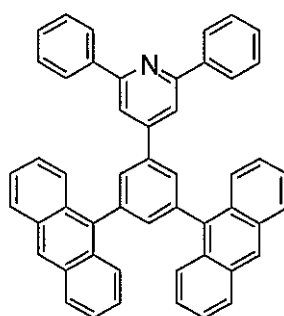
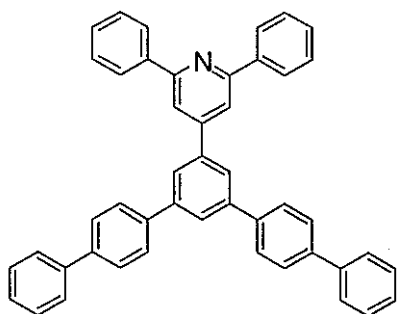
40

【 0 0 9 2 】

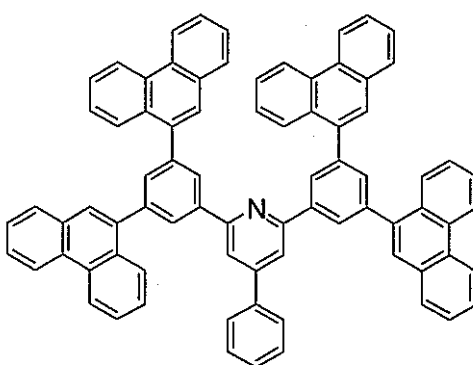
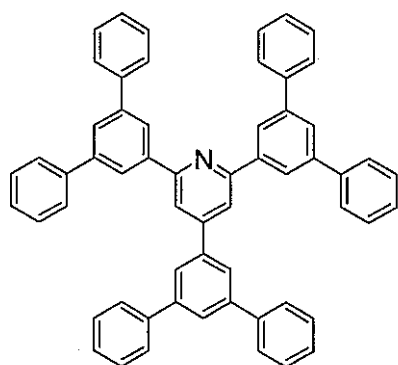
【化 4 6】



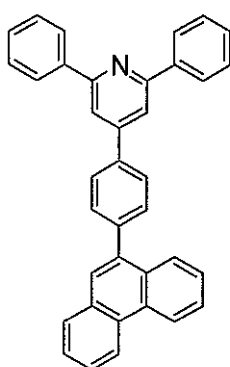
10



20


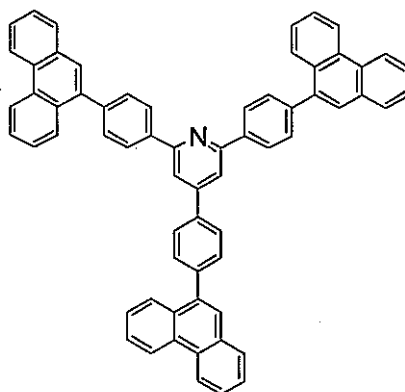


30

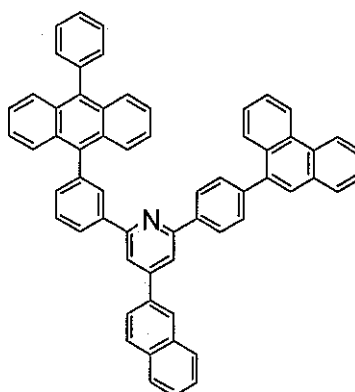
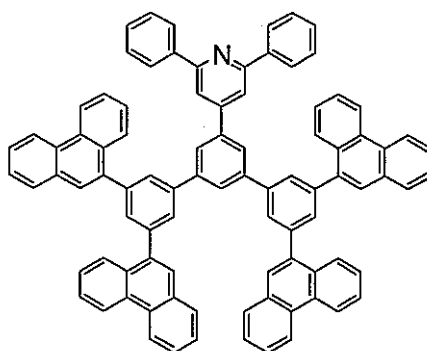
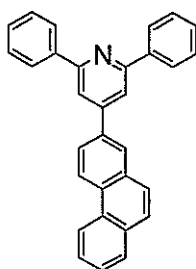


40

【 0 0 9 3 】

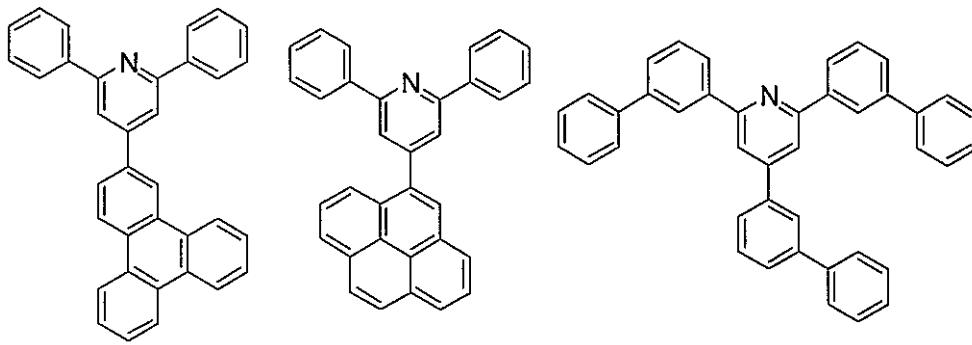


Chemical structure of compound 1: A pyridine ring substituted with three phenyl groups and a 1-phenyl-2,3,4,5-tetrahydronaphthalen-1-yl group.

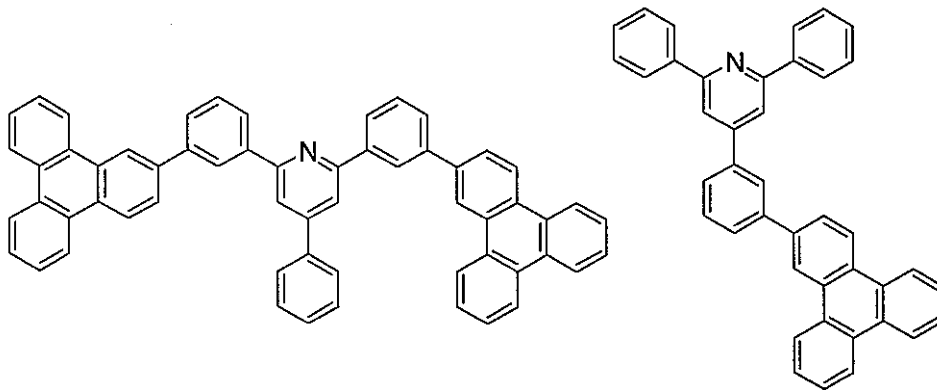


【 0 0 9 4 】

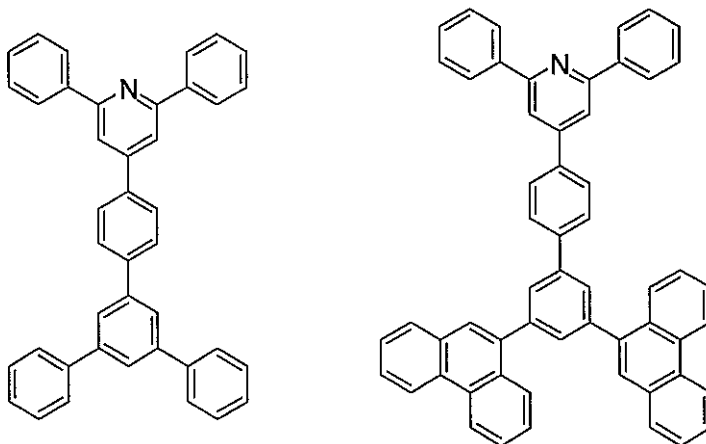
## 【化 4 8】



10



20



30

## 【0095】

40

本発明の電子輸送材料は、目的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、

A) 原料として  $Z - (CHO)_n$  を用いた場合、

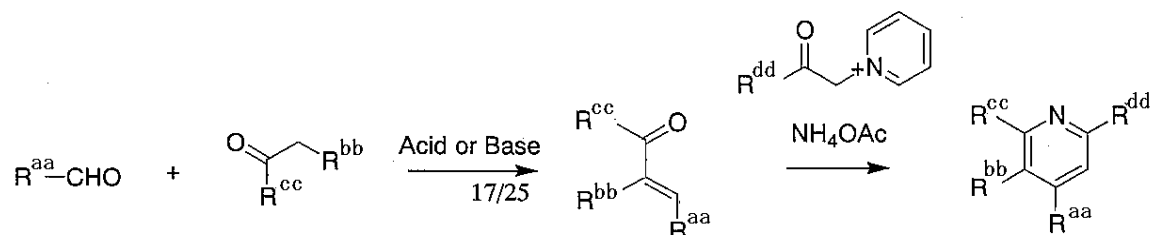
1) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1962) 1, 626 や Synthesis (1976), 1-24 や J. Heterocyclic Chem. (1977) 14, 147 や Collect. Czech. Chem. Commun. 57 (1992) 2, 385-392 や CS - 262585 号公報などで開示されている、1当量のアルデヒドと0.5~2当量のアセチリドとを、硫酸などの強酸存在下で酢酸（あるいはアルコール）溶媒中、室温で1~10時間撹拌して、あるいは水酸化ナトリウムなどの強塩基存在下、アルコールおよび/または水溶媒中、加熱条件下で1~10時間撹拌して、中間体（ $-CH=CR-CO-$ ）を得、これを酢酸溶媒中、加熱条件下、アシルピリジニウム塩と酢酸アンモ

50

ニウムを作用させて合成する方法、

【 0 0 9 6 】

【 化 4 9 】



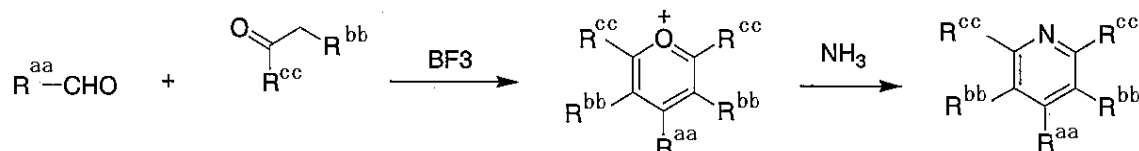
10

【 0 0 9 7 】

2) Liebigs Ann. Chem. (1974), 1415-1422 や J. Org. Chem. 38, (2002)6, 830-832や特開 2 0 0 0 - 1 8 6 0 6 6 号公報などで開示されている、ボロントリフルオリドや過塩素酸などの酸化剤存在下、加熱条件でトルエン溶媒中、アルデヒドとアセチリドとを反応させ、ピリリウム塩を生成し、それを水やアルコール溶媒中でアンモニアと反応させる方法、

【 0 0 9 8 】

【 化 5 0 】



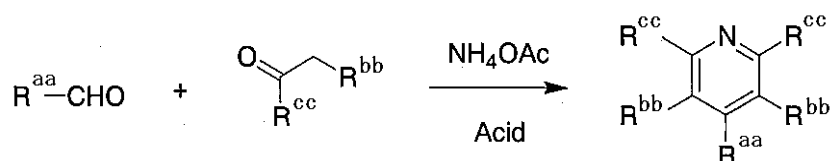
20

【 0 0 9 9 】

3) J. Am. Chem. Soc. (1952) 74, 200などに開示されている、酢酸（あるいはアルコール）溶媒中、加熱条件下、酢酸アンモニウムとアルデヒドとアセチリドから一段階で合成する方法、

【 0 1 0 0 】

【 化 5 1 】



30

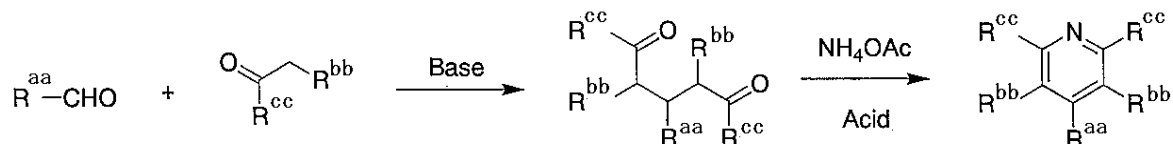
【 0 1 0 1 】

4) Chem. Commun. (Cambridge) (2000) 22, 2199-2200などに開示されている、水酸化ナトリウムなどの強塩基存在下、無溶媒でアルデヒドと2当量のアセチリドを室温で、乳鉢を用いてすり混ぜて中間体（ジケトン）を生成した後、酢酸（あるいはアルコール）溶媒中、加熱条件下で酢酸アンモニウムを作用させて合成する方法、

【 0 1 0 2 】

40

## 【化52】

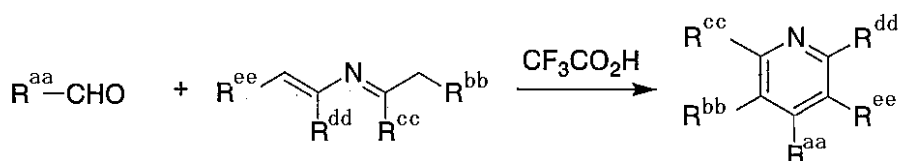


## 【0103】

5) J. Org. Chem. (1988), 53, 5960 などに開示されている、アルデヒドとエチリデン  
ビニルアミンから一段階で合成する方法、

## 【0104】

## 【化53】



## 【0105】

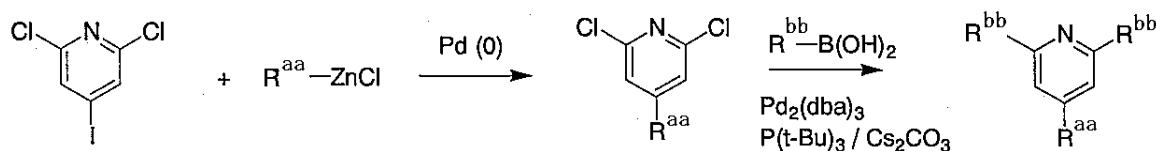
などが適用可能である。

B) 2, 4, 6 - 位の少なくとも一カ所に塩素や臭素やヨウ素などのハロゲン原子が置換されたピリジン環を原料に用いると、前記ハロゲン元素を任意の置換基に変換が可能である。

例えば、Org. Lett. 3 (2001) 26, 4263-4265 などに開示されている、パラジウム触媒存在下、加熱条件でジンクブロマイドやボロン酸を作用させることによって合成する方法が挙げられる。

## 【0106】

## 【化54】



## 【0107】

C) その他、各種置換基の導入、連結基Zの形成において、必要に応じ、任意に公知の手法を適用することができる。

また、例えばZが直接結合の場合、

1) アルデヒドとしてパラホルムアルデヒド、アセチリドとして芳香族アシル化合物を用い、2, 6 - 位に芳香環基(本発明では、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基を総称して「芳香環基」と呼ぶことがある。)を有するピリジン環を合成し、これをN - プロモスクシンイミドなどのハロゲン化剤を用いてピリジン環の4 - 位をハロゲン化してハロゲン体を得、そのハロゲン原子を - B(OH)<sub>2</sub> 基や - ZnCl 基や - MgBr 基に変換したものと、前記ハロゲン体とをカップリング反応させて合成する方法、

2) 前記ハロゲン体を、n - ブチルリチウムなどでリチオ化後、N, N - ジメチルホルムアミドで処理することで、2, 6 - 位に芳香環基を有し、4 - 位に - CHO 基を有するピリジン環を合成した後、アセチリドと反応させて第二のピリジン環を合成する方法、

3) 前記B)の出発原料として挙げた2, 6 - ジクロロ - 4 - ヨードピリジンを塩基存在下、銅粉末などの銅触媒を用いて、150 ~ 250 で加熱撹拌することにより、2, 6

10

20

30

40

50

、2'、6'-テトラクロロ-[4,4']ピピリジルを合成し、これを前記Bと同様に処理することで合成する方法  
などが挙げられる。

【0108】

尚、合成する際に用いられるアルデヒド( $R^a-CHO$ )は、通常入手可能な試薬を適宜利用可能であるが、必要があれば、

1) 例えばハロゲン化物( $R^a-X$ )や活性水素原子を有する炭化水素化合物( $R^a-H$ )をブチルリチウムなどのアルキルリチウム、水素化ナトリウム、トリエチルアミン、tert-ブトキシカリウム、水酸化ナトリウムなどの強塩基(好ましくはブチルリチウムなどのアルキルリチウム)を作用させた後、N,N-ジメチルホルムアミドで処理する方法(Organic& Biomolecular Chemistry(2003) 1, 7, 1157-1170; Tetrahedron Lett. 42(2001) 37, 6589-6592)、

2)-CO<sub>2</sub>R基(Rは水素原子、塩素原子、アルキル基、芳香環基、アミノ基)をリチウムアルミニウムヒドライド、水素化硼素ナトリウム等で還元して、アルコール化後、ピリジニウムクロクロメート、二酸化マンガン、アイオドキシベンゾイックアシッド、パーオキソジスルフェート、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン等で酸化して-CHO化する方法(J. Med. Chem. (1990)33, 2408-2412; Angew. Chem., Int. Ed. 40 (2001) 23, 4395-4397; J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58; J. Am. Chem. Soc. (1993)115, 9, 3 752-3759; J. Chem. Res., Synop. (2001) 7, 274-276; Synthesis(2001) 15, 2273-2276; Bull. Korean Chem. Soc. 20 (1999) 11, 1373-1374; Arzneim.-Forsch. 47 (1997) 1, 13-18; J. Org. Chem. 63 (1998) 16, 5658-5661; J. Chem. Soc. Sec. C; Organic (1968) 6, 630-632)、

3)-CO<sub>2</sub>R基(Rは水素原子、塩素原子、アルキル基、芳香環基、アミノ基)をリチウムトリス(ジアルキルアミノ)アルミニウムヒドライド、ソディウムトリス(ジアルキルアミノ)アルミニウムヒドライドなどで還元し、一段階で-CHO化する方法(Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 6, 670-676; Bull. Korean Chem. Soc., 12 (1991)1, 7-8; Org. Prep. Proced. Int. 24 (1992) 3, 335-337)、

4)-CO<sub>2</sub>R基(Rは水素原子、塩素原子、アルキル基、芳香環基、アミノ基)を水素とパラジウム触媒の存在下、一段階で-CHO化する方法(Chem. Ber. (1959) 92, 2532-2542; WO 00/12457; Bull. Chem. Soc. Jpn. (2001) 74, 1803-1815)、

5)-CN基をリチウムトリス(ジアルキルアミノ)アルミニウムヒドライドなどで

還元し、一段階で-CHO化する方法(Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992)6, 670-676;

6)Ar-CH<sub>3</sub>基(Arは芳香環基)にo-Iodylbenzoic acid, Dess-Martinperiodinane, Acetox yiodosylbenzoic acidなどを作用させて、直接、Ar-CHO化する方法(J. Am. Chem. Soc. (2002) 124, 10, 2245-58)、

7)Ar-CH<sub>3</sub>基(Arは芳香環基)をAr-CH<sub>2</sub>Br、Ar-CH<sub>2</sub>OAcOを経由してAr-CH<sub>2</sub>OHに変換後、ピリジニウムクロクロメート、二酸化マンガン、アイオドキシベンゾイックアシッド等で酸化して-CHO化する方法(J. Org. Chem. (1993) 58, 3582-3585)、

8)1-エチル-1-アリールアリルアルコールにVilsmeier試薬を作用させて、アリールカルボキシアレヒドを合成する方法(Indian Journal of Chemistry (1988) 27B, 213-216)、

9)1,4-Cyclohexadiene類にVilsmeier試薬を作用させて、アリールカルボキシアレヒドを合成する方法(Synthesis (1987), 197-199; Synthesis (1985), 779-781)

10)Ar-CH<sub>3</sub>基(Arは芳香環基)を臭素、N-プロモ琥珀酸イミドなどを用いて臭素化してAr-CH<sub>2</sub>Brとした後、2-Nitropropanecarboanion試薬、Hexamethylenetetramine等を作用させてAr-CHO化する方法(Collect. Czech. Chem. Commun. (1996) 61, 1464-1472; Chem. Eur. J. (1996) 2, 12, 1585-1595; J. Chem. Research (S), (1999) 210-211)、

11)ポリメチニウム塩(ヘプタメチニウム塩など)からアリールアルデヒド(1,3,5-トリホルミルベンゼンなど)を得る方法(Collect. Czech. Chem. Commun. (1965)30, 53-60)、

12)トリホルミルメタンのself-condensationにより、1,3,5-トリホルミルベンゼンを得る方法 (Collect.Czech. Chem. Commun. (1962) 27, 2464-2467)、

13)Ar-CHBr<sub>2</sub>基 (Arは芳香環基) をジアルキルアミンを用いてAr-CHO化する方法 (Bulletin de La Societe Chimique De France (1966) 9, 2966-2971)

などにより、容易に合成することが可能である。

#### 【0109】

本発明の化合物を合成する際に用いられるケトン ( $Rt-CO-CH_2-Rs$ ) は、通常入手可能な試薬を適宜利用可能であるが、必要があれば、

1)  $Rt-CO_2R$ 基 (Rは水素原子、塩素原子、アルキル基、芳香環基、アミノ基) を各種アルキル化剤 (アルキルリチウム、ジメチル硫酸、ジメチルスルホキシドなど) で処理することにより、 $Rt-CO-CH_2Rs$ 化する方法 (J. Am. Chem. Soc. (1959), 81, 935-939; J. Am. Chem. Soc. (1961) 83, 4668-; Tetrahedron Lett. (1967) 1073-; J. Chem. Soc. (1960) 360-; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1977) 680; JP5-5062039)、

2) 塩化アルミニウムなどのルイス酸触媒存在下、酸クロライドなどのアシル化剤を作用させて合成する方法 (極めて一般的な、フリーデルクラフツ反応)

などにより、容易に合成することが可能である。

#### 【0110】

また、反応生成物から、目的物を常法に従って、ろ過または抽出後、濃縮することにより溶媒から分離し、適宜、再結晶化、カラムクロマトグラフィー等の手法により、精製して本発明の化合物を得ることができる。

本発明の電子輸送材料を電界発光素子に適用する場合、

1) 電子輸送層に適用する場合、本発明の電子輸送材料を単独で使用可能であり、本発明の性能を損なわない範囲で必要に応じて、更に微量の正孔輸送性材料を混合して使用することも可能である。

2) 発光層のホスト材料として適用する場合、ドーパントに十分な正孔輸送性がある場合は、本発明の電子輸送材料を単独で可能であるが、本発明の性能を損なわない範囲で任意の正孔輸送性材料を併用するのが好ましい。

#### 【0111】

本発明の電子輸送材料を有機電界発光素子に適用した場合、発光層にドーパントとして燐光発光性色素である有機金属錯体を用いるときに、特に優れた発光効率と駆動寿命をもたらす。中でも、前記有機金属錯体が、2-アリールピリジン骨格を有する配位子と金属元素とが、炭素-金属シグマ結合および窒素-金属配位結合によって連結されているものであるときに、効果が顕著である。

#### 【0112】

中心金属としては、生成する錯体の発光機構が少なくとも配位子軌道から金属原子軌道への電荷移動を伴うものを含んでいるものであるのが好ましい。

本発明の電子輸送材料を、2-アリールアミノピリジン骨格を有する配位子、2-アリールアミノピリジン骨格を有する配位子をもつドーパントと、同一の層 (発光層) および/または該ドーパントを含む層に隣接した層 (正孔阻止層および/または電子輸送層) に適用すると、前記電子輸送材料は、2-アリールピリジン骨格含有配位子との物理化学的な類似性、電気化学的な類似性、三重項励起準位の類似性などが効果を発揮して、ドーパント上での電荷の再結合効率向上、ホスト分子からドーパントへのエネルギー移動効率向上、発光層-正孔阻止層間での励起子失活確率低減などがもたらされるため好ましい。

#### 【0113】

本発明における電子輸送材料は、高い電子輸送性と正孔阻止性を有するため、電子輸送材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。

また前記電子輸送材料を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動 (発光) する有機電界発光素子が得られるため、有機電界発光素子材料として好適である。

#### 【0114】

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極が順次積層されてなり、前記一般式(Ⅰ)で表される本発明の電子輸送材料を含む層を有することを特徴とする。

特に、本発明の電子輸送材料の優れた電子輸送性を生かすため、該電子輸送材料を含む層は、発光層であるか、または発光層と陰極との間に設けられた電子輸送性の層である場合が好ましい。また、本発明の電子輸送材料の、優れた正孔阻止性を生かすには、該電子輸送材料を含む層を、発光層の陰極側界面に接して設けられる正孔阻止層とする場合がより好ましい。

#### 【0115】

本発明の有機電界発光素子において、同一の層内に2種以上の本発明電子輸送材料が含有されていても良く、また、2以上の層に本発明電子輸送材料が含有されている場合、これらの層に含有される該電子輸送材料は同一のものであっても異なるものであってもよい。本発明の電子輸送材料は、素子中の発光層のホストまたは正孔阻止材料として用いることができるが、駆動寿命の観点から発光層のホストおよび正孔阻止層の両方に用いることがより好ましい。この場合、発光層のホストおよび正孔阻止層に使用する電子輸送材料は同一のものであってもよいし、異なってもよい。また、複数混合されていてもよい。

10

#### 【0116】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陰極 - 発光層間に設けられる層を「電子輸送層」と称し、2つ以上の場合は陰極に接している層を「電子注入層」、それ以外の層を総称して「電子輸送層」と称す。また、陰極 - 発光層間に設けられた層のうち、発光層に接している層を、特に「正孔阻止層」と称する場合がある。

20

以下に、添付図面を参照して、本発明の電子輸送材料を正孔阻止層に含有する場合を例に、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0117】

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模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

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またはフィルムが好ましい。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

#### 【0118】

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。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/また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、あるいは、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。陽極2は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成されることが多い。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で陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて、基板1上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子で陽極2を形成する場合には、電解重合により基板1上に直接重合薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

40

#### 【0119】

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

50

も可能である。

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、所望により金属で形成して基板 1 を兼ねてもよい。

#### 【0120】

図 1 に示す構成の素子において、陽極 2 の上には正孔輸送層 4 が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層 5 に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、 $T_g$  として 85 以上の値を有する材料が望ましい。

#### 【0121】

このような正孔輸送材料としては、例えば、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ジアミン（特開平 5-234681 号公報）、4,4'-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74 巻、985 頁、1997 年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175 頁、1996 年）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91 巻、209 頁、1997 年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、複数種混合して用いてもよい。

#### 【0122】

上記の化合物以外に、正孔輸送層 4 の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平 7-53953 号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7 巻、33 頁、1996 年）等の高分子材料が挙げられる。

正孔輸送層 4 は、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等の湿式成膜法や、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することができる。

#### 【0123】

塗布法の場合は、正孔輸送材料を 1 種または 2 種以上を、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50 重量 % 以下が好ましい。

#### 【0124】

真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、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、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた、陽極 2 が形成された基板 1 上に正孔輸送層 4 を形成させる。

正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

## 【0125】

図1に示す素子において、正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す発光性化合物より形成される。

発光層5に用いられる発光性化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い発光（蛍光または燐光）量子収率を示し、正孔および/または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。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

## 【0126】

このような条件を満たし、蛍光を発する発光層を形成する材料としては、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（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体、等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層上に積層される。また、前述の正孔輸送層材料のうち、発光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることが出来る。

## 【0127】

なお、本発明の電子輸送材料は、この発光層材料として使用することも可能である。その場合には、正孔阻止層6または電子輸送層7に使用できる材料として前述した公知材料に代表される、その他の電子輸送性材料や正孔阻止材料の中から、本発明の前記一般式（I）で表される電子輸送材料よりも0.1 eV以上大きなイオン化ポテンシャルを有する材料を選択して使用することが好ましい。

## 【0128】

更に本発明の有機電界発光素子において、前述の通り発光層と発光層の陰極側界面に接する層（例えば、正孔阻止層）の両方に、前記一般式（I）で表される電子輸送材料を使用しても良く、駆動寿命の観点からは特に好ましい。発光層にドーパントを含まない場合は、前記一般式（I）で表される電子輸送材料よりなる群から、イオン化ポテンシャルの差が0.1 eV以上である電子輸送材料を選択し、発光層と正孔阻止層に各々使用すればよい。発光層にドーパントを含む場合は、ドーパントのイオン化ポテンシャルより0.1 eV以上大きい電子輸送材料を前記一般式（I）で表される電子輸送材料群から選択し、発光層と正孔阻止層に各々使用すればよい。

## 【0129】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。このドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。

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、クマリンおよ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ン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

## 【0130】

上記のドーピング用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究, 8巻, 694頁, 803頁, 958頁（1980年）; 同9巻, 85頁（1981年）、に列挙されている蛍光色素などが発光層用のドーピング材料として使用することができる。

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーピングされる量は、 $10^{-3}$ 重量%以上が好ましく、

10

20

30

40

50

0.1重量%以上がより好ましい。また10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。下限値を下回ると、素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、上限値を越えると濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

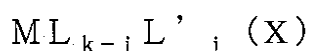
【0131】

一方、燐光発光を示す発光層は、通常、燐光性ドーパントとホスト材料を含んで形成される。燐光性ドーパントとしては、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、該金属錯体のT1（最低励起三重項準位）より高いT1を有する電荷輸送性有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。

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、該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、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(X)または一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0132】

【化55】

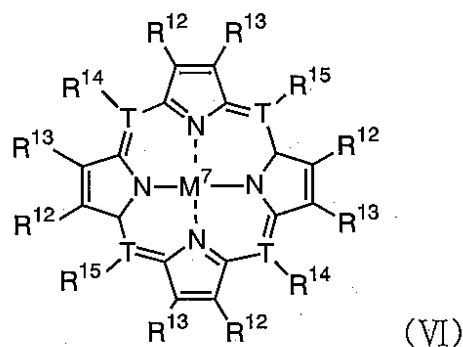


【0133】

(式中、Mは金属、kは該金属の価数を表す。LおよびL'は二座配位子を表す。jは0または1または2を表す。)

【0134】

【化56】



【0135】

(式中、M<sup>7</sup>は金属、Tは炭素または窒素を表す。Tが窒素の場合はR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は無く、Tが炭素の場合はR<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>は水素原子、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、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

【0136】

R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素原子、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、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、互いに連結して環を形成しても良い。)

一般式(X)中の二座配位子LおよびL'はそれぞれ以下の部分構造を有する配位子を示す。

【0137】

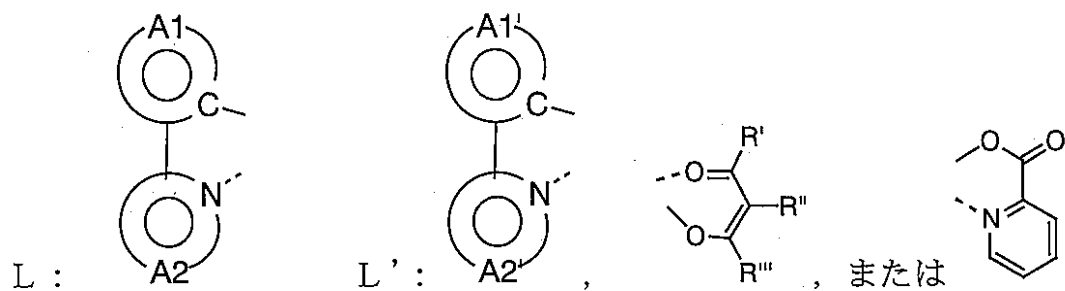
10

20

30

40

## 【化 5 7】



10

## 【 0 1 3 8 】

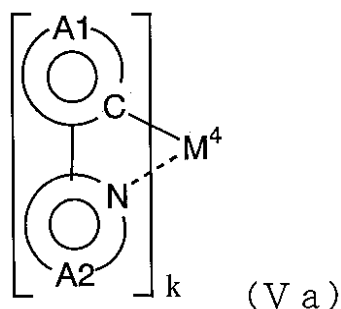
(環 A 1 および環 A 1' は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、置換基を有していてもよい。環 A 2 および環 A 2' は含窒素芳香族複素環基を表わし、置換基を有していてもよい。R'、R'' および R''' はそれぞれハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；メトキシ基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシル基；ハロアルキル基またはシアノ基を表す。)

一般式 (X) で表される化合物として、さらに好ましくは下記一般式 (V a)、(V b) および (V c) で表される化合物が挙げられる。

## 【 0 1 3 9 】

20

## 【化 5 8】



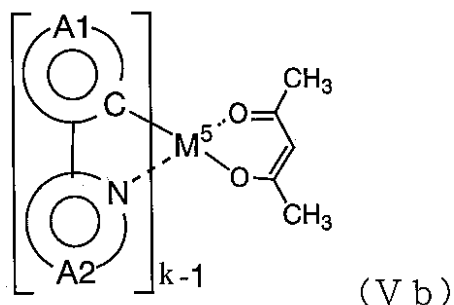
30

## 【 0 1 4 0 】

(式中、M<sup>4</sup> は金属、k は該金属の価数を表す。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わし、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わす。)

## 【 0 1 4 1 】

## 【化 5 9】



40

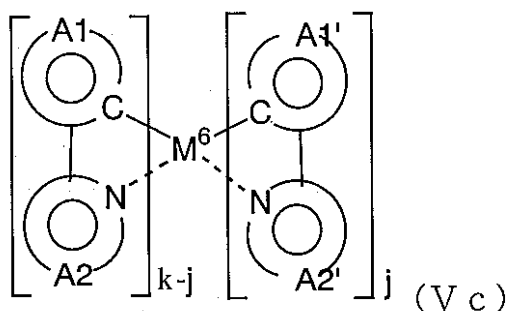
## 【 0 1 4 2 】

(式中、M<sup>5</sup> は金属、k は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、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わす。)

## 【 0 1 4 3 】

50

## 【化 6 0】



10

## 【0144】

(式中、 $M^6$  は金属、 $k$  は該金属の価数を表し、 $j$  は 0 または 1 または 2 を表す。環 A 1 および環 A 1' 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または芳香族複素環基を表わし、環 A 2 および環 A 2' は各々独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

一般式 (Va)、(Vb)、(Vc) で表される化合物の環 A 1 および環 A 1' として、好ましくは、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、またはカルバゾリル基が挙げられる。

20

## 【0145】

環 A 2 および環 A 2' として、好ましくは、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、またはフェナントリル基が挙げられる。

一般式 (Va)、(Vb) および (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、エチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；ビニル基等の炭素数 2 ~ 6 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炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 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；シアノ基等が挙げられ、これらは互いに連結して環を形成しても良い。

30

## 【0146】

なお、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基が結合、または環 A 1' が有する置換基と環 A 2' が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、このような縮合環としては 7, 8 - ベンゾキノリン基等が挙げられる。

環 A 1、環 A 1'、環 A 2 および環 A 2' 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、またはカルバゾリル基が挙げられる。

40

## 【0147】

式 (Va)、(Vb) における  $M^4$  ないし  $M^5$  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、白金または金が挙げられる。式 (VI) における  $M^7$  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、白金または金が挙げられ、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。

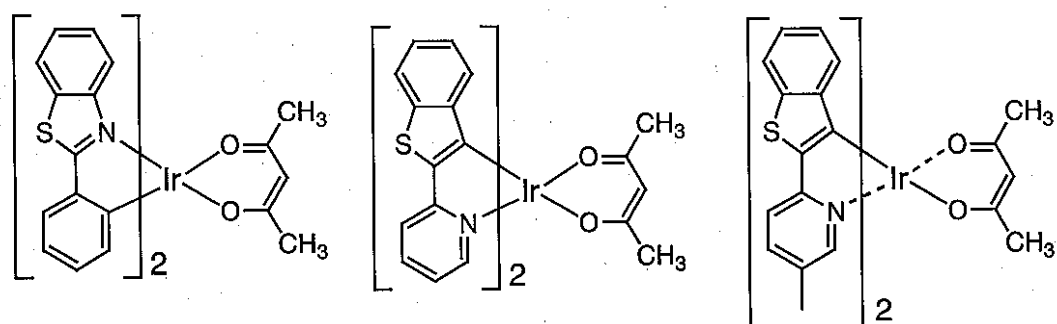
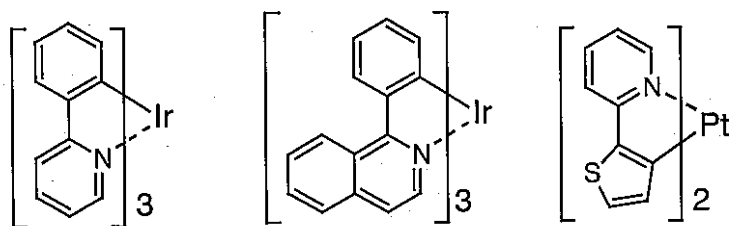
## 【0148】

前記一般式 (X)、(Va)、(Vb) および (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わけではない。

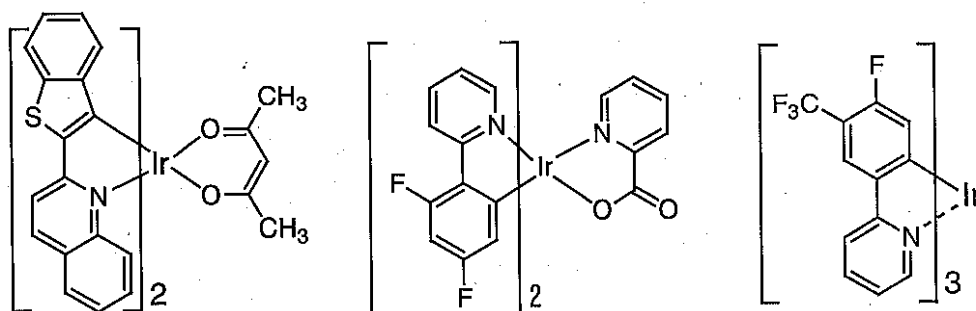
## 【0149】

50

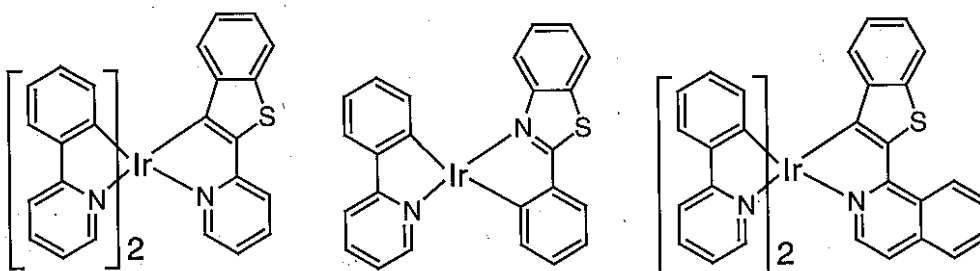
【化 6 1】



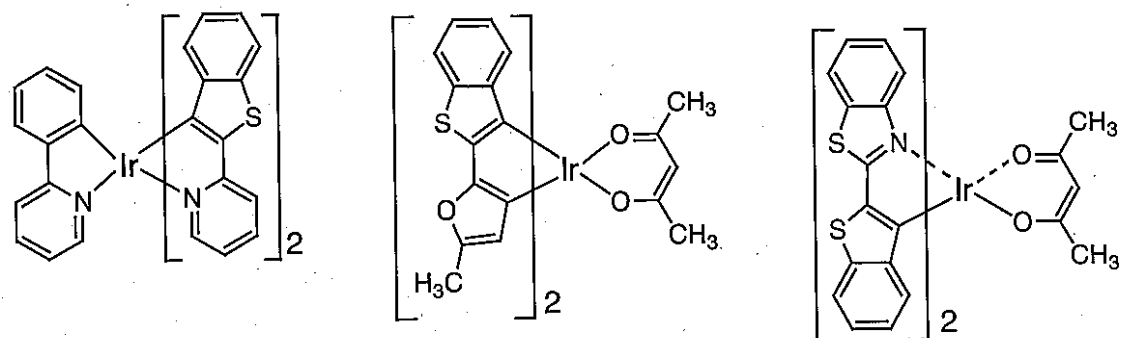
10



20



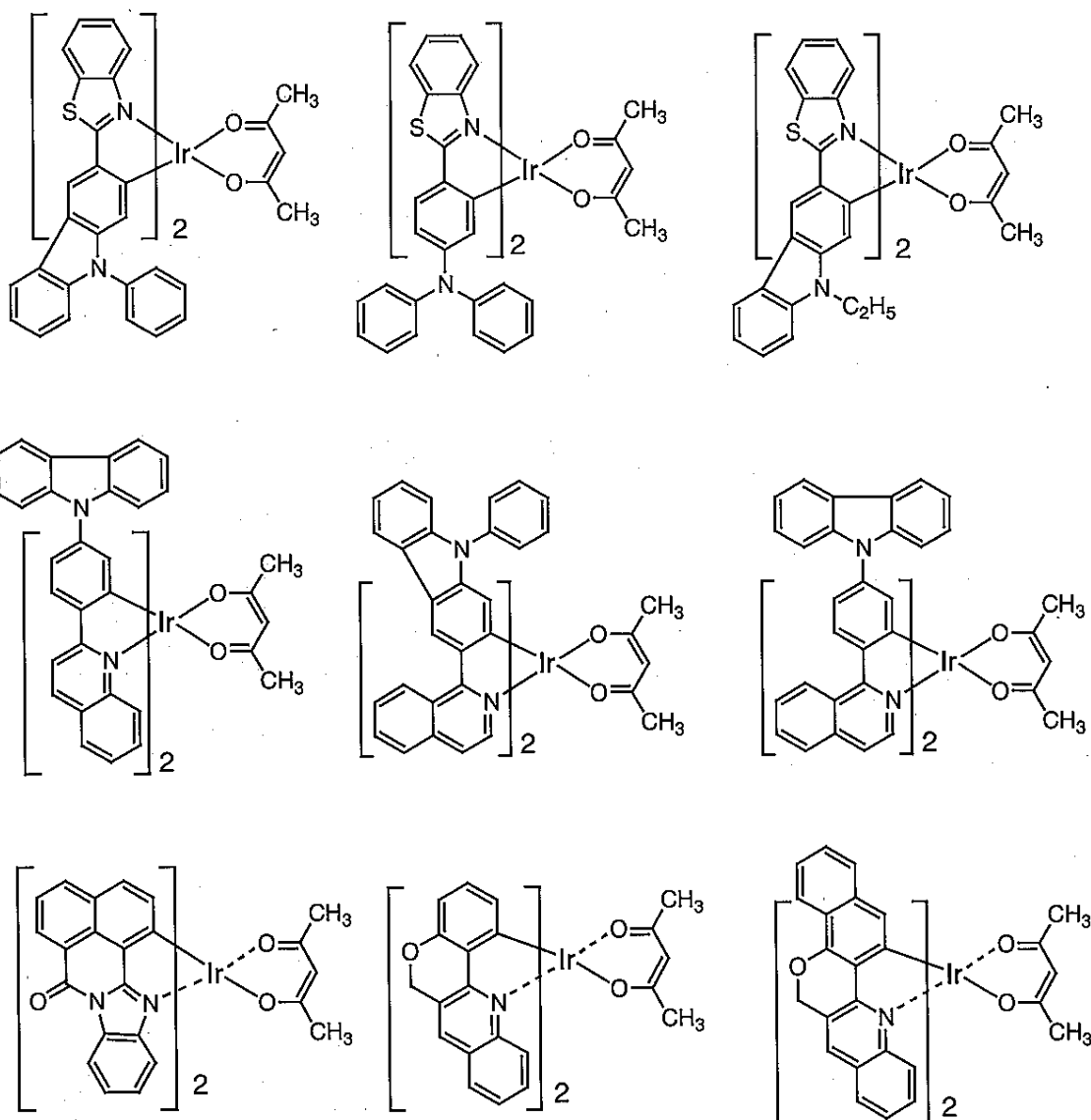
30



40

【 0 1 5 0 】

## 【化 6 2】

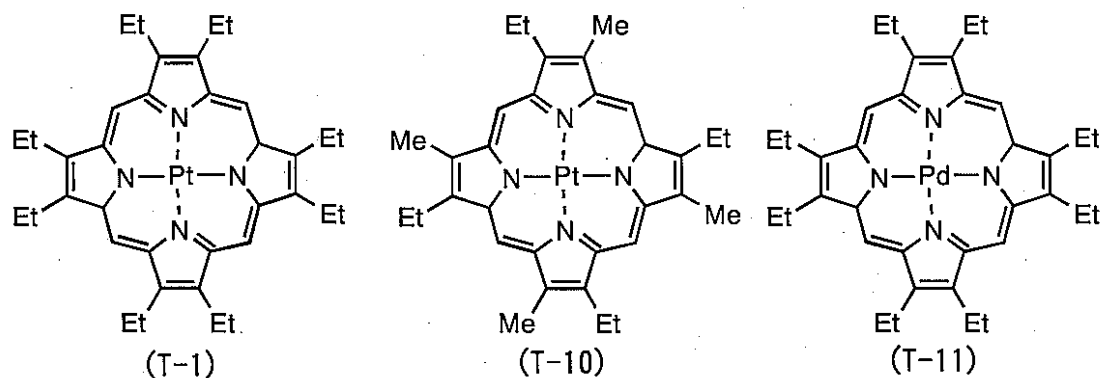


## 【 0 1 5 1】

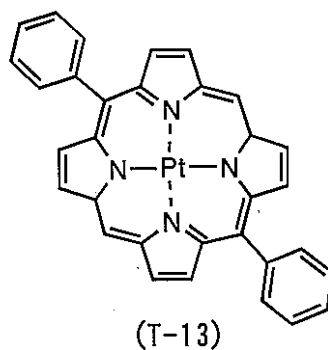
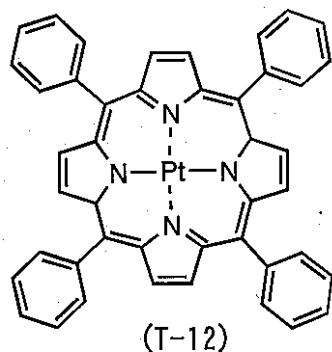
前記一般式 (VI) で表わされる有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

## 【 0 1 5 2】

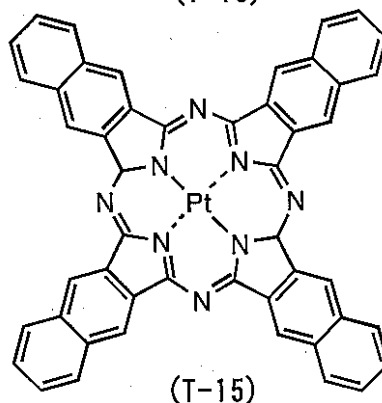
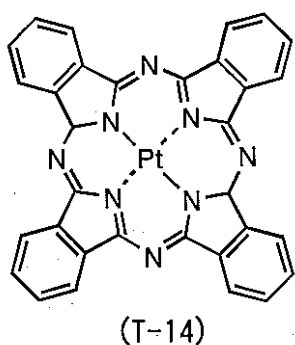
## 【化 6 3】



10



20



30

## 【0153】

なお、前述したように、本発明の電子輸送材料との親和性に起因する効果の点からは、発光層中に含まれる有機金属錯体としては、環 A 1 が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2 が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2 - アリールピリジン骨格を有する）配位子 L、および / または、環 A 1' が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2' が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2 - アリールピリジン骨格を有する）配位子 L'、を有する一般式 (X) で表される有機金属錯体が好ましい。

40

## 【0154】

特に、

- i) 環 A 1 が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2 が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2 - アリールピリジン骨格を有する）、一般式 (V a) で表される化合物、
- ii) 環 A 1 が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2 が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2 - アリールピリジン骨格を有する）、一般式 (V b) で表される化合物、
- iii) 環 A 1 が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2 が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2 - アリールピリジン骨格を有する）、および / ま

50

たは、環 A 1' が置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環で、環 A 2' が置換基を有していてもよいピリジン環である（即ち、2-アリアルピリジン骨格を有する）、一般式（Vc）で表される化合物

のいずれかである場合が、特に好ましい。

#### 【0155】

なお、上記環 A 2 および / または環 A 2' が置換基を有していてもよいピリジン環であり、環 A 1 および / または環 A 1' が前記一般式（I）における R<sup>1</sup> および / または R<sup>4</sup> と同じ環構造である場合が、最も好ましい。

燐光発光を示す発光層に使用されるホスト材料としては、蛍光発光を示す発光層に使用されるホスト材料として前述した材料（前記一般式（I）で表わされる本発明の電子輸送材料を含む）の他に、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニルなどのカルバゾール誘導体（WO 00/70655号公報）、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（USP 6,303,238号公報）、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（Appl.Phys.Lett., 78巻, 1622項, 2001）、ポリビニルカルバゾール（特開2001-257076号公報）等が挙げられる。

#### 【0156】

さらに本発明の有機電界発光素子における発光層は、ホスト材料および燐光性ドーパントと共に、前述の蛍光色素を含有していてもよい。

発光層中にドーパントとして含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上が好ましく、また30重量%以下が好ましい。下限値を下回ると素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、上限値を上回ると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

#### 【0157】

燐光発光を示す発光層における燐光性ドーパントの量は、従来の蛍光（1重項）を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素（ドーパント）の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また燐光性ドーパントと共に蛍光色素が発光層中に含有される場合、該蛍光色素の量は、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。また10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。

#### 【0158】

発光層5の膜厚は、通常3nm以上、好ましくは5nm以上であり、また通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができる。上述の蛍光色素および / または燐光色素（燐光性ドーパント）を発光層のホスト材料にドーブする方法を以下に説明する。

#### 【0159】

塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーブ用色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔 / 電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

#### 【0160】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、ドーブする色素を別のつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $1.0 \times 10^{-4}$  Torr程度にまで排気した後、各々のつぼを同時に加熱して蒸発させ、つぼと向かい合っ  
て置かれた基板の上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のつぼを用いて蒸発させてもよい。

#### 【0161】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にド

10

20

30

40

50

ープされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーピングしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーピングしてもよい。

発光層も正孔輸送層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。

#### 【0162】

なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでいてもよい。

図1に示す素子において、正孔阻止層6は発光層5の上に、発光層5の陰極側の界面に接するように積層される。

正孔阻止層は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成されることが好ましい。正孔阻止層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が必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

#### 【0163】

本発明の素子において、この正孔阻止層には前記一般式(I)で表される本発明の電子輸送材料を用いることが好ましい。本発明の電子輸送材料は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、複数種併用してもよい。更に、本発明の電子輸送材料の性能を損なわない範囲で、公知の正孔阻止機能を有する化合物を併用してもよい。

本発明で用いられる正孔阻止層のイオン化ポテンシャルは発光層のイオン化ポテンシャル(発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはドーパントのイオン化ポテンシャル)より0.1 eV以上大きいことが好ましい。(ホスト材料のイオン化ポテンシャルより0.1 eV以上大きいことが、より好ましい。)イオン化ポテンシャルは物質のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義される。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接定義されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合、例えば飽和甘コウ電極(SCE)を基準電極として用いたとき、

$$\text{イオン化ポテンシャル} = \text{酸化電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

で定義される。(“Molecular Semiconductors”, Springer-Verlag, 1985年、98頁)。

#### 【0164】

さらに、本発明で用いられる正孔阻止層の電子親和力(EA)は、発光層の電子親和力(発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料の電子親和力)と比較して同等以上であることが好ましい。電子親和力もイオン化ポテンシャルと同様に真空準位を基準として、真空準位にある電子が物質のLUMO(最低空分子軌道)レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から下記の式で同様に求められる。

#### 【0165】

$$\text{電子親和力} = \text{還元電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

従って、本発明で用いられる正孔阻止層は、酸化電位と還元電位をもちいて、  
(正孔阻止材料の酸化電位) - (発光材料の酸化電位) 0.1 V  
(正孔阻止材料の還元電位) (発光材料の還元電位)  
と表現することも出来る。

#### 【0166】

さらに後述の電子輸送層を有する素子の場合には、正孔阻止層の電子親和力は電子輸送層の電子親和力と比較して同等以下であることが好ましい。

$$(\text{電子輸送材料の還元電位}) (\text{正孔阻止材料の還元電位}) (\text{発光材料の還元電位})$$

正孔阻止層6の膜厚は、通常0.3 nm以上、好ましくは0.5 nm以上であり、また通常100 nm以下、好ましくは50 nm以下である。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の

10

20

30

40

50

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。

【0167】

陰極 8 は、正孔阻止層 6 を介して発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 8 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なうには、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、銀等の適当な金属また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。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面に  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  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)。陰極 8 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、この上にさらに、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。

10

【0168】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図 2 および図 3 に示すように、正孔阻止層 6 と陰極 8 の間に電子輸送層 7 が設けられていてもよい。電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層 6 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

20

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 - または 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 - プチル - 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。

30

【0169】

また、上述のような電子輸送材料に、アルカリ金属をドーブする (特開平 10 - 270171 号公報、特願 2000 - 285656 号、特願 2000 - 285657 号などに記載) ことにより、電子輸送性が向上するため好ましい。

電子輸送層 7 は、正孔輸送層 4 と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層 6 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。

【0170】

なお、本発明の電子輸送材料を、この電子輸送層 7 に使用しても良い。その場合、本発明の電子輸送材料のみを使用して電子輸送層 7 を形成しても良いし、前述した各種公知の材料と併用しても良い。

40

電子輸送層 7 に本発明の電子輸送材料を使用した場合、前述の発光層 5 や正孔阻止層 6 にも本発明の電子輸送材料を使用しても良いし、また電子輸送層 7 のみに本発明の電子輸送材料を使用し、正孔阻止層 6 には、それ以外の、公知の正孔阻止材料を使用しても良い。

【0171】

電子輸送層 6 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

電子輸送層 7 は、正孔輸送層 4 と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層 6 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。

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目

50

的で、正孔輸送層 4 と陽極 2 との間に陽極バッファ層 3 を挿入することも行われている（図 3 参照）。陽極バッファ層 3 を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては 300 以上、ガラス転移温度としては 100 以上であることが好ましい。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

#### 【0172】

この目的のために、陽極バッファ層 3 の材料として、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N'-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9巻、125頁、1998年）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年）が報告されている。

#### 【0173】

また、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11-251067号公報、特開2000-159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を含有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーピングした層（特開平11-135262号公報、特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報、特開2000-150168号公報、特開平2001-223084号公報、およびWO97/33193号公報など）、またはポリチオフェン等の導電性ポリマーを含む層（特開平10-92584号公報）なども挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0174】

上記陽極バッファ層材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

低分子化合物のうち、よく使用されるものとしては、ポルフィン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していても良いし、無金属のものでも良い。これらの化合物の好ましい例としては、以下の化合物が挙げられる：

ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンコバルト（II）

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅（II）

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン亜鉛（II）

5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィンバナジウム（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

陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

#### 【0175】

以上の様にして形成される陽極バッファ層 3 の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常 3 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 100 nm、好ましくは 50 nm 程度である。

高分子化合物を用いる場合は、例えば、前記高分子化合物や電子受容性化合物、更に必要により正孔のトラップとならない、バインダー樹脂やレベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スプレー法、印刷法、スピコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常のコーティング法や、インクジェット法等により陽極 2 上に塗布し、乾燥することにより陽極バッファ層 3 を薄膜形成することができる。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は該層中の含有量が多いと正孔移動度を低下させる虞があるので、少ない方が望ましく、陽極バッファ層 3 中の含有量で 50 重量 % 以下が好ましい。

10

#### 【0176】

また、フィルム、支持基板、ロール等の媒体に、前述の薄膜形成方法によって予め薄膜を形成しておき、媒体上の薄膜を、陽極 2 上に熱転写又は圧力転写することにより、薄膜形成することもできる。

以上のようにして、高分子化合物を用いて形成される陽極バッファ層 3 の、膜厚の下限は通常 5 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 1000 nm、好ましくは 500 nm 程度である。

#### 【0177】

本発明の有機電界発光素子は、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極 8、正孔阻止層 6、発光層 5、正孔輸送層 4、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 または図 3 に示した前記各層構成とは逆の順に積層することも可能である。また、図 1 ~ 3 のいずれの層構成においても、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上述以外の任意の層を有していてもよく、また上記複数の層の機能を併有する層を設けることにより、層構成を簡略化する等、適宜変形を加えることが可能である。

20

#### 【0178】

或いはまた、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型とすることや、さらには、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。

30

#### 【0179】

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。

本発明の有機電界発光素子によれば、特定の骨格を有する電子輸送材料を含有させることにより、色純度の良好で駆動安定性においても大きく改善された素子が得られる。特に、これまで材料選択の難しさ故に正孔阻止層の形成が困難であった青色（蛍光）発光素子や燐光発光素子において、発光効率、発光色純度及び駆動安定性に優れた素子が得られることから、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

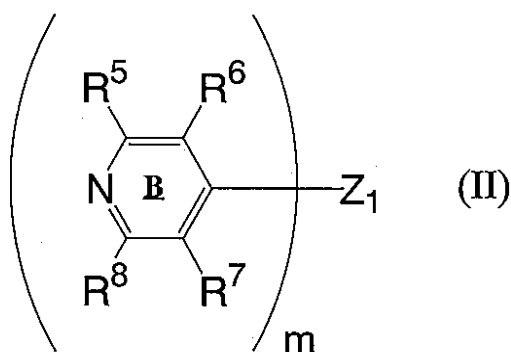
40

#### 【0180】

また、本発明の電子輸送材料のうち、下記一般式 (II) で表わされる化合物であって、該化合物が最安定化構造をとった際に、平面構造とならない化合物は、上記本発明の電子輸送材料に使用される化合物の一例であるが、電子輸送材料用としてだけでなく、新規な化合物である。

#### 【0181】

## 【化 6 4】



10

## 【0182】

式中、環 B はピリジン環である。

$R^5$  および  $R^8$  は、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である。

$R^6$  および  $R^7$  は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。

$m$  は、環 B の数を表す 2 ~ 10 の整数である。

20

$Z_1$  は、1 分子中の複数の環 B を結合する、直接結合、または、 $m$  個の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。

1 分子中に含まれる複数の環 B は、 $Z_1$  を介して共役する。

1 分子中に含まれる複数の  $R^5 \sim R^8$  は、各々同一であっても異なってもよい。

また、 $R^5 \sim R^8$  および  $Z_1$  は、ジアリールアミン骨格を含まない。

## 【0183】

すなわち、一般式 (II) で表される化合物は、分子構造として、実質的に単一平面構造を取らない構造であるため、分子間での  $\pi$ -スタッキング相互作用が抑制され、非晶質性、溶解性、昇華性に優れている。

また、ひいては分子の集合体である膜としたとき、溶液状態 (分子同士が散らばっている状態) に比べ、吸収極大波長や蛍光発光極大波長が増大してしまう現象を抑制することができ、また、三重項励起準位が低下してしまう現象や電気酸化還元電位差が低下してしまう現象をも抑制することができるため、(光、電気、熱などの) 大きなエネルギーを蓄積し、そして効率よく蓄積したエネルギーを (光、電気、熱などとして) 放出することが可能となる。

30

## 【0184】

上記一般式 (II) で表される化合物の分子量は、通常 4000 以下、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 2000 以下であり、また通常 200 以上、好ましくは 300 以上、より好ましくは 400 以上である。

分子量が上限値を越えると、昇華性が著しく低下して有機電界発光素子を制作する際に蒸着法を用いる場合において支障を来したり、あるいは有機溶媒などへの溶解性の低下や、合成工程で生じる不純物成分の増加に伴って、材料の高純度化 (すなわち劣化原因物質の除去) が困難になる場合がある。また分子量が下限値を下回ると、ガラス転移温度および、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。

40

## 【0185】

上記一般式 (II) で表される化合物の融点は、通常 100 以上、好ましくは 120 以上、通常 600 以下、好ましくは 500 以下である。上限を超えると、昇華性の低下や溶解性の低下を招く恐れがあり好ましくなく、下限を下回ると素子としての耐熱性を低下させる恐れがあり好ましくない。

上記一般式 (II) で表される化合物のガラス転移点は、通常 50 以上、好ましくは

50

60 以上である。下限を下回ると、素子としての耐熱性を低下させる恐れがあり好ましくない。

#### 【0186】

上記一般式(II)で表される化合物の酸化電位は、通常+1.3V以上、好ましくは+1.5以上、通常+2.5V以下、好ましくは+2.0V以下である。上限を超えると、素子としての駆動電圧上昇を招く恐れがあり好ましくなく、下限を下回ると正孔阻止性が低下し、発光効率が低下する恐れがあり好ましくない。

尚、電極酸化反応における可逆性は、特に要求されず、不可逆でも可逆でもよいが、正電荷を輸送する用途に適用する場合、本発明に記載の可逆性に関する基準をクリアしていることが望ましい。

10

#### 【0187】

上記一般式(II)で表される化合物の還元電位は、通常-1.6~-2.6V、好ましくは-1.8~-2.4Vである。上限を超えると、電子輸送性が低下するため好ましくなく、下限を下回ると発光材料(燐光色素)への電子の受け渡しに支障がでる恐れがあり好ましくない。

尚、電極還元反応における可逆性は、重要な要素であり、本発明に記載の可逆性に関する基準をクリアしていることが重要である。

#### 【0188】

ここで、本発明で言う、化合物の最安定化構造とは、通常のMM2計算手法(例えば、M. J. Dudek, J. W. Ponder 共著、「J. Comput. Chem.」(16, 791-816 (1995))参照)を用いて、本発明の有機化合物の最安定構造を導くことによって得られる構造を指す。

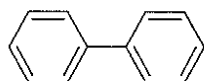
20

最安定化構造をとった際に、平面構造を取らないとは、実質的に、単一平面の構造を取らないことを意味する。例を挙げて説明するならば、分子を構成する任意の隣り合う2つの芳香環同士が、ビフェニル(図C)と同等程度の平面性を有するものは、平面構造をとっているという。更に詳しくは、最安定化構造において、分子を構成する任意の隣り合う2つの芳香環同士のなす面角が、厳密には30度以下、より厳密には20度以下、更に厳密には15度以下のものである。

#### 【0189】

#### 【化65】

30



図C

#### 【0190】

(R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>)

一般式(II)中、R<sup>5</sup>およびR<sup>8</sup>は、任意の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。該芳香族炭化水素基或いは該芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。

該芳香族炭化水素基或いは該芳香族複素環基としては、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または6員環の単環または2~5縮合環由来の1価の基が含まれる)

40

または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

50

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または6員環の単環または2～4縮合環由来の1価の基が含まれる)などが挙げられる。

#### 【0191】

$R^5$ 及び $R^8$ としては、芳香族炭化水素基の方が好ましい。

$R^5$ 及び $R^8$ の分子量は、その置換基も含めて、それぞれ、好ましくは400以下、更に好ましくは250以下である。

これらが有する置換基としては、本発明化合物の性能を損なわない限り特に制限はないが、好ましくはアルキル基、芳香族炭化水素基、またはアルキル置換芳香族炭化水素基を表す。各々の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などの、炭素数1～6程度のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基などの、炭素数6～18程度の芳香族炭化水素基；トリル基、メシチル基、2,6-ジメチルフェニル基などの、総炭素数7～30程度のアルキル置換芳香族炭化水素基、などが挙げられる。

#### 【0192】

$R_5$ 及び $R_8$ の具体例としては、上記( $R^1 \sim R^4$ )に記載のR-1～R-43が挙げられる。

中でも、電氣的酸化還元耐久性及び耐熱性を向上させる基が好ましいことから、R-1～9, 12, 18, 19, 21, 26, 28, 30, 31, 34, 35, 39, 43が好ましく、

R-1～6, 12, 43がより好ましく、

R-1～6が更に好ましく、

R-1が最も好ましい。

( $R^6$ 、 $R^7$ )

$R^6$ および $R^7$ は、各々独立に水素原子または任意の置換基を表す。

例としては、上記( $R^1 \sim R^4$ )に記載のものと同様である。

#### 【0193】

$R^6$ 及び $R^7$ の分子量は、その置換基も含めて、それぞれ、好ましくは400以下、更に好ましくは250以下である。

$R^6$ および $R^7$ は、該化合物を発光素子に適用する場合、分子振動を制限して発光効率を損なわないようにする観点から、好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基であり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基である場合がより好ましい。

#### 【0194】

尚、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ互いに連結して環を形成しても良い。

( $Z_1$ )

$Z_1$ は、1分子中の複数の環Bを結合する、直接結合、または、m価の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である連結基を表す。また、1分子中の環Bは、 $Z_1$ を介して互いに共役関係にある。

#### 【0195】

$Z_1$ が、m価の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である場合の例は以下の通りである。

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由来のm価の基が含まれる)

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、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、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、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環など由来のn価の基が含まれる)、

或いは、これらが2つ以上連結してなる基、などが挙げられる。

【0196】

尚、 $Z_1$ としては芳香族炭化水素基であることが好ましい。

上記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、本発明化合物の性能を損なわない限り特に制限はないが、好ましくはアルキル基、芳香族炭化水素基、またはアルキル置換芳香族炭化水素基を表す。各々の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基などの、炭素数1～6程度のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基などの、炭素数6～18程度の芳香族炭化水素基；トリル基、メシチル基、2,6-ジメチルフェニル基などの、総炭素数7～30程度のアルキル置換芳香族炭化水素基、などが挙げられる。

10

【0197】

$Z_1$ の好ましい具体例としては、上記(Z)で例示の、Z-1～Z-173のうちの、直接結合、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基である。中でも好ましい例も、上記(Z)と同じである(但し直接結合、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基でないものは除く)。

$Z_1$ の分子量は、その置換基も含めて、それぞれ、好ましくは400以下、更に好ましくは250以下である。

【0198】

ここで、上記一般式(II)で表される化合物の好ましい分子構造について、説明する。好ましい例1)

20

一般式(II)で表される化合物は、少なくとも2つの環Bおよび連結基 $Z_1$ が、化合物が最安定化構造をとった際に同一平面上にあることが、優れた電氣的酸化還元耐久性と優れた電荷輸送性を損なわない観点から好ましい。この際、1分子中に環Bが2つだけの時は、環B及び/または $Z_1$ が有する置換基の少なくとも1つが、同一平面上になればよい。

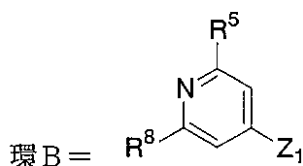
【0199】

この様な環Bとしては、以下の様なものが挙げられる。

【0200】

【化66】

30



【0201】

この際の、 $Z_1$ としては、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基であれば特に制限なく適用可能である。具体的には、上記(Z)に例示の

Z-1(直接結合), Z-2, 3, 6, 19, 22, 34, 35, 36, 39, 44, 47, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 74, 79, 85, 86, 90, 91, 92, 94, 97, 98, 104, 105, 106, 107, 109, 112, 113, 114, 133, 134, 149, 150, 152, 153, 166が好ましく、

40

Z-1(直接結合), Z-2, 3, 6, 19, 22, 34, 35, 36がより好ましく、

Z-2, 19, 22, 34が更に好ましく、

Z-2が最も好ましい。

【0202】

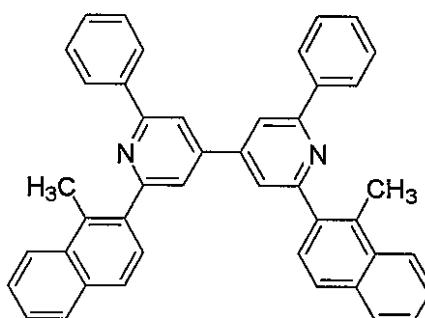
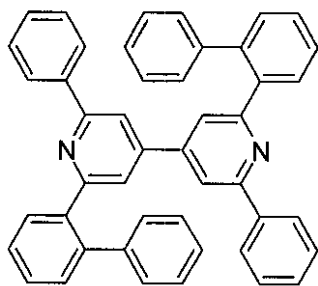
$Z_1$ 、 $R^5$ 及び $R^8$ は、上記一般式(II)と同義である。また、 $Z_1$ 、 $R^5$ 及び $R^8$ は、それぞれ芳香族炭化水素基であることが好ましい。

50

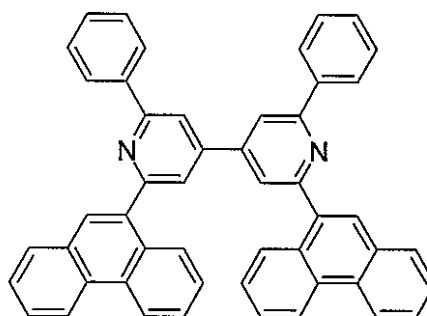
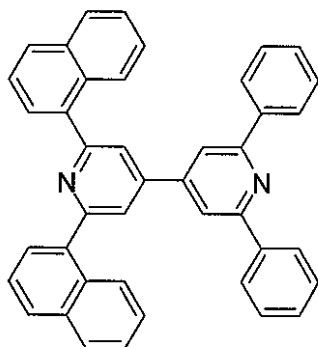
一般式(II)で表される化合物の具体例としては、

【0203】

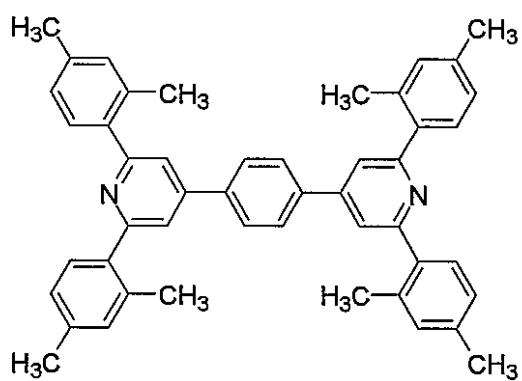
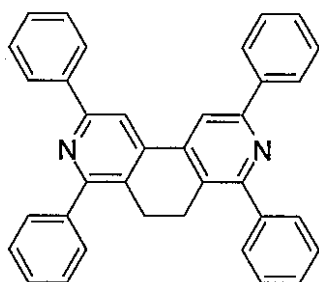
【化67】



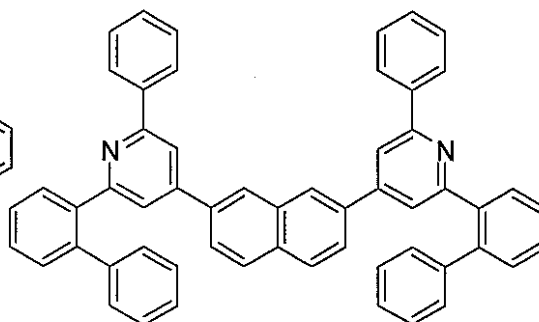
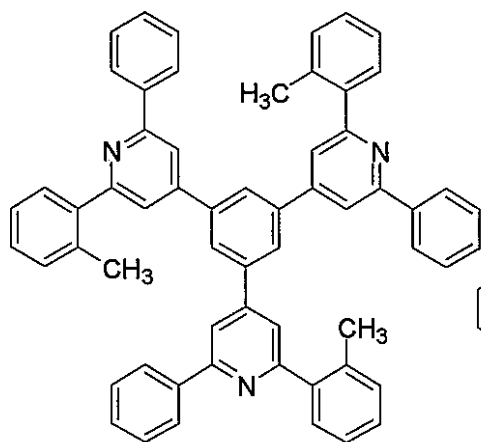
10



20



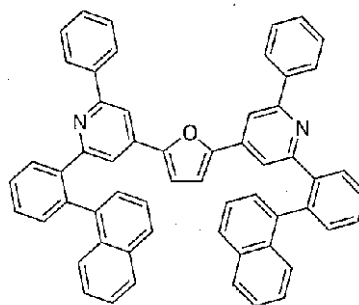
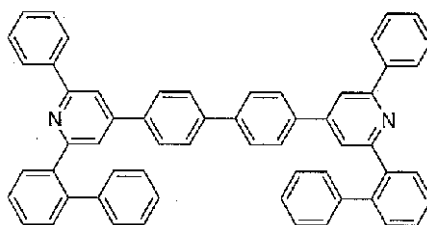
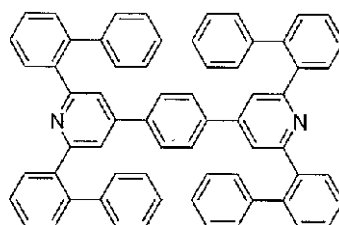
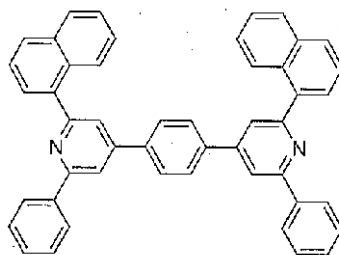
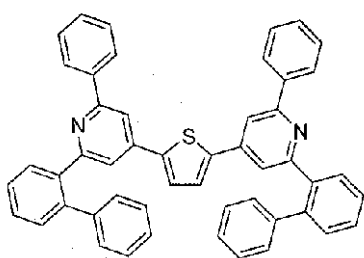
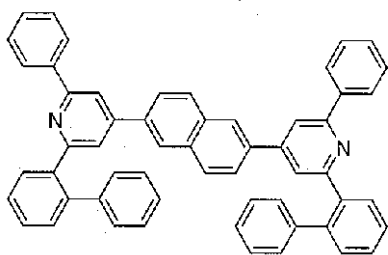
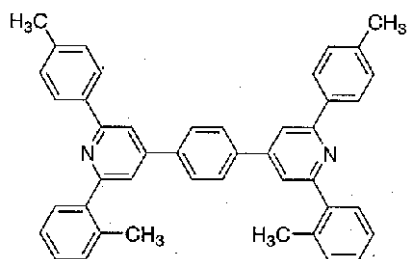
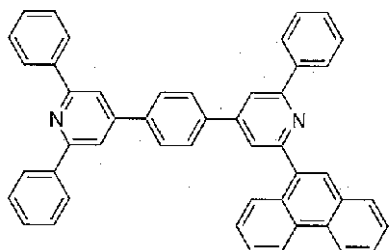
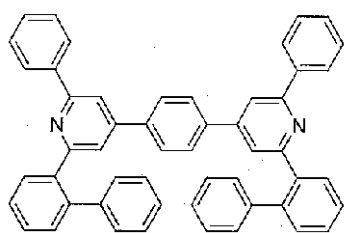
30



40

【0204】

## 【化 6 8】



10

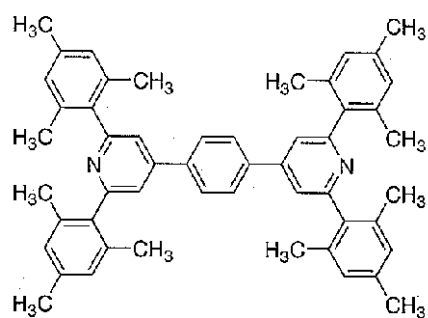
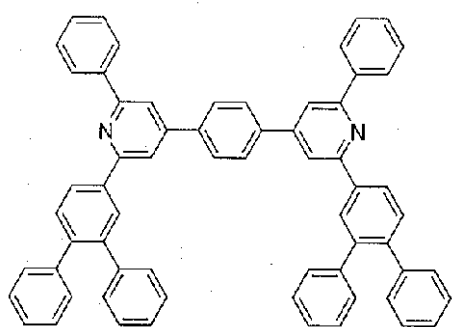
20

30

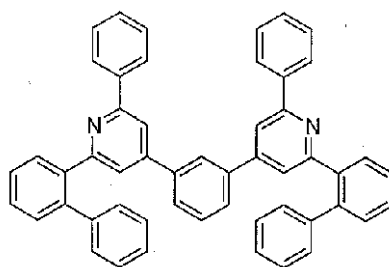
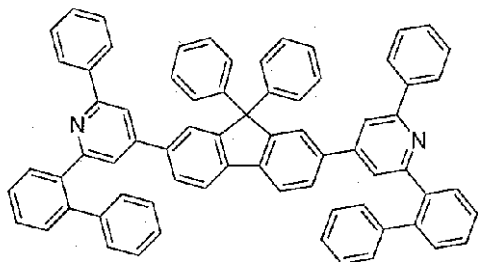
40

## 【 0 2 0 5】

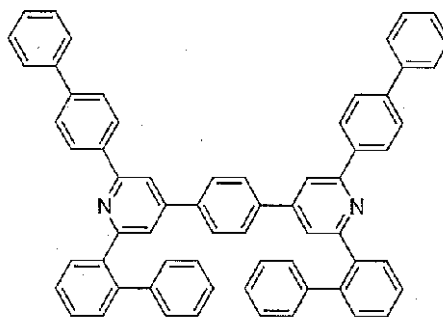
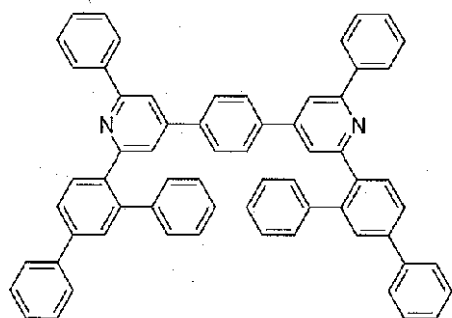
【化 6 9】



10



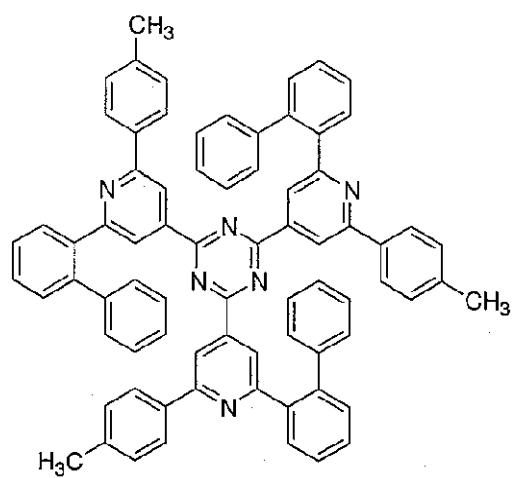
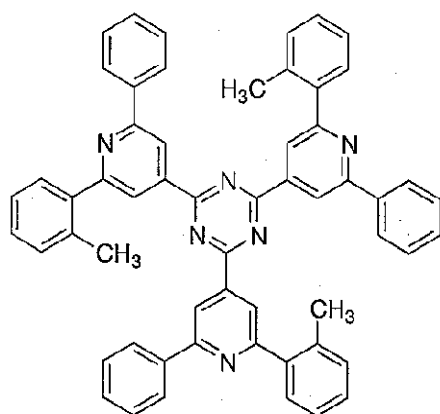
20



30

【 0 2 0 6】

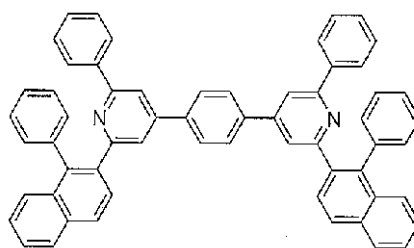
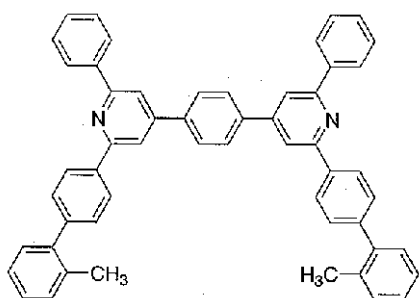
【化 7 0】



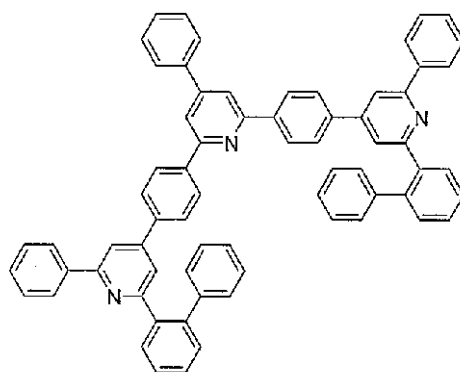
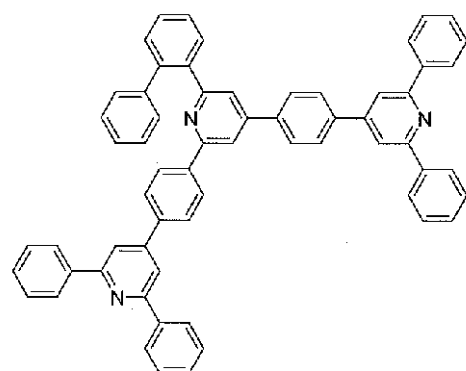
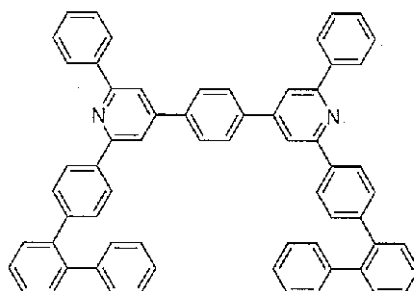
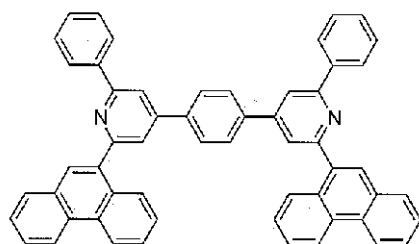
40

【 0 2 0 7】

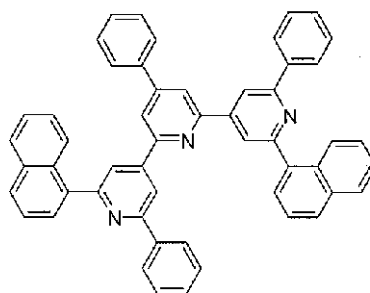
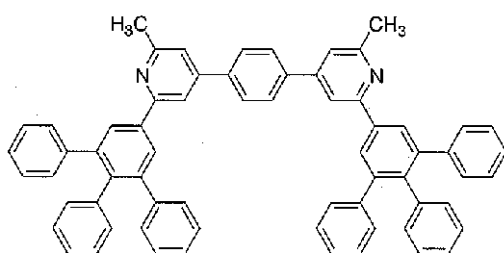
【化 7 1】



10



20

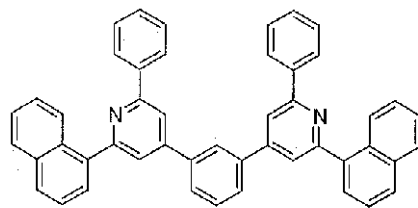
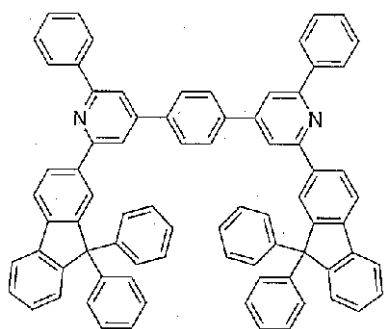


30

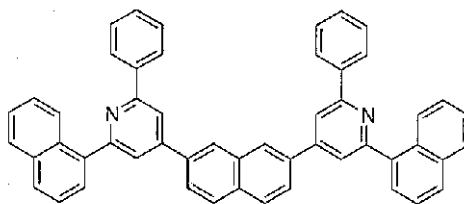
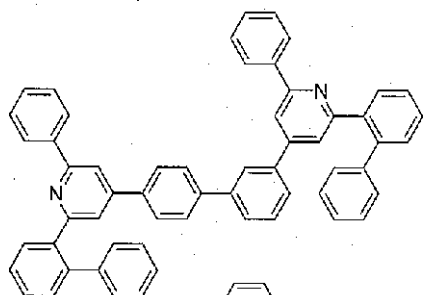
【 0 2 0 8 】

40

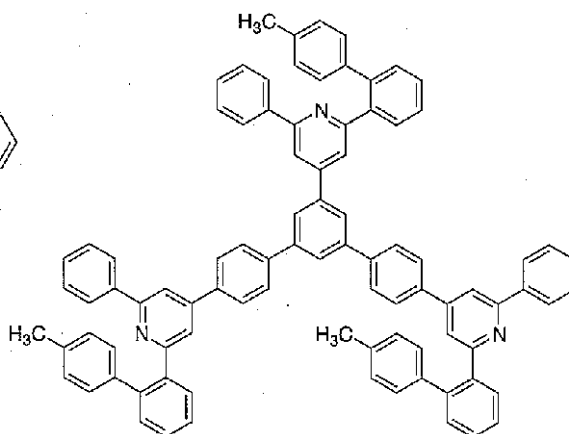
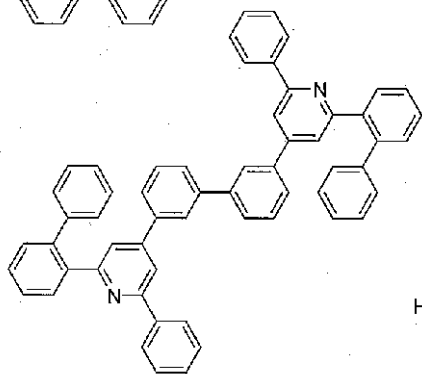
## 【化 7 2】



10



20



30

## 【 0 2 0 9 】

などが挙げられる。

好ましい例 2 )

一般式 (II) で表される化合物は、化合物が最安定化構造をとった時に、任意の環 B が連結基  $Z_1$  と、実質的に同一平面上にないことが、広い電気酸化還元電位差の観点、高い三重項励起準位の観点からは望ましい。

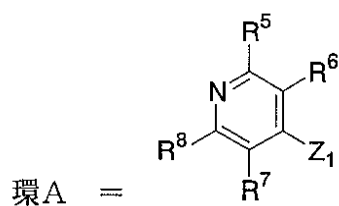
## 【 0 2 1 0 】

40

環 B としては、

## 【 0 2 1 1 】

## 【化 7 3】



50

## 【 0 2 1 2 】

$Z_1$  及び  $R^5 \sim R^8$  は、上記一般式 ( I I ) と同義である。

この際の  $Z_1$  としては、上記 ( Z ) に例示の

$Z - 1$  ( 直接結合 ) ,  $Z - 2 \sim 48$  ,  $63 \sim 69$  ,  $79$  ,  $82$  ,  $84$  ,  $89$  ,  $96$  ,  $103$  ,  $105$  ,  $108$  ,  $109$  ,  $111 \sim 114$  ,  $117$  ,  $118$  ,  $121$  ,  $124$  ,  $167$  ,  $170$  が好ましく、

$Z - 1$  ( 直接結合 ) ,  $Z - 2$  ,  $4 \sim 13$  ,  $15$  ,  $17$  ,  $19$  ,  $20$  ,  $22$  ,  $23 \sim 25$  ,  $27 \sim 31$  ,  $34$  ,  $37$  ,  $38$  ,  $40$  ,  $44$  ,  $47$  ,  $48$  ,  $89$  ,  $105$  がより好ましく、

$Z - 2$  ,  $4$  ,  $5$  ,  $7 \sim 11$  ,  $34$  ,  $38$  ,  $40$  が更に好ましく、

$Z - 2$  が最も好ましい。

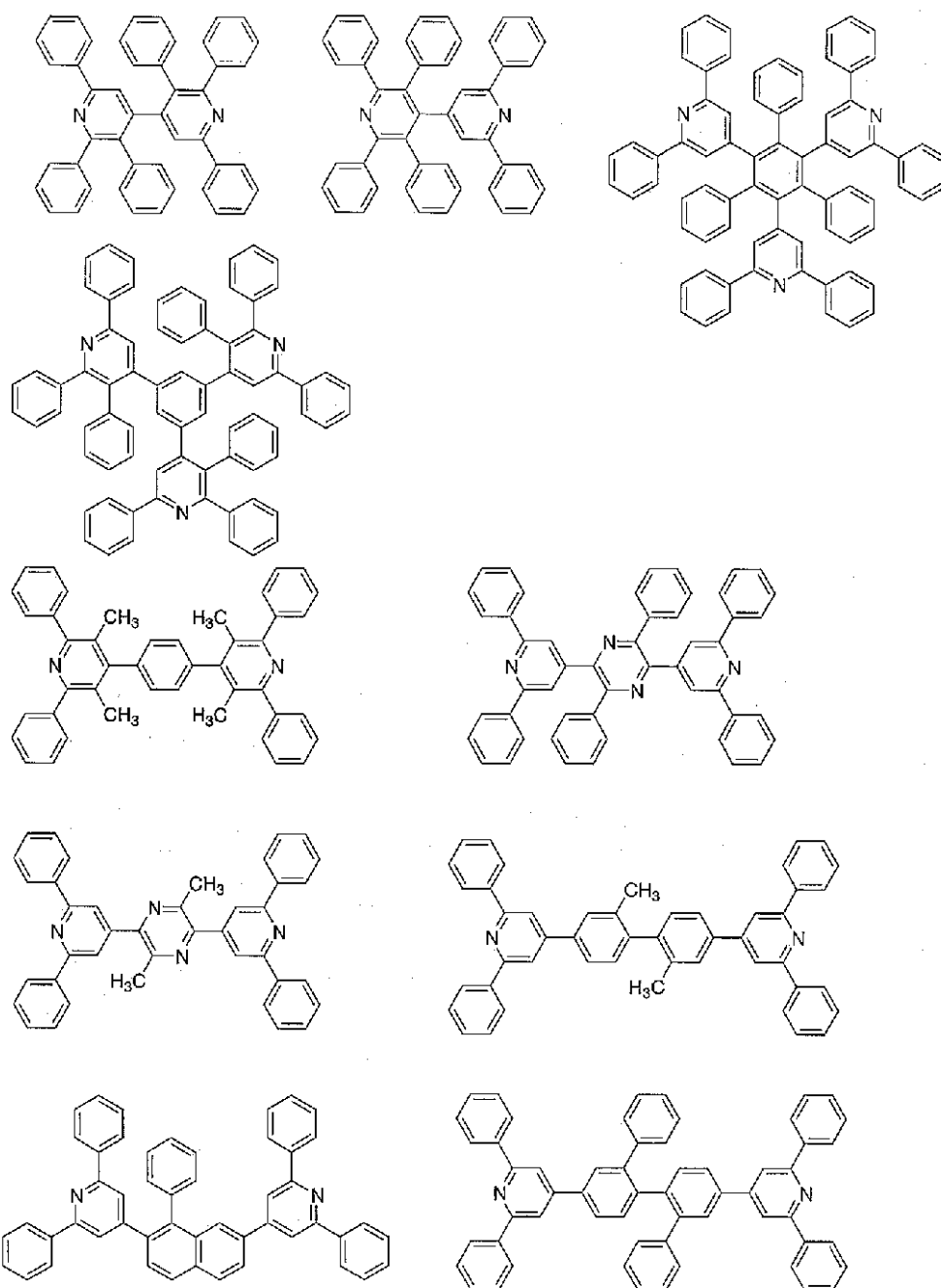
10

## 【 0 2 1 3 】

一般式 ( II ) で表される化合物の具体例としては、

## 【 0 2 1 4 】

## 【化 7 4】



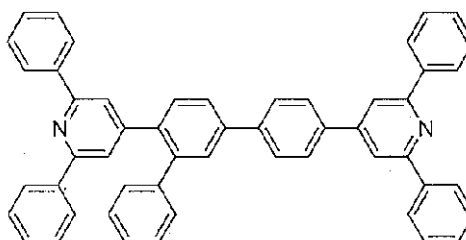
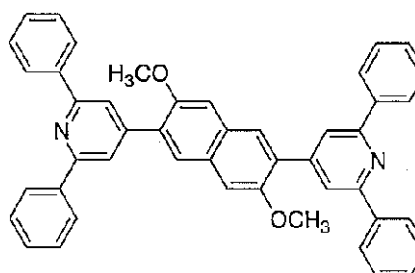
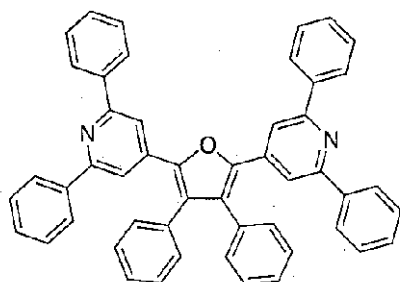
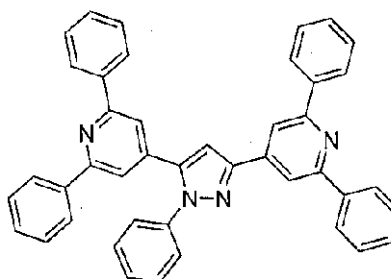
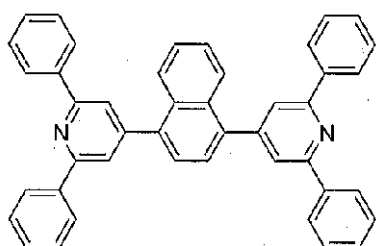
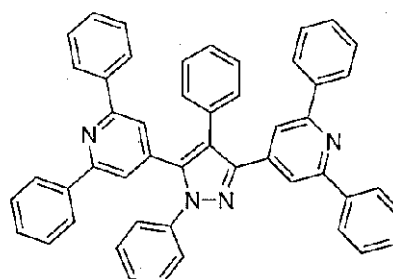
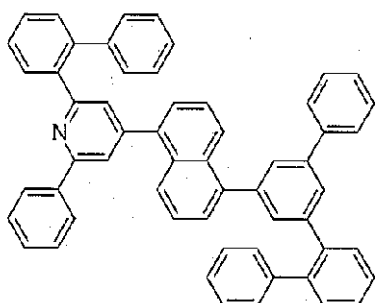
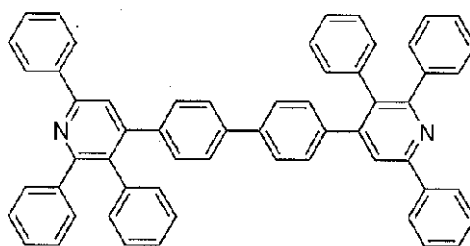
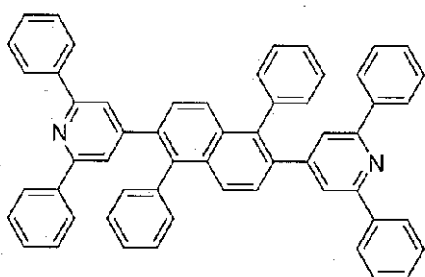
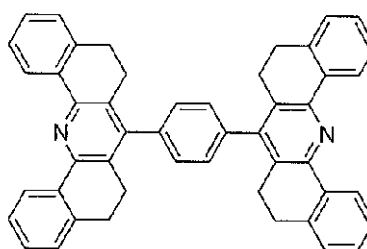
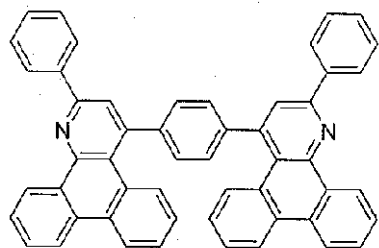
10

20

30

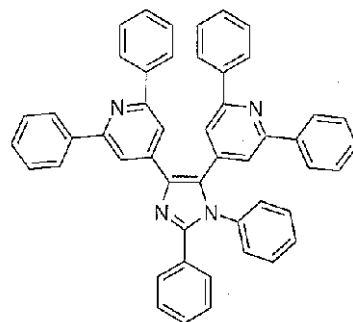
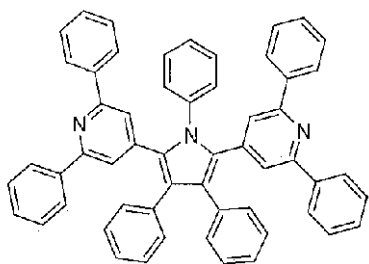
## 【 0 2 1 5 】

【化 7 5】

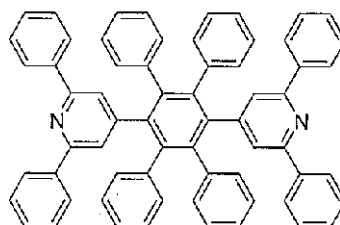
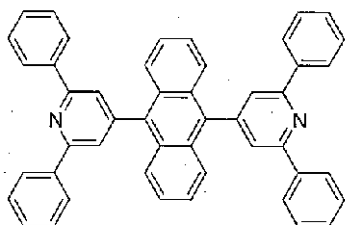
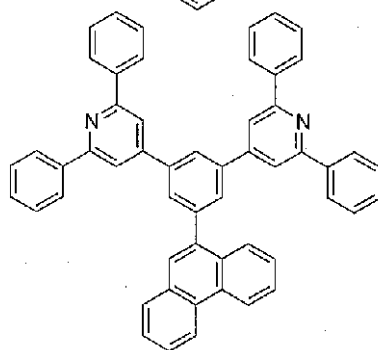
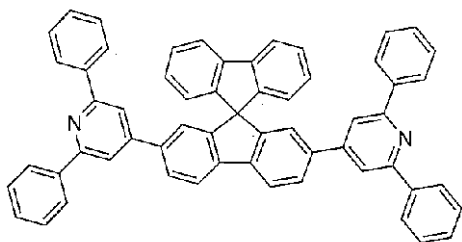


【 0 2 1 6 】

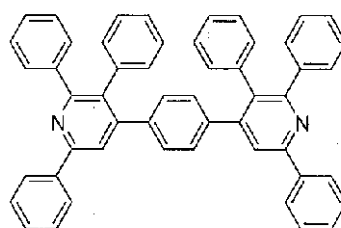
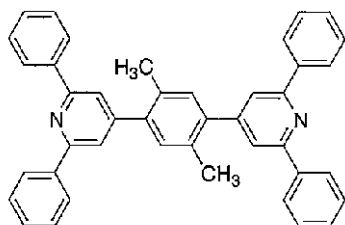
## 【化 7 6】



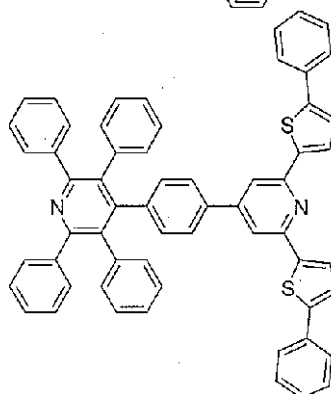
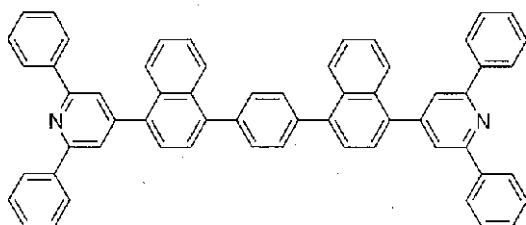
10



20



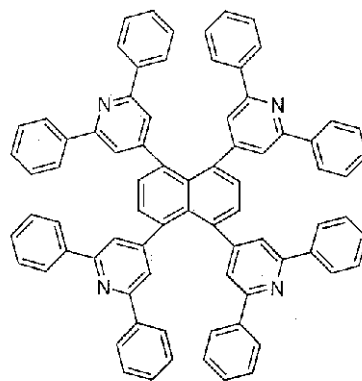
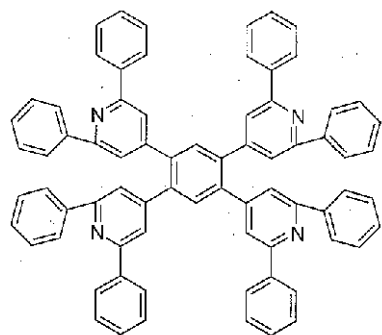
30



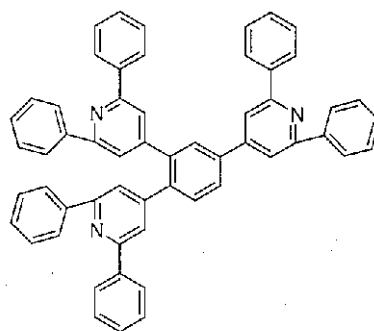
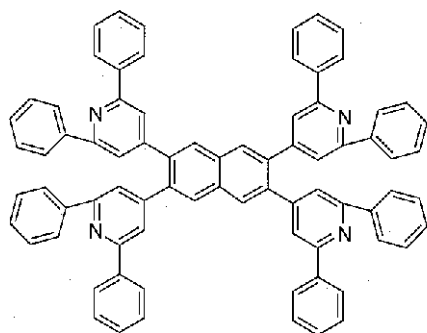
40

## 【 0 2 1 7 】

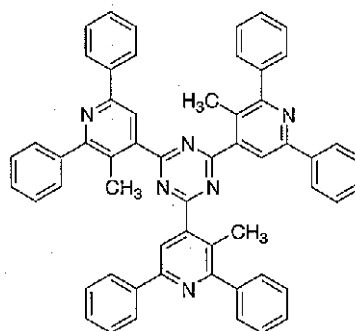
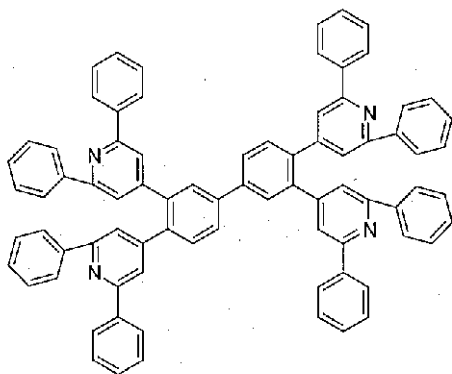
【化 77】



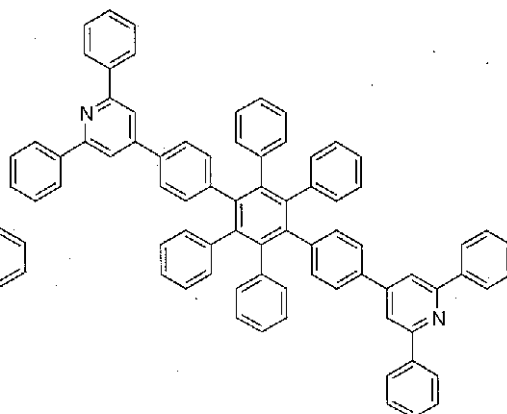
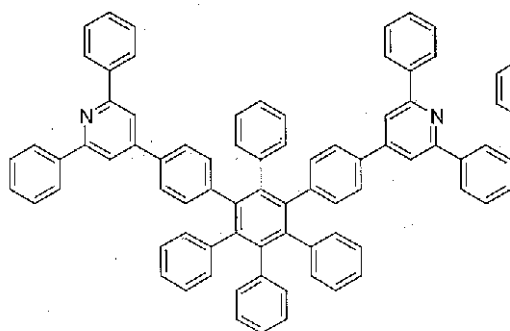
10



20



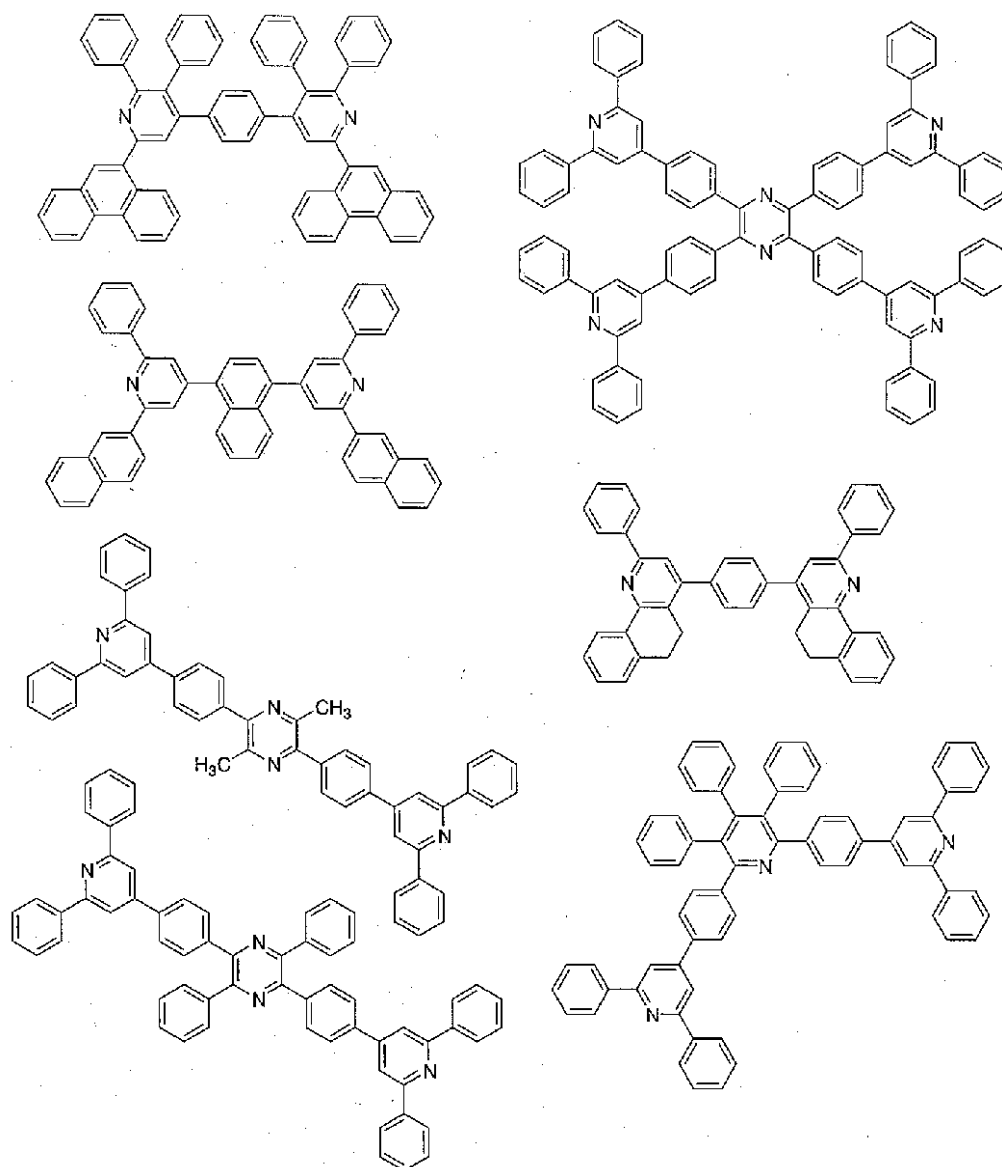
30



40

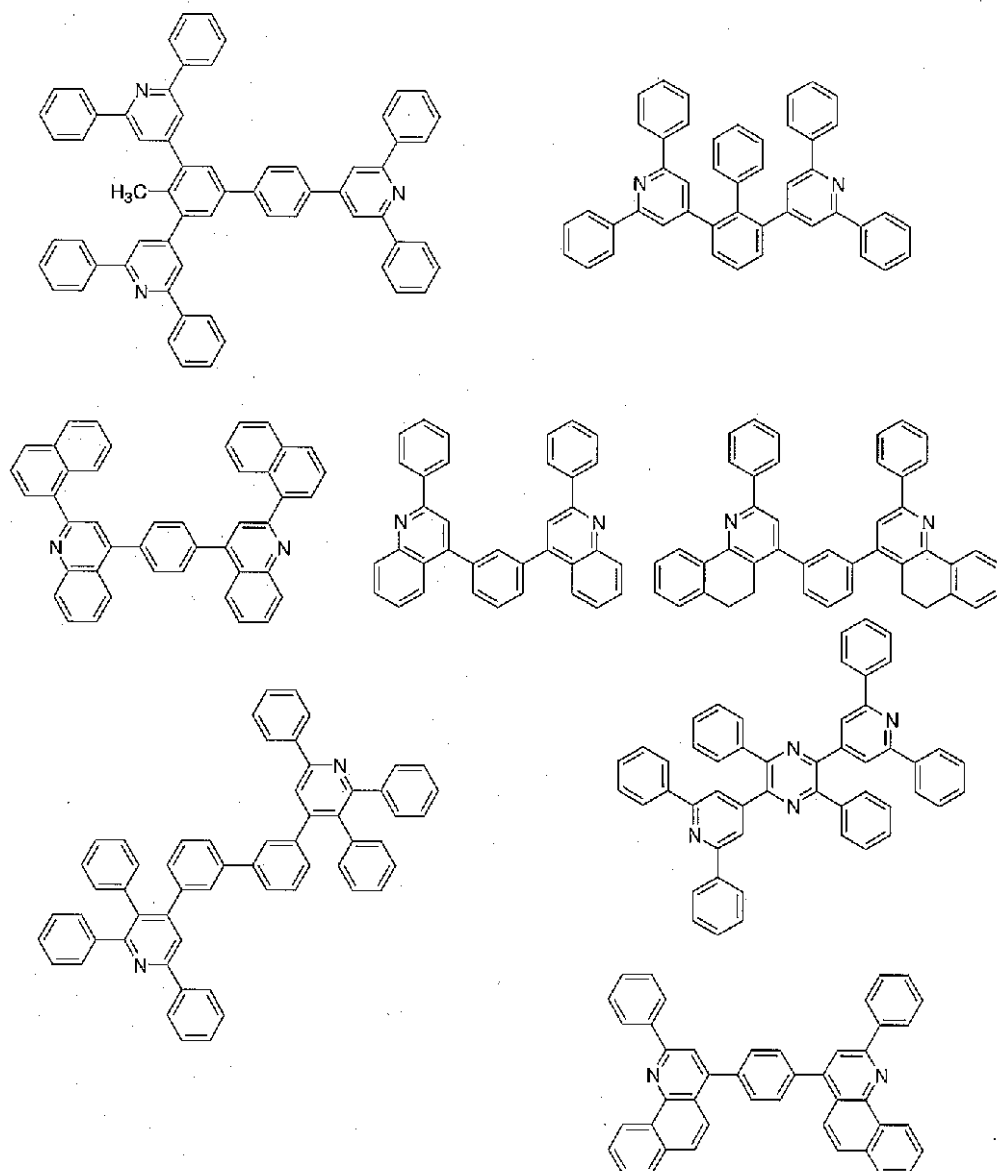
【 0 2 1 8 】

## 【化 7 8】



## 【 0 2 1 9 】

## 【化 7 9】



10

20

30

## 【 0 2 2 0】

などが挙げられる。

尚、化合物が最安定化構造をとった時に、任意の環 B が連結基  $Z_1$  と、同一平面上にないとは、上記、化合物が平面構造をとる際の例を逆にして考えればよい。

具体的には、分子を構成する任意の隣り合う 2 つの芳香環同士が、2 - メチルビフェニル (図 D) と同等程度の非平面性を有する場合は、同一平面上にないという。

## 【 0 2 2 1】

## 【化 8 0】

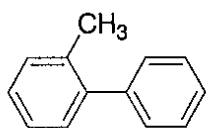


図 D

40

## 【 0 2 2 2】

更に詳しくは、最安定化構造において、分子を構成する任意の隣り合う 2 つの芳香環同

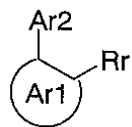
50

士のなす面角が、厳密には 15 度以上、より厳密には 20 度以上、更に厳密には 30 度以上のものである。

更には、分子内の少なくとも 1 つの芳香環 (Ar1 とする) に結合する任意の他の芳香環 (Ar2 とする) と、Ar1 の任意の置換基 (Rr とする) とが、隣り合う置換位置に、置換されていることが望ましい。但し、Rr は、Ar1 もしくは他の置換基と結合し、環を形成していてもよい。

【0223】

【化81】



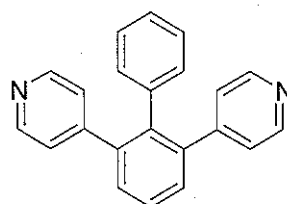
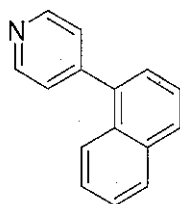
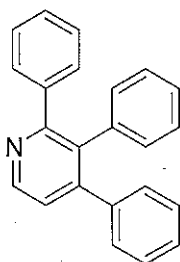
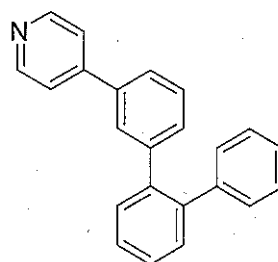
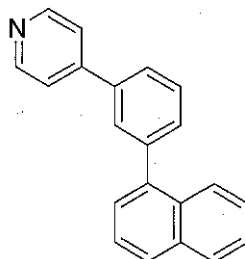
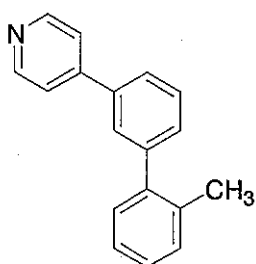
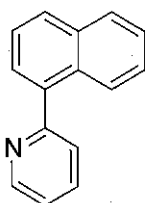
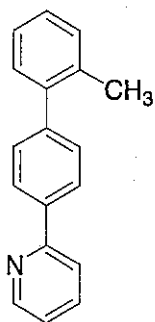
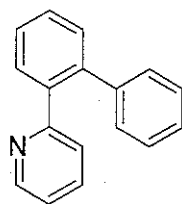
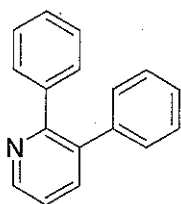
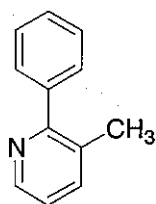
10

【0224】

このような例としては、以下の様なものが挙げられる。

【0225】

## 【化 8 2】



## 【0226】

上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物の分子量は、通常4000以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下であり、また通常200以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上である。分子量が上限値を越えると、昇華性が著しく低下して電界発光素子を作成する際に蒸着法を用いる場合において支障を来したり、あるいは有機溶媒などへの溶解性の低下や、合成工程で生じる不純物成分の増加に伴って、材料の高純度化(すなわち劣化原因物質の除去)が困難になる場合があり、また分子量が下限値を下回ると、ガラス転移温度および、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。

## 【0227】

上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物の融点は、通常100以上、好ましくは120以上、通常500以下、好ましくは600以下である。

上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物のガラス転移点は、通常50以上、好ましくは

10

20

30

40

50

60 以上である。

上記一般式(II)で表される化合物の酸化電位は、通常+1.3V以上、好ましくは+1.5V以上、通常+2.2V以下、好ましくは+2.0V以下である。

【0228】

尚、電極酸化反応における可逆性は、特に要求されず、不可逆でも可逆でもよいが、正電荷を輸送する用途に適用する場合、本発明に記載の可逆性に関する基準をクリアしていることが望ましい。

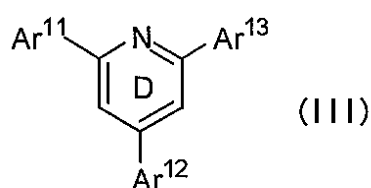
上記一般式(II)で表される化合物の還元電位は、通常-1.6~-2.6V、好ましくは-1.8~-2.4Vである。

【0229】

また、本発明の化合物は下記一般式(III)で表されることを特徴とする。

【0230】

【化83】



【0231】

(式中、環Dはピリジン環を表す。Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>は芳香族基を表す。Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよい。環Dは、Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>以外にも置換基を有していてもよい。Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>は、置換基として芳香族炭化水素基を有していてもよい。該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。ただし、分子内には環D以外に、ピリジン環は存在しない。)

一般式(III)で表される化合物は、分子内にピリジン環が1つだけであり、かつ、その2, 4, 6-位が芳香族炭化水素基で置換されているため、安定した電子輸送性を有している上、極めて優れた正孔阻止性を有し、かつ、分子内に縮合型の芳香族炭化水素基を併せ持つことにより、電子輸送性を損なわずに、優れた耐熱性や高い三重項励起準位をも実現可能になる。

【0232】

一般式(III)で表される化合物の分子量としては、好ましくは200以上、更に好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、特に好ましくは2000以下である。

一般式(III)で表される化合物は、正孔阻止性を低下させないためにも、分子内にアールミノ基が存在しないことがより好ましい。

【0233】

Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>は、芳香族基を表す。Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよい。好ましくは、Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>が、高い三重項励起準位と優れた電気化学的耐性のためそれぞれフェニル基であることが好ましい。

Ar<sup>11</sup>~Ar<sup>13</sup>のそれぞれの分子量としては、好ましくは10以上、更に好ましくは50以上、好ましくは400以下、更に好ましくは250以下である

芳香族基としては、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が挙げられるが、高い三重項励起準位と優れた電気化学的耐久性のため、芳香族炭化水素基が好ましい。

【0234】

芳香族炭化水素基としては、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、フルオランテン環など由来の基が挙げられる。中でも高い三重項励起準位と優

10

20

30

40

50

れた電気化学的耐久性のため、好ましくは、フェニル基である。

芳香族複素環基としては、フラン環、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、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、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環など由来の基が挙げられる。

【0235】

$Ar^{11} \sim Ar^{13}$ は、置換基として、芳香族炭化水素基を有していてもよい。 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ のそれぞれの置換基は同一であっても異なってもよい。

$Ar^{11} \sim Ar^{13}$ の置換基としての芳香族炭化水素基は、上記 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ が芳香族炭化水素基である場合の例示として挙げたものと同様である。

10

【0236】

$Ar^{11} \sim Ar^{13}$ の置換基としての芳香族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよい。好ましくは、分子量が300以下程度の置換基であって、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナンチル基、トリフェニレニル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

環Dは、 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ 以外にも置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルキル基、フェニル基などが挙げられる。環Dは $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ 以外に置換基を有さないことが好ましい。

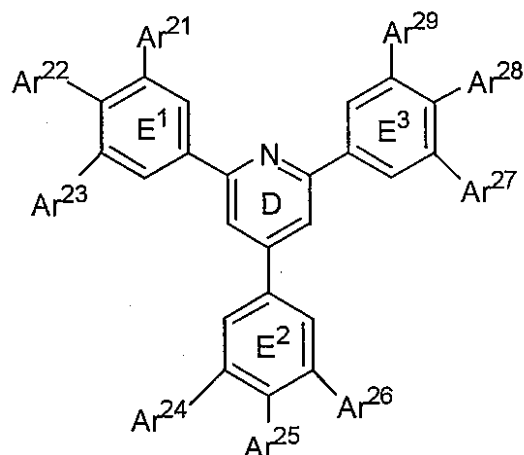
【0237】

一般式(III)で表される化合物のうち、一般式(III-1)で表される化合物は、環Dおよび $E^1 \sim E^3$ が略同一平面上に成りうるため、とりわけ電氣的な酸化還元に対する耐久性と、耐熱性に優れているため好ましい。

20

【0238】

【化84】



(III-1)

30

【0239】

(式中、 $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は水素原子または芳香族炭化水素基を表す。 $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、 $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は、互いに結合し、縮合型の芳香族炭化水素基を形成してもよい。環Dは、環 $E^1 \sim E^3$ 以外にも置換基を有していてもよい。また、環 $E^1 \sim E^3$ は、 $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ 以外にも置換基を有していてもよい。)

40

$Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は、水素原子または芳香族炭化水素基を表す。 $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。好ましくは、 $Ar^{22}$ 、 $Ar^{25}$ および $Ar^{28}$ が水素原子で、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{23}$ 、 $Ar^{24}$ 、 $Ar^{26}$ 、 $Ar^{27}$ および $Ar^{29}$ のうち少なくとも1つが芳香族炭化水素基であることである。より好ましくは、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{23}$ 、 $Ar^{24}$ 、 $Ar^{26}$ 、 $Ar^{27}$ および $Ar^{29}$ のうち少なくとも2つ以上が芳香族炭化水素基であることである。

50

## 【0240】

$Ar^{21} \sim Ar^{29}$ のそれぞれの分子量としては、好ましくは50以上、更に好ましくは70以上、好ましくは500以下、更に好ましくは300以下である

芳香族炭化水素基としては、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、フルオランテン環など由来の基が挙げられる。中でも耐熱性向上、高い三重項励起準位および優れた電気化学的耐久性のため、好ましくは、フェニル基及びフェナンチル基である。

## 【0241】

$Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は、それぞれ互いに結合し、環 $E^1 \sim E^3$ と縮合型の芳香族炭化水素基を形成しても良い。この縮合型の芳香族炭化水素基としては、ナフチル基、フェナルチル基、トリフェニレニル基、アントリル基が挙げられる。中でも高い三重項励起準位のため、好ましくはフェナンチル基、トリフェニレニル基である。

10

## 【0242】

$Ar^{21} \sim Ar^{29}$ は更に置換基を有していてもよい。好ましくは、分子量が300以下程度の置換基であって、例えばアルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基などが挙げられる。

環 $E^1 \sim E^3$ は、それぞれ $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ 以外にも置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基などである。環Dは環 $E^1 \sim E^3$ 以外に置換基を有さないことが好ましく、環 $E^1 \sim E^3$ は $Ar^{21} \sim Ar^{29}$ 以外に置換基を有さないことが好ましい。この理由としては、環Dおよび環 $E^1 \sim E^3$ の全てがほぼ同一平面上に存在する構造をとる時、最も優れた電氣的酸化還元安定性を発現するためである。

20

## 【0243】

一般式(II)及び(III)で表される化合物は、前記本発明の電子輸送材料の合成法として記載された方法等により合成することができる。

本発明の化合物は、本質的に優れた酸化還元安定性を有することから、有機電界発光素子の電子輸送材料として好適であるが、有機電界発光素子に限らず、電子写真感光体に利用することも有用である。

## 【0244】

30

更に、本発明の化合物は、上記本発明の電子輸送材料が有する高い性能に加えて、非晶質性、溶解性、耐熱性、耐久性に優れている。従って、電子輸送材料用としてだけでなく、発光材料用、太陽電池材料用、バッテリー材料（電解液、電極、分離膜、安定剤など）用、医療用、塗料材料用、コーティング材料用、有機半導体材料用、トイレタリー材料用、帯電防止材料用、熱電素子材料用などにおいても有用である。

## 【実施例】

## 【0245】

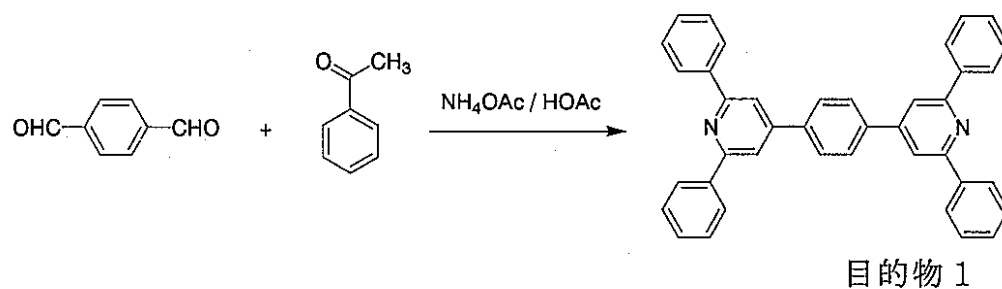
次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

## (実施例1)

40

## 【0246】

## 【化 8 5】



10

## 【0 2 4 7】

テレフタルアルデヒド (2.0 g)、アセトフェノン (7.2 g)、酢酸アンモニウム (30 g)、酢酸 (75 ml) を加熱環流下、80 分間攪拌した。得られた溶液から塩化メチレンで抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1 (0.4 g) を得た。DEI-MS ( $m/z$  536 ( $M^+$ )) 及び  $^1\text{H}$ -NMR より、目的物 1 であることを確認した。

## 【0 2 4 8】

$^1\text{H}$ -NMR (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 8.26-8.21(m, 8H), 7.96(s, 4H), 7.92(s, 4H), 7.58-7.44(m, 12H)

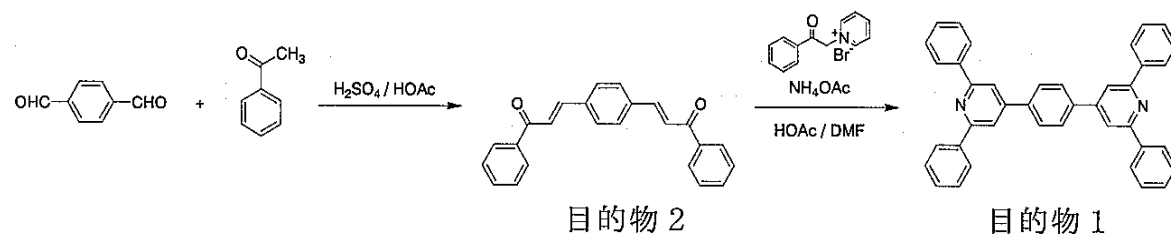
TG-DTA 測定の結果、この化合物の融点は 290、気化温度は 458、ガラス転移温度は 100 であった。

20

(実施例 2)

## 【0 2 4 9】

## 【化 8 6】



30

## 【0 2 5 0】

テレフタルアルデヒド (3.9 g)、アセトフェノン (10.6 g)、濃硫酸 (9.4 ml)、酢酸 (84 ml) を大気中、室温で、5.5 時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水 (100 ml)、メタノール (30 ml) を加え、析出した沈殿を濾過、水とメタノールで洗浄した。更にメタノール (150 ml) 中で懸濁洗浄後、減圧乾燥し、目的物 2 (9.9 g) を得た。

## 【0 2 5 1】

目的物 2 (6.9 g)、1-フェナシルピリジニウムブロマイド (17.1 g)、酢酸アンモニウム (78.6 g)、酢酸 (230 ml)、N,N-ジメチルホルムアミド (230 ml) を、加熱環流下、9 時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水 (80 ml)、メタノール (20 ml) を加え、析出した沈殿物を濾過、メタノール (3 × 50 ml) で洗浄後、クロロホルム-トルエン-エタノールからの再結晶で精製し、目的物 1 (6.8 g) を得た。

## 【0 2 5 2】

DEI-MS 測定の結果、実施例 1 と同様に、得られたものが目的物 1 であることが確認された。

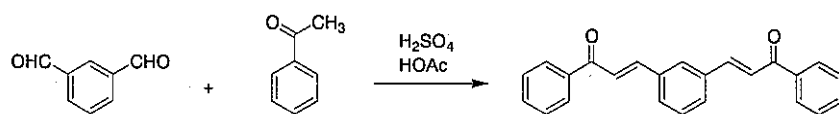
(実施例 3)

40

50

【 0 2 5 3 】

【 化 8 7 】



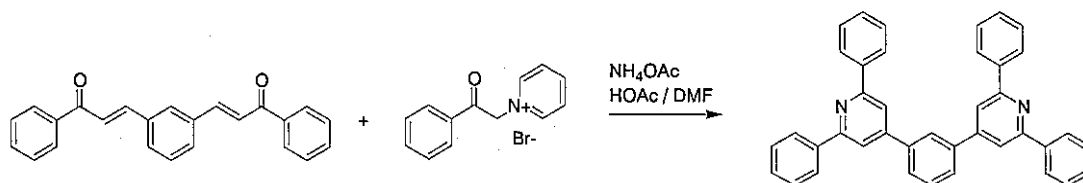
目的物 3

【 0 2 5 4 】

イソフタルアルデヒド ( 2 . 7 g )、アセトフェノン ( 9 . 6 g )、酢酸 ( 5 7 m l ) の混合物に、大気中、室温で濃硫酸 ( 8 . 0 m l ) を加え、室温で 6 時間撹拌した。得られた溶液にメタノール ( 5 0 m l ) を加えて撹拌した後、沈殿を濾過、メタノール洗浄し、目的物 3 ( 2 . 6 g ) を得た。

【 0 2 5 5 】

【 化 8 8 】



目的物 3

目的物 4

【 0 2 5 6 】

窒素気流中、目的物 3 ( 2 . 6 g )、1 - フェナシルピリジニウムブロマイド ( 6 . 3 g )、酢酸アンモニウム ( 2 9 g )、酢酸 ( 1 3 0 m l )、N , N - ジメチルホルムアミド ( 1 3 0 m l ) を加熱還流下、8 . 5 時間撹拌し、得られた溶液に水 ( 8 0 m l )、メタノール ( 8 0 m l ) を加えて撹拌した。析出した沈殿を濾過、メタノール洗浄した後、トルエン - エタノールからの再結晶にて精製し、目的物 4 ( 1 . 7 g ) を得た。E I - M S ( m / z = 5 3 6 ( M + ) ) 及び <sup>1</sup>H - N M R から目的物 4 であることを確認した。

【 0 2 5 7 】

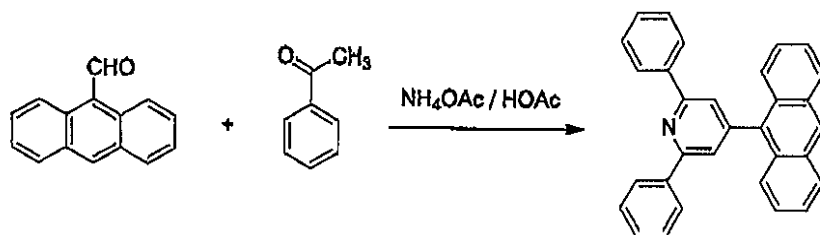
<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>), 8.25-8.21(m, 8H), 8.06(t, 1H), 7.96(s, 4H), 7.87-7.83(dd, 2H), 7.73-7.68(dd, 1H), 7.56-7.43(m, 12H)

この化合物の融点は 2 0 5 、気化温度は 4 1 4 、ガラス転移温度は 7 9 であつた。

( 実施例 4 )

【 0 2 5 8 】

【 化 8 9 】



目的物 5

【 0 2 5 9 】

9 - アントラセンカルボキシアルデヒド ( 4 . 1 g )、アセトフェノン ( 4 . 8 g )、酢酸アンモニウム ( 2 0 g )、酢酸 ( 5 0 m l ) を加熱環流下、5 . 2 時間撹拌した。得

10

20

30

40

50

られた溶液からトルエンで抽出し、水洗後、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 ( 0 . 4 0 g ) を得た。D E I - M S ( m / z 4 0 7 ( M + ) ) 及び<sup>1</sup>H-NMRより、目的物 5 であることを確認した。

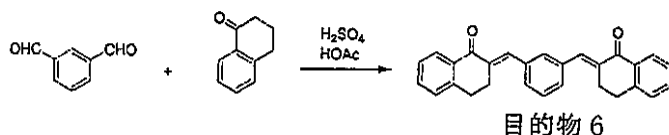
【 0 2 6 0 】

<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>), 8.58(s, 1H), 8.27-8.22(m, 4H), 8.11-8.08(d, 2H), 7.84(s, 2H), 7.76-7.73(d, 2H), 7.56-7.36(m, 10H)

T G - D T A 測定の結果、このものの融点は 2 2 0 、気化温度は 3 8 2 であった。  
( 実施例 5 )

【 0 2 6 1 】

【 化 9 0 】

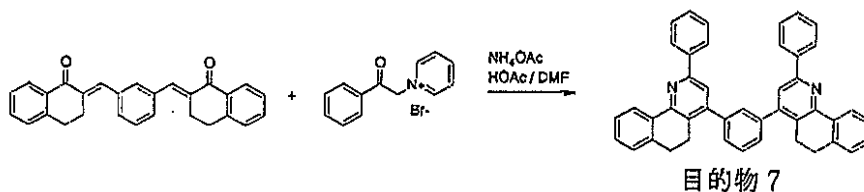


【 0 2 6 2 】

イソフタルアルデヒド ( 2 . 7 g )、 - テトラロン ( 8 . 8 g )、酢酸 ( 5 7 m l ) の混合物に、大気中、室温で濃硫酸 ( 6 . 4 m l ) を加え、室温で 6 . 5 時間撹拌した。得られた溶液に水 ( 1 0 0 m l )、エタノール ( 1 0 0 m l ) を加えて撹拌した後、沈殿を濾過、エタノール洗浄し、目的物 6 ( 6 . 5 g ) を得た。

【 0 2 6 3 】

【 化 9 1 】



【 0 2 6 4 】

窒素気流中、目的物 6 ( 6 . 5 g )、1 - フェナシルピリジニウムブロマイド ( 1 4 g )、酢酸アンモニウム ( 6 5 g )、酢酸 ( 2 4 0 m l )、N , N - ジメチルホルムアミド ( 2 4 0 m l ) を加熱還流下、1 8 時間撹拌し、得られた溶液を放冷して析出した沈殿を濾過、エタノール洗浄した後、加熱下でのエタノール中、懸濁洗浄、更に、トルエン - ピリジン - エタノールからの再結晶にて精製し、目的物 7 ( 2 . 0 g ) を得た。E I - M S ( m / z = 5 8 8 ( M + ) ) 及び<sup>1</sup>H-NMRから目的物 7 であることを確認した。

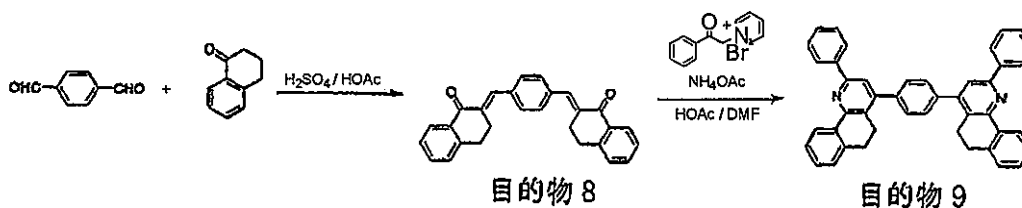
【 0 2 6 5 】

<sup>1</sup>H-NMR(270MHz, CDCl<sub>3</sub>), 8.60-8.57(dd, 2H), 8.21-8.18(td, 4H), 7.66(s, 2H), 7.64-7.61(d, 2H), 7.53-7.32(m, 13H), 7.27-7.16(m, 2H), 3.05-2.89(m, 8H)

( 実施例 6 )

【 0 2 6 6 】

【 化 9 2 】



10

20

30

40

50

## 【0267】

テレフタルアルデヒド(4.0g)、 $\beta$ -テトラロン(13g)、濃硫酸(9.6ml)、酢酸(86ml)を大気中、室温で、5.3時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水(50ml)、メタノール(100ml)を加え、析出した沈殿を濾過、メタノールで洗浄した。更にメタノール(120ml)中で懸濁洗浄後、減圧乾燥し、目的物8(11g)を得た。

## 【0268】

目的物8(3.9g)、1-フェナシルピリジニウムブロマイド(8.3g)、酢酸アンモニウム(39g)、酢酸(140ml)、N,N-ジメチルホルムアミド(140ml)を、加熱環流下、9.3時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水(150ml)、メタノール(100ml)を加え、析出した沈殿物を濾過、メタノール(3×50ml)で洗浄後、クロロホルム-メタノール中で加熱還流下、懸濁洗浄し、更にトルエン-ピリジン-エタノールからの再沈殿で精製し、目的物9(1.1g)を得た。EI-MS( $m/z = 588(M^+)$ )および $^1\text{H-NMR}$ から目的物9であることを確認した。

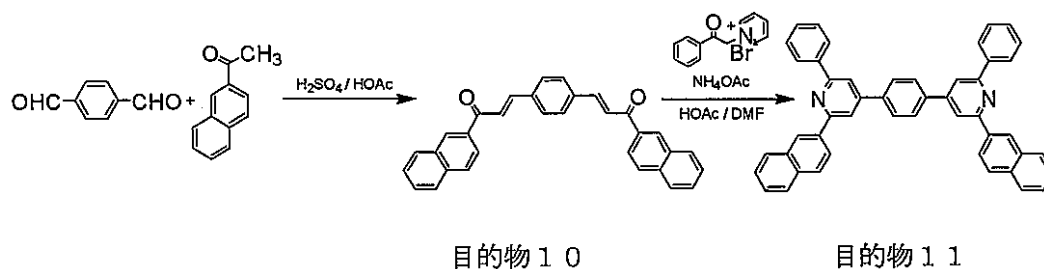
## 【0269】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 8.62-8.57(d, 4H), 8.23-8.20(d, 4H), 7.68(s, 2H), 7.56-7.16(m, 14H), 3.07-2.90(m, 8H)

(実施例7)

## 【0270】

## 【化93】



## 【0271】

テレフタルアルデヒド(1.3g)、2-アセチルナフトン(3.4g)、濃硫酸(3.2ml)、酢酸(29ml)を大気中、室温で、7時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水(30ml)、エタノール(100ml)を加え、析出した沈殿を濾過、メタノールで洗浄した。更に加熱下、エタノール溶媒中、及びクロロホルム-トルエン溶媒中で懸濁洗浄後、減圧乾燥し、目的物10(2.7g)を得た。

## 【0272】

目的物10(2.7g)、1-フェナシルピリジニウムブロマイド(5.2g)、酢酸アンモニウム(24g)、酢酸(100ml)、N,N-ジメチルホルムアミド(100ml)を、加熱環流下、8時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水(30ml)、エタノール(120ml)を加え、析出した沈殿物を濾過、エタノールで洗浄後、トルエン-ピリジンからの再結晶で精製し、目的物11(2.0g)を得た。DEI-MS( $m/z = 636(M^+)$ )および $^1\text{H-NMR}$ から目的物11であることを確認した。

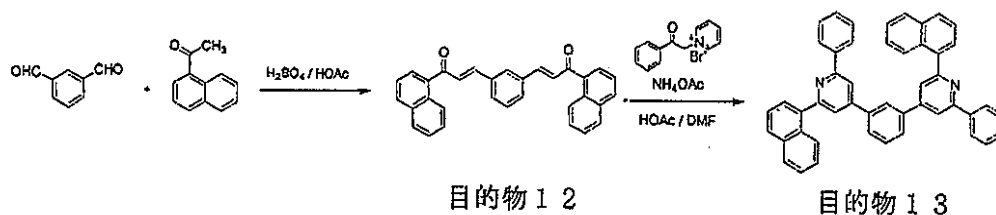
## 【0273】

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), 8.71(br s, 2H), 8.43-8.40(dd, 2H), 8.30-8.27(td, 4H), 8.13-8.12(d, 2H), 8.03-7.99(m, 10H), 7.94-7.90(m, 2H), 7.60-7.47(m, 10H)

(実施例8)

## 【0274】

## 【化 9 4】



## 【0 2 7 5】

イソフタルアルデヒド (4.0 g)、1-アセトナフトン (15.3 g)、濃硫酸 (9.6 ml)、酢酸 (86 ml) を大気中、室温で、6 時間攪拌して得られた溶液に、攪拌しながら水 (100 ml)、メタノール (50 ml) を加え、析出した油状物をトルエンを加えて溶解し、抽出後、トルエン層を炭酸水素ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、水で洗浄した。トルエン層を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、油状の目的物 1 2 (1.3 g) を得た。

10

## 【0 2 7 6】

目的物 1 2 (5.0 g)、1-フェナシルピリジニウムブロマイド (9.5 g)、酢酸アンモニウム (43.9 g)、酢酸 (110 ml)、N, N-ジメチルホルムアミド (110 ml) を、加熱環流下、8 時間攪拌して得られた溶液を、水 (250 ml) に注ぎ、析出した沈殿物を濾過、メタノール (300 ml) で洗浄後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物 1 3 (1.75 g) を得た。

20

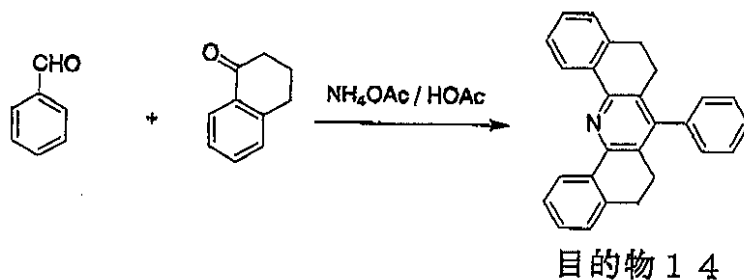
## 【0 2 7 7】

DEI-MS ( $m/z = 636 (M^+)$ ) から目的物 1 3 であることを確認した。このものの気化温度は 486、T<sub>g</sub> は 106 であった。

(実施例 9)

## 【0 2 7 8】

## 【化 9 5】



30

## 【0 2 7 9】

ベンズアルデヒド (1.1 g)、1-テトラロン (2.9 g)、酢酸アンモニウム (10 g)、酢酸 (25 ml) を加熱環流下、1.8 時間攪拌した。得られた溶液に水 (30 ml)、メタノール (30 ml) を加え、析出した固形分をろ別、メタノール洗後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物 1 4 (0.74 g) を得た。DEI-MS ( $m/z = 359 (M^+)$ ) より、目的物 1 4 であることを確認した。

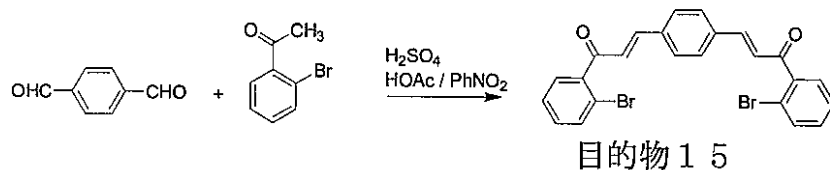
40

## 【0 2 8 0】

TG-DTA 測定の結果、このものの融点は 180、気化温度は 345 であった。(実施例 10)

## 【0 2 8 1】

## 【化 9 6】



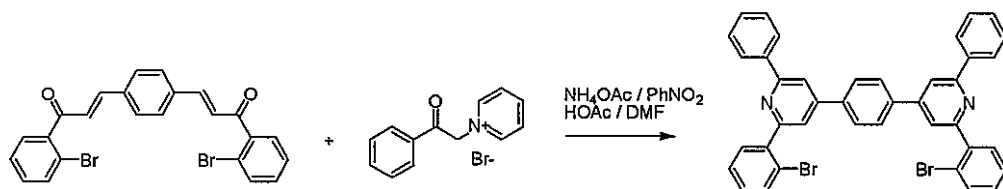
## 【 0 2 8 2】

テレフタルアルデヒド ( 3 . 3 5 g )、2'-ブromoアセトフェノン ( 1 4 . 9 g )、酢酸 ( 7 1 m l )、ニトロベンゼン ( 2 0 m l ) の混合物に、空气中、室温で濃硫酸 ( 1 2 m l ) を加え、3 0 で 7 時間攪拌した。得られた溶液に水 ( 5 0 m l )、メタノール ( 1 5 0 m l ) を加えて攪拌した後、沈殿を濾過、エタノール洗浄およびメタノール ( 3 0 0 m l ) 中での懸濁洗浄で精製し、目的物 1 5 ( 7 . 9 5 g ) を得た。

10

## 【 0 2 8 3】

## 【化 9 7】



20

## 目的物 1 6

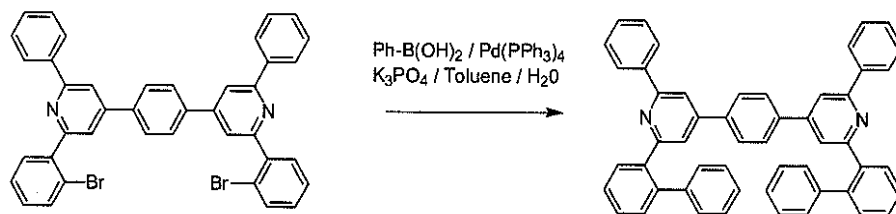
## 【 0 2 8 4】

窒素気流中、目的物 1 5 ( 7 . 9 5 g )、1-フェナシルピリジニウムブロマイド ( 1 3 . 4 g )、酢酸アンモニウム ( 6 1 . 8 g )、酢酸 ( 1 8 0 m l )、N,N-ジメチルホルムアミド ( 1 5 0 m l )、ニトロベンゼン ( 7 0 m l ) を加熱還流下、7 時間攪拌し、得られた溶液に水 ( 1 0 0 m l )、エタノール ( 1 0 0 m l ) を加えて攪拌した。析出した沈殿を濾過、エタノール洗浄した後、エタノール ( 4 0 0 m l ) 中での懸濁洗浄で精製し、目的物 1 6 ( 7 . 6 9 g ) を得た。

30

## 【 0 2 8 5】

## 【化 9 8】



40

## 目的物 1 7

## 【 0 2 8 6】

窒素気流中、目的物 1 6 ( 7 . 6 9 g )、フェニルボロン酸 ( 4 . 0 5 g )、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム ( 1 . 0 2 g )、燐酸三カリウム ( 9 . 4 g )、トルエン ( 3 0 0 m l )、イオン交換水 ( 2 2 m l ) の混合物を、加熱還流下、7 時間攪拌した後、水 ( 1 5 0 m l ) で洗った後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥、濾過した。ろ液を濃縮後、アセトン ( 2 0 m l ) - メタノール ( 1 0 0 m l ) からの再沈殿およびシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物 1 7 ( 2 . 8 8 g ) を得た。D

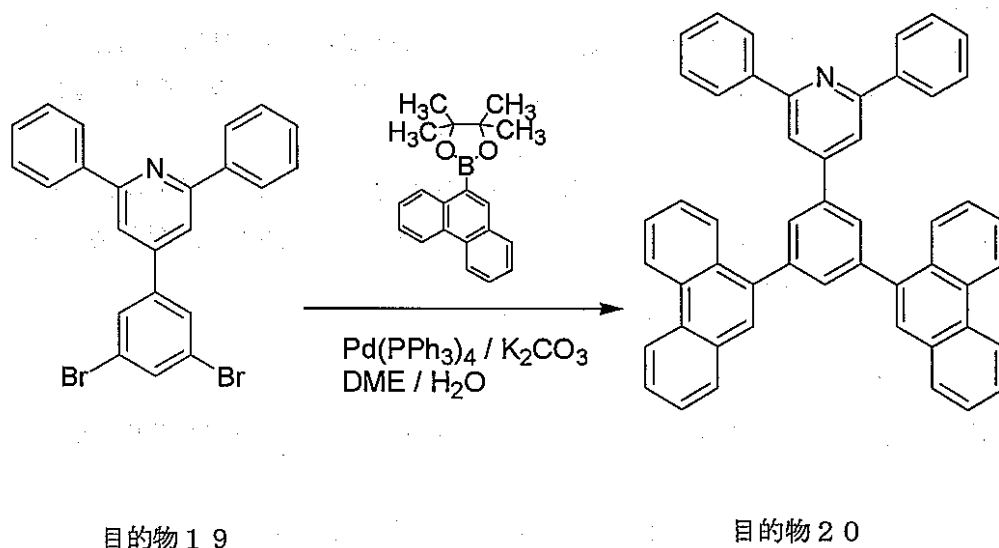
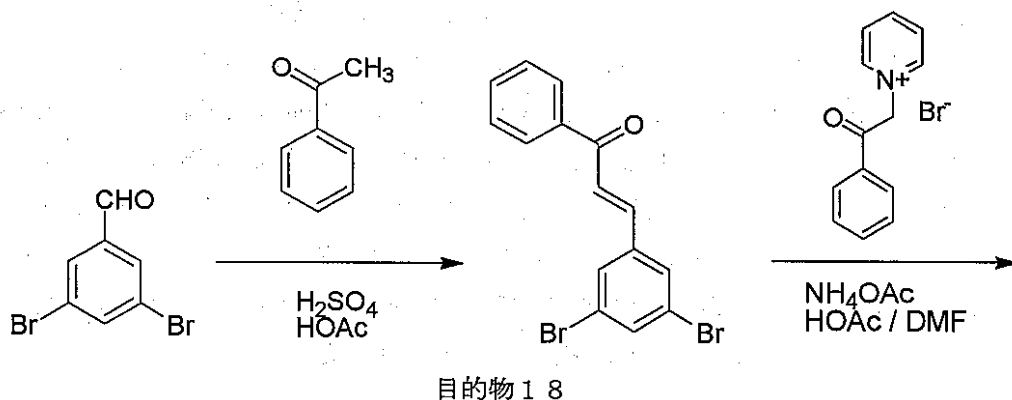
50

EI-MS ( $m/z = 688 (M^+)$ ) から目的物 17 であることを確認した。このものの融点は 232、気化温度は 483、ガラス転移温度は 106 であった。

(実施例 11)

【0287】

【化99】



【0288】

空气中、3,5-ジブロモベンズアルデヒド (2.64 g)、アセトフェノン (1.44 g)、酢酸 (22 ml) に攪拌しながら濃硫酸 (1.6 ml) を加えた後、30 で、8 時間攪拌した。得られた溶液に水 (30 ml)、メタノール (30 ml) を加え、析出した固形分をろ別、メタノール-水混合溶媒で洗浄後、メタノール懸濁洗浄して精製し、目的物 18 (1.66 g) を得た。

【0289】

空气中、目的物 18 (1.66 g)、1-フェナシルピリジニウムブロマイド (1.51 g)、酢酸アンモニウム (8.72 g)、酢酸 (78 ml)、N,N-ジメチルホルムアミド (78 ml) を加熱還流下、5 時間攪拌し、得られた溶液に水 (80 ml)、エタノール (60 ml) を加えて攪拌した。析出した沈殿を濾過、エタノール洗浄して精製し、目的物 19 (1.36 g) を得た。

【0290】

窒素気流中、目的物 19 (0.75 g)、9-フェナントレンボロン酸 (1.44 g)、テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム (0.15 g)、リン酸三カリウ

10

20

30

40

50

ム ( 2 . 0 6 g ) 、トルエン ( 1 0 0 m l ) 、水 ( 4 . 9 m l ) 、エタノール ( 3 m l ) を、加熱還流下、9 . 2 時間攪拌した後、トルエン層を分液、濃縮後、G P C にて精製し、目的物 2 0 ( 0 . 7 1 g ) を得た。D E I - M S (  $m/z = 659 (M^+)$  ) から目的物 2 0 であることを確認した。このもののガラス転移温度は 1 4 1 、沸点は 5 7 1 であつた。

( 実施例 1 2 )

目的物 1 および 1 7 の薄膜 ( 膜厚 5 0 n m ) を真空蒸着法によりガラス基板上に作成した。得られた薄膜は透明なアモルファス膜であつた。得られた薄膜の最大吸光波長で励起したときの蛍光発光スペクトルを図 4 に示した。この結果から、一般式 ( I I ) で示される本発明の化合物は、薄膜状態での分子間相互作用が抑制されていることが明確である。

10

( 実施例 1 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。

【 0 2 9 1 】

ガラス基板 1 の上にインジウム・スズ酸化物 ( I T O ) 透明導電膜 2 を 150 n m 堆積したもの ( スパッター成膜品 ; シート抵抗 15 ) 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 m m 幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成した I T O 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。

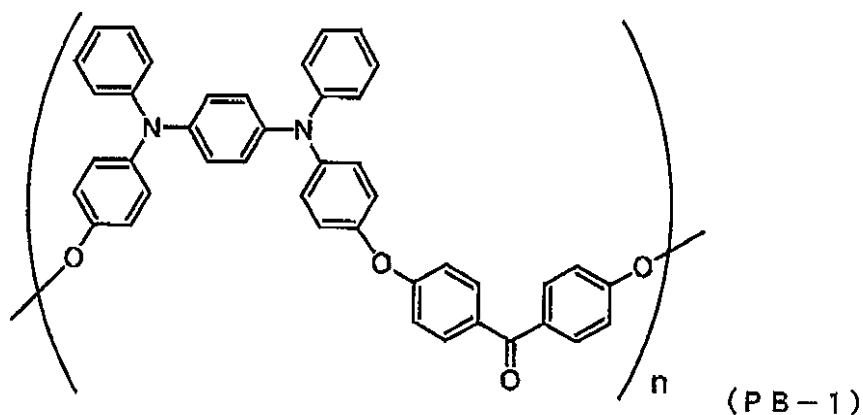
【 0 2 9 2 】

20

陽極バッファ層 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非共役系高分子化合物 ( P B - 1 )

【 0 2 9 3 】

【 化 1 0 0 】



30

【 0 2 9 4 】

重量平均分子量 : 29400

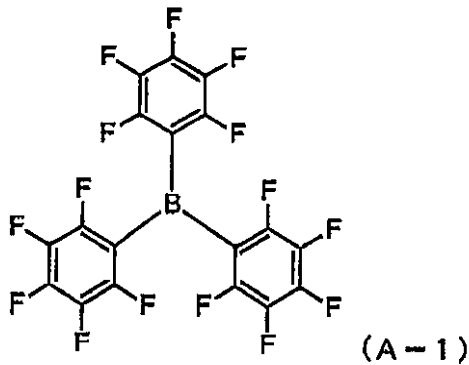
数平均分子量 : 12600

40

を電子受容性化合物 ( A - 1 )

【 0 2 9 5 】

## 【化 1 0 1】



10

## 【 0 2 9 6 】

と共に以下の条件でスピコートした。

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 2[wt%]

P B - 1 : A - 1 1 0 : 1

スピナ回転数 1500[rpm]

スピナ回転時間 30[秒]

乾燥条件 100 1 時間

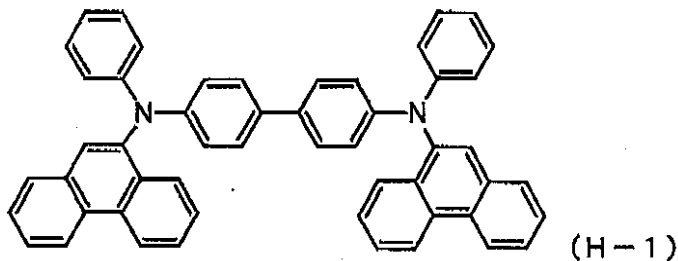
20

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。

次に陽極バッファ層を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $1.1 \times 10^{-6}$ Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$ Pa) 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた、下記に示すアリアルアミン化合物 (H - 1)

## 【 0 2 9 7 】

## 【化 1 0 2】



30

## 【 0 2 9 8 】

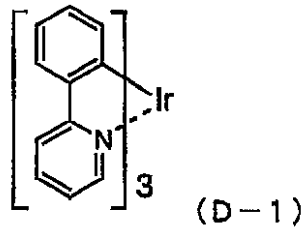
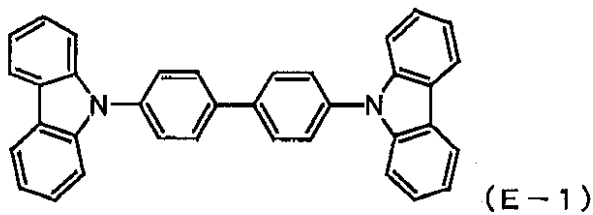
をるつぽの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、318~334 の範囲で制御した。蒸着時の真空度 $1.1 \times 10^{-6}$ Torr (約 $1.4 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度は0.15nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

40

引続き、発光層5の主成分(ホスト材料)として下記に示すカルバゾール誘導体(E-1)を、副成分(ドーパント)として有機イリジウム錯体(D-1)を別々のセラミックるつぽに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。

## 【 0 2 9 9 】

## 【化 1 0 3】



10

## 【 0 3 0 0】

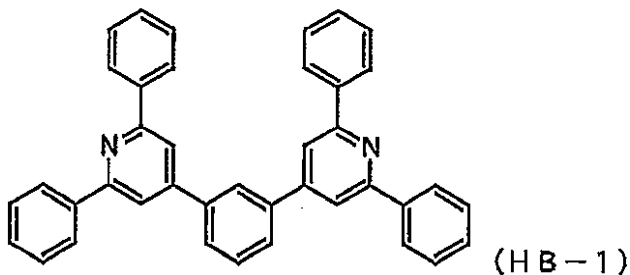
化合物 (E-1) のるつぼ温度は 184~196、蒸着速度は 0.11nm/秒に、化合物 (D-1) のるつぼ温度は 245~246 にそれぞれ制御し、膜厚30nmで化合物 (D-1) が 6 重量%含有された発光層 5 を正孔輸送層 4 の上に積層した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

20

さらに、正孔阻止層 6 として実施例 3 で合成された目的物 4 (HB-1)

## 【 0 3 0 1】

## 【化 1 0 4】



30

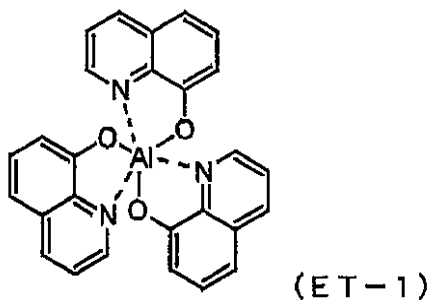
## 【 0 3 0 2】

をるつぼ温度を 190~196 として、蒸着速度0.13nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は  $0.7 \times 10^{-6}$  Torr (約  $0.9 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

正孔阻止層 6 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)

## 【 0 3 0 3】

## 【化 1 0 5】



40

## 【 0 3 0 4】

を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温

50

度は250～262 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $0.7 \times 10^{-6}$ Torr（約 $0.9 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度は0.21nm/秒で膜厚は35nmとした。

上記の正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

#### 【0305】

ここで、電子輸送層6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2mm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して装置内の真空度が $2.7 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.0 \times 10^{-4}$ Pa）以下になるまで排気した。陰極8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0.01nm/秒、真空度 $3.0 \times 10^{-6}$ Torr（約 $4.0 \times 10^{-4}$ Pa）で、0.5nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。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0.48nm/秒、真空度 $8.5 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.1 \times 10^{-3}$ Pa）で膜厚80nmのアルミニウム層を形成して陰極8を完成させた。以上の2層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

#### 【0306】

以上の様にして、2mmx2mm 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を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度 $0.25 \text{ A/cm}^2$ での値、発光効率・輝度/電流・電圧は輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は510nmであり、有機イリジウム錯体（D-1）からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.29,0.62)であった。

#### 【0307】

#### 【表1】

表-1

	発光開始電圧 [V] @1cd/m <sup>2</sup>	最大発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @0.25A/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A] @100cd/m <sup>2</sup>	電圧 [V] @100cd/m <sup>2</sup>
実施例 13	3.0	53,800	36.0	47.7	4.2
実施例 14	3.0	47,400	31.4	42.0	4.2
実施例 15	3.7	41,700	23.5	40.5	5.5
実施例 16	3.8	39,490	17.7	29.4	5.2
比較例 1	3.1	40,400	9.4	14.1	4.6

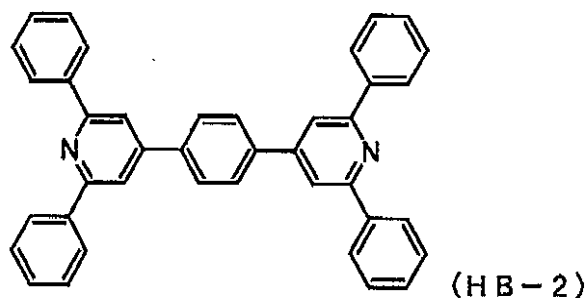
#### 【0308】

（実施例14）

正孔阻止層の目的物4（HB-1）の代わりに実施例2で合成された目的物1（HB-2）を用いた他は実施例13と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は512nm、色度はCIE(x,y)=(0.28,0.63)であり、有機イリジウム錯体（D-2）からのものと同定された。

#### 【0309】

## 【化 1 0 6】



10

## 【0 3 1 0】

## (実施例 1 5)

正孔阻止層の目的物 4 (HB-1) の代わりに実施例 1 0 で合成された目的物 1 7 を用いた他は実施例 1 3 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 1 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 510nm、色度は  $CIE(x,y)=(0.28,0.61)$  であり、有機イリジウム錯体 (D-2) からのものと同定された。

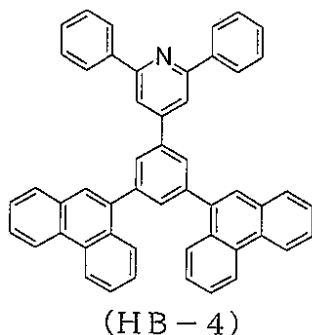
## (実施例 1 6)

正孔阻止層の目的物 4 (HB-1) の代わりに実施例 1 1 で合成された目的物 2 0 (HB-4) を用いた他は実施例 1 3 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 1 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 512nm、色度は  $CIE(x,y)=(0.29,0.61)$  であり、有機イリジウム錯体 (D-1) からのものと同定された。

20

## 【0 3 1 1】

## 【化 1 0 7】



30

## 【0 3 1 2】

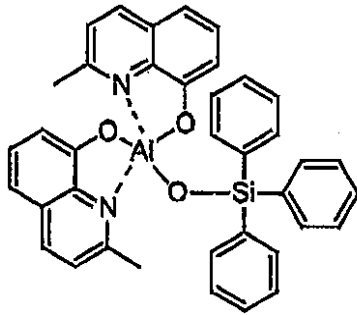
## (比較例 1)

正孔阻止層の目的物 4 (HB-1) の代わりに下記に示す混合配位子錯体 (HB-3) を用いた他は実施例 1 3 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 1 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 510nm、色度は  $CIE(x,y)=(0.29,0.62)$  であり、有機イリジウム錯体 (D-2) からのものと同定された。実施例 1 3 ~ 1 6 と比較して、発光効率が低かった。

40

## 【0 3 1 3】

## 【化 1 0 8】



(HB-3)

10

## 【 0 3 1 4】

(実施例 1 7) 駆動寿命試験

実施例 1 3 及び実施例 1 6 で作製した素子を、下記条件の下、駆動寿命試験を行った。

温度 室温

初期輝度 1000cd/m<sup>2</sup>

駆動方式 直流駆動 (DC駆動)

素子の駆動特性を表 - 2 に示す。L/L0は2850時間後の輝度/初期輝度および Vは電圧上昇値 (= 電圧 - 初期駆動電圧) である。

## 【 0 3 1 5】

20

## 【表 2】

表-2

	初期輝度 [cd/ m <sup>2</sup> ]	駆動電流密度 [mA/c m <sup>2</sup> ]	L/L0 @2850h	ΔV @2850h
実施例 1 3	1000	3.9	0.50	1.92
実施例 1 6	1000	4.3	0.55	1.40

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 3 1 6】

30

【図 1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図である。

【図 2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図である。

【図 3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図である。

【図 4】目的物 1 および目的物 1 7 の薄膜の最大吸光波長で励起したときの蛍光発光スペクトルである (実施例 1 2)。

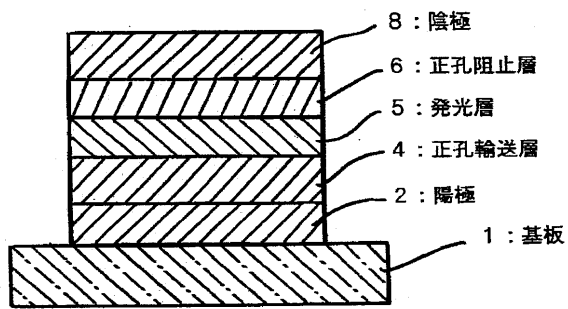
## 【符号の説明】

## 【 0 3 1 7】

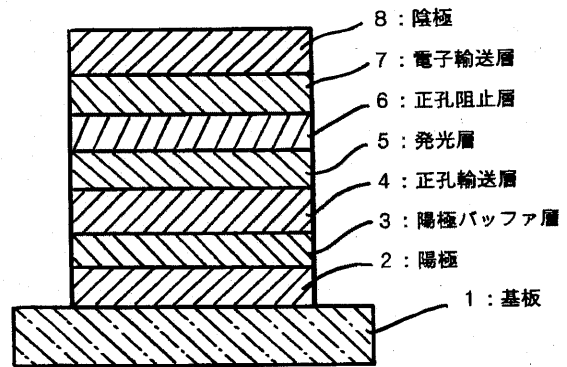
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

40

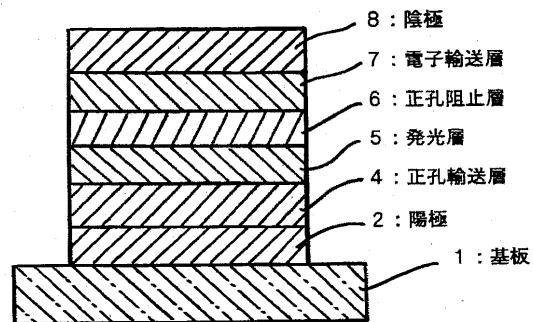
【図 1】



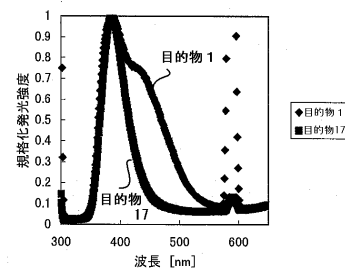
【図 3】



【図 2】



【図 4】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
       C 0 9 K 11/06 (2006.01) C 0 9 K 11/06 6 9 0  
                                   H 0 5 B 33/14 B

(72)発明者 塩谷 武  
           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

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 0 0 1 6 2 ( J P , A )  
               特開 2 0 0 5 - 0 2 6 2 2 1 ( J P , A )  
               特開 2 0 0 3 - 3 3 6 0 4 3 ( J P , A )  
               米国特許第 0 5 0 7 7 1 4 2 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
       H 0 1 L 5 1 / 5 0  
       C 0 7 D 2 1 3 / 1 6  
       C 0 7 D 2 1 3 / 5 3  
       C 0 7 D 2 2 1 / 1 0  
       C 0 7 D 2 2 1 / 1 8  
       C 0 9 K 1 1 / 0 6  
       C A / R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	化合物，电子传输材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP4622433B2</a>	公开(公告)日	2011-02-02
申请号	JP2004291273	申请日	2004-10-04
[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		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	矢部昌義 佐藤秀樹 畚野真代 塩谷武 竹内昌子		
发明人	矢部 昌義 佐藤 秀樹 畚野 真代 塩谷 武 竹内 昌子		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/16 C07D213/53 C07D221/10 C07D221/18 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B C07D213/16.CSP C07D213/53 C07D221/10 C07D221/18 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78 4C034/CE01 4C034/CJ06 4C055/AA01 4C055/BA03 4C055/BA08 4C055/CA01 4C055/DA08 4C055/DA25 4C055/EA01		
审查员(译)	滨野隆		
优先权	2003347307 2003-10-06 JP 2004048051 2004-02-24 JP		
其他公开文献	JP2005276801A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供具有高电子传输性和空穴抑制性的电子传输材料和使用它的有机电致发光元件。溶解：电子传输材料由通式I表示。在该式中，环A是吡啶环状基团，R<sup>1</sup>且R<sup>4</sup>是任意取代基。R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子或任意取代基。用于表示环A的数量的N是1到10的整数，Z表示直接连接或n值的连接组。然而，在n = 1的情况下，Z相当于用于与环A连接的任意取代基。在n ≥ 2的情况下，多个R<sup>1</sup>和R<sup>4</sup>分子中包含的可以相同或不同。另外，R<sup>1</sup>或R<sup>4</sup>和Z不包括任何二芳基胺骨架。  
Z

