

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年4月18日(18.04.2013)



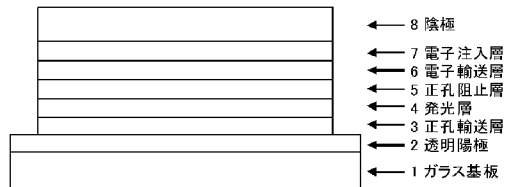
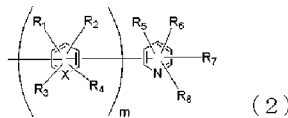
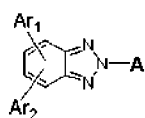
(10) 国際公開番号  
WO 2013/054764 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 401/10 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075994
- (22) 国際出願日: 2012年10月5日(05.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-226501 2011年10月14日(14.10.2011) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 紀昌 (YOKOYAMA, Norimasa); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 沼澤 成能 (NUMAZAWA, Shigetaka); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 入佐 史郎 (IRISA, Shirou); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 秀一 (HAYASHI, Shuichi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: NEW BENZOTRIAZOLE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT IN WHICH SAID DERIVATIVE IS USED

(54) 発明の名称: 新規なベンゾトリアゾール誘導体及び該誘導体が使用されている有機エレクトロルミネッセンス素子



- 1 Glass substrate
- 2 Transparent anode
- 3 Hole transport layer
- 4 Luminescent layer
- 5 Hole-blocking layer
- 6 Electron transport layer
- 7 Electron injection layer
- 8 Cathode

(57) Abstract: The present invention relates to a benzotriazole derivative represented by formula (1). The derivative exhibits excellent electron injection and transport performance, has hole-blocking ability, high stability when in a thin-film state, and is useful as a material for a highly efficient and highly durable organic electroluminescent element. (In the formula: Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> represent an aromatic hydrocarbon group, an aromatic heterocyclic group, or the like; A represents a group which includes a pyridine ring and which is represented by formula (2); X represents a carbon atom or a nitrogen atom; R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> each represent a hydrogen atom, an alkyl group, or the like; and m represents an integer from 0 to 2.)

(57) 要約: 本発明は、下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール誘導体に関するものであり、該誘導体は、電子の注入・輸送性能に優れ、正孔阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高く、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として有用である。(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基等を表し、Aは、式(2)で示されるピリジン環を含む基である。Xは、炭素原子又は窒素原子を表し、R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup>は、それぞれ、水素原子又はアルキル基等を表し、mは、0または1ないし2の整数を表す。)

WO 2013/054764 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

発明の名称：

新規なベンゾトリアゾール誘導体及び該誘導体が使用されている有機エレクトロルミネッセンス素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、新規なベンゾトリアゾール誘導体、より詳細には、ピリジン環構造が導入されている新規なベンゾトリアゾール誘導体及び該誘導体を含む有機層を電極間に備えている有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

### 背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶことがある）は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。かかる有機EL素子は、電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層することにより構成されるものであり、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるというものである。

[0004] 現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされている。例えば、積層構造の各種の役割がさらに細分化され、基板上に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極がこの順に設けられた構造のものが知られており、このような素子では、高効率と耐久性が達成されている。

また発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用も検討されている。

- [0005] 有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、電子の移動速度より正孔の移動速度が速いため、正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことによる効率低下が問題となる。そのため電子の移動速度の速い電子輸送材料が求められている。
- [0006] 代表的な発光材料であるトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（以後、Alq<sub>3</sub>と略称する）は、電子輸送材料としても一般的に用いられるが、電子の移動度が遅く、また仕事関数が5.6 eVなので正孔阻止性能が十分とは言えない。
- [0007] 正孔の一部が発光層を通り抜けてしまうことを防ぎ、発光層での電荷再結合の確率を向上させる方策には、正孔阻止層を挿入する方法がある。
- [0008] このような正孔阻止層の形成に使用される正孔阻止材料としては、例えば特許文献1に、3-（4-ビフェニル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール（以後、TAZと略称する）が開示されている。
- [0009] また、正孔阻止材料としては、バソクプロイン（以後、BCPと略称する）、アルミニウムの混合配位子錯体、例えばアルミニウム（III）ビス（2-メチル-8-キノリナート）-4-フェニルフェノレート（以後、BAIqと略称する）なども知られている。
- [0010] TAZは仕事関数が6.6 eVと大きく正孔阻止能力が高いため、真空蒸着や塗布などによって作製される蛍光発光層や燐光発光層の、陰極側に積層する電子輸送性の正孔阻止層の形成に使用され、有機EL素子の高効率化に寄与している。
- [0011] しかしながら、TAZは電子輸送性が低いため、より電子輸送性の高い電子輸送材料と組み合わせて使用することが必要であった。また、BCPは、仕事関数が6.7 eVと大きく正孔阻止能力が高いものの、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が83℃と低いことから、薄膜の安定性に乏しく、安定に機能する正孔阻止層の形成には未だ改善の余地がある。

また、特許文献2には、一般的な電子輸送性化合物が開示されているが、

このような電子輸送性化合物においても、膜安定性が不足しているか或いは正孔を阻止する機能が不十分である。

[0012] 従って、有機エレクトロルミネッセンス素子の素子特性を改善させるために、電子の注入・輸送性能と正孔阻止能力に優れ、薄膜状態での安定性が高い有機化合物が求められている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0013] 特許文献1：特許第2734341号公報

特許文献2：WO2003/060956

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子用の材料として、電子の注入・輸送性能に優れ、正孔阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い優れた特性を有する新規な有機化合物を提供することにある。

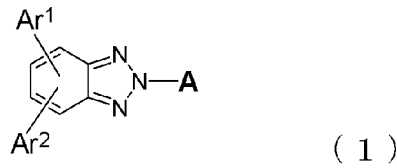
[0015] 本発明の他の目的は、上記の有機化合物を用いて形成された有機層を備え、高効率、高耐久性の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは上記の目的を達成するために、電子親和性であるピリジン環の窒素原子が金属に配位する能力を有していること、ベンゾトリアゾール環構造が高い電子輸送能力を有していること、ピリジン環やベンゾトリアゾール環構造が耐熱性に優れているということなどに着目して、ベンゾトリアゾール環構造とピリジン環構造を有する化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、高い効率及び高い耐久性が得られることを確認し、本発明を完成するに至った。

[0017] 本発明によれば、下記一般式（１）で表されるベンゾトリアゾール誘導体が提供される。

[化1]



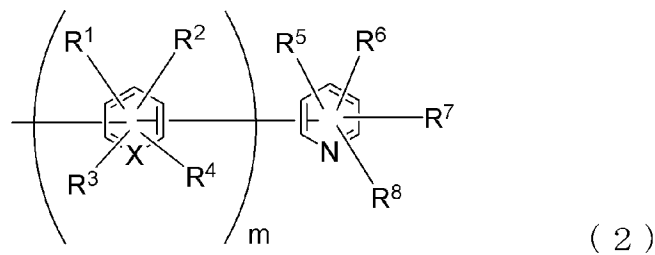
式中、

Ar<sup>1</sup>は、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Ar<sup>2</sup>は、水素原子、重水素原子、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Aは、下記式（２）で示される１価基である、

[化2]



式（２）において、

mは、0または1ないし2の整数を表し、

Xは、炭素原子または窒素原子を表し、

R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Xが窒素原子である場合、該窒素原子には、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で示される基は結合しておらず且つR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の内の何れか一つは存在しないものとし、

mが2である場合、複数個存在するR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>およびXは、相互に同一でも異なっても良いものとする。

[0018] 本発明によれば、また、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機層の少なくとも一つの層は、前記ベンゾトリアゾール誘導体を含んでいることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

[0019] 本発明の有機EL素子においては、前記ベンゾトリアゾール誘導体を含む有機層として、例えば、電子輸送層、正孔阻止層、発光層或いは電子注入層を有する。

### 発明の効果

[0020] 前述した一般式(1)で表される本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、新規化合物であり、ベンゾトリアゾール環とピリジン環とを有している。このような構造を有するベンゾトリアゾール誘導体は、次のような特性を有している。

- (A) 電子の注入特性が良いこと。
- (B) 電子の移動速度が速いこと。
- (C) 正孔阻止能力に優れていること。
- (D) 薄膜状態が安定であること。
- (E) 耐熱性に優れていること。

[0021] 従って、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、薄膜状態が安定であることから、有機エレクトロルミネッセンス素子の電極間に設けられる有機層として利用されしかも、有機EL素子に次のような特性を付与することができる。

- (F) 発光効率および電力効率が高いこと。
- (G) 発光開始電圧が低いこと。
- (H) 実用駆動電圧が低いこと。
- (I) 素子寿命が長いこと(高い耐久性を示す)。

[0022] 例えば、本発明のベンゾトリアゾール誘導体を用いて電子注入層および/または電子輸送層が形成されている有機EL素子は、電子の注入・移動速度

が速く、電子輸送層から発光層への電子輸送効率が向上しているため、高い発光効率を示すと共に、駆動電圧が低下しており、高い耐久性を示す。

[0023] また、本発明のベンゾトリアゾール誘導体を用いて形成された正孔阻止層を有する有機EL素子は、正孔の阻止能力と電子輸送性に優れていることから、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されており、最大発光輝度が向上している。

[0024] さらに、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、電子輸送性に優れ、かつバンドギャップが広いという特性も有していることから、発光層のホスト材料として用いることができ、例えば、ドーパントと呼ばれている蛍光体や燐光発光体を担持させて発光層として用いることにより、有機EL素子の駆動電圧を低下せしめ、発光効率を向上させることができる。

[0025] このように、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、有機EL素子の電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層あるいは発光層の構成材料として有用であり、有機EL素子の発光効率および電力効率を向上させ、実用駆動電圧を低くさせ、低い発光開始電圧を実現し、耐久性を高めることができる。

### 図面の簡単な説明

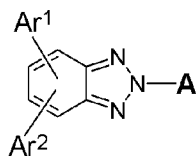
- [0026] [図1]実施例1の化合物（化合物4）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図2]実施例2の化合物（化合物5）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図3]実施例3の化合物（化合物8）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図4]実施例4の化合物（化合物10）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図5]実施例5の化合物（化合物14）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図6]実施例6の化合物（化合物15）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図7]実施例7の化合物（化合物30）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図8]実施例8の化合物（化合物46）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図9]実施例9の化合物（化合物106）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図10]実施例10の化合物（化合物108）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図11]実施例11の化合物（化合物26）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
[図12]実施例12の化合物（化合物66）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。

- [図13]実施例13の化合物（化合物62）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図14]実施例14の化合物（化合物54）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図15]実施例15の化合物（化合物110）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図16]実施例16の化合物（化合物112）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図17]実施例17の化合物（化合物18）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図18]実施例18の化合物（化合物82）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図19]実施例19の化合物（化合物111）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図20]実施例20の化合物（化合物113）の<sup>1</sup>H-NMRチャート図。  
 [図21]有機EL素子の層構造の一例を示した図。

### 発明を実施するための形態

- [0027] 本発明の新規ベンゾトリアゾール誘導体は、下記一般式（1）で表されるものであり、ベンゾトリアゾール環にピリジン環を有する基Aが結合している構造を有している。

[化3]



- [0028] 上記の一般式（1）中、A r<sup>1</sup>は、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、A r<sup>2</sup>は、重水素原子、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。
- [0029] A r<sup>1</sup>及びA r<sup>2</sup>における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、単環構造を有するものであってもよいし、縮合多環構造を有するものであってもよい。

これらの芳香族基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、トリアジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル

基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基等を挙げることができる。

これらの中で、芳香族複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基等の含硫黄芳香族複素環基が好ましく、含窒素芳香族複素環基、特にピリジル基のような基は、バイポーラ性の観点から好ましくない。

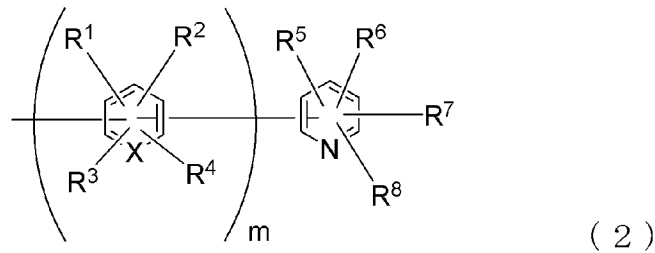
[0030] また、上記の芳香族基（芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基）は、置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、重水素原子；フッ素原子；塩素原子；シアノ基；水酸基；ニトロ基；炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；環状アルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基）；炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、スチリル基等のアリール基；ピリジル基、ピリドインドリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基等の芳香族複素環基；などを挙げることができる。これらの置換基は、トリフルオロメチル基のように、さらに置換基を有するものであってもよい。

尚、上記置換基におけるアルキル基やアルコキシ基中のアルキル基部分の例としては、以下に述べる一般式（2）中の $R^1 \sim R^8$ が示すアルキル基の例として挙げたものと同じものを例示することができる。

[0031] 上記一般式（1）において、1価の基Aはピリジン環を有するものであり、下記式（2）で表される。

[化4]



[0032] 上記の式 (2) において、 $m$  は、0 または 1 ないし 2 の整数を表す。

また、環中の  $X$  は、炭素原子または窒素原子を表す。

さらに、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

上記のアルキル基は、炭素数が 1 ~ 6 の範囲内である限り特に制限されず、例えば直鎖状、分岐状の何れの構造を有してよく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、3-メチルブチル基、 $t$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $i$ -ヘキシル基および  $t$ -ヘキシル基を例示することができる。かかるアルキル基も置換基を有してよく、このような置換基としては、重水素原子；フッ素原子；塩素原子；シアノ基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、スチリル基等のアリール基；ピリジル基、ピリドインドリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基等の芳香族複素環基；などを挙げるができる。置換アルキル基の代表的な例は、トリフルオロメチル基である。

さらに、上記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、基  $A r^1$  や  $A r^2$  に関して例示したものと同じであってよく、これらの芳香族基が置換基を有してよいこと及びかかる置換基の種類も、基  $A r^1$  や  $A r^2$  に関して例示したものと同じである。

[0033] 尚、上記式 (2) において、 $X$  が窒素原子である場合（即ち、 $X$  を含む環がピリジン環である場合）、該窒素原子には、 $R^1 \sim R^4$  で示される基は結合しておらず且つ  $R^1 \sim R^4$  の内の何れか一つは存在しないものとなる。

また、 $m$ が2である場合、複数個存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 或いは $R^4$ は、それぞれ、互いに異なっていてもよい。また、複数個存在する $X$ も互いに異なっていてもよく、例えば、ベンゼン環( $X=C$ )とピリジン環( $X=N$ )とが混在する形で末端のピリジン環に結合するものであってよい。

[0034] 上述した一般式(1)で表される本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、例えば、以下の方法で合成できる。

まず、1,2-ジアミノベンゼン誘導体とニトロアリアルピリジン誘導体より、既知の方法によって、一般式(2)における基 $R^5 \sim R^8$ を有するピリジル基を含む2-アミノアリアルアゾベンゼン誘導体を合成する。

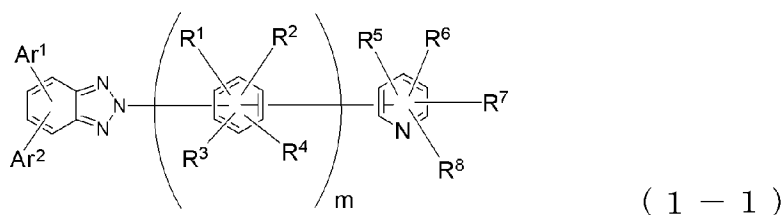
この2-アミノアリアルアゾベンゼン誘導体を、ヨードベンゼンジアセテートによる酸化的環化反応を行うことによって、上記のピリジル基を置換基として有する2-アリアルベンゾトリアゾール誘導体を合成する(例えば、*Aust. J. Chem.*, 45, 371 (1992) 参照)。

このようにして得られた2-アリアルベンゾトリアゾール誘導体と種々のアリアルボロン酸誘導体とを、Suzukiカップリングなどのクロスカップリング反応することによって、一般式(1)で表される本発明のベンゾトリアゾール誘導体を合成することができる。

[0035] 得られた化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行われる。また、化合物の同定は、NMR分析により行われる。

[0036] このような本発明のベンゾトリアゾール誘導体としては、前記式(2)で表される基中の $X$ が、炭素原子であることが好ましく、かかるベンゾトリアゾール誘導体は、下記一般式(1-1)で表される。

[化5]

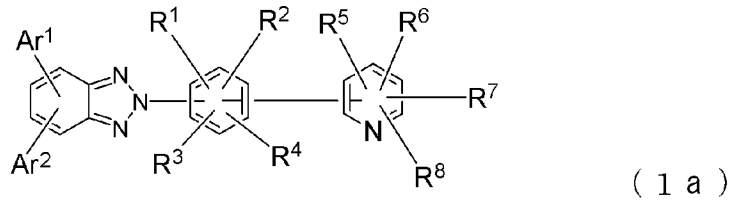


式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載した  
とおりの意味である。

[0037] また、上記一般式(1-1)で表されるベンゾトリアゾール誘導体において、 $m$ が1であることが好ましい。このようなベンゾトリアゾール誘導体は、下記一般式(1a)で表される。

[化6]



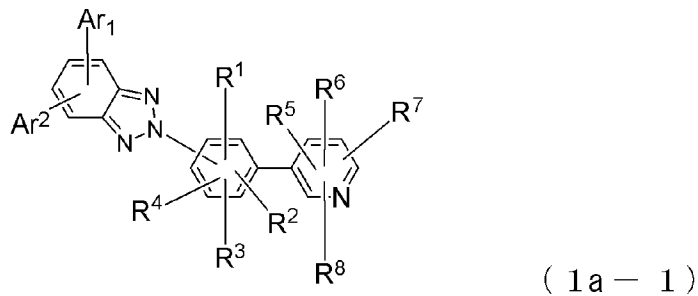
式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載した  
とおりの意味である。

[0038] さらに、上記一般式(1a)で表されるベンゾトリアゾール誘導体は、ベンゾトリアゾール環とピリジン環との間に介在しているベンゼン環の結合位置に応じて、例えば下記一般式(1a-1)～(1a-4)で表される化合物に分類される。

[0039] 一般式(1a-1)のベンゾトリアゾール誘導体：

[化7]

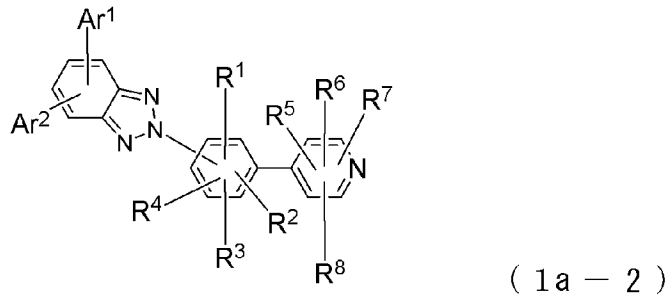


式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載した  
とおりの意味である。

[0040] 一般式 (1a-2) のベンゾトリアゾール誘導体 :

[化8]

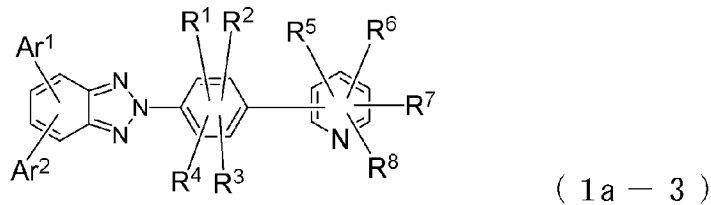


式中、

A r<sup>1</sup>、A r<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>及びmは、前記一般式 (1) に記載したとおりの意味である。

[0041] 一般式 (1a-3) のベンゾトリアゾール誘導体 :

[化9]

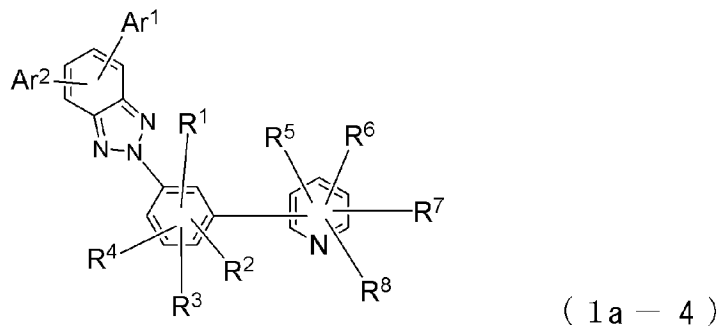


式中、

A r<sup>1</sup>、A r<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>及びmは、前記一般式 (1) に記載したとおりの意味である。

[0042] 一般式 (1a-4) のベンゾトリアゾール誘導体 :

[化10]



式中、

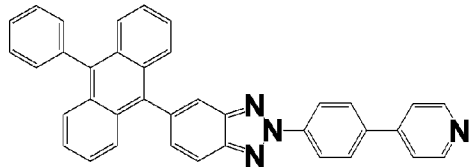
A r<sup>1</sup>、A r<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>及びmは、前記一般式 (1) に記載した

とおりの意味である。

[0043] 以下に本発明のベンゾトリアゾール誘導体の具体例を示すが、勿論、本発明は、この具体例に限定されるものではない。

尚、以下の具体例に示す化合物には、基Aを示す一般式(2)のmの値及びXの種類を示し、さらに、特に好適な化合物の場合には、対応する式(1a-1)～(1a-4)の番号を付した。また、以下の化合物において、番号1、2は欠番である。

[0044] [化11]

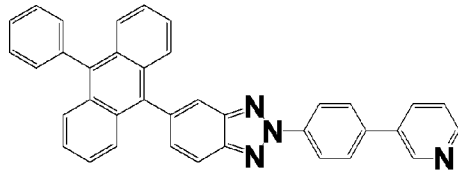


(化合物3)

$m = 1$ 、 $X = C$

式(1a-2)、式(1a-3)

[0045] [化12]

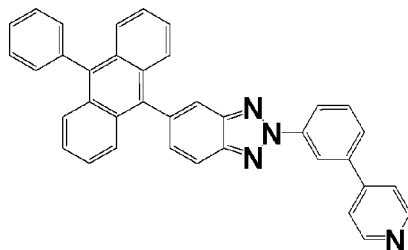


(化合物4)

$m = 1$ 、 $X = C$

式(1a-1)、式(1a-3)

[0046] [化13]



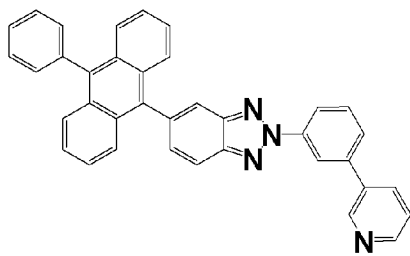
(化合物5)

$m = 1$ 、 $X = C$

式(1a-2)、式(1a-4)

[0047]

[化14]

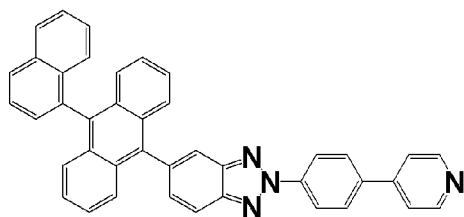


(化合物 6)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-1)、式 (1 a-4)

[0048] [化15]

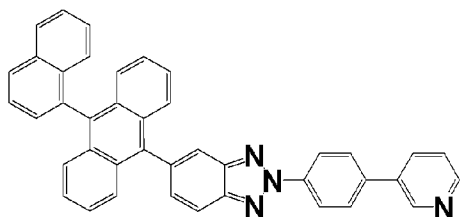


(化合物 7)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-2)、式 (1 a-3)

[0049] [化16]

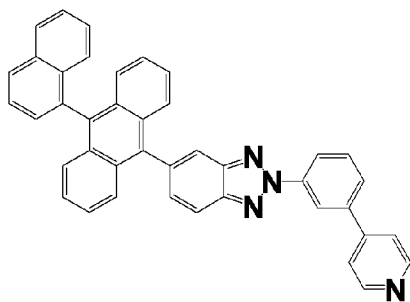


(化合物 8)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-1)、式 (1 a-3)

[0050] [化17]

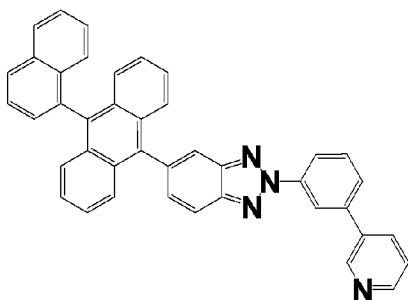


(化合物 9)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0051] [化18]

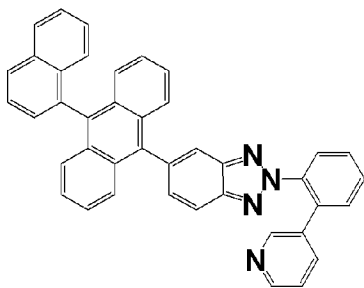


(化合物 1 0)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0052] [化19]

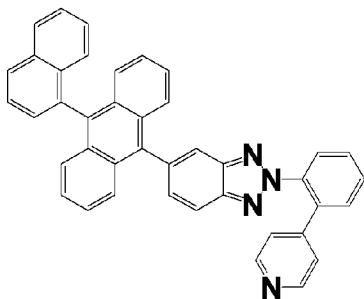


(化合物 1 1)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1)

[0053] [化20]



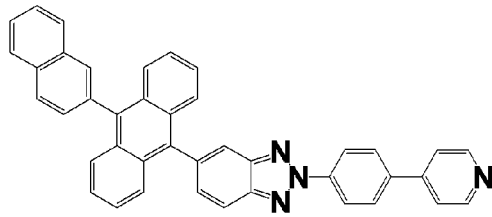
(化合物 1 2)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2)

[0054]

[化21]

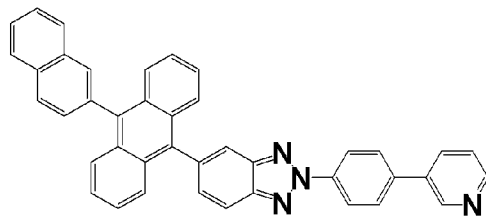


(化合物 1 3)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0055] [化22]

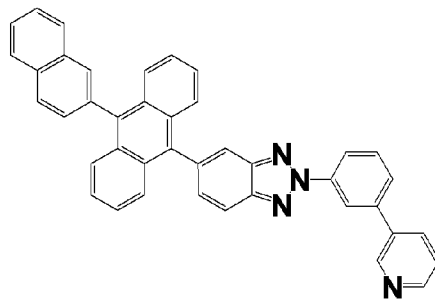


(化合物 1 4)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0056] [化23]

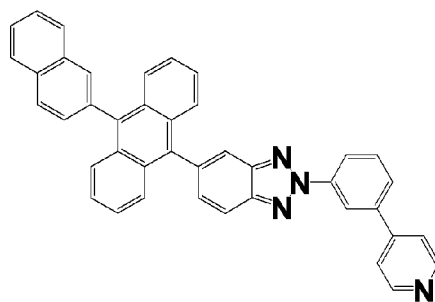


(化合物 1 5)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0057] [化24]

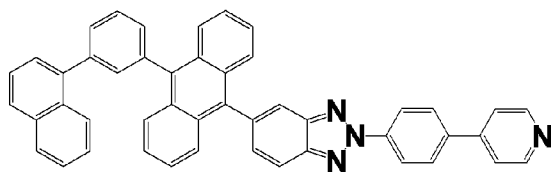


(化合物 1 6)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0058] [化25]

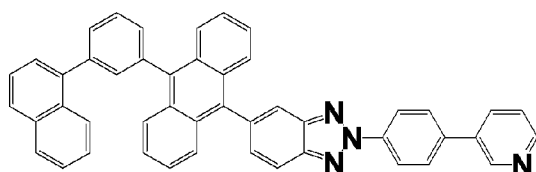


(化合物 1 7)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0059] [化26]

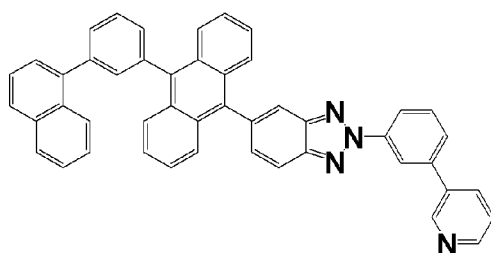


(化合物 1 8)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0060] [化27]

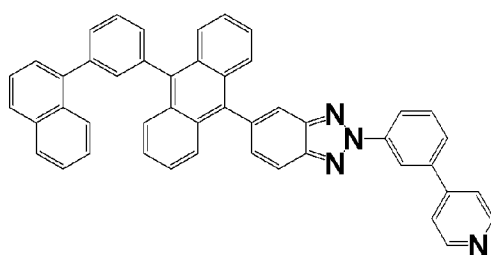


(化合物 1 9)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0061] [化28]

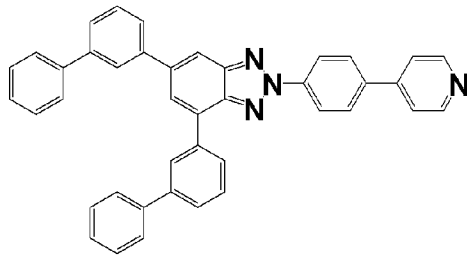


(化合物 2 0)

$m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0062] [化29]

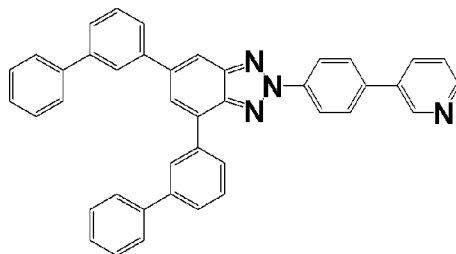


(化合物 2 1)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0063] [化30]

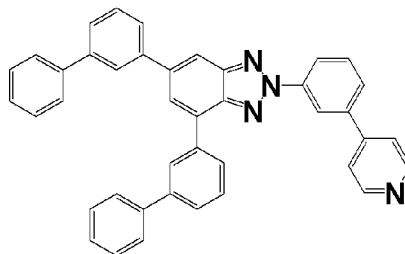


(化合物 2 2)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0064] [化31]



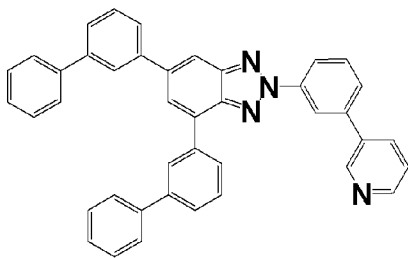
(化合物 2 3)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0065]

[化32]

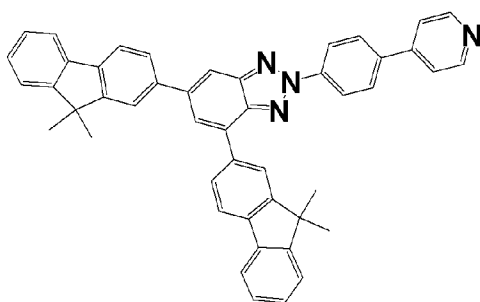


(化合物 2 4)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-1), 式 (1 a-4)

[0066] [化33]

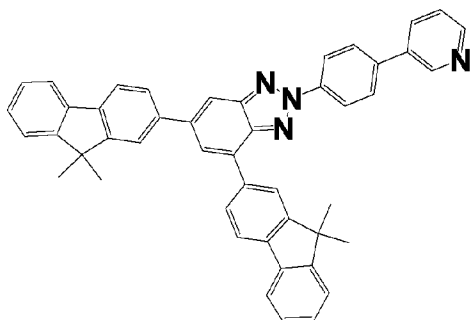


(化合物 2 5)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-2), 式 (1 a-3)

[0067] [化34]



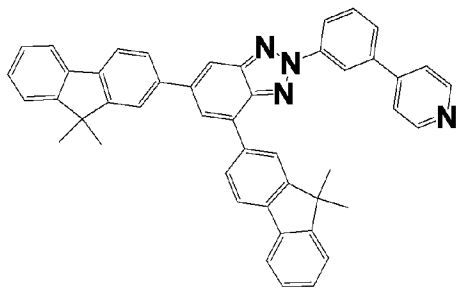
(化合物 2 6)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a-1), 式 (1 a-3)

[0068]

[化35]

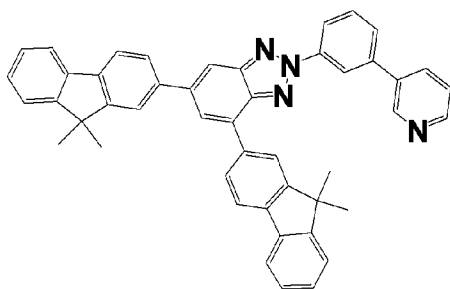


(化合物 27)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-2) , 式 (1 a-4)

[0069] [化36]

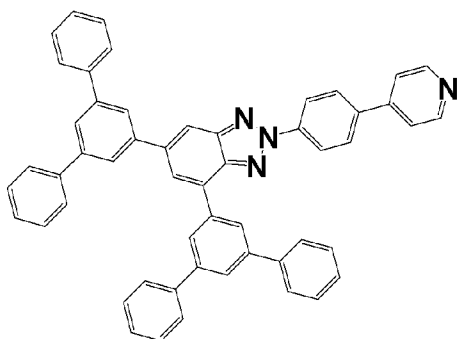


(化合物 28)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-1) , 式 (1 a-4)

[0070] [化37]



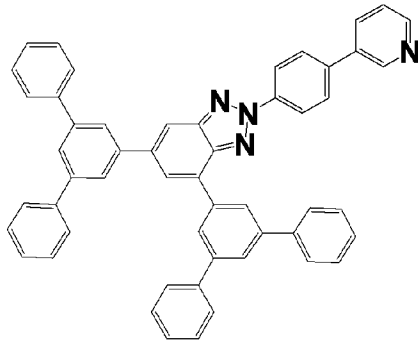
(化合物 29)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-2) , 式 (1 a-3)

[0071]

[化38]

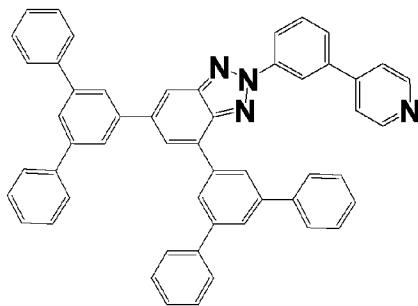


(化合物 30)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1)、式 (1 a - 3)

[0072] [化39]

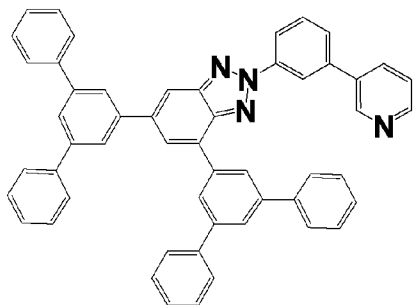


(化合物 31)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2)、式 (1 a - 4)

[0073] [化40]



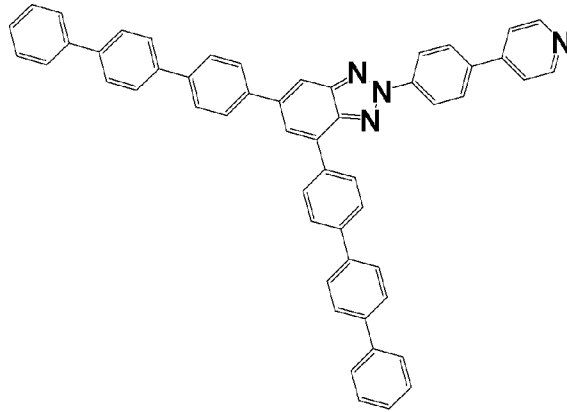
(化合物 32)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1)、式 (1 a - 4)

[0074]

[化41]

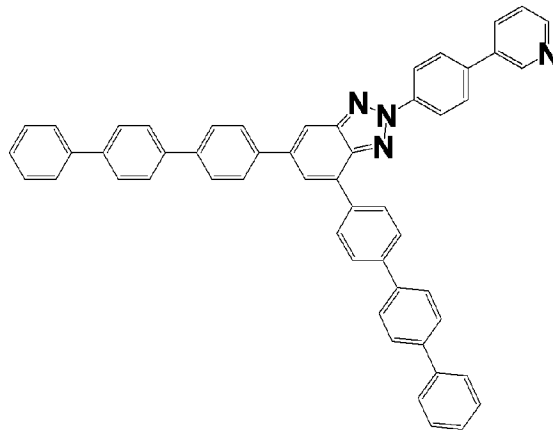


(化合物 3 3)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a-2), 式 (1 a-3)

[0075] [化42]

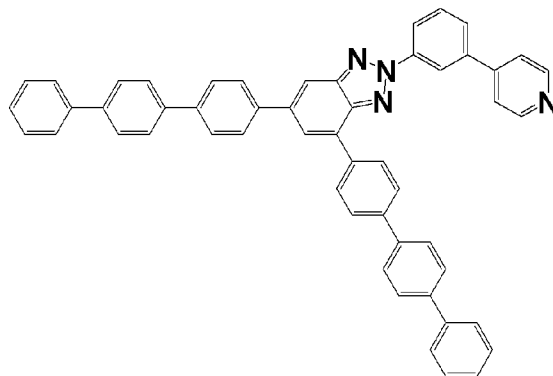


(化合物 3 4)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a-1), 式 (1 a-3)

[0076] [化43]

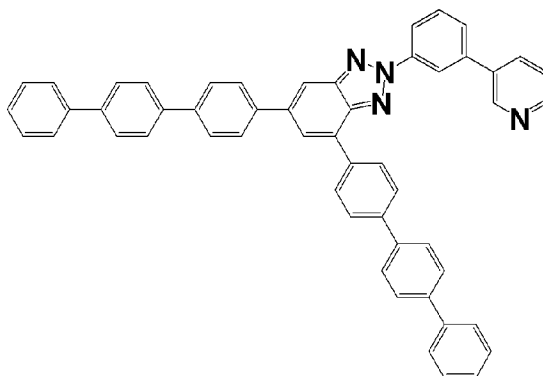


(化合物 3 5)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0077] [化44]

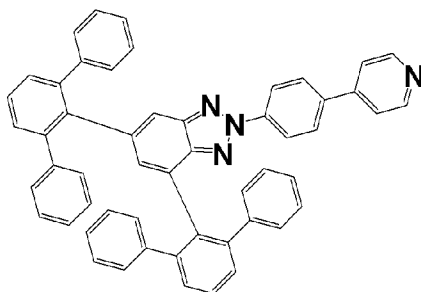


(化合物 3 6)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0078] [化45]

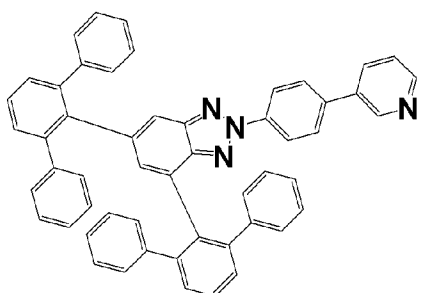


(化合物 3 7)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0079] [化46]

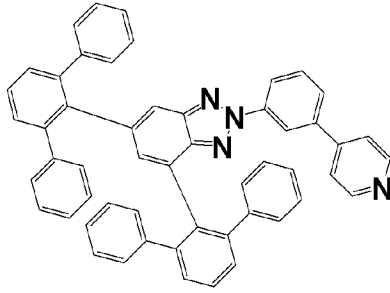


(化合物 3 8)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0080] [化47]

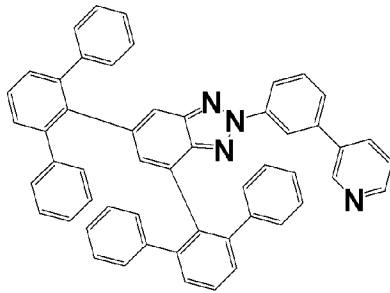


(化合物 39)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0081] [化48]

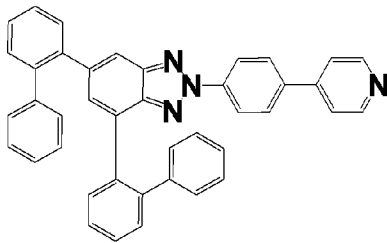


(化合物 40)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0082] [化49]



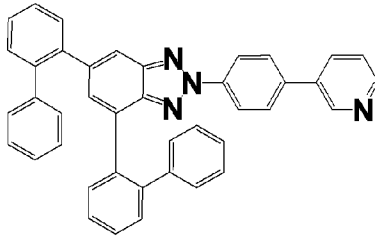
(化合物 41)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0083]

[化50]

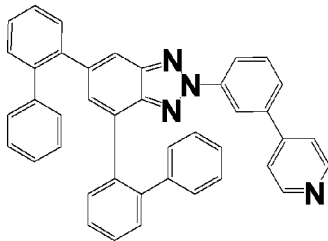


(化合物 4 2)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0084] [化51]

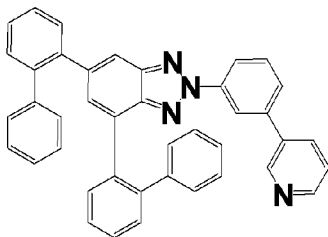


(化合物 4 3)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0085] [化52]



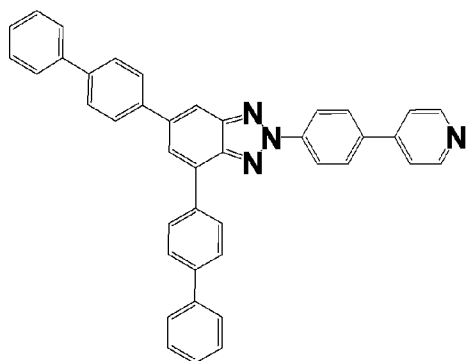
(化合物 4 4)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0086]

[化53]

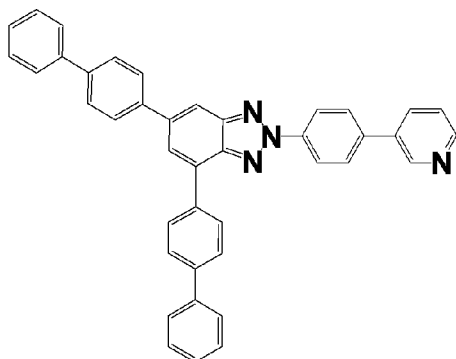


(化合物 4 5)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0087] [化54]

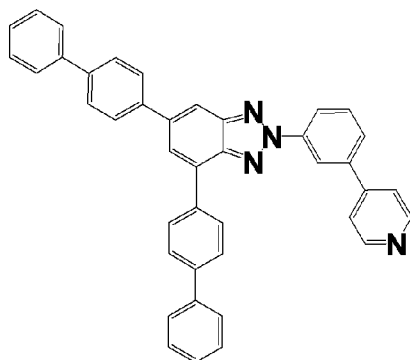


(化合物 4 6)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0088] [化55]

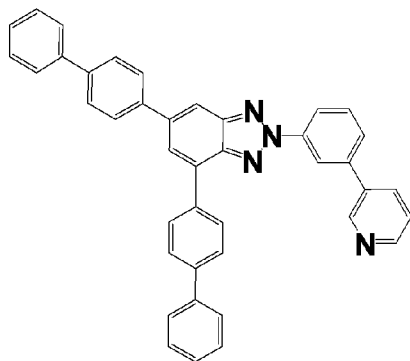


(化合物 4 7)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0089] [化56]

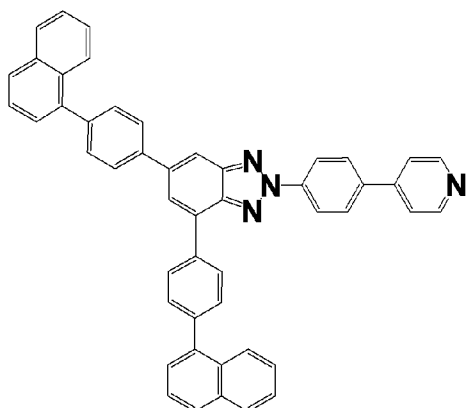


(化合物 48)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0090] [化57]

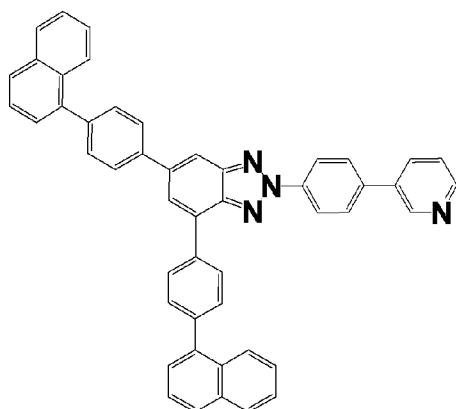


(化合物 49)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0091] [化58]

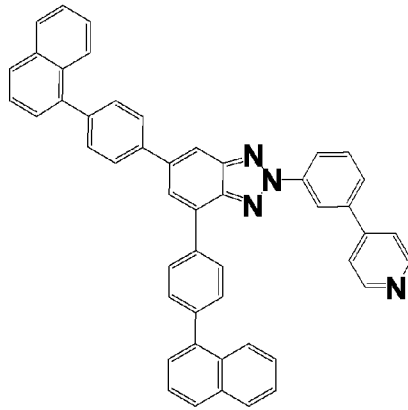


(化合物 50)

 $m = 1, X = C$

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0092] [化59]

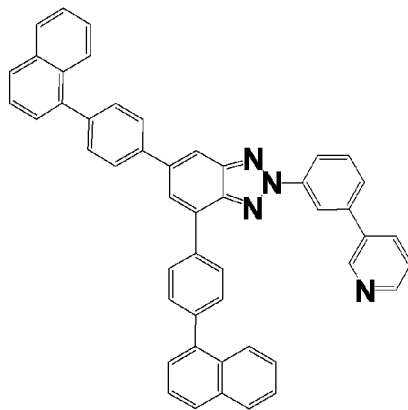


(化合物 5 1)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0093] [化60]

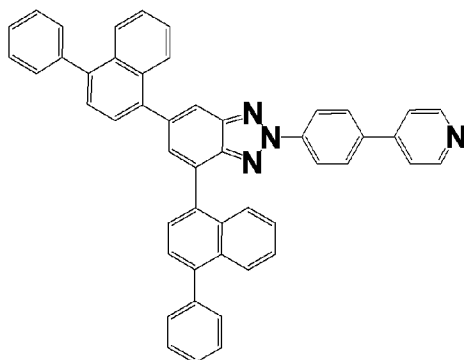


(化合物 5 2)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0094] [化61]

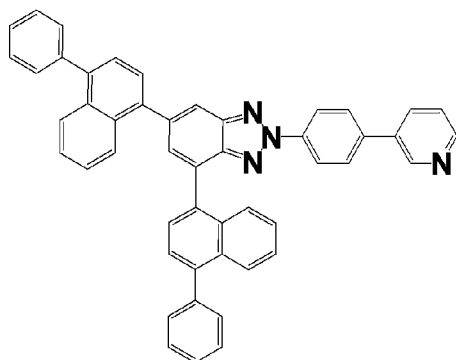


(化合物 5 3)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0095] [化62]

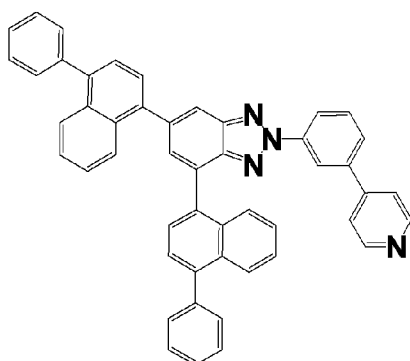


(化合物 5 4)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0096] [化63]

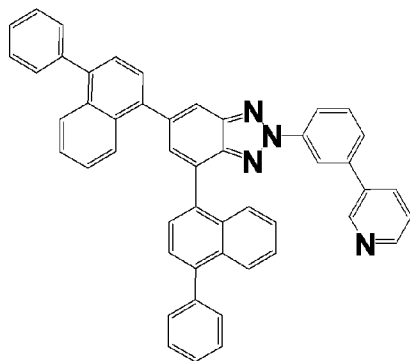


(化合物 5 5)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0097] [化64]

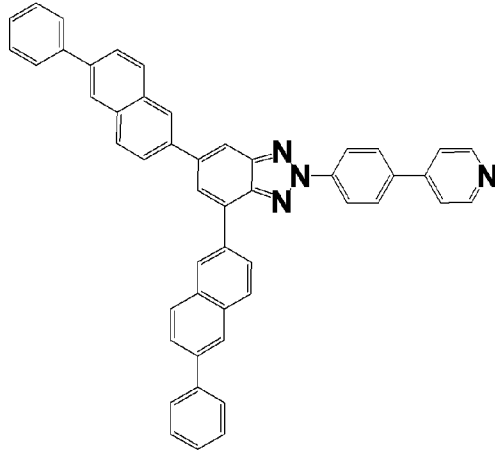


(化合物 5 6)

$m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0098] [化65]

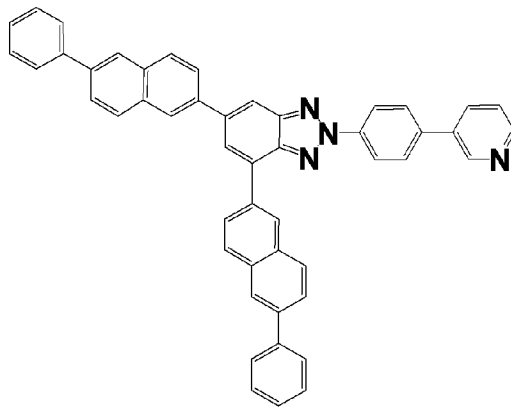


(化合物 5 7)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0099] [化66]



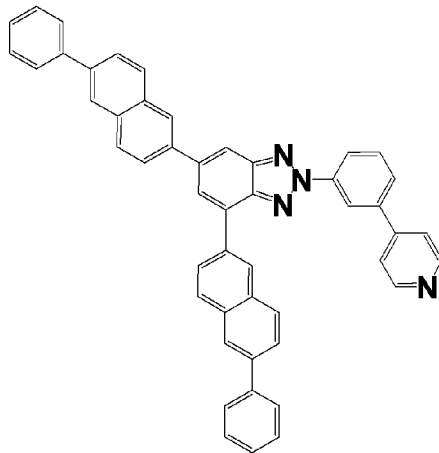
(化合物 5 8)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0100]

[化67]

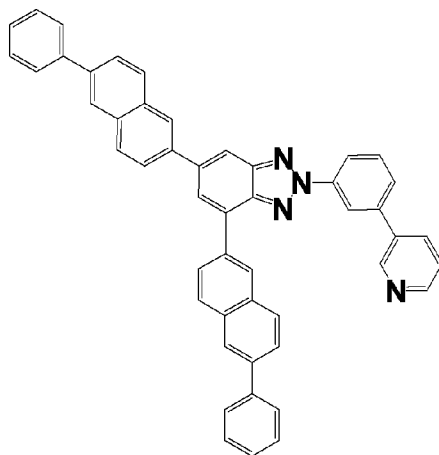


(化合物 59)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-2) , 式 (1 a-4)

[0101] [化68]



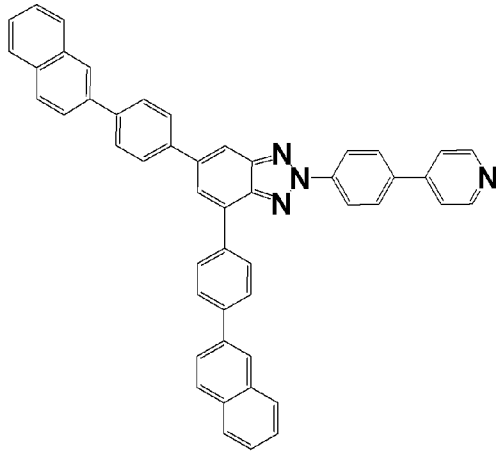
(化合物 60)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-1) , 式 (1 a-4)

[0102]

[化69]

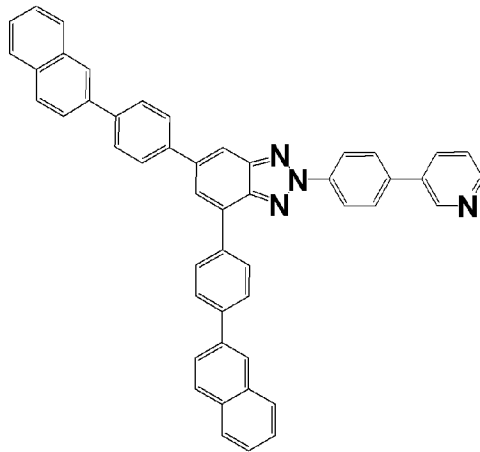


(化合物 6 1)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-2) , 式 (1 a-3)

[0103] [化70]



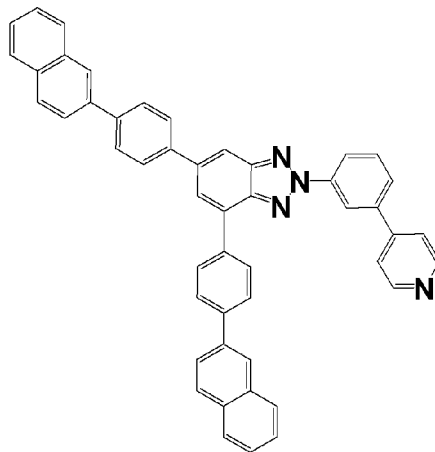
(化合物 6 2)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a-1) , 式 (1 a-3)

[0104]

[化71]

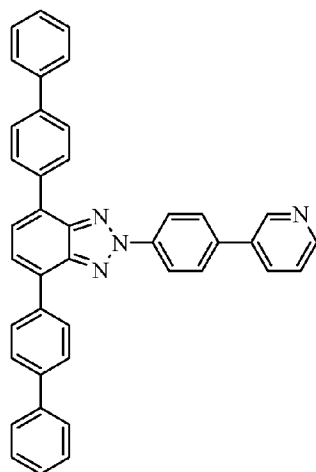


(化合物 6 3)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0105] [化72]



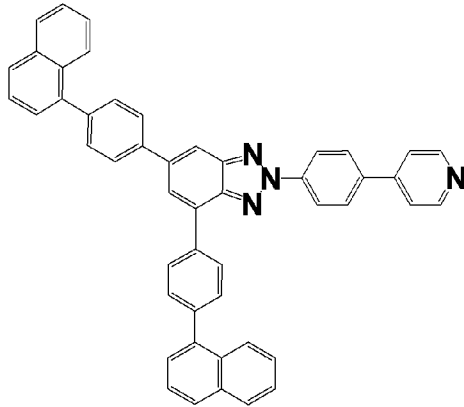
(化合物 6 4)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0106]

[化73]

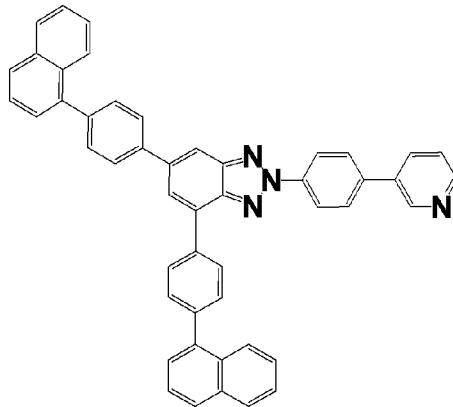


(化合物 6 5)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0107] [化74]

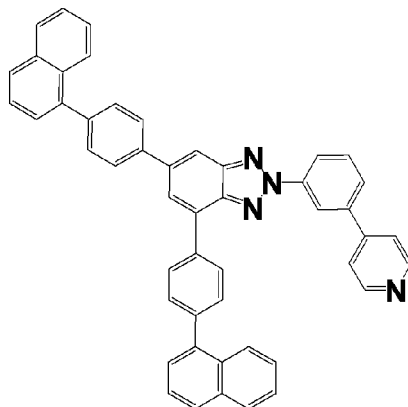


(化合物 6 6)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0108] [化75]

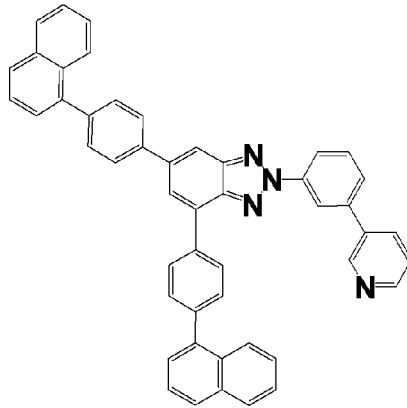


(化合物 6 7)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0109] [化76]

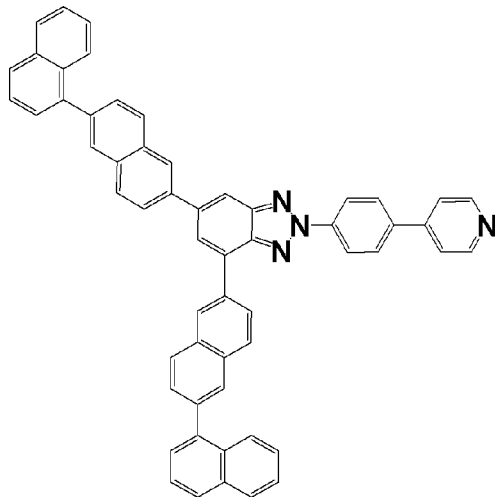


(化合物 6 8)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0110] [化77]



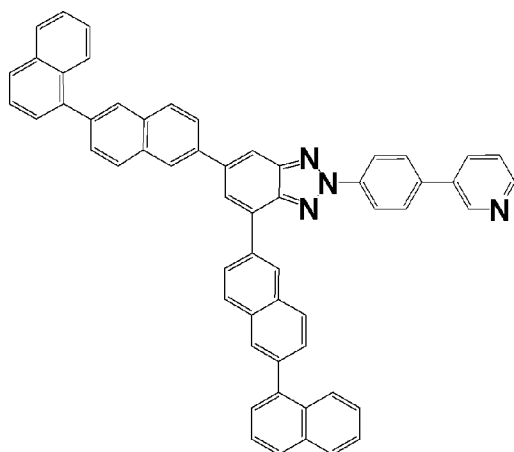
(化合物 6 9)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0111]

[化78]

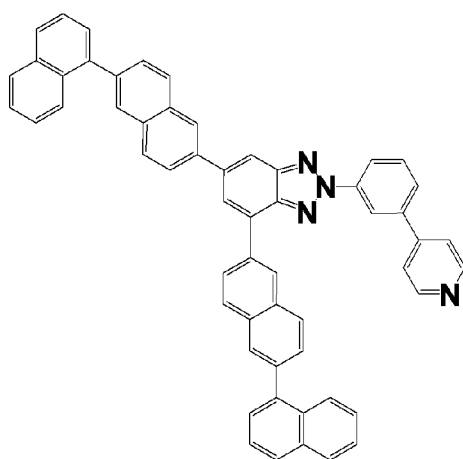


(化合物 7 0)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0112] [化79]



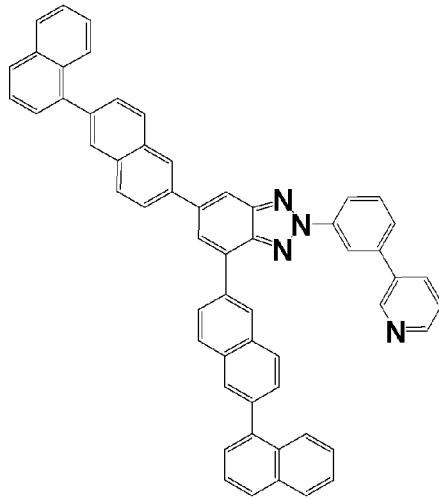
(化合物 7 1)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 4)

[0113]

[化80]

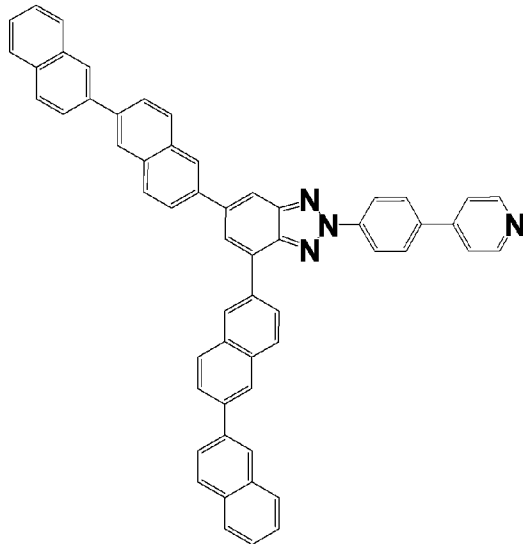


(化合物 7 2)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0114] [化81]



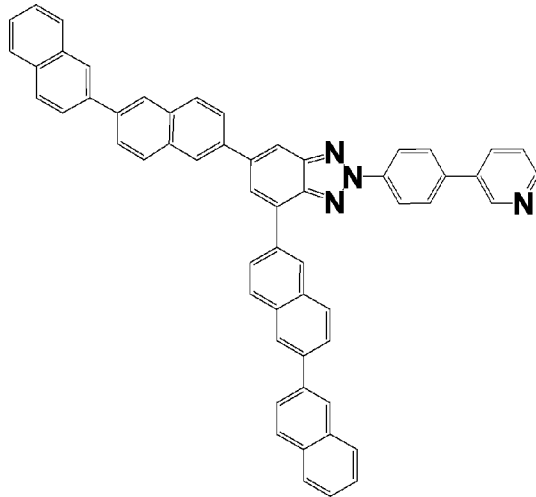
(化合物 7 3)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2) , 式 (1 a - 3)

[0115]

[化82]

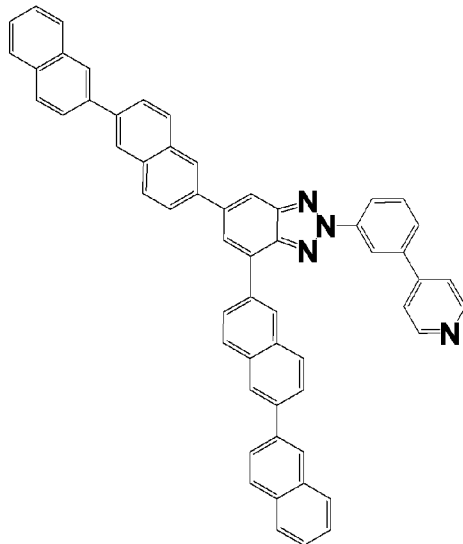


(化合物 7 4)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0116] [化83]



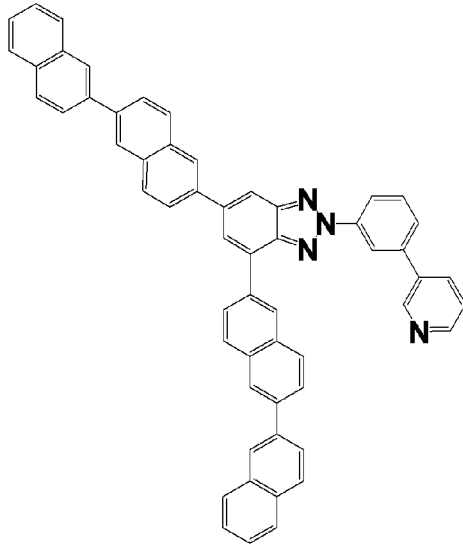
(化合物 7 5)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0117]

[化84]

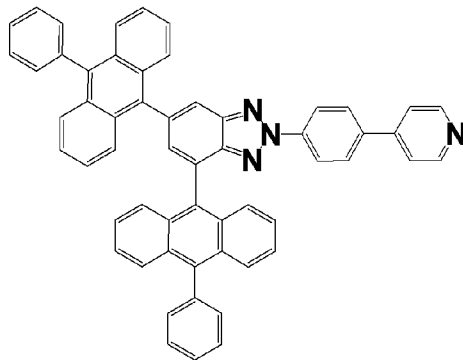


(化合物 7 6)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1)、式 (1 a - 4)

[0118] [化85]

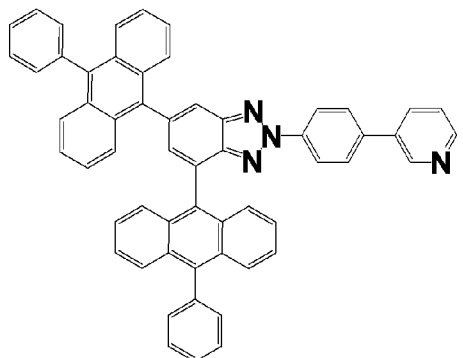


(化合物 7 7)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 2)、式 (1 a - 3)

[0119] [化86]

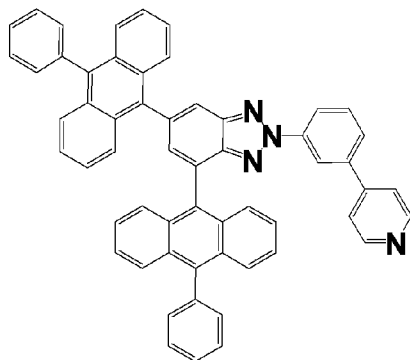


(化合物 7 8)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0120] [化87]

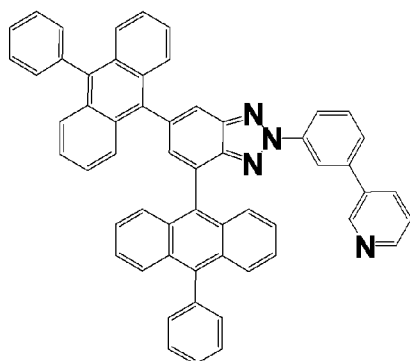


(化合物 7 9)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0121] [化88]

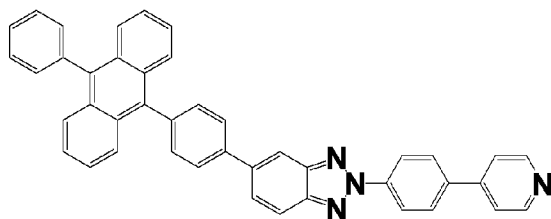


(化合物 8 0)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0122] [化89]

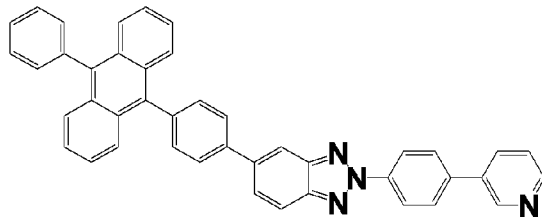


(化合物 8 1)

$m = 1, X = C$

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0123] [化90]

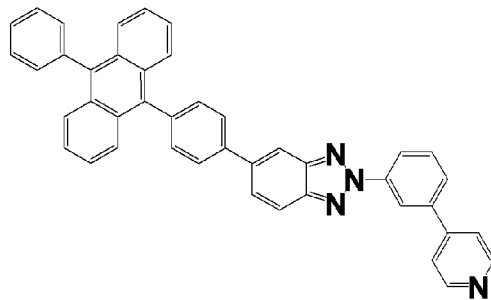


(化合物 8 2)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0124] [化91]

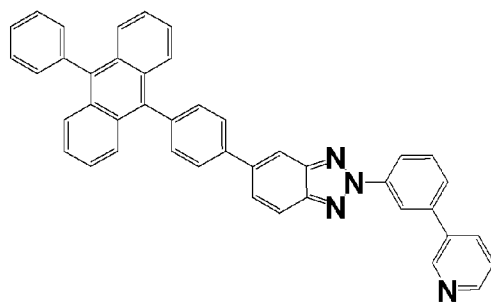


(化合物 8 3)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 4)

[0125] [化92]

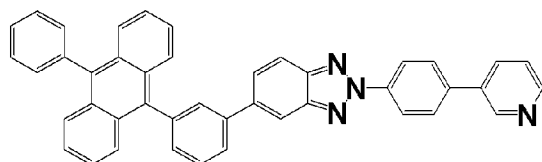


(化合物 8 4)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 4)

[0126] [化93]

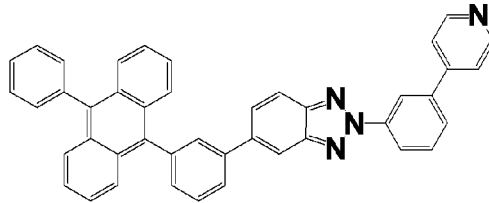


(化合物 8 5)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1)、式 (1 a - 3)

[0127] [化94]

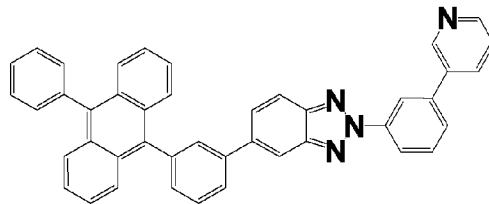


(化合物 8 6)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 2)、式 (1 a - 4)

[0128] [化95]

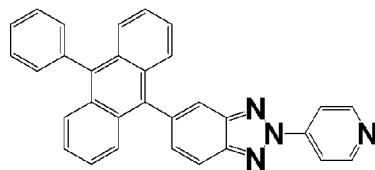


(化合物 8 7)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1)、式 (1 a - 4)

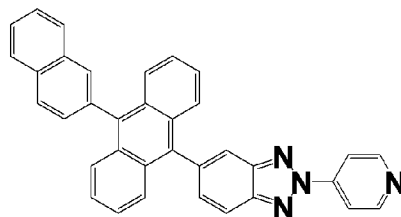
[0129] [化96]



(化合物 8 8)

$m = 0$

[0130] [化97]

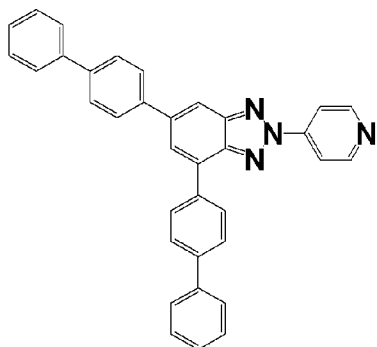


(化合物 8 9)

$m = 0$

[0131]

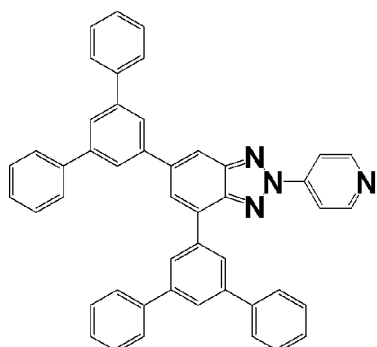
[化98]



(化合物 9 0)

 $m = 0$ 

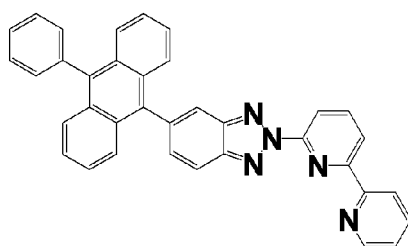
[0132] [化99]



(化合物 9 1)

 $m = 0$ 

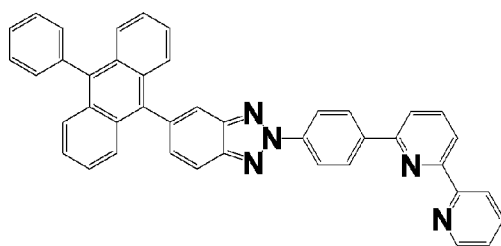
[0133] [化100]



(化合物 9 2)

 $m = 1$ 、 $X = N$ 

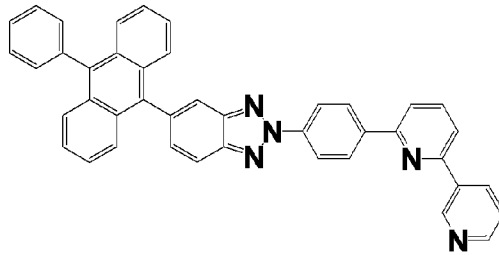
[0134] [化101]



(化合物 9 3)

$m = 2, X = C, N$ 

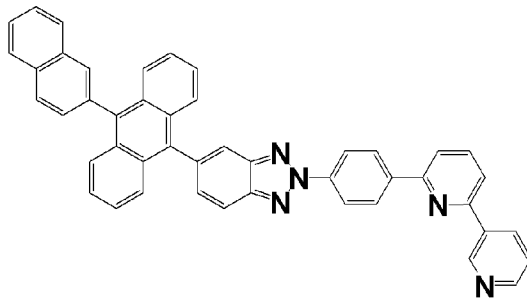
[0135] [化102]



(化合物 9 4)

 $m = 2, X = C, N$ 

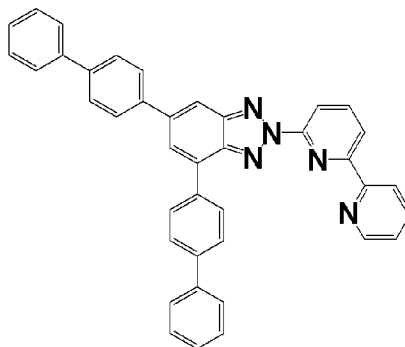
[0136] [化103]



(化合物 9 5)

 $m = 2, X = C, N$ 

[0137] [化104]

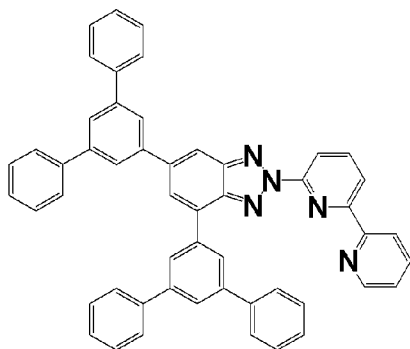


(化合物 9 6)

 $m = 1, X = N$ 

[0138]

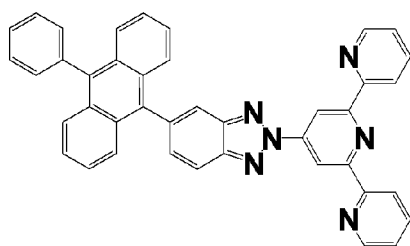
[化105]



(化合物 9 7)

 $m = 1$ 、 $X = N$ 

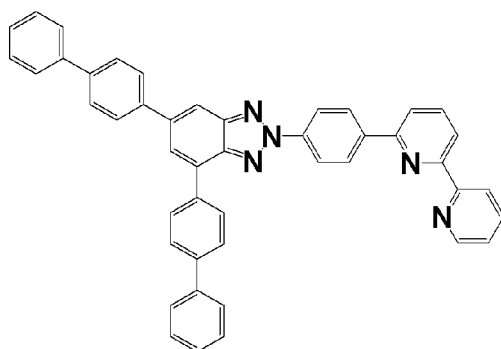
[0139] [化106]



(化合物 9 8)

 $m = 1$ 、 $X = N$ 

[0140] [化107]

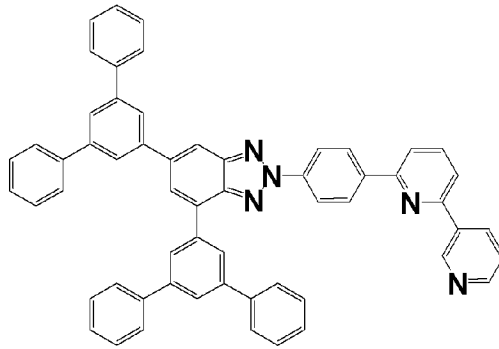


(化合物 9 9)

 $m = 2$ 、 $X = C, N$ 

[0141]

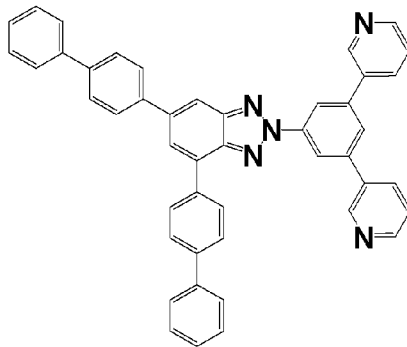
[化108]



(化合物 1 0 0)

 $m = 2$ 、 $X = C, N$ 

[0142] [化109]

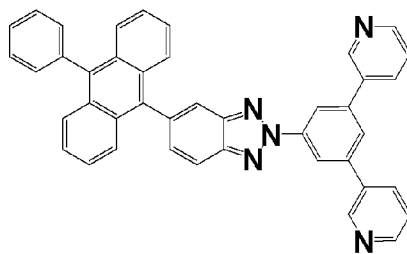


(化合物 1 0 1)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0143] [化110]



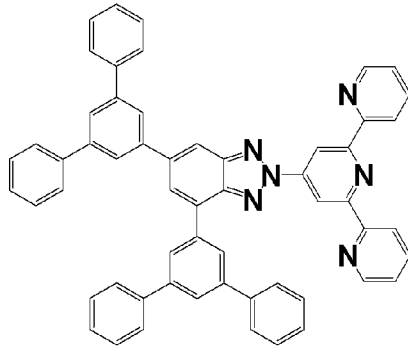
(化合物 1 0 2)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0144]

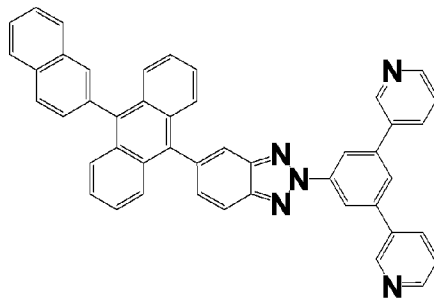
[化111]



(化合物 1 0 3)

 $m = 1$ 、 $X = N$ 

[0145] [化112]

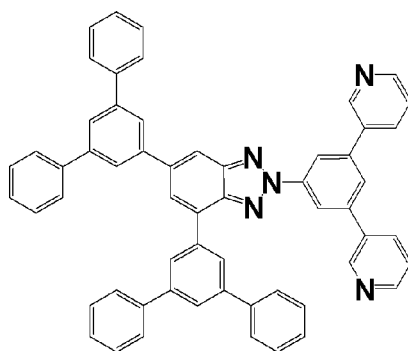


(化合物 1 0 4)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0146] [化113]



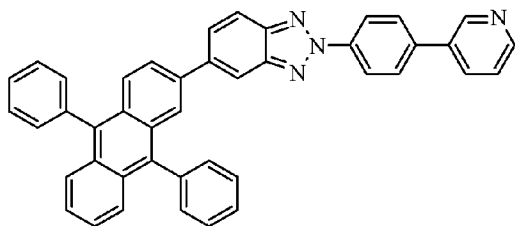
(化合物 1 0 5)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 4)

[0147]

[化114]

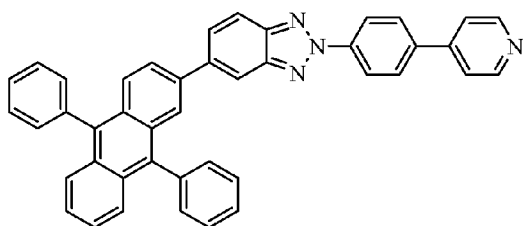


(化合物 106)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0148] [化115]

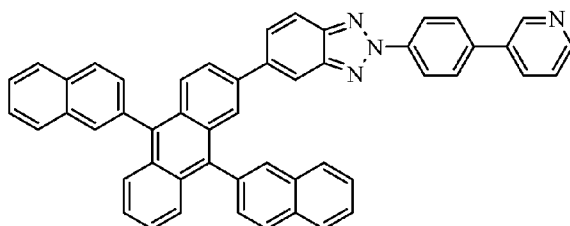


(化合物 107)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0149] [化116]

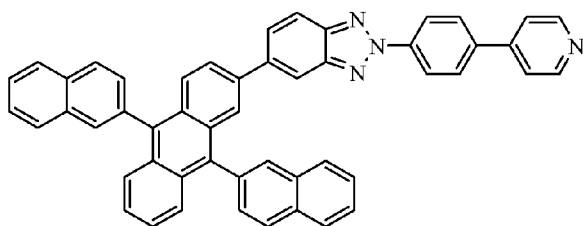


(化合物 108)

 $m = 1, X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0150] [化117]

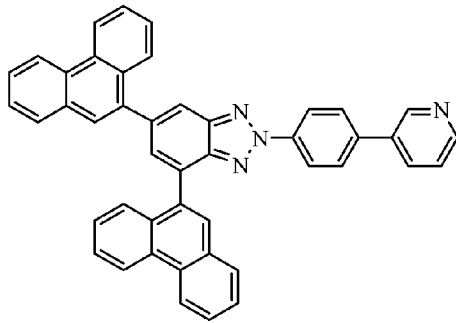


(化合物 109)

 $m = 1, X = C$

式 (1 a - 2), 式 (1 a - 3)

[0151] [化118]

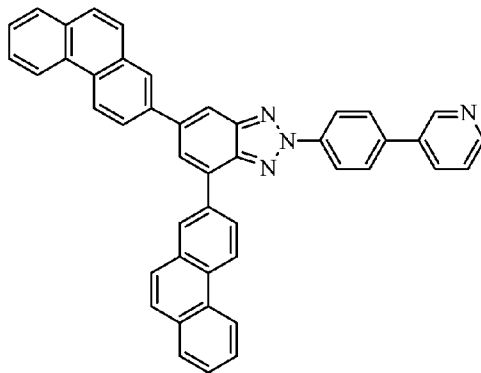


(化合物 1 1 0)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0152] [化119]

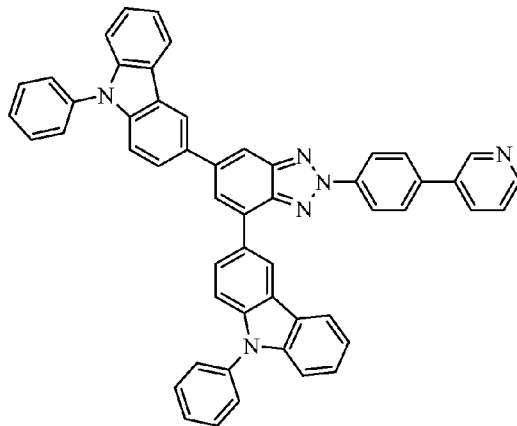


(化合物 1 1 1)

 $m = 1$ 、 $X = C$ 

式 (1 a - 1), 式 (1 a - 3)

[0153] [化120]

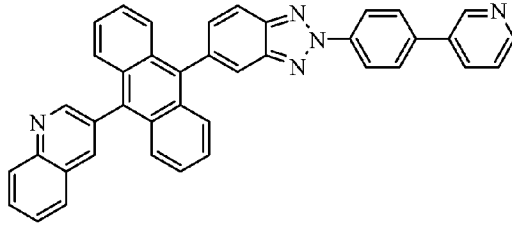


(化合物 1 1 2)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0154] [化121]



(化合物 1 1 3)

$m = 1$ 、 $X = C$

式 (1 a - 1) , 式 (1 a - 3)

[0155] 上述した本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、ガラス転移点 ( $T_g$ ) が高く、耐熱性に優れた薄膜を形成することができ、しかもアモルファス状態が安定に維持され、薄膜状態を安定に保持することができる。さらには、電子の注入特性が良く、電子の移動速度が速いことに加え、高い正孔阻止素子能力を示す。例えば、本発明の化合物を用いて 100 nm 厚みの蒸着膜を形成し、その仕事関数を測定すると、極めて高い値を示す。

従って、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、有機 EL 素子が有する有機層の形成材料として極めて有用である。

[0156] <有機 EL 素子>

上述した本発明の化合物を用いて形成される有機層を備えた有機 EL 素子は、例えば図 2 1 に示す層構造を有している。

即ち、ガラス基板 1 (透明樹脂基板など、透明基板であればよい) の上に、透明な陽極 2、正孔輸送層 3、発光層 4、正孔阻止層 5、電子輸送層 6、電子注入層 7 及び陰極 8 が設けられている。

勿論、本発明の化合物が適用される有機 EL 素子は、上記の層構造に限定されるものではなく、発光層 4 と正孔輸送層 3 との間に電子阻止層を設けることができるし、また、電子注入層 7 や正孔阻止層 5 などを省略したシンプルな層構造とすることができる。例えば、上記の多層構造において、いくつかの層を省略することもできる。例えば基板 1 上に、陽極 2、正孔輸送層 3

、発光層 4、電子輸送層 6 及び陰極 8 を設けたシンプルな層構造とすることもできる。

[0157] 即ち、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、上記の陽極 2 と陰極 8 との間に設けられる有機層（例えば電子注入層 7、電子輸送層 6、正孔阻止層 5 あるいは発光層 4）の形成材料として好適に使用される。

[0158] 上記の有機 EL 素子において、透明陽極 2 は、それ自体公知の電極材料で形成されていてよく、ITO や金のような仕事関数の大きな電極材料を基板 1 上に蒸着することにより形成される。

[0159] また、図示されていない正孔注入層（透明電極 2 と正孔輸送層 3 との間に設けることができる）は、従来公知の材料、例えば以下の材料を用いて形成することができる。

銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；

スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体；

単結合或いはヘテロ原子を含まない 2 価基により、複数のトリフェニルアミン骨格が連結された構造を有するアリールアミン（例えばトリフェニルアミンの 3 量体や 4 量体）；

塗布型の高分子材料、例えばポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、ポリ（スチレンスルフォネート）（PSS）など；

ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物；

上記の材料を用いての層（薄膜）形成は、蒸着法その他、スピコート法やインクジェット法などの公知の方法によって行うことができる。以下に述べる各種の層も同様に、蒸着やスピコート、インクジェットなどにより成膜することができる。

[0160] 正孔輸送層 3 も従来公知の正孔輸送材料を用いて形成することができる。

このような正孔材料として代表的なものは、次のとおりである。

ベンジジン誘導体、例えば、

N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ (m-トリル)

ベンジジン (以下、TPDと略す) ;

N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ ( $\alpha$ -ナフチル)

ベンジジン (以下、NPDと略す) ;

N, N, N', N' -テトラビフェニルベンジジン ;

アミン系誘導体、例えば、

1, 1-ビス [4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]

シクロヘキサン (以下、TAPCと略す) ;

種々のトリフェニルアミン3量体および4量体 ;

正孔注入層用としても使用される上記の塗布型高分子材料 ;

このような正孔輸送材料の化合物は、それぞれ単独で成膜しても良いが、2種以上を混合して成膜することもできるし、また、上記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を正孔輸送層とすることもできる。

[0161] 尚、正孔輸送層3 (正孔注入層も同様) において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスブromoフェニルアミンヘキサクロルアンチモンなどをPドーピングしたものを使用することができる。また、TPDの基本骨格を有する高分子化合物などを用いて正孔輸送層3 (或いは正孔注入層) を形成することもできる。

[0162] さらに、図示されていない電子阻止層 (発光層4と正孔輸送層3との間に設けることができる) としては、電子阻止作用を有する公知の化合物、例えば、カルバゾール誘導体や、トリフェニルシリル基を有し且つトリアリールアミン構造を有する化合物などを使用することができる。カルバゾール誘導体及びトリアリールアミン構造を有する化合物の具体例は、以下の通りである。

<カルバゾール誘導体>

4, 4', 4'' -トリ (N-カルバゾリル)

トリフェニルアミン (以後、TCTAと略称する) ;

9, 9-ビス [4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]

フルオレン；

1, 3-ビス（カルバゾール-9-イル）ベンゼン

（以後、mCPと略称する）；

2, 2-ビス（4-カルバゾール-9-イルフェニル）

アダマンタン（以後、Ad-Czと略称する）；

<トリアリールアミン構造を有する化合物>

9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-

(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレン；

[0163] 電子阻止層は、上記のような公知の正孔輸送材料を1種単独或いは2種以上を用いて形成されるが、これらの正孔輸送材料の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を電子阻止層とすることもできる。

[0164] 有機EL素子の発光層4は、前述した本発明のベンゾトリアゾール誘導体を発光材料として用いて形成することができるが、Alq<sub>3</sub>をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などの発光材料を用いて形成することもできる。

[0165] また、発光層4をホスト材料とドーパント材料とで構成することもできる。

この場合のホスト材料として、上記の発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを使用することができる。

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

[0166] このような発光層4も、各発光材料の1種或いは2種以上を用いた単層構成とすることもできるし、複数の層を積層した多層構造とすることもできる

。

[0167] さらに、発光材料として燐光発光材料を使用して発光層4を形成することもできる。

燐光発光材料としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体、 $\text{Flrpic}$ 、 $\text{Flr6}$ などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などを用いることができ、これらの燐光発光材料は、正孔輸送性のホスト材料や電子輸送性のホスト材料にドーピングして使用される。

[0168] 正孔輸送性のホスト材料としては、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)やTCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などに加え、本発明の化合物を用いることができる。

また、電子輸送性のホスト材料としては、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを用いることができる。

[0169] 尚、燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピングは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

[0170] 有機EL素子の正孔阻止層5は、本発明のベンゾトリアゾール誘導体の他、それ自体公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いて形成することができる。

このような正孔阻止作用を有する公知化合物の例としては、バソクプロイン(以後、BCPと略称する)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BAIqと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体などを挙げるることができる。

これらの材料は、以下に述べる電子輸送層6の形成にも使用することができ、さらには、この正孔阻止層5と電子輸送層6とを兼用させることもできる。

[0171] このような正孔阻止層5も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した正孔阻止作用を有する化合物の1種或いは2種以上を用いて成膜される。

[0172] 電子輸送層6は、本発明のベンゾトリアゾール誘導体の他、それ自体公知の電子輸送性の化合物、例えば、A1q<sub>3</sub>、BA1qをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などを用いて形成される。

この電子輸送層6も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した電子輸送性化合物の1種或いは2種以上を用いて成膜される。

[0173] さらに、電子注入層7も、本発明のベンゾトリアゾール誘導体の他、それ自体公知のもの、例えば、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いて形成することができる。

[0174] 有機EL素子の陰極8としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0175] 本発明のベンゾトリアゾール誘導体を用いて有機層の少なくとも一つ（例えば電子注入層7、電子輸送層6、正孔阻止層5あるいは発光層4）が形成されている有機EL素子は、発光効率および電力効率が高く、実用駆動電圧が低く、発光開始電圧も低く、極めて優れた耐久性を有している。

## 実施例

[0176] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例

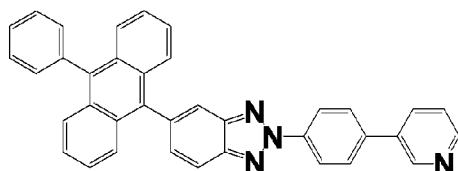
に限定されるものではない。

[0177] <実施例 1>

5-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成；

(化合物 4 の合成)

[化122]



(化合物 4)

[0178] 1-ブロモ-4-ニトロベンゼン 50 g

3-ピリジンボロン酸 31.9 g

2M炭酸カリウム水溶液 309 ml

トルエン 200 ml

エタノール 40 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 11.0 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら14時間加熱還流した。反応液を濃縮し、析出する結晶をろ過によって採取した。イソプロパノールで分散洗浄することによって、3-(4-ニトロフェニル)ピリジンの灰色の粉末状結晶43.5 g (収率88.8%)を得た。

[0179] 上記で得られた3-(4-ニトロフェニル)ピリジン 3.5 g

4-ブロモ-1,2-ジアミノベンゼン 3.6 g

苛性ソーダ 1.4 g

トルエン 50 ml

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら7時間加熱還流した。

トルエン100 mlを加えて抽出し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5-ブロモ-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニルアゾ}フェニルアミンの赤色の粉末状結晶1.83 g (収率38.1%)を得た。

- [0180] 上記で得られたフェニルフェニルアミン 1.5 g  
ヨードベンゼンジアセテート 2.0 g  
トルエン 30 ml

を窒素置換した反応容器に加えて加熱し、74℃で1時間攪拌した。有機層を分液操作のよって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによつて精製して、5-ブロモ-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの白色の粉末状結晶0.8g(収率58.6%)を得た。

- [0181] 上記の5-ブロモ-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 5.0 g  
9-フェニルアントラセン-10-イルボロン酸 4.7 g  
2M炭酸カリウム水溶液 21 ml  
トルエン50 ml  
エタノール10 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.8 g  
を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら8.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によつて採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによつて精製して、5-(10-フェニル-アントラセン-9-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物4)の黄色粉体10.4g(収率82.7%)を得た。

- [0182] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図1に示した。

- [0183] <sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>)で以下の24個の水素のシグナルを検出した。

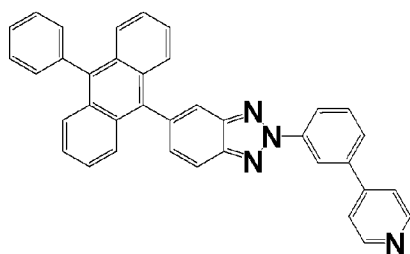
δ(ppm) = 8.97 (1H)  
8.66 (1H)  
8.57 (2H)  
8.16 (1H)  
8.10 (1H)

7.98 (1H)  
7.83 (2H)  
7.76–7.73 (4H)  
7.57 (6H)  
7.43 (1H)  
7.35 (4H)

[0184] <実施例2>

5-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-2-{3-(ピリジン-4-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物5)の合成:  
(化合物5の合成)

[化123]



(化合物5)

[0185] 実施例1と同様にして、1-ブromo-3-ニトロベンゼンとピリジン-4-イルボロン酸とから5-ブromo-2-{3-(ピリジン-4-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールを合成した。

上記の5-ブromo-2-{3-(ピリジン-4-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 2.9g

9-フェニルアントラセン-10-イルボロン酸 2.6g

2M炭酸カリウム水溶液 12ml

トルエン 30ml

エタノール 5.6ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.4g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら7.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグ

ラフによって精製して、5-(10-フェニルアントラセン-9-イル)-2-{3-(ピリジン-4-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物5)の黄色粉体1.7g(収率38.7%)を得た。

[0186] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図2に示した。

[0187] <sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>)で以下24個の水素のシグナルを検出した。

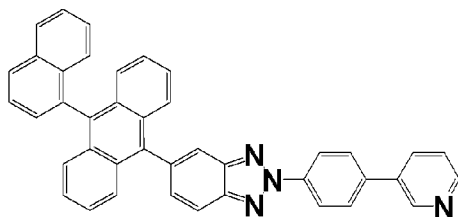
$\delta$  (ppm) = 9.02 (1H)  
8.69 (2H)  
8.5 (1H)  
8.16 (1H)  
8.1 (1H)  
8.06 (1H)  
7.76-7.71 (6H)  
7.63 (2H)  
7.57 (2H)  
7.51 (2H)  
7.45 (1H)  
7.36 (4H)

[0188] <実施例3>

5-{10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イル}-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成  
;

(化合物8の合成)

[化124]



(化合物8)

[0189] 実施例1で合成した5-ブロモ-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 4.0 g  
10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イルボロン酸 4.8 g  
2M炭酸カリウム水溶液 17 ml  
トルエン 28 ml  
エタノール 7 ml

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら60分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.7 g  
を加え、攪拌しながら10.5時間加熱還流した。有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5-{10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イル}-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物8)の黄色粉体3.5 g(収率53.5%)を得た。

[0190] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図3に示した。

[0191] <sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>)で以下の26個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.98 (1H)  
8.67 (1H)  
8.59 (2H)  
8.19 (2H)  
8.09 (1H)  
8.04 (1H)  
8.00 (1H)  
7.84 (1H)  
7.80 (1H)

7. 73 (1H)

7. 61 (1H)

7. 47 (4H)

7. 35 (2H)

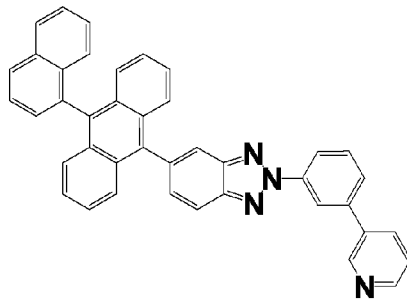
7. 25 (7H)

## [0192] &lt;実施例4&gt;

5 - {10 - (ナフタレン-1-イル) アントラセン-9-イル} - 2 - {  
3 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾールの合成  
;

(化合物10の合成)

## [化125]



(化合物10)

[0193] 実施例1と同様にして、1-ブロモ-3-ニトロベンゼンと3-ピリジン  
ボロン酸とから5-ブロモ-2-{3-(ピリジン-3-イル)フェニル}  
-2H-ベンゾトリアゾールを合成した。

上記の5-ブロモ-2-{3-(ピリジン-3-イル)フェニル}  
-2H-ベンゾトリアゾール 2.9g

10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イルボロン酸  
3.5g

2M炭酸カリウム水溶液 12ml

トルエン20ml

エタノール5ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.5g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら8.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5- {10- (ナフタレン-1-イル) アントラセン-9-イル} -2- {3- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物10) の黄色粉体2.1g (収率44.0%) を得た。

[0194] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図4に示した。

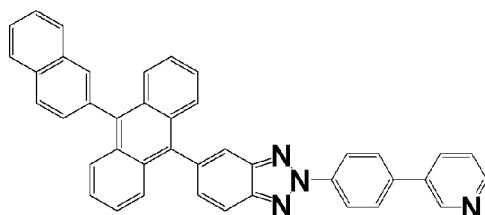
[0195] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の26個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.02 (1H)  
8.70 (2H)  
8.51 (1H)  
8.19 (1H)  
8.06 (3H)  
7.80 (2H)  
7.73 (2H)  
7.60 (2H)  
7.49 (4H)  
7.34 (2H)  
7.23 (6H)

[0196] <実施例5>

5- {10- (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イル} -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾールの合成  
;  
(化合物14の合成)

[化126]



(化合物 14)

[0197] 実施例 1 で合成した 5-ブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 4.0 g

10- (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イルボロン酸  
4.76 g

2M炭酸カリウム水溶液 17 ml

トルエン 28 ml

エタノール 7 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.4 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 8.5 時間加熱還流した。有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5- {10- (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イル} -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 14) の黄色粉体 1.5 g (収率 22.9%) を得た。

[0198] 得られた黄色粉体について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 5 に示した。

[0199] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 26 個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.97 (1H)

8.67 (1H)

8.58 (2H)

8.18 (1H)

8.11 (2H)

8.05-7.98 (2H)

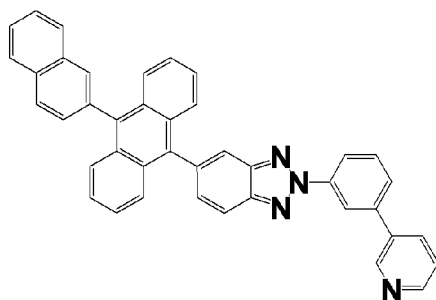
7.94 (1H)  
 7.84 (2H)  
 7.77 (4H)  
 7.61 (4H)  
 7.44 (1H)  
 7.37-7.32 (4H)  
 7.26 (1H)

[0200] <実施例6>

5- {10- (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イル} -2- {  
 3- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾールの合成  
 ;

(化合物15の合成)

[化127]



(化合物15)

[0201] 実施例4で合成した5-ブromo-2- {3- (ピリジン-3-イル)  
 フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 5.0g

10- (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イルボロン酸  
 5.95g

2M炭酸カリウム水溶液 21ml

トルエン 35ml

エタノール 9ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.5g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら8.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグ

ラフによって精製して、5 - {10 - (ナフタレン-2-イル) アントラセン-9-イル} - 2 - {3 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2 H-ベンゾトリアゾール (化合物15) の黄色粉体6.3 g (収率76.5%) を得た。

[0202] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図6に示した。

[0203] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の26個の水素のシグナルを検出した。

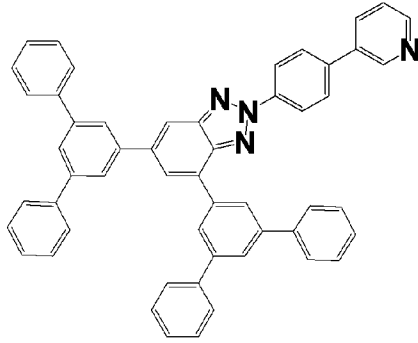
$\delta$  (ppm) = 9.02 (1H)  
8.71 (1H)  
8.68 (1H)  
8.51 (1H)  
8.18 (1H)  
8.07 (5H)  
7.94 (1H)  
7.79-7.73 (6H)  
7.64-7.57 (4H)  
7.45 (1H)  
7.35 (4H)

[0204] <実施例7>

2 - {4 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 4,6-ビス ([1, 1' ; 3', 1''] ターフェニル-5'-イル) - 2 H-ベンゾトリアゾールの合成 ;

(化合物30の合成)

[化128]



(化合物 30)

[0205] 実施例 1 で合成した 3 - (4 - ニトロフェニル) ピリジン  
10.0 g

o - フェニレンジアミン 6.0 g

水酸化ナトリウム 4.0 g

トルエン 100 ml

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 9.5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、2 - {4 - (ピリジン - 3 - イル) フェニルアゾ} フェニルアミンの褐色粉末状晶 3.42 g (収率 25.0%) を得た。

[0206] 上記で得られたフェニルアミン 3.4 g とクロロホルム 34 ml とを窒素置換した反応容器に加え、5.0 g の臭素がクロロホルム 34 ml に溶解している臭素液を滴下した。

室温で 3 時間攪拌した後、水洗し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、2, 4 - ジブロモ - 6 - {4 - (ピリジン - 3 - イル) フェニルアゾ} フェニルアミンの赤色粉末状晶 4.1 g (収率 75.9%) を得た。

[0207] 上記の 2, 4 - ジブロモ - 6 - {4 - (ピリジン - 3 - イル) フェニルアゾ} フェニルアミン 4.0 g  
ヨードベンゼンジアセテート 4.5 g  
トルエン 40 ml

を窒素置換した反応容器に加えて加熱し、74℃で 1 時間攪拌した。有機層

を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ジブロモ-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾールの白色粉末状晶 1.6 g (62.5%) を得た。

[0208] 得られた4, 6-ジブロモ-2- {4- (ピリジン-3-イル)

フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1.2 g

(3, 5-ジフェニル) フェニルボロン酸 1.7 g

2M炭酸カリウム水溶液 4.3 ml

トルエン 10 ml

エタノール 2 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.3 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら4.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -4, 6-ビス ([1, 1' ; 3', 1''] ターフェニル-5'-イル) -2H-ベンゾトリアゾール (化合物30) の黄色粉体 1.0 g (収率50.0%) を得た。

[0209] 得られた黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図7に示した。

[0210] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の36個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.94 (1H)

8.65 (1H)

8.56 (2H)

8.34 (2H)

8.23 (1H)

8.05 (1H)

7.95-7.94 (3H)

7.92 (1H)

7. 87 (1H)

7. 80 – 7. 74 (10H)

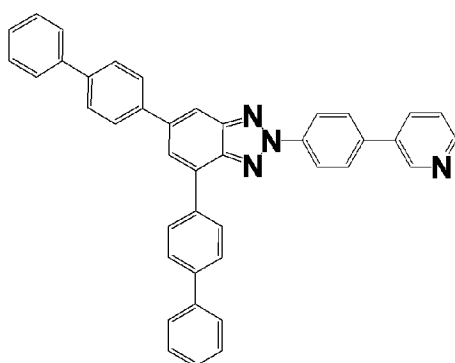
7. 53 – 7. 40 (13H)

[0211] <実施例 8>

4, 6-ビス (ビフェニル-4-イル) -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 46) の合成>

(化合物 46 の合成)

[化129]



(化合物 46)

[0212] 実施例 7 で合成した 4, 6-ジブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1. 0 g

4-ビフェニルボロン酸 1. 0 g

2M炭酸カリウム水溶液 3. 5 ml

トルエン 10 ml

エタノール 2 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0. 3 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 4. 5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス (ビフェニル-4-イル) -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 46) の黄色粉体 0. 6 g (収率 41. 6%) を得た。

[0213] 得られた黄色粉体について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 8 に示した。

[0214]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の24個の水素のシグナルを検出した。

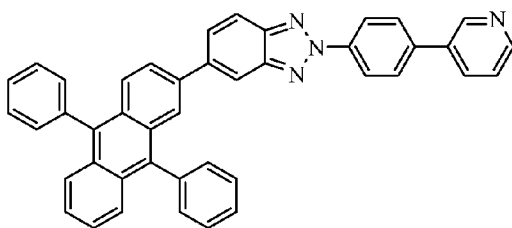
$\delta$  (ppm) = 8.94 (1H)  
 8.65 (1H)  
 8.56 (2H)  
 8.28 (2H)  
 8.14 (1H)  
 7.98 (1H)  
 7.96 (1H)  
 7.86–7.68 (8H)  
 7.51–7.40 (7H)

[0215] <実施例9>

5-(9,10-ジフェニルアントラセン-2-イル) - 2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾール (化合物106) の合成;

(化合物106の合成)

[化130]



(化合物106)

[0216] 実施例1で合成した5-ブromo-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾール 2.9g

9,10-ジフェニルアントラセン-2-イルボロン酸 3.7g

2M炭酸カリウム水溶液 12ml

トルエン 30ml

エタノール 5.6ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.4g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら7.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5-(9,10-ジフェニルアントラセン-2-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物106)の淡緑色粉末2.2g(収率43.84%)を得た。

[0217] 得られた淡緑色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図9に示した。

[0218] <sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>)で以下の28個の水素のシグナルを検出した。

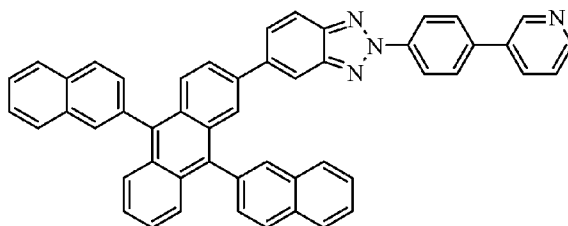
$\delta$  (ppm) = 8.93 (1H)  
8.64 (1H)  
8.46 (2H)  
8.07 (1H)  
8.02 (1H)  
7.94 (2H)  
7.84 (1H)  
7.76 (2H)  
7.73-7.34 (17H)

[0219] <実施例10>

5-{9,10-ジ(ナフタレン-2-イル)アントラセン-2-イル}-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成;

(化合物108の合成)

[化131]



(化合物108)

[0220] 実施例1で合成した5-ブromo-2-{4-(ピリジン-3-イル)}

フェニル} - 2 H-ベンゾトリアゾール 2.9 g

9, 10-ジ (ナフタレン-2-イル) アントラセン-2-イルボロン酸 4.7 g

2 M炭酸カリウム水溶液 12 ml

トルエン 30 ml

エタノール 5.6 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.4 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら7.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5- {9, 10-ジ (ナフタレン-2-イル) アントラセン-2-イル} - 2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2 H-ベンゾトリアゾール ( (化合物108) の淡緑色粉末2.4 g (収率41.33%) を得た。

[0221] 得られた淡緑色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図10に示した。

[0222] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の28個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.91 (1H)

8.63 (1H)

8.42 (2H)

8.13 (2H)

8.06 (5H)

8.03 (1H)

7.96-7.60 (17H)

7.40 (1H)

7.34 (2H)

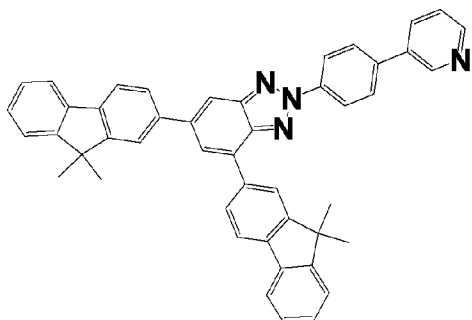
[0223] <実施例11>

4, 6-ビス (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - 2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2 H-ベンゾトリアゾールの合成

;

(化合物 26 の合成)

[化132]



(化合物 26)

- [0224] 実施例 7 で合成した 4, 6-ジブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1. 5 g  
 9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イルボロン酸 2. 8 g  
 2M炭酸カリウム水溶液 5. 3 ml  
 トルエン 30 ml  
 エタノール 6 ml  
 テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0. 1 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 4. 5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 26) の黄色粉末 1. 2 g (収率 51. 2%) を得た。

- [0225] 得られた黄色粉末について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 11 に示した。

- [0226] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 36 個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 9. 12 (1H)  
 8. 74 (1H)  
 8. 70 (1H)

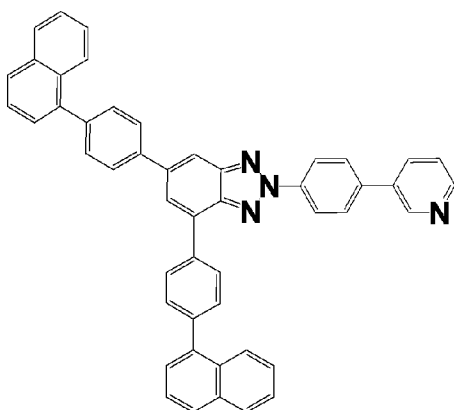
8. 5 3 (1 H)  
 8. 2 9 (1 H)  
 8. 1 8 (2 H)  
 8. 0 5 (2 H)  
 7. 9 5 (1 H)  
 7. 9 1 (1 H)  
 7. 8 3 – 7. 7 9 (4 H)  
 7. 7 1 (2 H)  
 7. 5 2 (2 H)  
 7. 4 7 – 7. 3 9 (5 H)  
 1. 5 5 (6 H)  
 1. 5 1 (6 H)

[0227] <実施例 1 2>

4, 6-ビス {4-(ナフタレン-1-イル) フェニル} -2- {4-(ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾールの合成;

(化合物 6 6 の合成)

[化133]



(化合物 6 6)

[0228] 実施例 7 で合成した 4, 6-ジブロモ-2- {4-(ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1. 5 g

4-(ナフタレン-1-イル) フェニルボロン酸 2. 2 g

2 M炭酸カリウム水溶液 5. 3 m l

トルエン 30 ml

エタノール 6 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.1 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら4.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4,6-ビス {4-(ナフタレン-1-イル)フェニル} -2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物66) の黄色粉末2.0 g (収率84.2%) を得た。

[0229] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図12に示した。

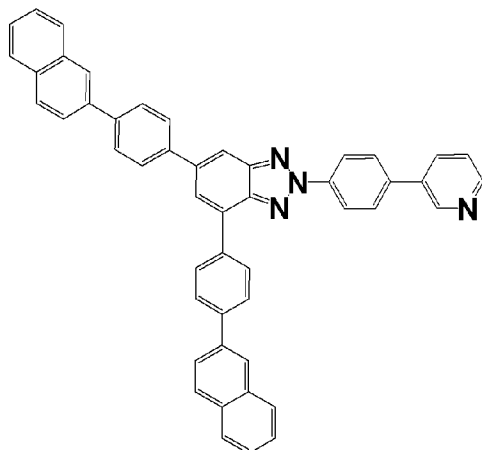
[0230] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の32個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8.62 (1H)  
8.61 (1H)  
8.36 (2H)  
8.22 (1H)  
8.11 (1H)  
8.08 (1H)  
8.02 (1H)  
7.96-7.83 (8H)  
7.81 (2H)  
7.75 (2H)  
7.68 (2H)  
7.59-7.49 (10H)

[0231] <実施例13>

4,6-ビス {4-(ナフタレン-2-イル)フェニル} -2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル} -2H-ベンゾトリアゾールの合成;  
(化合物62の合成)

[化134]



(化合物 6 2)

- [0232] 実施例 7 で合成した 4, 6-ジブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1. 5 g  
 4- (ナフタレン-2-イル) フェニルボロン酸 2. 2 g  
 2M炭酸カリウム水溶液 5. 3 ml  
 トルエン 30 ml  
 エタノール 6 ml  
 テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0. 1 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 4. 5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス {4- (ナフタレン-2-イル) フェニル} -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 6 2) の黄色粉末 1. 2 g (収率 44. 2%) を得た。

- [0233] 得られた黄色粉末について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 1 3 に示した。

- [0234] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 3 2 個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 8. 95 (1 H)  
 8. 66 (1 H)  
 8. 57 (2 H)  
 8. 33 (2 H)

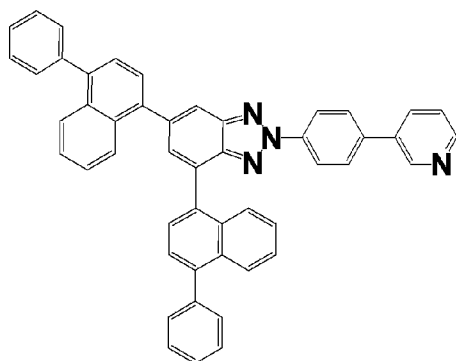
8. 17 (2 H)  
 8. 13 (1 H)  
 7. 98 – 7. 88 (14 H)  
 7. 80 (2 H)  
 7. 75 (2 H)  
 7. 54 (4 H)  
 7. 43 (1 H)

[0235] <実施例 14>

4, 6-ビス(4-フェニルナフタレン-1-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成;

(化合物 54 の合成)

[化135]



(化合物 54)

[0236] 実施例 7 で合成した 4, 6-ジブromo-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 1. 5 g

4-フェニルナフタレン-1-イルボロン酸 2. 2 g

2M炭酸カリウム水溶液 5. 3 ml

トルエン 30 ml

エタノール 6 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0. 1 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 4. 5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス(4-フェニルナフタレン-1-イ

ル) - 2 - {4 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾール (化合物54) の黄色粉末1.5g (収率62.0%) を得た。

[0237] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図14に示した。

[0238] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の32個の水素のシグナルを検出した。

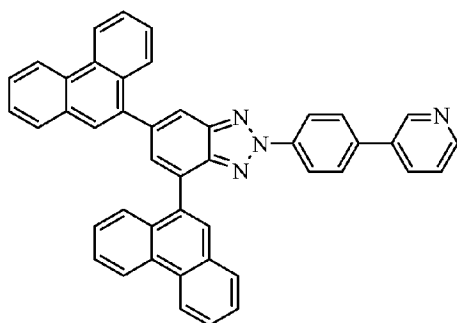
$\delta$  (ppm) = 8.90 (1H)  
 8.64 (1H)  
 8.47 (2H)  
 8.20 (1H)  
 8.17 (1H)  
 8.09 (1H)  
 8.02 (3H)  
 7.91 (1H)  
 7.81 (1H)  
 7.81 (1H)  
 7.73 (2H)  
 7.69 (1H)  
 7.61-41 (16H)

[0239] <実施例15>

4,6-ビス(フェナンスレン-9-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成;

(化合物110の合成)

[化136]



(化合物110)

- [0240] 実施例7で合成した4, 6-ジブロモ-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 2. 0 g  
フェナンスレン-9-イルボロン酸 3. 5 g  
2M炭酸カリウム水溶液 6. 0 ml  
トルエン 20 ml  
エタノール 4 ml  
テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0. 1 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら4. 5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス(フェナンスレン-9-イル)-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール(化合物110)の黄色粉末2. 1 g(収率72. 3%)を得た。

- [0241] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図15に示した。

- [0242] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の28個の水素のシグナルを検出した。

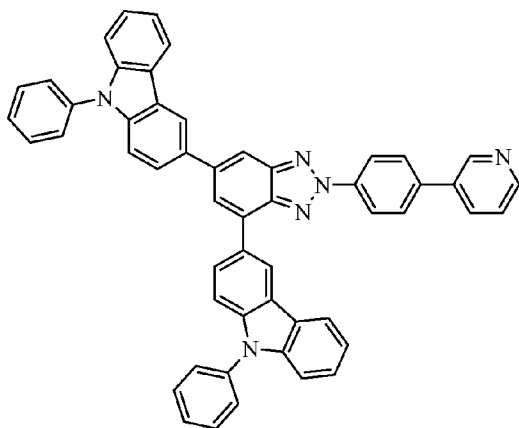
$\delta$  (ppm) = 8. 88 (1H)  
8. 81 (1H)  
8. 76 (2H)  
8. 62 (1H)  
8. 43 (2H)  
8. 23 (1H)  
8. 14 (1H)  
8. 06 (1H)  
7. 96-7. 92 (4H)  
7. 84 (1H)  
7. 71-7. 76 (9H)  
7. 73 (2H)  
7. 54 (1H)

## 7. 26 (1H)

[0243] &lt;実施例16&gt;

4, 6-ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成;  
(化合物112の合成)

[化137]



(化合物112)

[0244] 実施例7で合成した4, 6-ジブromo-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 2.5g

9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸 4.5g

2M炭酸カリウム水溶液 25.0ml

トルエン 20ml

エタノール 5ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.1g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら4.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4, 6-ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物112)の黄色粉末3.7g(収率83.4%)を得た。

[0245] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図16に示した。

[0246]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の34個の水素のシグナルを検出した。

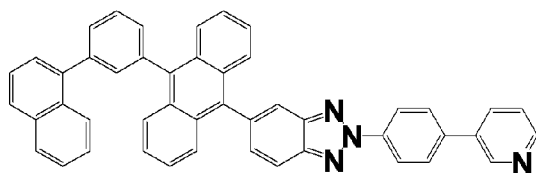
$\delta$  (ppm) = 8.96 (2H)  
 8.66 (1H)  
 8.60–8.56 (3H)  
 8.30 (2H)  
 8.26 (1H)  
 8.16 (2H)  
 7.97 (1H)  
 7.87 (1H)  
 7.80 (2H)  
 7.64 (8H)  
 7.57 (1H)  
 7.52 (2H)  
 7.45 (6H)  
 7.35 (2H)

[0247] <実施例17>

5-[10-{3-(ナフタレン-1-イル)フェニル}アントラセン-9-イル]-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成；

(化合物18の合成)

[化138]



(化合物18)

[0248] 実施例1で合成した5-ブromo-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 3.5g

10-{3-(ナフタレン-1-イル)フェニル}アントラセン-9-イルボロン酸 3.7g

2 M炭酸カリウム水溶液 12 ml

トルエン 26 ml

エタノール 7 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.5 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら8.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5-[10-{3-(ナフタレン-1-イル)フェニル}アントラセン-9-イル]-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール(化合物18)の黄色粉末2.8g(収率53.4%)を得た。

[0249] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図17に示した。

[0250] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.97 (1H)

8.67 (1H)

8.57 (2H)

8.17-8.08 (3H)

7.98-7.68 (12H)

7.60-7.49 (5H)

7.40 (4H)

7.26 (2H)

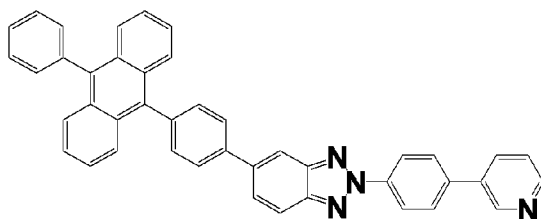
[0251] <実施例18>

5-{4-(10-フェニルアントラセン-9-イル)フェニル}-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成

;

(化合物82の合成)

[化139]



(化合物 82)

[0252] 実施例 1 で合成した 5-ブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 1.6 g

4- (10-フェニルアントラセン-9-イル) フェニルボロン酸  
1.6 g

2M炭酸カリウム水溶液 6 ml

トルエン 16 ml

エタノール 4 ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.2 g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら 8.5 時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、5- {4- (10-フェニルアントラセン-9-イル) フェニル} -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物 82) の黄色粉末 1.0 g (収率 40.0%) を得た。

[0253] 得られた黄色粉末について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 18 に示した。

[0254] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 28 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.01 (1H)

8.69 (2H)

8.48 (1H)

8.30 (1H)

8.11 (1H)

8.05 (1H)

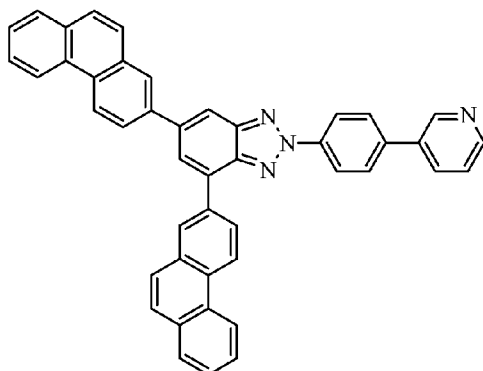
7.95 (2H)  
 7.91 (1H)  
 7.81 (2H)  
 7.73–7.44 (8H)  
 7.51 (3H)  
 7.45 (1H)  
 7.37 (4H)

[0255] <実施例19>

4,6-ビス(フェナンスレン-2-イル)-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾールの合成；

(化合物111の合成)

[化140]



(化合物111)

[0256] 実施例7で合成した4,6-ジブロモ-2-{4-(ピリジン-3-イル)フェニル}-2H-ベンゾトリアゾール 2.8g

フェナンスレン-9-イルボロン酸 4.9g

2M炭酸カリウム水溶液 10ml

トルエン 24ml

エタノール 6ml

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.4g

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら4.5時間加熱還流した。

有機層を分液操作によって採取し、減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、4,6-ビス(フェナンスレン-2-イル)-2-

{4 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾール (化合物 111) の黄色粉末 1.0 g (収率 24.5%) を得た。

[0257] 得られた黄色粉末について NMR を使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR 測定結果を図 19 に示した。

[0258] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 28 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.96 (1H)

8.91 (1H)

8.87 (1H)

8.79 (3H)

8.67 (1H)

8.62 (2H)

8.54 (1H)

8.31 (2H)

8.25 (1H)

8.13 (1H)

7.95 (4H)

7.89 (1H)

7.84 (3H)

7.73 (2H)

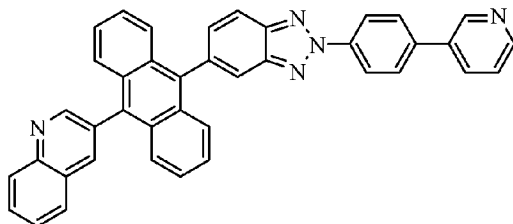
7.66 (2H)

7.45 (2H)

[0259] <実施例 20>

5 - {10 - (キノリン-3-イル) アントラセン-9-イル} - 2 - {4 - (ピリジン-3-イル) フェニル} - 2H-ベンゾトリアゾールの合成 ;  
(化合物 113 の合成)

[化141]



(化合物 113)

- [0260] 実施例 1 で合成した 5-ブromo-2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール 7.0 g  
 ビスピナコラートジボロン 6.58 g  
 {1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン} パラジウムジクロリド 0.33 g  
 酢酸カリウム 5.87 g  
 ジオキサソ 70 ml

を窒素置換した反応容器に加えて加熱し、85℃で5時間攪拌した。室温まで冷却し、水に加えた後、トルエンを用いた抽出操作を行った。

有機層を減圧下濃縮した後、カラムクロマトグラフによって精製して、2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -5- (4, 4, 5, 5-テトラメチル- [1, 3, 2] ジオキサボロラン-2-イル) -2H-ベンゾトリアゾールの黄色粉末 6.4 g (収率 80.6%) を得た。

- [0261] 上記の 2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -5- (4, 4, 5, 5-テトラメチル- [1, 3, 2] ジオキサボロラン-2-イル) -2H-ベンゾトリアゾール 1.4 g  
 3- (10-ブromoアントラセン-9-イル) キノリン 1.2 g  
 2M炭酸カリウム水溶液 5 ml  
 トルエン 12 ml  
 エタノール 3 ml  
 テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.4 g
- を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら70℃で15.5時間加熱還流した。有機溶媒を留去し、クロロホルム、水を加えた後、分液操作によつ

て有機層を採取した。

減圧下濃縮した後、トルエンに溶解し、NHシリカゲルを用いた吸着精製、続いて、カラムクロマトグラフによって精製して、5- {10- (キノリン-3-イル) アントラセン-9-イル} -2- {4- (ピリジン-3-イル) フェニル} -2H-ベンゾトリアゾール (化合物113) の黄色粉末0.6 g (収率61.0%) を得た。

[0262] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。<sup>1</sup>H-NMR測定結果を図20に示した。

[0263] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の25個の水素のシグナルを検出した。

$\delta$  (ppm) = 9.07 (1H)  
8.98 (1H)  
8.68 (1H)  
8.59 (1H)  
8.57 (1H)  
8.36 (1H)  
8.33 (1H)  
8.19 (1H)  
8.12 (1H)  
8.00 (1H)  
7.97 (1H)  
7.95 (1H)  
7.85 (2H)  
7.81 (2H)  
7.71 (3H)  
7.57 (1H)  
7.47 (1H)  
7.40 (4H)

[0264] <実施例21>

上記の実施例で得られた本発明の各化合物について、高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC 3100S）によって融点とガラス転移点を求めた。

その結果を以下に示す。

例示化合物	融点	ガラス転移点
化合物 4	292℃	118℃
化合物 5	233℃	106℃
化合物 8	325℃	151℃
化合物 10	281℃	144℃
化合物 14	312℃	148℃
化合物 15	測定されず。	137℃
化合物 30	246℃	129℃
化合物 46	243℃	109℃
化合物 106	287℃	139℃
化合物 108	303℃	150℃
化合物 26	322℃	132℃
化合物 66	157℃	133℃
化合物 62	263℃	109℃
化合物 54	180℃	147℃
化合物 110	203℃	144℃
化合物 112	188℃	160℃
化合物 18	256℃	145℃
化合物 82	359℃	148℃
化合物 111	197℃	138℃
化合物 113	319℃	148℃

[0265] 上記の結果から理解されるように、本発明の化合物は100℃以上のガラス転移点を有している。このことは、本発明の化合物により形成される薄膜は安定に維持される（薄膜状態が安定である）ことを示すものである。

## [0266] &lt;実施例 2 2 &gt;

上記実施例で得られた本発明の各化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3型）で仕事関数を測定した。その結果は以下のとおりであった。

例示化合物	仕事関数
化合物 3 0	6. 3 5 e V
化合物 4 6	6. 2 1 e V
化合物 4	5. 9 5 e V
化合物 6	5. 9 8 e V
化合物 8	6. 0 3 e V
化合物 1 0	6. 0 5 e V
化合物 1 4	5. 9 6 e V
化合物 1 5	6. 0 3 e V
化合物 1 8	6. 0 3 e V
化合物 2 6	6. 0 5 e V
化合物 5 4	6. 2 5 e V
化合物 6 2	6. 1 2 e V
化合物 6 6	6. 1 0 e V
化合物 8 2	5. 9 5 e V
化合物 1 1 0	6. 1 3 e V
化合物 1 1 2	5. 7 8 e V

[0267] このように本発明の化合物は、NPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.4eVより大きい値を有しており、大きな正孔阻止能力を有している。

## [0268] &lt;実施例 2 3 &gt;

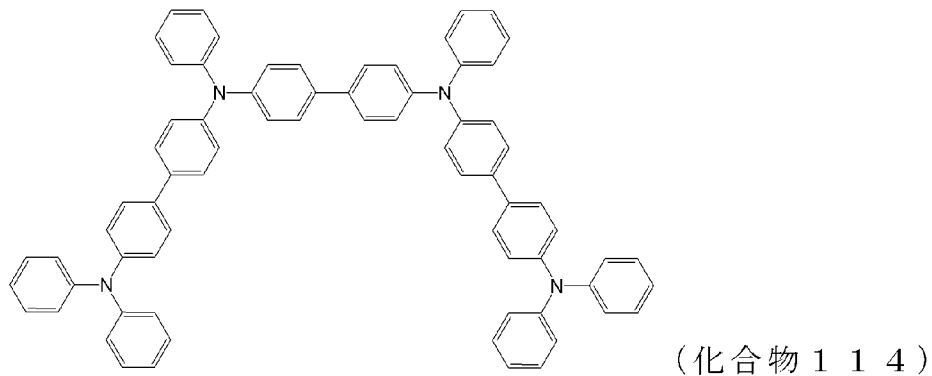
ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極（アルミニウム電極）9の順に蒸着して、図21

に示す層構造の有機EL素子を作製した。

[0269] 具体的には、膜厚150nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。その後、このITO電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。

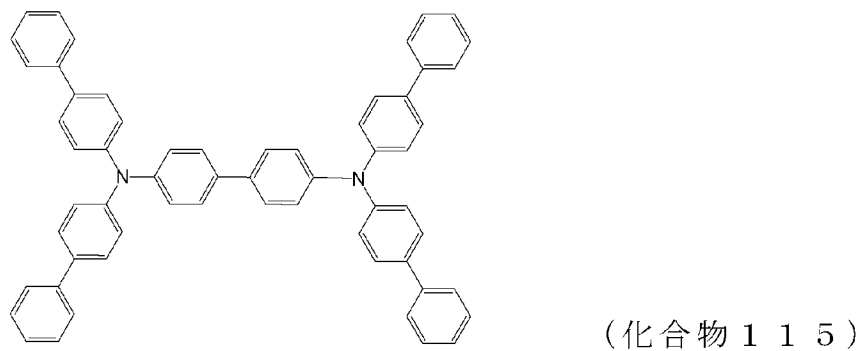
続いて、透明陽極2を覆うように、正孔注入層3として下記構造式の化合物114を蒸着速度6nm/minで膜厚20nmとなるように形成した。

[化142]



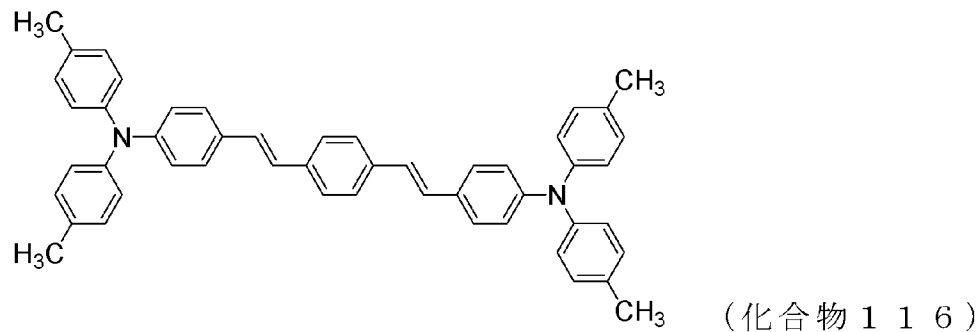
[0270] この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として下記構造式の化合物115を蒸着速度6nm/minで膜厚40nmとなるように形成した。

[化143]

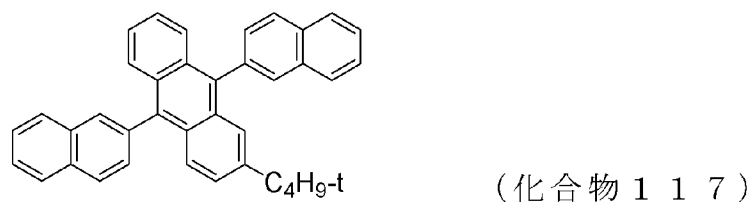


[0271] この正孔輸送層4の上に、発光層5として下記構造式の化合物116と下記構造式の化合物117を、蒸着速度比が化合物116：化合物117＝5：95となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚30nmとなるように形成した。

[化144]



[化145]



[0272] この発光層5の上に、正孔阻止層兼電子輸送層6および7として、実施例7で合成された本発明の化合物30を蒸着速度6nm/minで膜厚30nmとなるように形成した。

このようにして形成された正孔阻止層兼電子輸送層6および7の上に、電子注入層8としてフッ化リチウムを蒸着速度0.6nm/minで膜厚0.5nmとなるように形成した。

最後に、アルミニウムを膜厚150nmとなるように蒸着して陰極9を形成した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。

[0273] このようにして本発明の化合物30を使用して一つの有機層（正孔阻止層兼電子輸送層）が形成されている有機EL素子に、直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0274] <実施例24>

実施例23における正孔阻止層兼電子輸送層6および7の材料として、実施例8で合成された本発明の化合物46を用いた以外は、実施例23と同様の条件で有機EL素子を作製した。この有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発

光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0275] <実施例 2 5 >

実施例 2 3 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、実施例 1 で合成された本発明の化合物 4 を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0276] <実施例 2 6 >

実施例 2 3 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、実施例 2 で合成された本発明の化合物 5 を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0277] <実施例 2 7 >

実施例 2 3 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、実施例 3 で合成された本発明の化合物 8 を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0278] <実施例 2 8 >

実施例 2 3 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、実施例 4 で合成された本発明の化合物 1 0 を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0279] <実施例 2 9 >

実施例 2 3 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、実施例 5 で合成された本発明の化合物 1 4 を用いた以外は、実施例 2 3 と同様

の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0280] <実施例30>

実施例23における正孔阻止層兼電子輸送層6および7の材料として、実施例6で合成された本発明の化合物15を用いた以外は、実施例23と同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0281] <実施例31>

実施例23における正孔阻止層兼電子輸送層6および7の材料として、実施例17で合成された本発明の化合物18を用いた以外は、実施例23と同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0282] <実施例32>

実施例23における正孔阻止層兼電子輸送層6および7の材料として、実施例12で合成された本発明の化合物66を用いた以外は、実施例23と同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

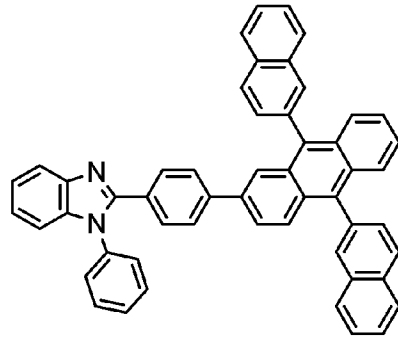
[0283] <実施例33>

実施例23における正孔阻止層兼電子輸送層6および7の材料として、実施例16で合成された本発明の化合物112を用いた以外は、実施例23と同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0284] <比較例1>

比較のために、実施例 23 における正孔阻止層兼電子輸送層 6 および 7 の材料として、WO 2003/060956 に開示されている下記構造式の化合物 118 を用いた以外は、に代え、実施例 23 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

[化146]



(化合物 118)

[0285] 作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行なった。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0286] [表1]

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	輝度[cd/m <sup>2</sup> ] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	発光効率[cd/A] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	電力効率[lm/W] (@10mA/cm <sup>2</sup> )
実施例23	化合物30	4.79	893	8.91	5.86
実施例24	化合物46	4.69	830	8.28	5.56
実施例25	化合物4	4.57	1127	11.25	7.77
実施例26	化合物6	4.11	903	9.01	6.90
実施例27	化合物8	4.59	1106	11.03	7.58
実施例28	化合物10	4.86	933	9.31	6.03
実施例29	化合物14	4.54	1137	11.35	7.87
実施例30	化合物15	4.61	956	9.54	6.51
実施例31	化合物18	4.29	854	8.52	6.25
実施例32	化合物66	4.74	1043	10.40	6.90
実施例33	化合物112	4.92	819	8.19	5.23
比較例1	化合物118	5.95	792	7.92	4.19

[0287] 表 1 に示す様に、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 時における駆動電圧は、前記構造式の化合物 118 を用いた有機 EL 素子 (比較例 1) の 5.95 V に対して、本発明の実施例 23~33 では、4.11~4.92 V と低電圧化した。また、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> の電流を流したときの輝度、発光効率はいずれも向上した。そして、電力効率は比較例 1 の 4.19 lm/W に対して

、実施例 23～33では、5.23～7.871 m/Wと大きく向上した。

[0288] このように本発明の有機EL素子は、一般的な電子輸送材料として用いられている前記構造式の化合物118を用いた素子と比較して、発光効率および電力効率に優れており、さらに実用駆動電圧の顕著な低下が達成できることがわかった。

[0289] ベンゾトリアゾール環構造とピリジン環構造を有する本発明のベンゾトリアゾール誘導体を用いた有機EL素子における顕著な駆動電圧の低下から、かかるベンゾトリアゾール誘導体の電子移動の速度は、一般的な電子輸送材料として用いられている前記構造式の化合物118より各段に速いものと予測される。

### 産業上の利用可能性

[0290] 本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、電子の注入特性が良く、正孔阻止能力に優れており、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、高い発光効率および電力効率を得ることができると共に、実用駆動電圧を低下させることができ、耐久性を改善させることができる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

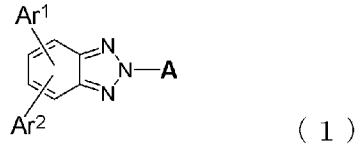
### 符号の説明

- [0291] 1 ガラス基板  
2 透明陽極  
3 正孔輸送層  
4 発光層  
5 正孔阻止層  
6 電子輸送層  
7 電子注入層  
8 陰極

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるベンゾトリアゾール誘導体；

[化1]



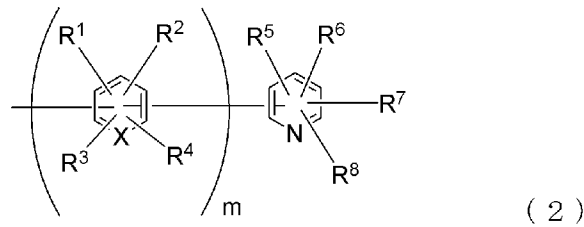
式中、

Ar<sup>1</sup>は、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Ar<sup>2</sup>は、水素原子、重水素原子、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Aは、下記式（2）で示される1価基である、

[化2]



式（2）において、

mは、0または1ないし2の整数を表し、

Xは、炭素原子または窒素原子を表し、

R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子

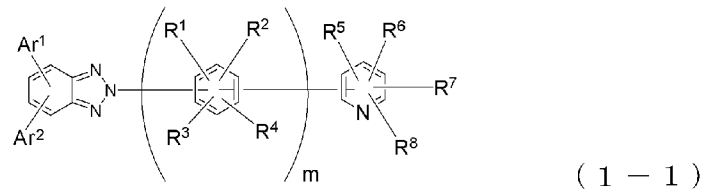
、塩素原子、シアノ基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、

Xが窒素原子である場合、該窒素原子には、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で示される基は結合しておらず且つR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の内の何れか一つは存在しないものとし、

mが2である場合、複数個存在するR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>およびXは、相互に同一でも異なっても良いものとする。

[請求項2] 下記一般式 (1-1) :

[化3]

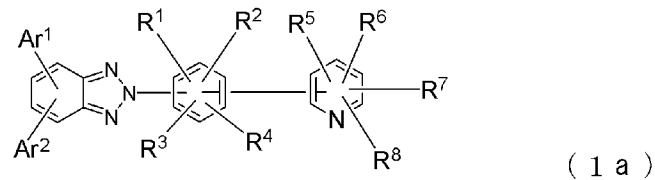


式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である、  
で表される請求項1記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項3] 下記一般式 (1a) :

[化4]

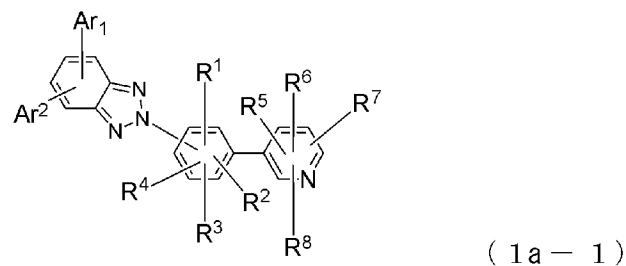


式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である、  
で表される請求項2記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項4] 下記一般式 (1a-1) ;

[化5]



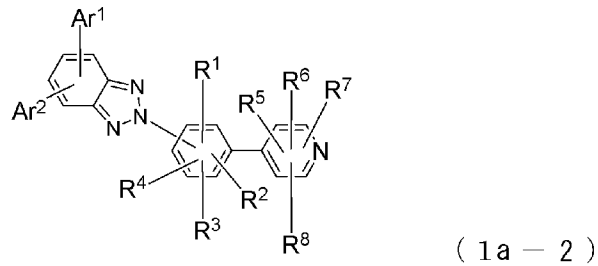
式中、

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である、

で表される請求項3記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項5] 下記一般式(1a-2)；

[化6]



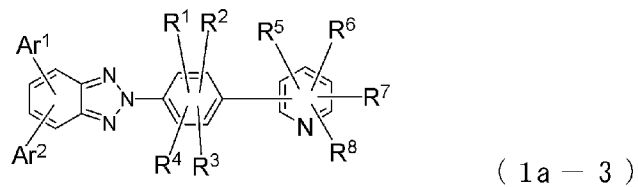
式中、

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>及びmは、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である、

で表される請求項3記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項6] 下記一般式(1a-3)；

[化7]



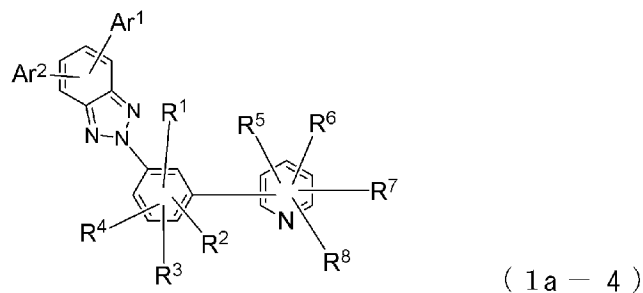
式中、

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>及びmは、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である、

で表される請求項3記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項7] 下記一般式(1a-4)；

[化8]



式中、

$A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $m$ は、前記一般式(1)に記

載したとおりの意味である、

で表される請求項3記載のベンゾトリアゾール誘導体。

[請求項8] 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機層の少なくとも一つの層は、請求項1に記載のベンゾトリアゾール誘導体を含んでいることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

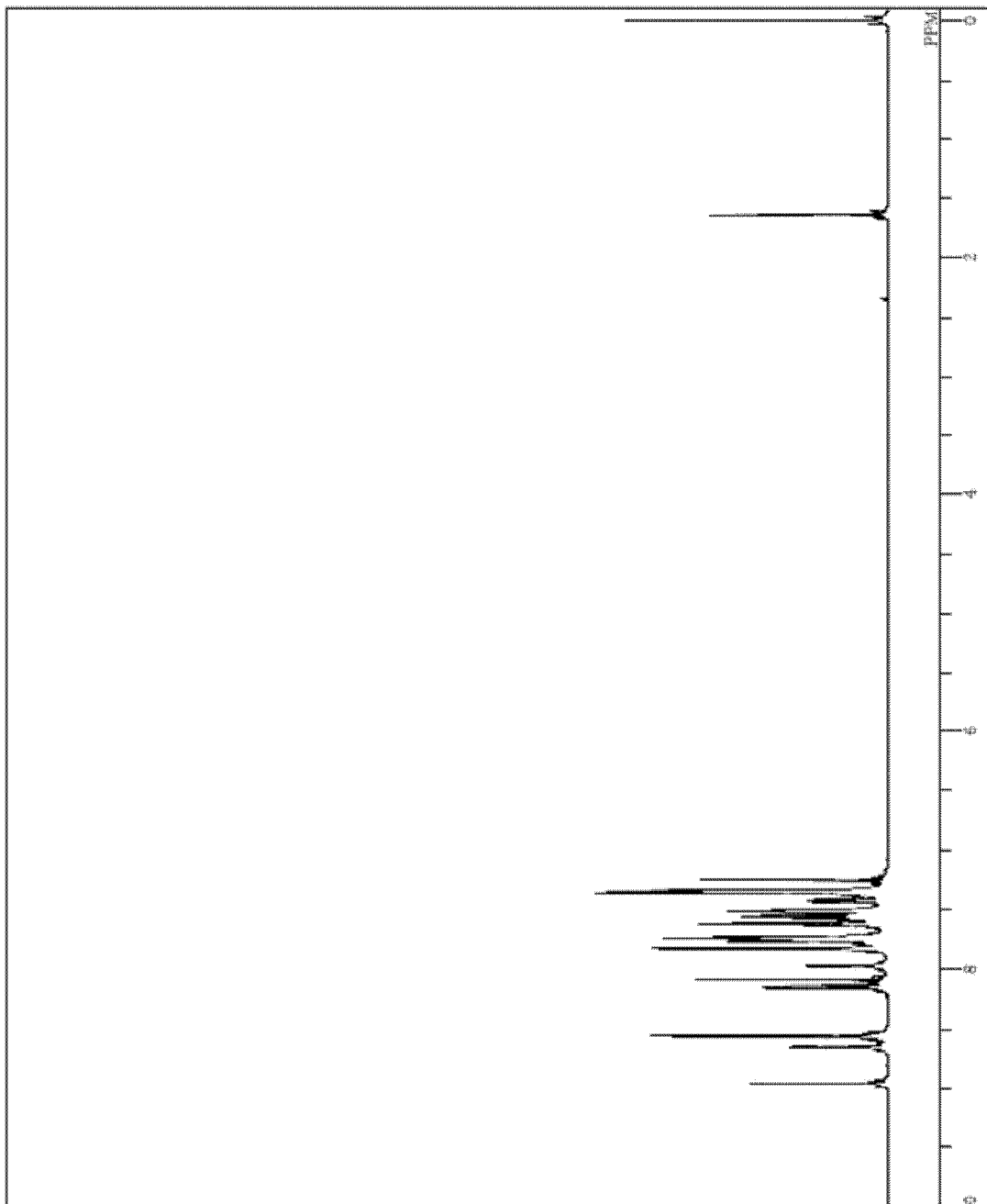
[請求項9] 前記ベンゾトリアゾール誘導体を含む有機層が電子輸送層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 前記ベンゾトリアゾール誘導体を含む有機層が正孔阻止層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

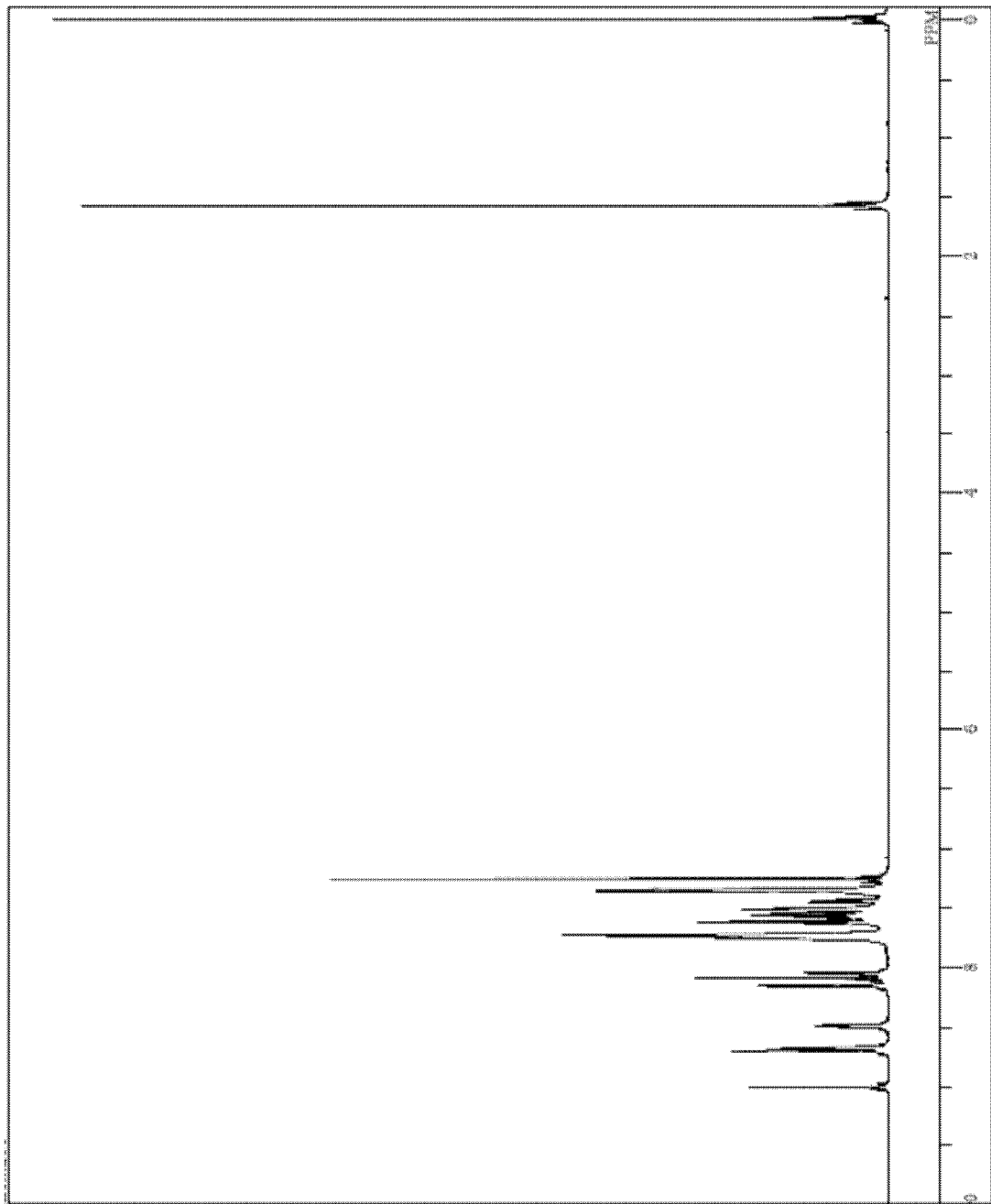
[請求項11] 前記ベンゾトリアゾール誘導体を含む有機層が発光層であり、上記一般式(1)で表される化合物が発光層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項12] 前記ベンゾトリアゾール誘導体を含む有機層が電子注入層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

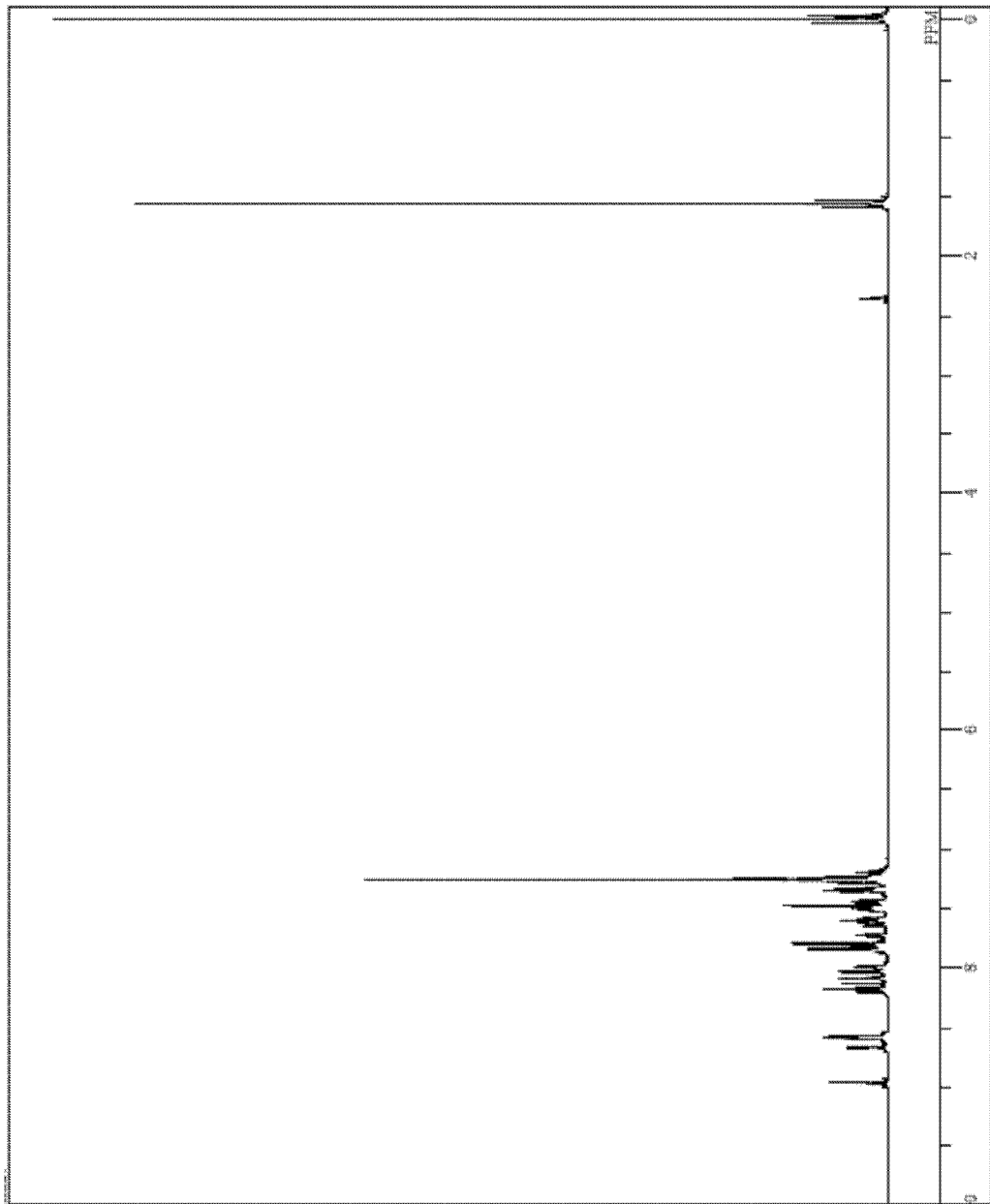
[図1]



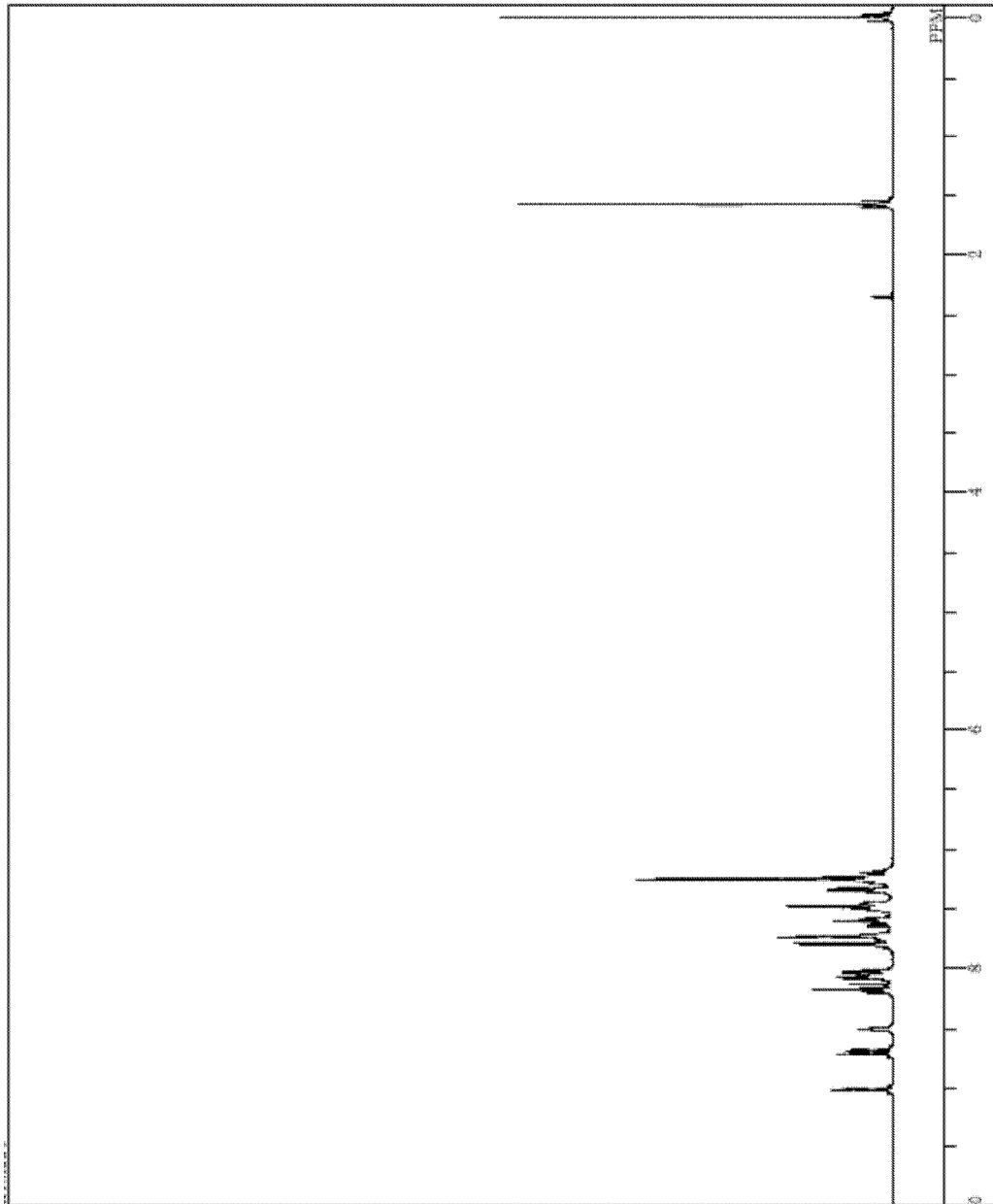
[図2]



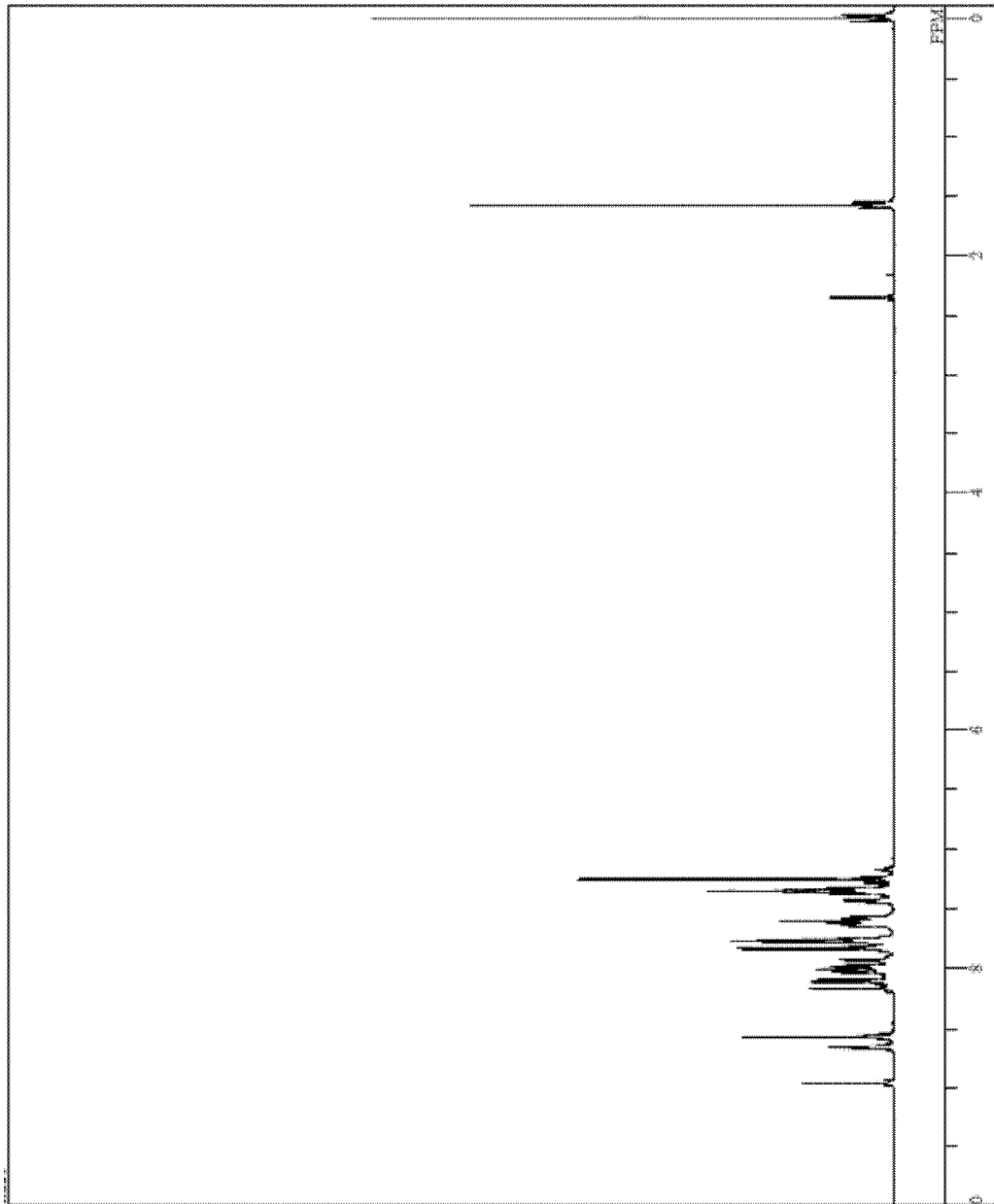
[図3]



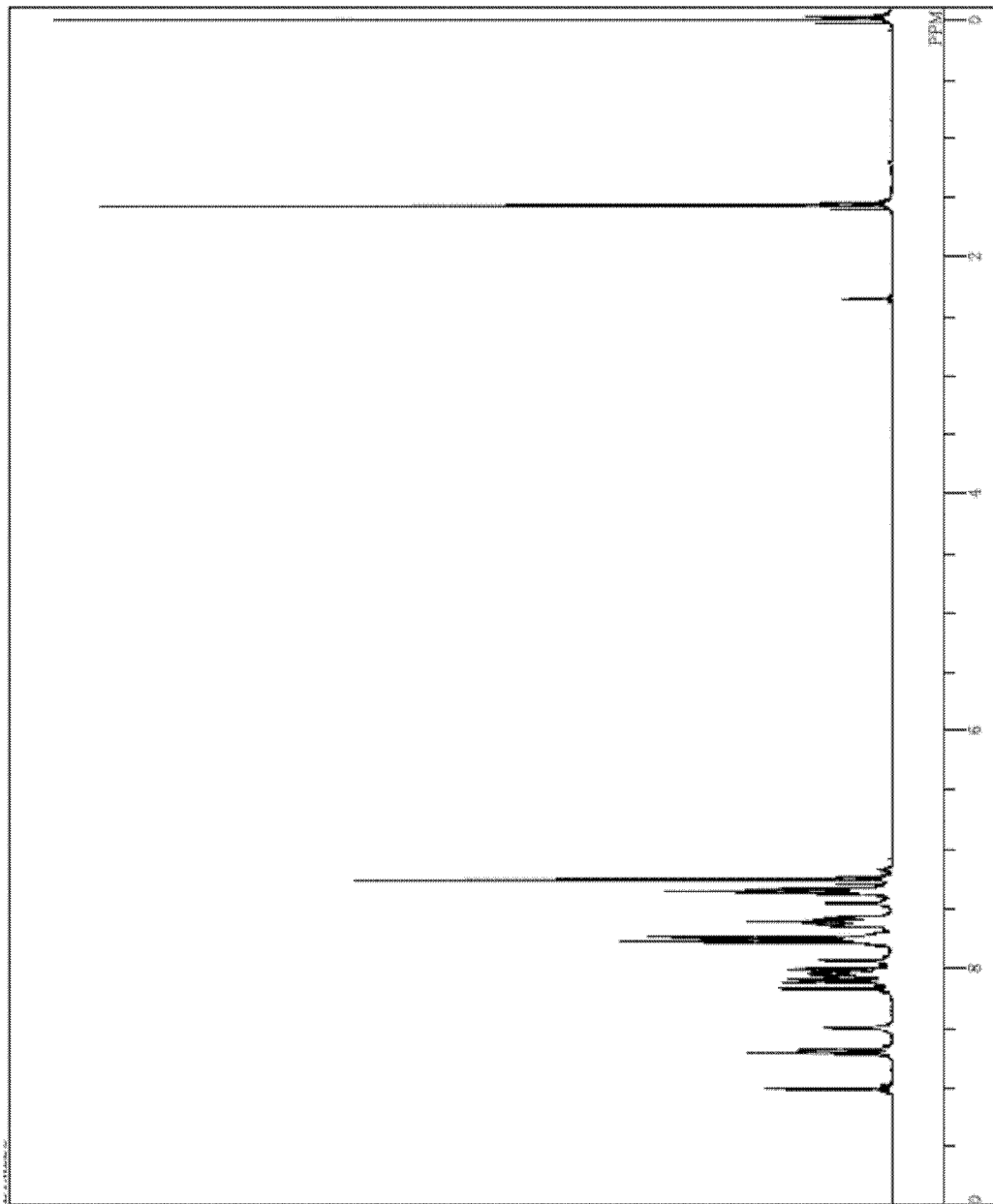
[図4]



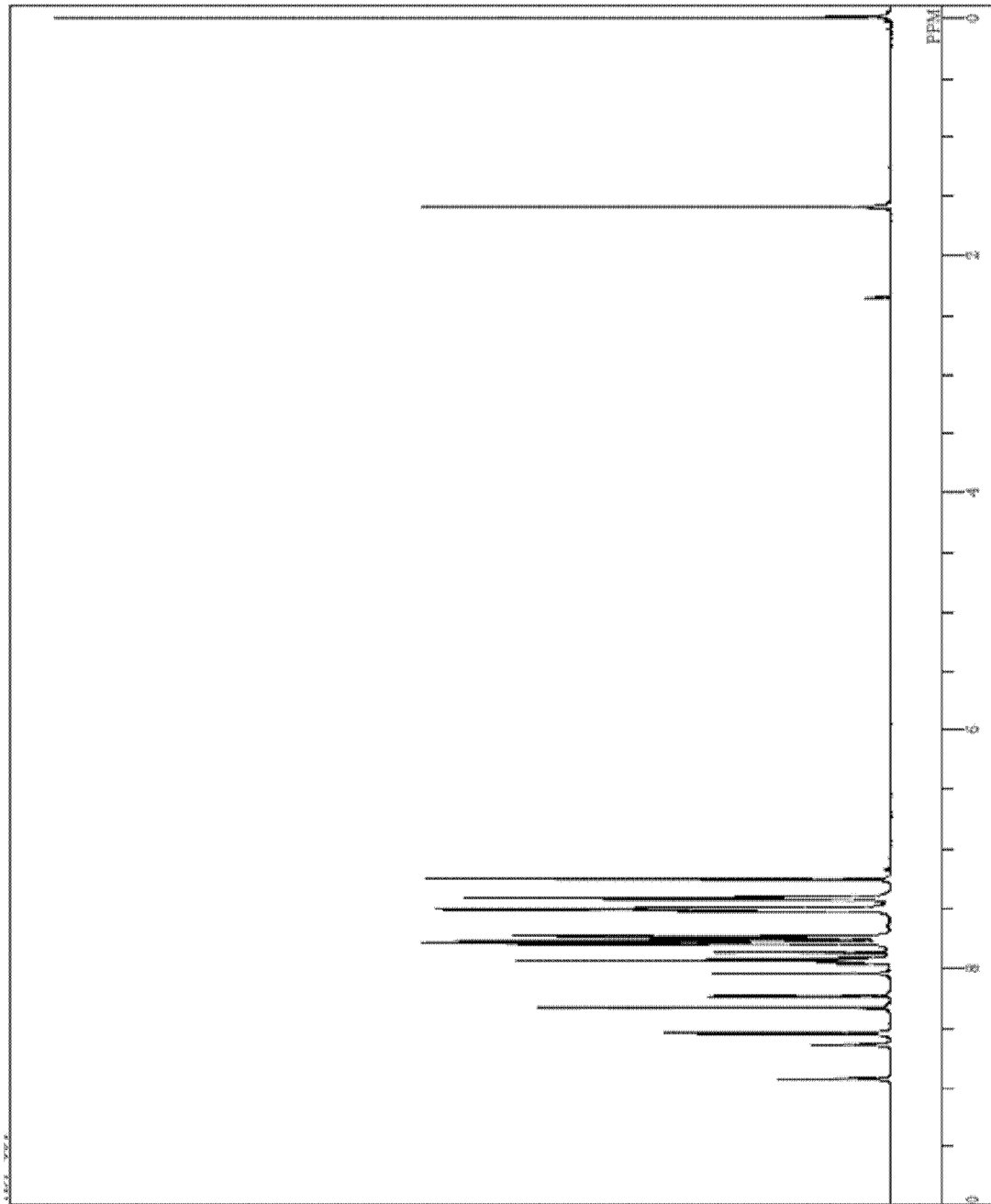
[図5]



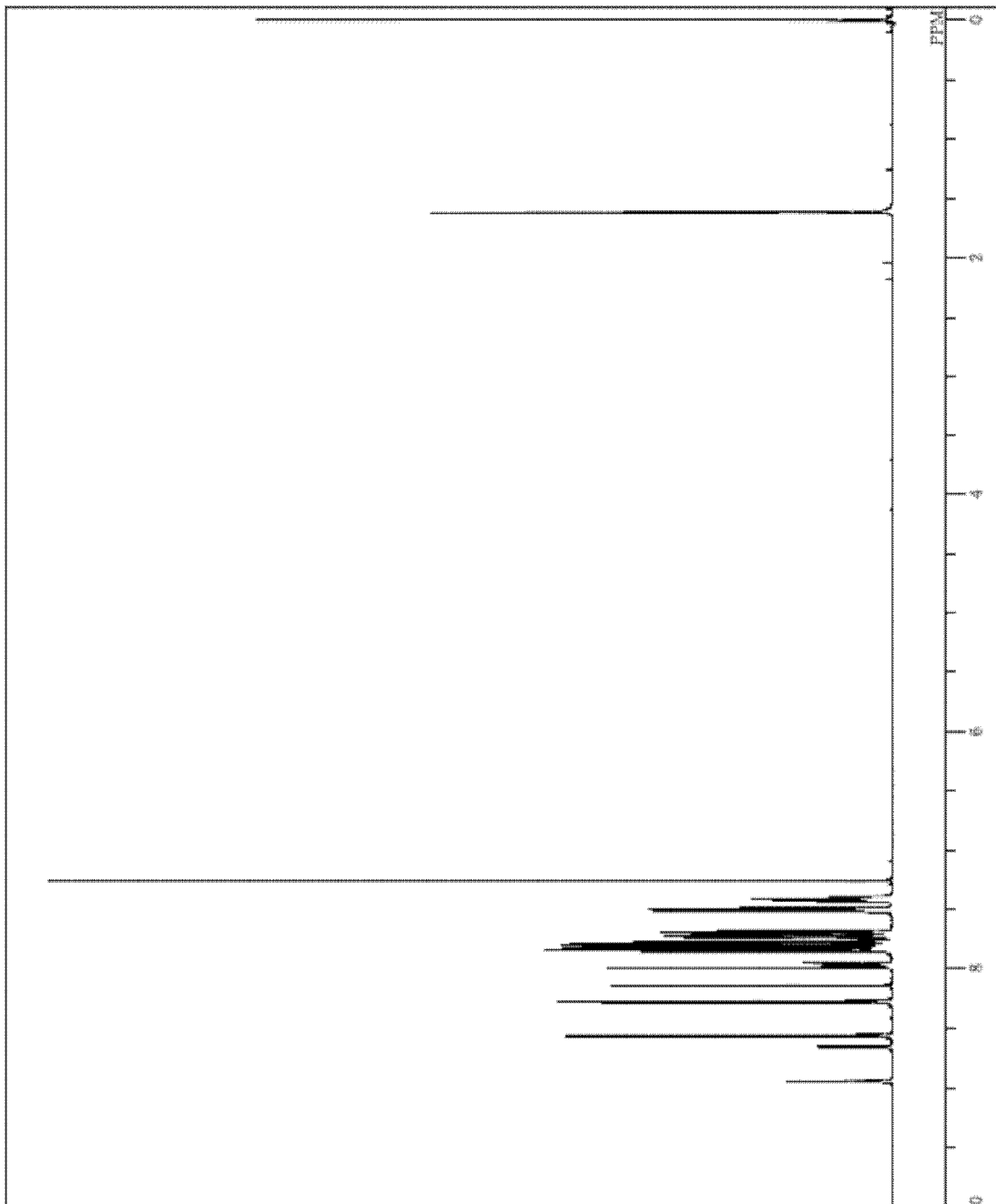
[図6]



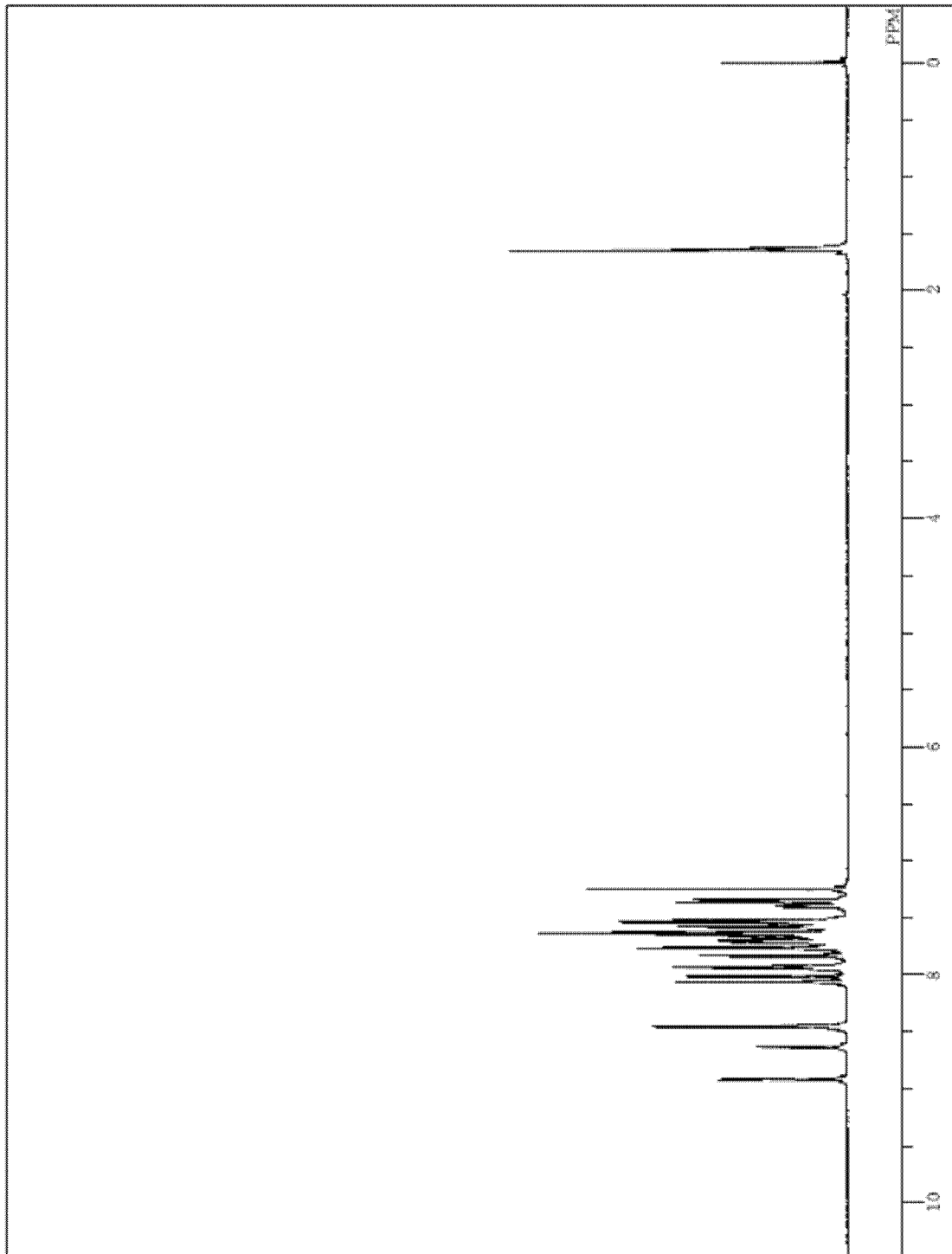
[図7]

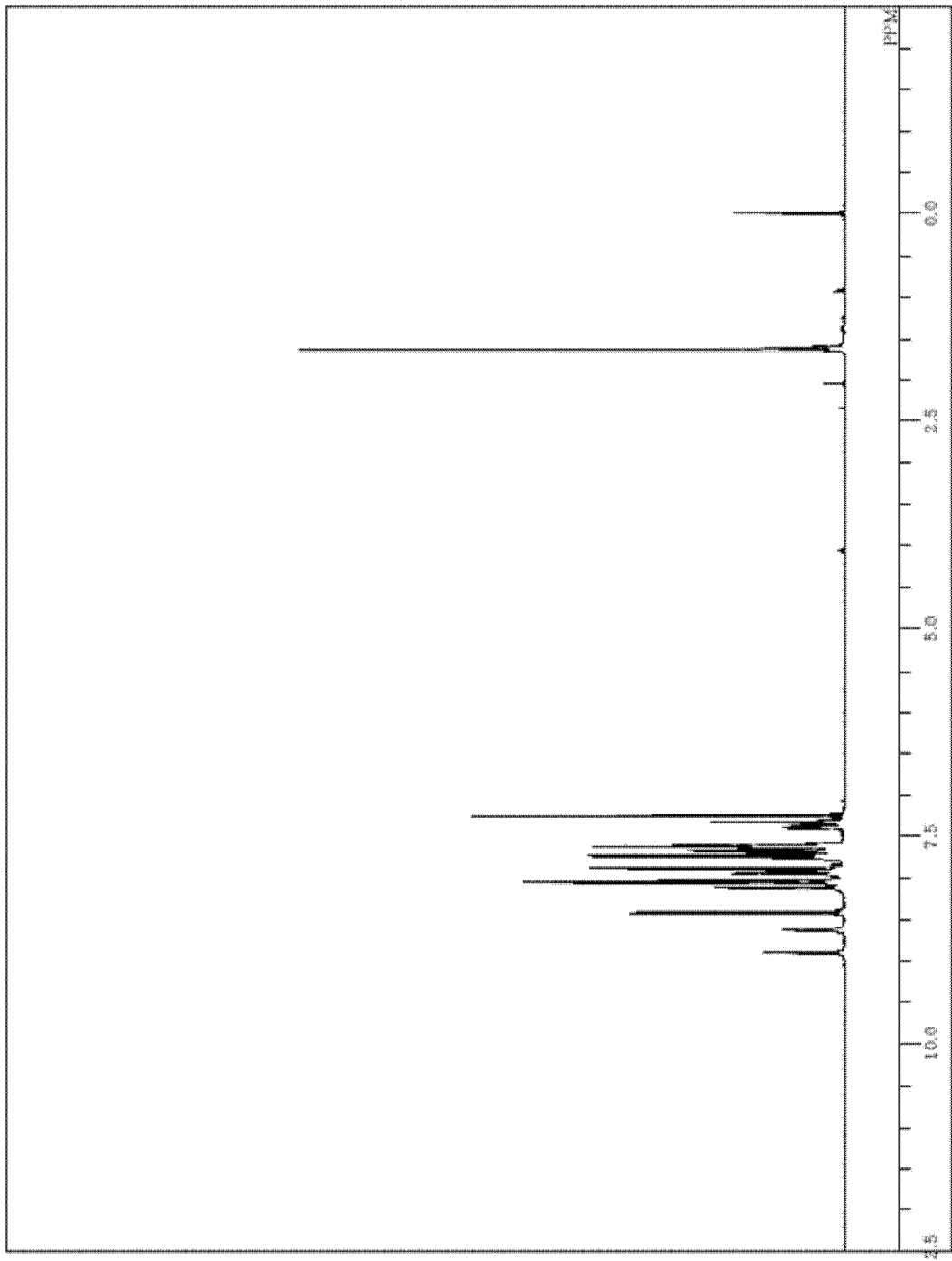


[図8]

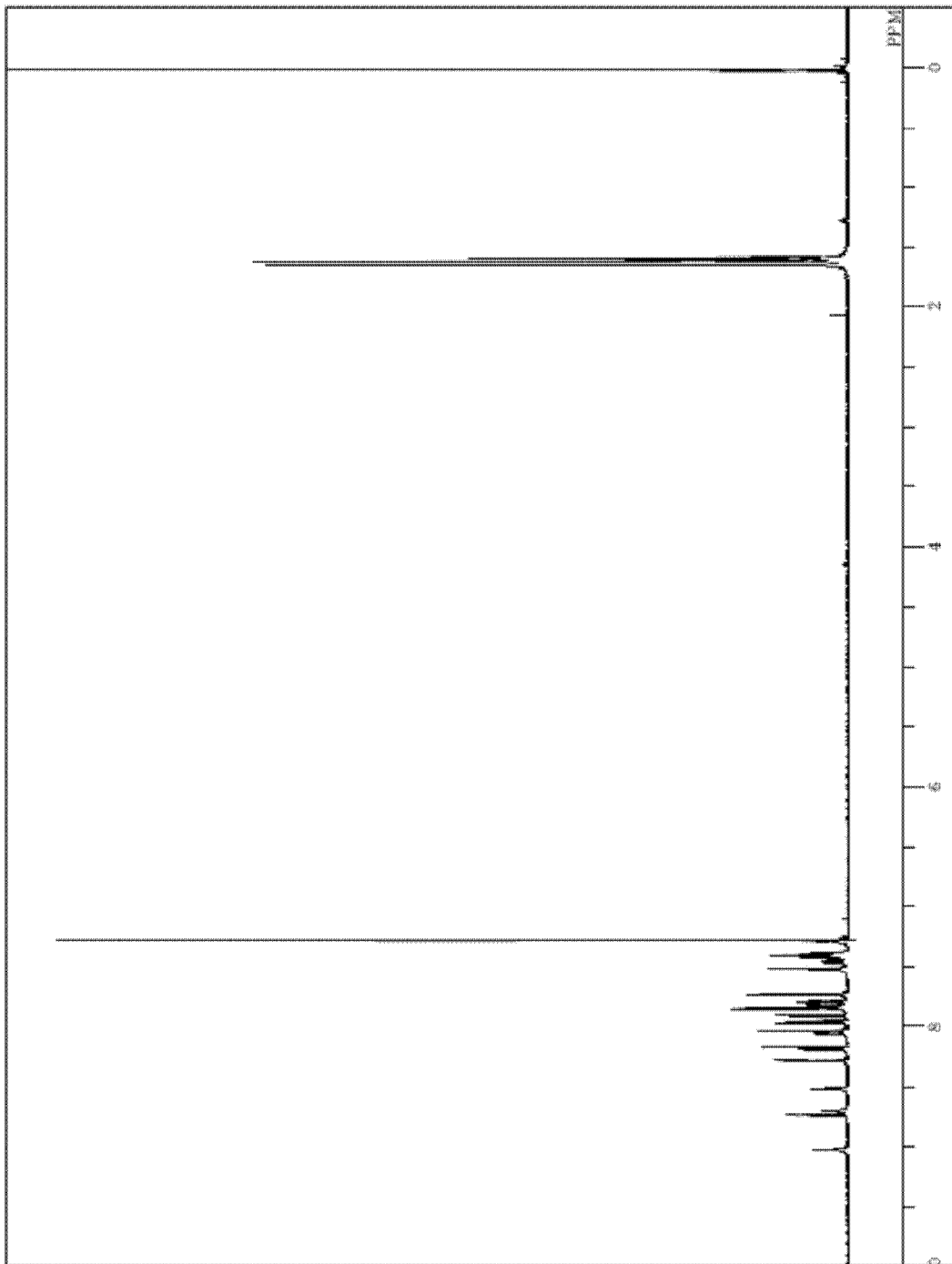


[ 9 ]

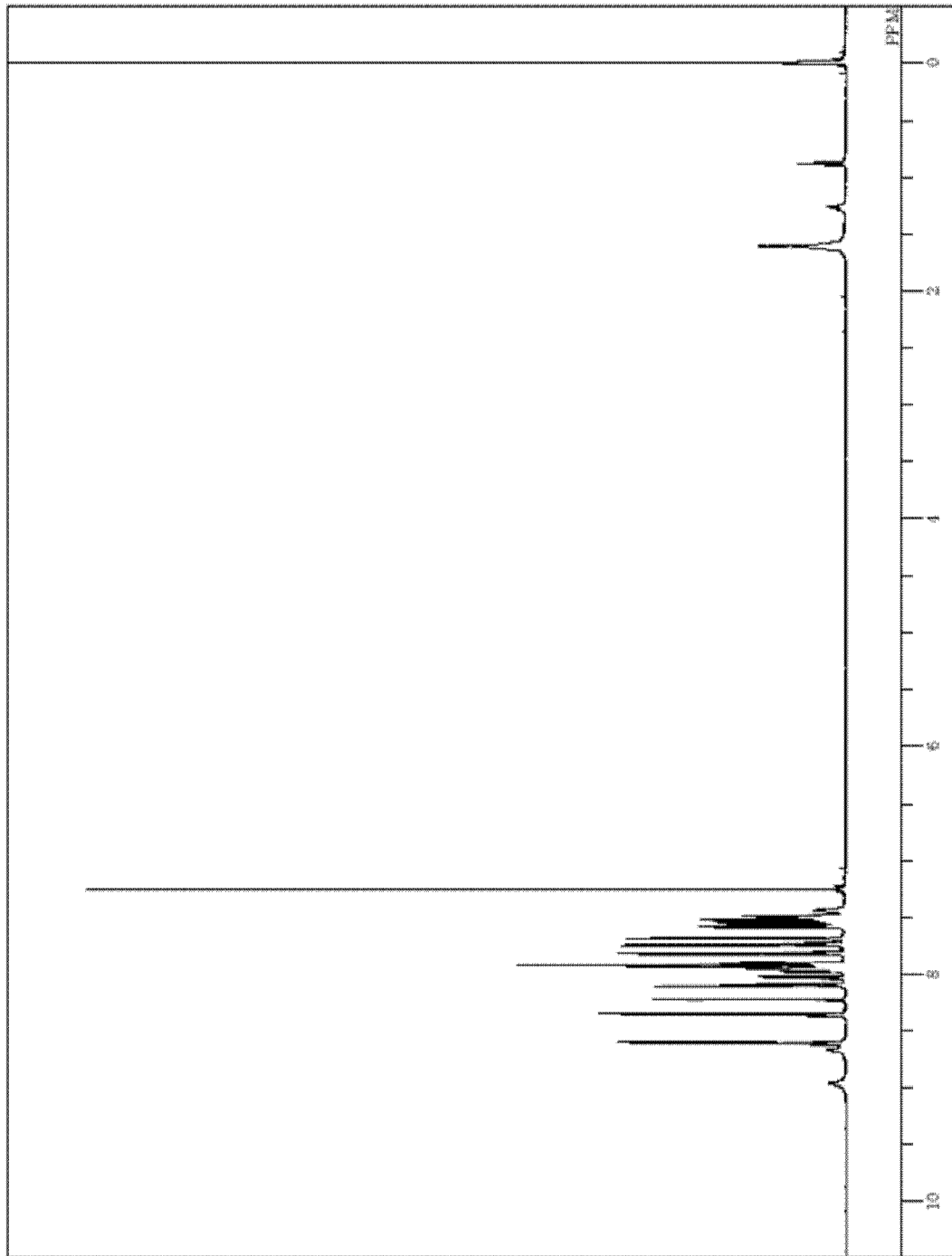


[10]

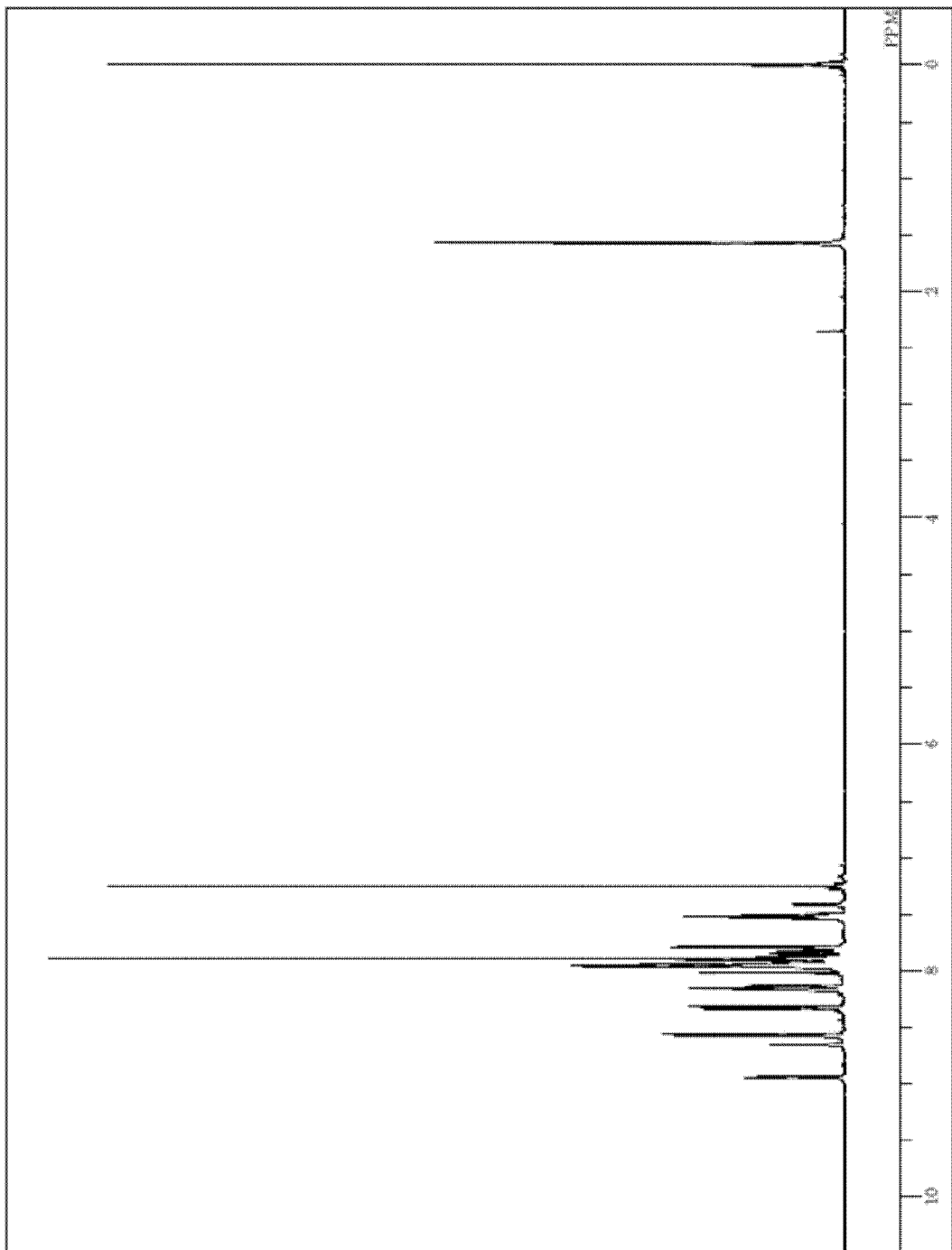
[11]



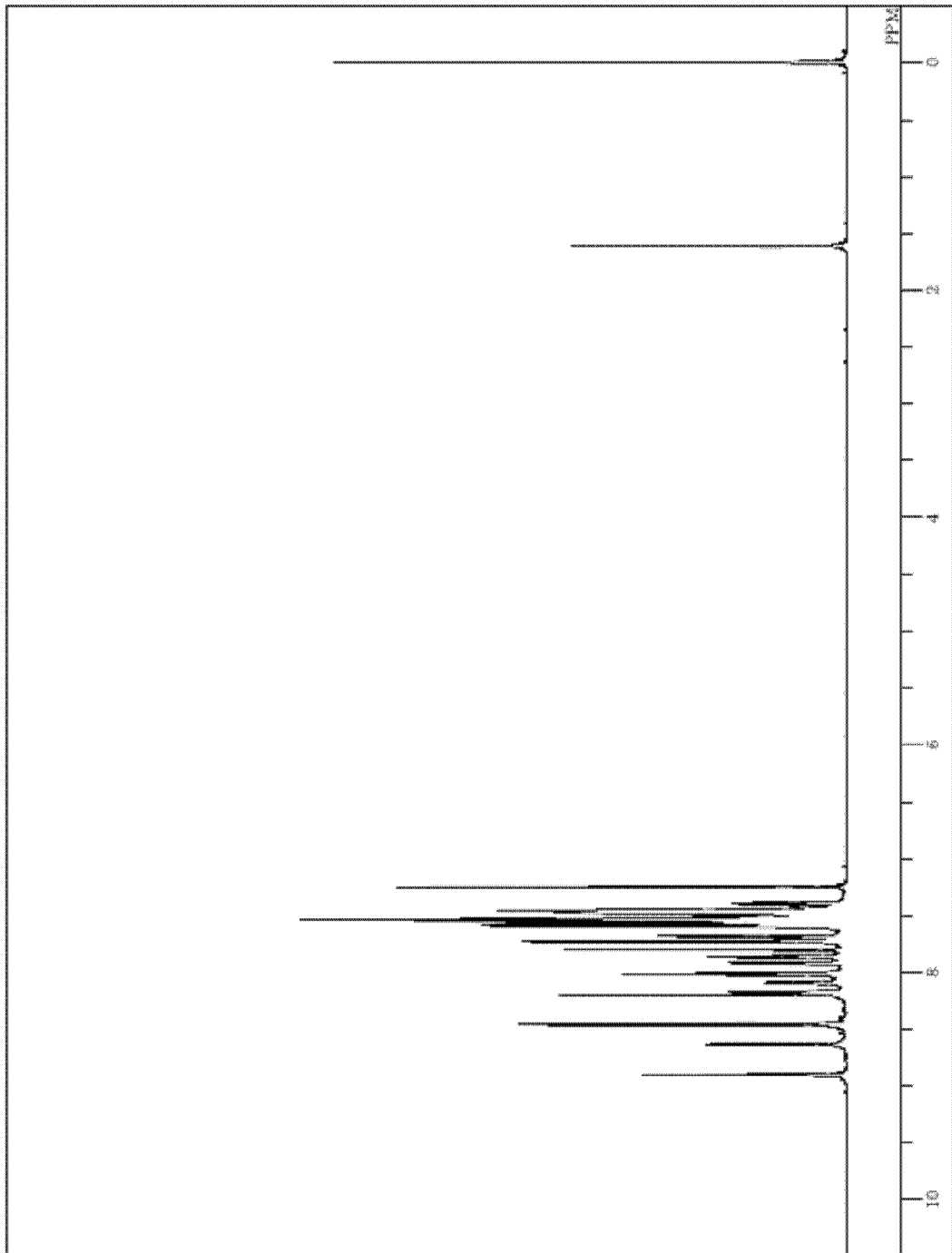
[圖12]



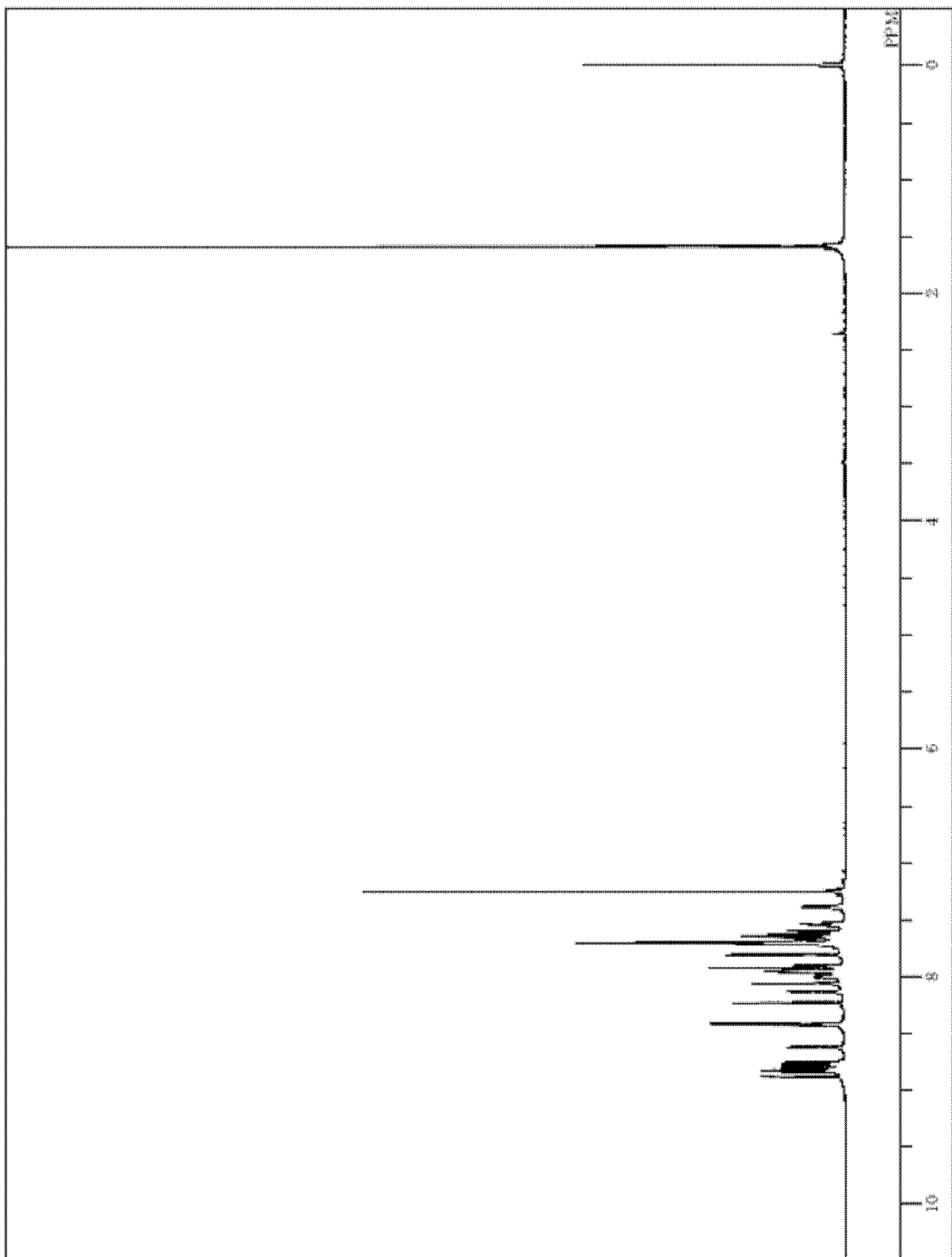
[圖13]



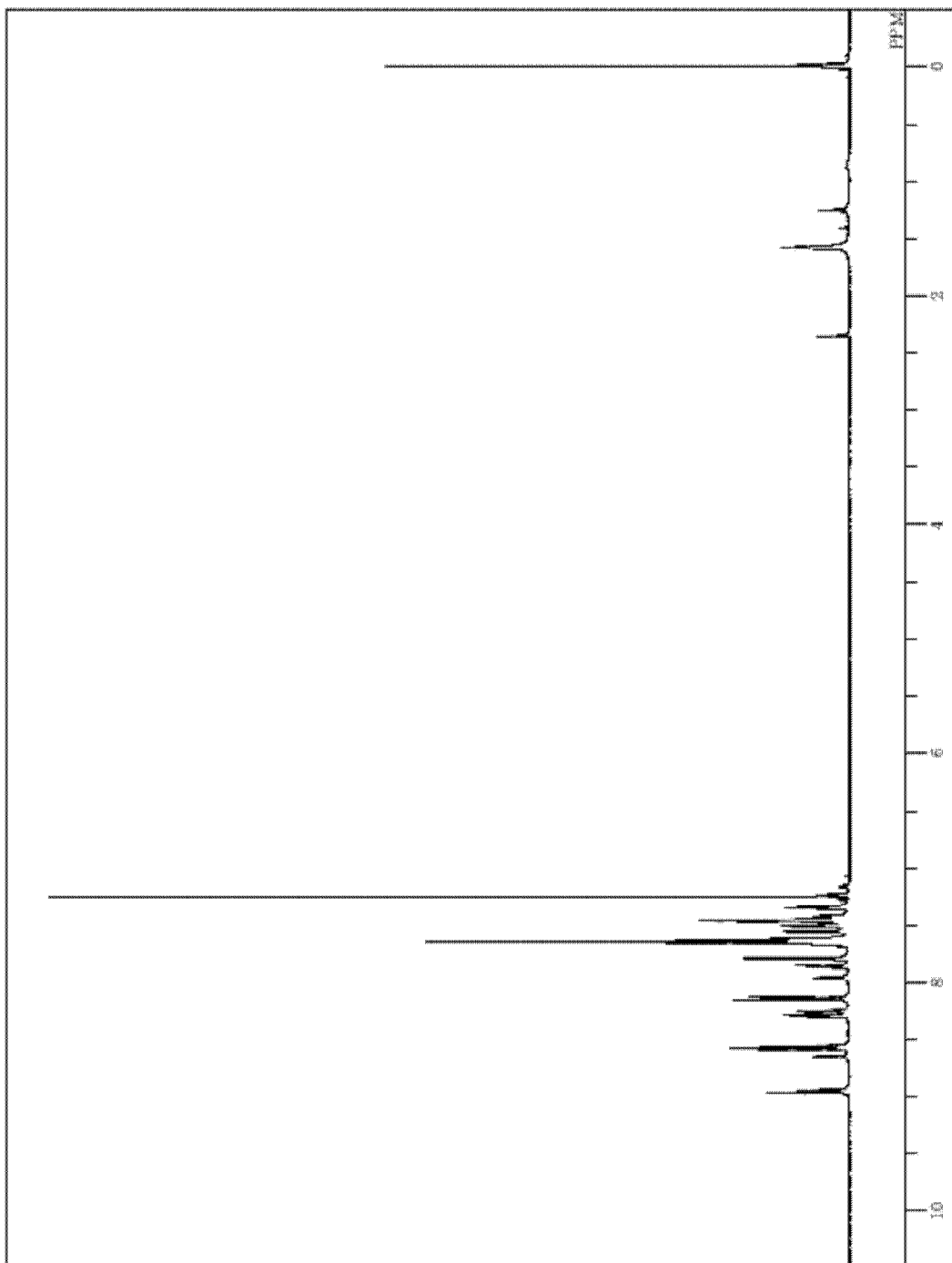
[図14]


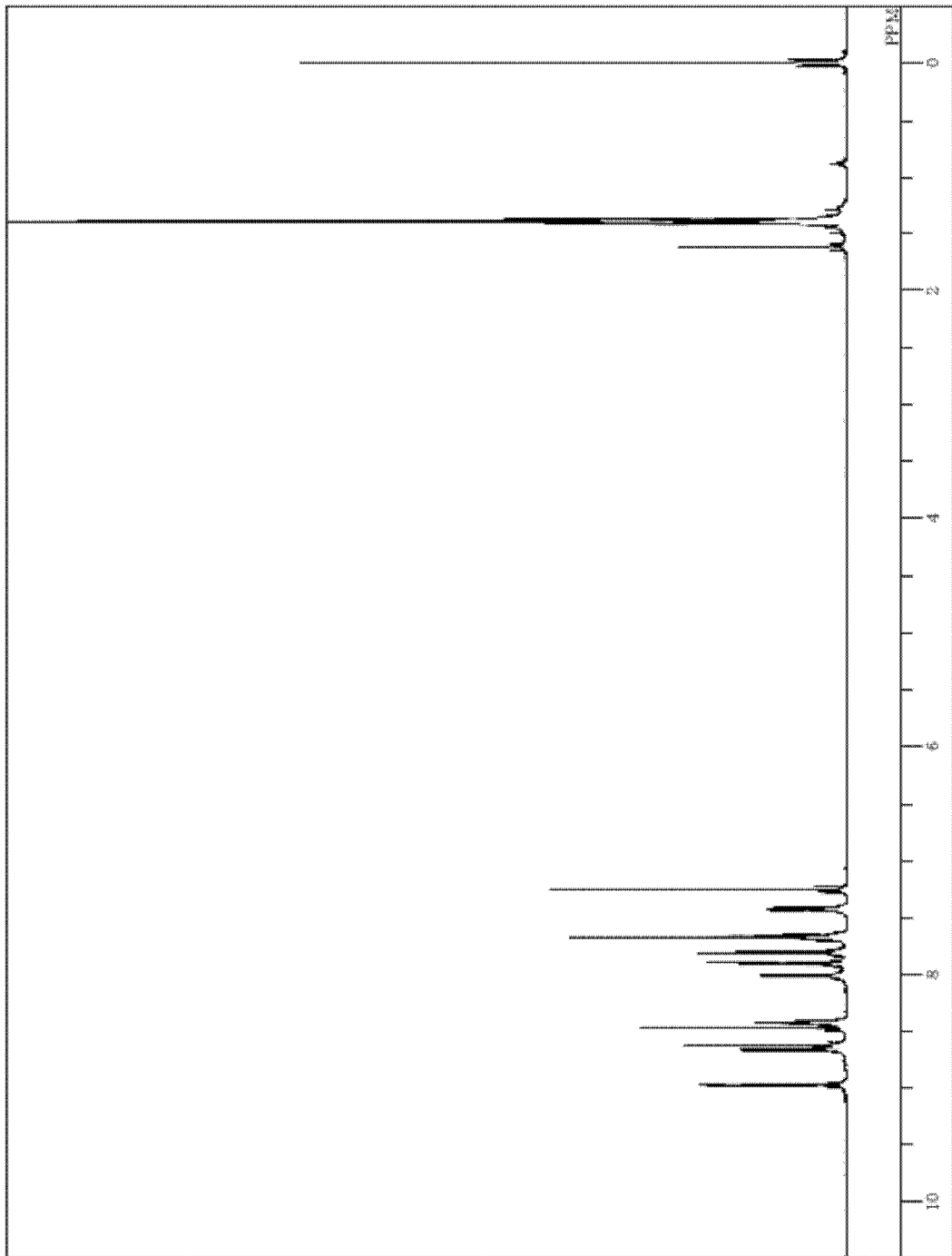


[図15]

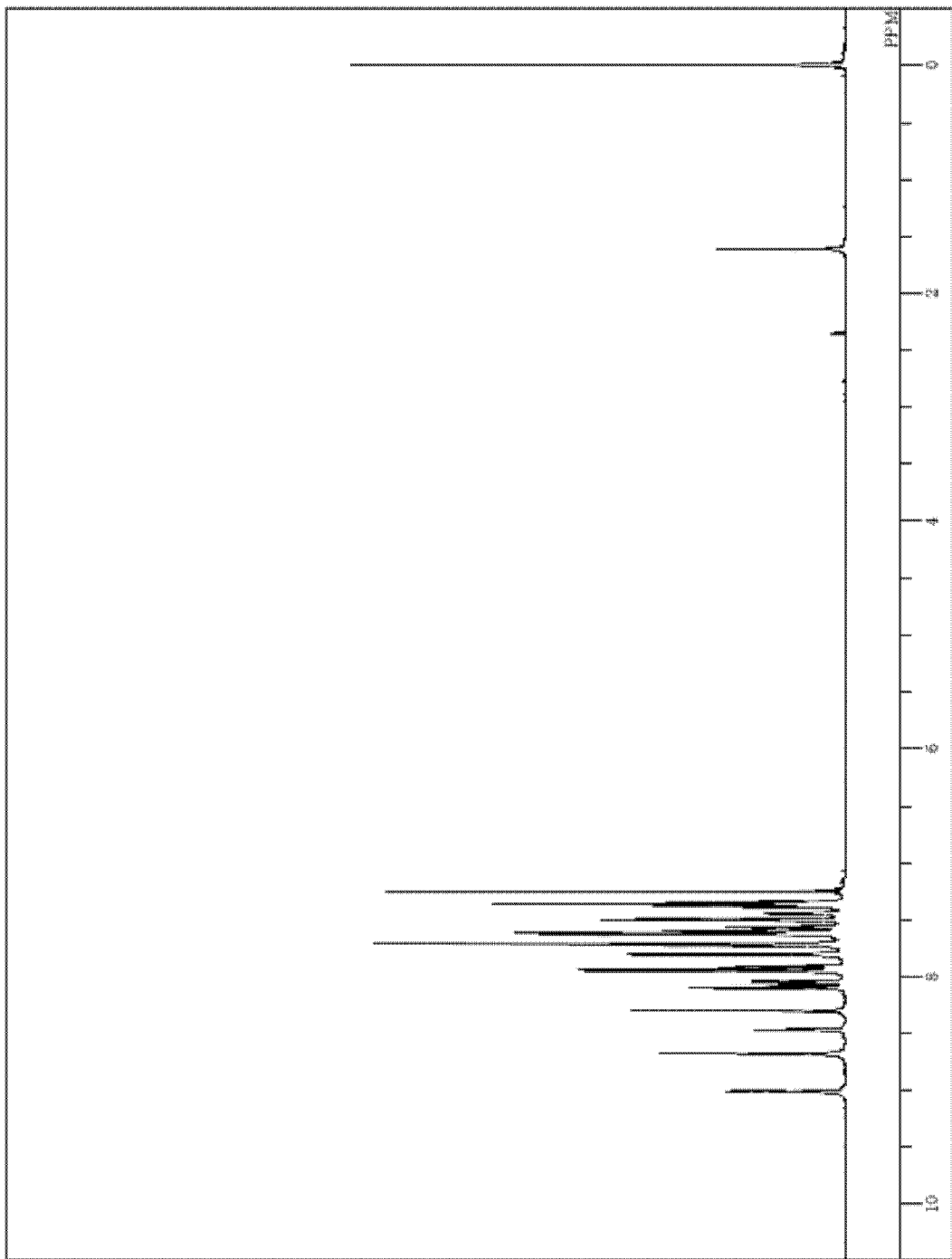


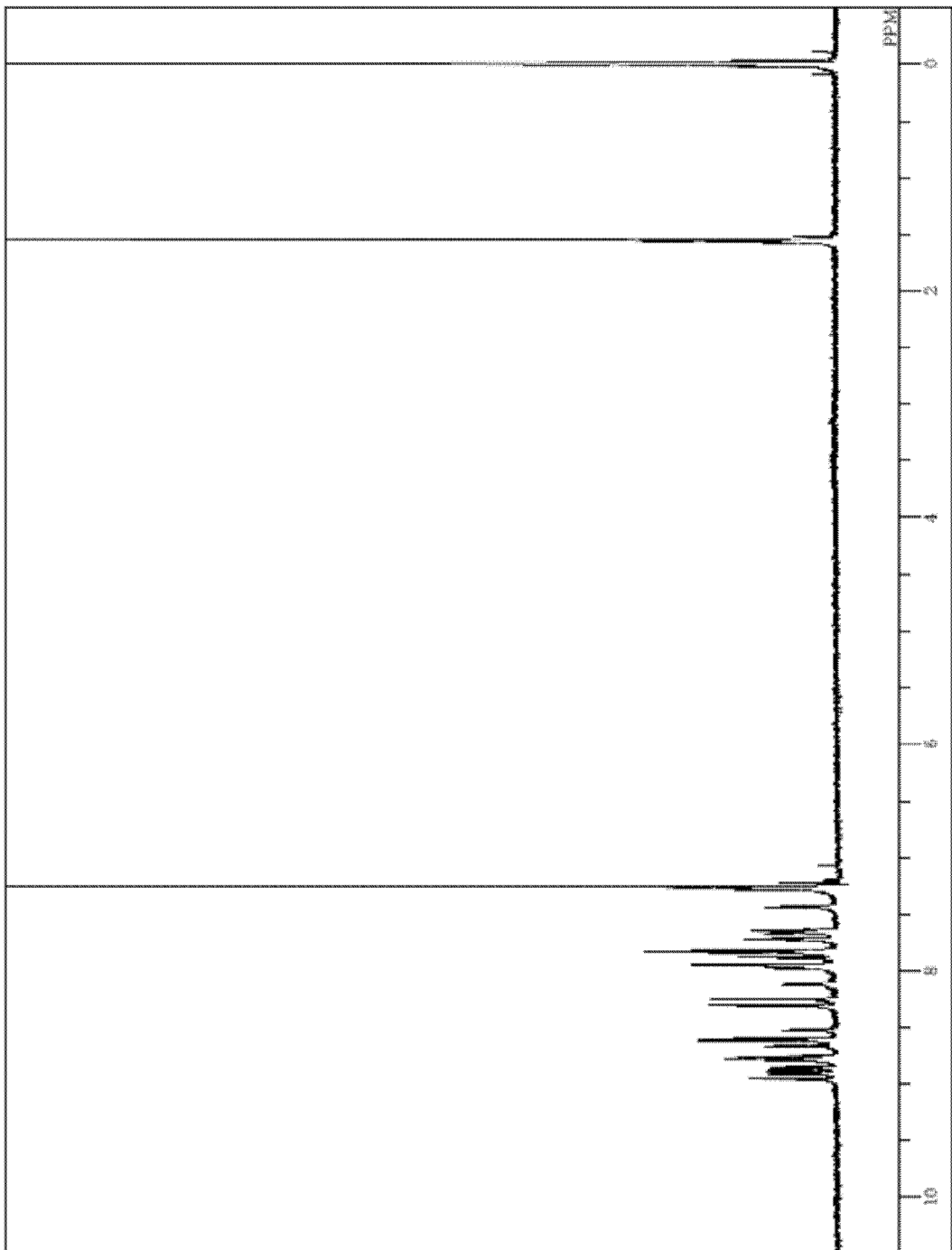
[図16]



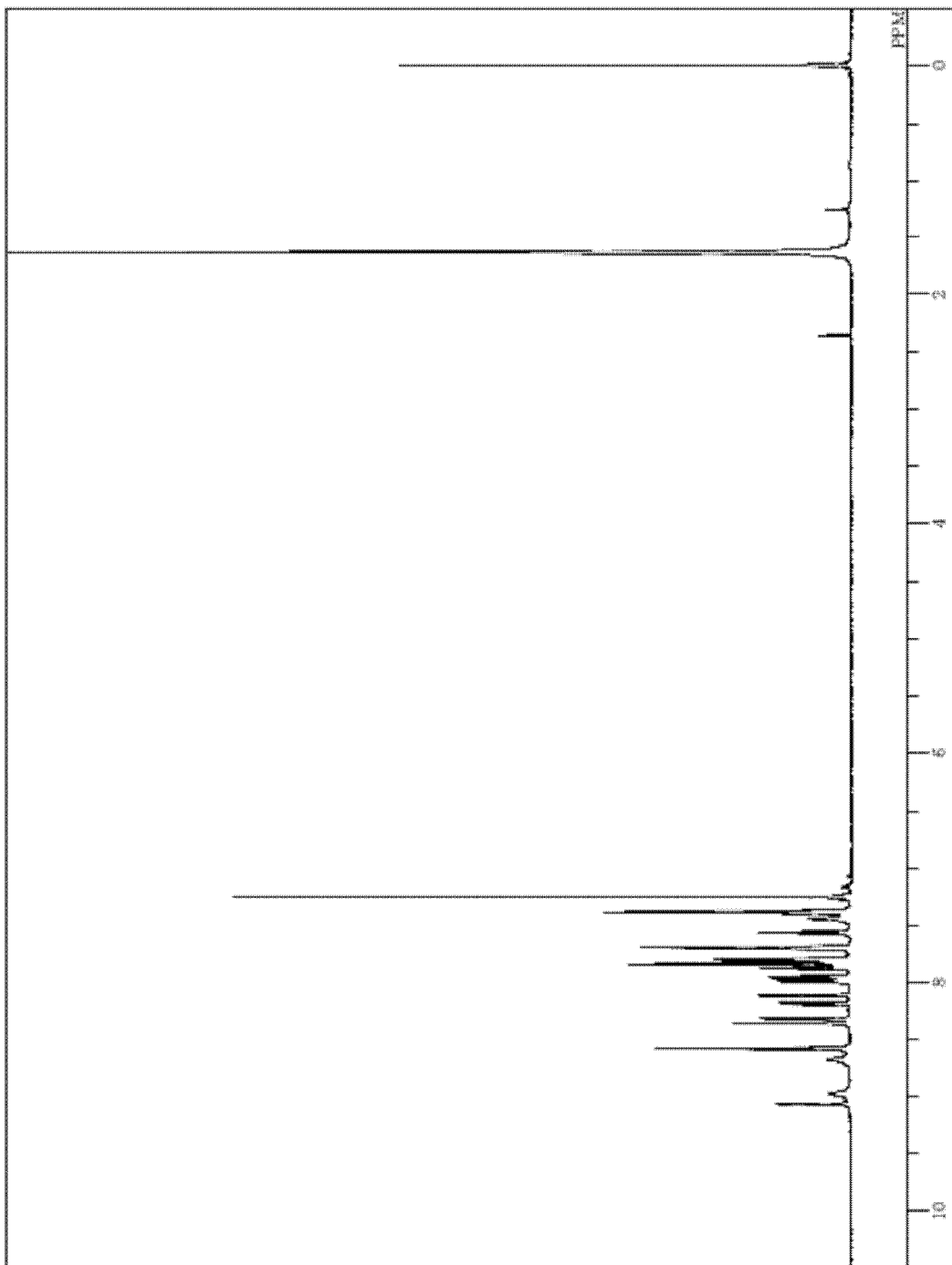
[17]

[18]



[19]

[図20]



[図21]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075994

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D401/10(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,  
H01L51/50(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D401/10, C07D401/14, C09K11/06, H01L51/50

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

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

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

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/107074 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 23 September 2010 (23.09.2010), claims; paragraphs [0024] to [0025], [0034]; compound 23; examples & EP 2409974 A1 & CN 102356076 A & KR 10-2011-0133030 A	1-12
X	WO 2005/054212 A2 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 16 June 2005 (16.06.2005), claim 8; compounds B-9, B-13; page 42; examples & JP 2007-518705 A & US 2008/0027226 A1 & EP 1718622 A2 & KR 10-2006-0105046 A	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 October, 2012 (23.10.12)

Date of mailing of the international search report  
06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/075994

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	GB 2480813 A (SUMMIT CORP. PLC), 07 December 2011 (07.12.2011), example 1 (Family: none)	1, 2 3-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D401/10(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D401/10, C07D401/14, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/107074 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2010.09.23, 請求の範囲, [0024]-[0025], [0034], 化合物 23, 実施例 & EP 2409974 A1 & CN 102356076 A & KR 10-2011-0133030 A	1-12
X	WO 2005/054212 A2 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2005.06.16, Claim 8, Compound B-9, B-13, p.42, Examples & JP 2007-518705 A & US 2008/0027226 A1 & EP 1718622 A2 & KR 10-2006-0105046 A	1-12

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

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23.10.2012 国際調査報告の発送日 06.11.2012

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 P	3852
	深谷 良範 電話番号 03-3581-1101 内線 3492		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X P, A	GB 2480813 A (SUMMIT CORPORATION PLC) 2011. 12. 07, Example 1 (ファミリーなし)	1, 2 3-12