

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

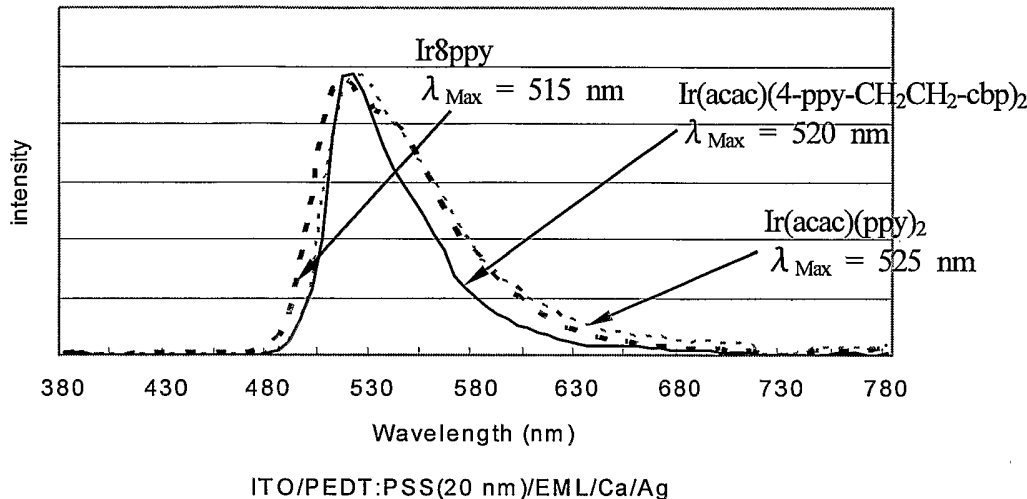
(10) 国際公開番号
WO 2004/078722 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 209/86, 401/14, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22 [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002804 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 政人 (OKADA, Masato) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (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: (74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- 特願2003-062590 2003 年 3 月 7 日 (07.03.2003) JP
- 特願2004-062291 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/ 続葉有 /

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

(54) 発明の名称: 有機化合物、及び有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) **Abstract:** An organic compound capable of realizing high luminous efficiency, whose application by coating technique is easy; and an organic electroluminescence device of high luminous efficiency in which the organic compound is used. In particular, the organic compound is represented by the formula: EM-X-CTM or (EM-X-CTM)-Y wherein EM represents a fluorescent material or phosphorescent material; CTM represents a charge transporting material; X represents a chemical bond chain linking EM with CTM; and Y represents a substituent for at least enhancing the solvent solubility, introduced in any of the EM, CTM and X moieties. Further, there is provided an organic EL device comprising at least one pair of facing electrodes and, interposed between the electrodes, a single or multiple organic compound layers, wherein at least one of the organic compound layers contains the organic compound represented by the formula: EM-X-CTM or (EM-X-CTM)-Y.

(57) 要約: 本発明は、塗布法によるコーティングが容易で、高い発光効率を実現可能な有機化合物、及び当該有機化合物を用いた高い発光効率を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とするものである。EM-X-CTM、又は、(EM-X-CTM)-Y、で表される有機化合物により上記課題を解決した。ここで、EMは蛍光発光性材

/ 続葉有 /



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

料または蛍光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、XはEMとCTMを結合する化学結合鎖であり、YはEM、CTMまたはXの何れかの部位に導入された少なくとも溶媒溶解性を向上させるための置換基である。また、少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機EL素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも1つの層を、EM-X-CTM、又は、(EM-X-CTM)-Y、で示される化合物を含有させることにより、上記課題を解決した。

明 細 書

有機化合物、及び有機エレクトロルミネッセンス素子

5 技術分野

本発明は、有機化合物、及び有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「エレクトロルミネッセンス」を「ＥＬ」と略すことがある）に関し、さらに詳しくは、溶媒溶解性及び発光特性に優れた有機化合物、及び当該有機化合物を含有する有機化合物層を備えた有機ＥＬ素子に関するものである。

背景技術

有機化合物材料の電界発光を利用した有機ＥＬ素子は、蛍光有機化合物に電場を与えることにより発光する自発光型の素子であり、視野角が広いこと、低電圧で駆動できること、高輝度であること、構成層が液晶素子と比べて少なく製造が容易であること、薄形化できること等の多くの長所を有しており、次世代の表示素子として注目されている。特に有機ＥＬ素子は、無機ＥＬ素子に比べ、印加電圧を大幅に低くできるので消費電力を小さくすることができ、小型化が容易で、面発光が可能でありかつ三原色発光も可能であることから活発な研究開発がなされている。

有機ＥＬ素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔・注入輸送層や電子注入・輸送層を適時設けたもの、例えば陽極／正孔注入・輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／陰極などの構成のものが知られている。

有機ＥＬ素子は、素子内に注入された電子と正孔の再結合により生じた励起状態のエネルギーを発光として取り出すものであり、生じた励起状態は、一重項状態が２５％、三重項状態が７５％になると考えられている。蛍光を利用した有機ＥＬ素子では一重項状態のエネルギーのみを利用しているため、内部量子収率が原理的に２５％に留まるの

が難点である。

現在注目されているのが燐光を利用した有機EL素子である。燐光を利用した有機EL素子（燐光有機EL素子ともいう。）では、一重項状態のエネルギーのみならず三重項状態のエネルギーも利用することが可能であり、内部量子収率を原理的には100%まで上げることが可能となる。

燐光有機EL素子は、燐光を発するドーパントとして白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体系発光性材料をホスト材料にドーピングすることにより燐光発光を取り出している（例えば、M. A. Baldo et. al., Nature, vol. 403, p. 750-753 (2000) を参照）。

燐光ドーパントの発光はホスト材料に依存するが、そのホスト材料に必要とされる基本性能としては、正孔輸送性および電子輸送性を有すること、ホスト材料の還元電位が燐光ドーパントの還元電位よりも高いこと、ホスト材料の三重項状態のエネルギーレベルがドーパントの還元電位よりも低いことなどが挙げられ、一般には低分子材料であるCBP（4, 4'-bis(carbazol-9-yl)-biphenyl）が好適に用いられている（例えば、特開平10-168443号公報を参照）。

このような低分子材料を用いた燐光素子は、層構成の最適化を容易に行うことができるため、高効率化や長寿命化が期待できるが、一方で経時的に有機層の結晶化や凝集が起これ素子が劣化して、素子寿命に多大な影響を与えるといった問題がある。さらに、蒸着プロセスにより素子を作製しなければならず、大掛かりな蒸着装置が必要でコストが高いという問題があり、さらに、基材の大面积化が困難という問題がある。真空蒸着法に比べてコストが安価で、大面积ディスプレイの製造が可能な方法としては、溶媒を用いて基材に塗布する塗布法がある。しかしながら、従来の低分子材料を溶剤に溶解又は分散させて塗工液を調製しようとしても溶解性、分散性が悪いため、均一で安定な塗工液が得られず、成膜できても膜安定性が悪いため、従来の低分子材料を塗布法により利用することは困難であった。

こうした問題を解決すべく、近年塗布法により成膜可能な燐光素子が開発されている。例えば、①PV Cz（ポリビニルカルバゾール）などの高分子ホストとIr(ppy)₃（トリス（2-フェニルピリジネート-N, C^{2'}）イリジウム(III)錯体）などの低分子燐光ゲストとの混合溶液を塗布する方法（例えば、特開2001-257076号

公報を参照)、②ホスト分子とゲスト分子のモノマーを共重合させた高分子の溶液を塗布する方法(例えば、J.-S. Lee et. al., Polymer Preprints 2001, 42(2), p. 448-449(2001)、鈴木充典、時任静士, NHK技研 R & D, No. 77, p. 34-41(2003)を参照)、③共役系デンドリマーの中心に低分子燐光ゲストを配し、低分子ホストとの混合溶液を塗布する方法(例えば、S.-C. Lo et. al., Adv. Mater., vol. 14, No. 13-14, p. 975-979(2002)を参照)、等が報告されている。また、酸素や水に対する安定性を高めた有機EL素子についても報告されている(例えば、特表2002-543570号公報を参照)。

発明の開示

10

しかしながら、上述した報告例では、溶液をスピン塗布して容易に成膜することができるが、発光特性や素子寿命が十分ではないという課題がある。発光特性や素子寿命が不十分な理由として、①と②の報告例においては、ホスト高分子自身に電子輸送能がないためにオキサジアゾールやトリアゾールなどの電子輸送性低分子を必須とした塗布溶液を用いているが、その電子輸送性低分子材料が劣化や凝集を起こし易いためと考えられている。また、③の報告例においては、ゲスト分子は、その発光中心の周囲に枝(デンドロン)を持ち、ゲスト分子の均一分散に寄与しているが、反面、最近接のホスト-ゲスト分子同士が最適な分子間距離と相対的配向状態を必ずしもとることができず、効率的なエネルギー移動が行われていないのではないかと考えられている。

20 本発明は、上記問題を解決するためのなされたものであり、その目的とするところは、塗布法によるコーティングが容易で、高い発光効率を実現可能な有機化合物、及び当該有機化合物を用いた高い発光効率を有する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。

25 本発明者は、塗布法によるコーティングが容易であり、高い発光効率を有する有機EL素子の研究を行っている過程で、以下のことを見出した。すなわち、化合物中にEM分子とCTM分子を含有させ、それを溶媒可溶性を有する分子鎖で繋ぐことにより、塗布の容易性と均一分散性を向上させ、また、付加した分子鎖で繋がれた最近接のホスト-ゲスト分子間距離と相対的な配向状態を最適化することが可能で、従来の塗布法によ

る燐光素子に比べ、再結合時の発光効率を大幅に向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第1形態に係る有機化合物は、一般式(1)で表されることを特徴とする。

5



この一般式(1)中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、
10 また環上には置換基を有していても良い2価の有機基である。

また、本発明の第2形態に係る有機化合物は、一般式(2)で表されることを特徴とする。

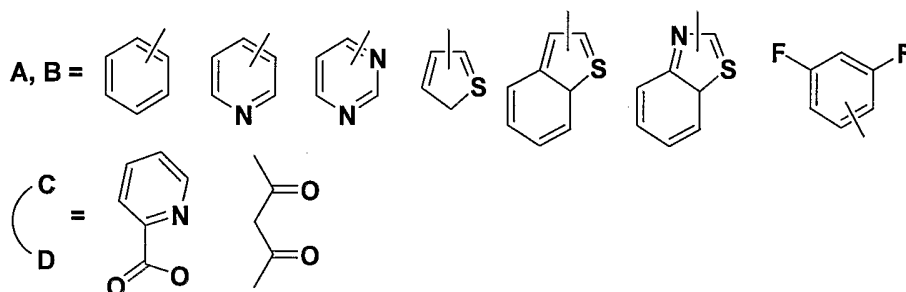
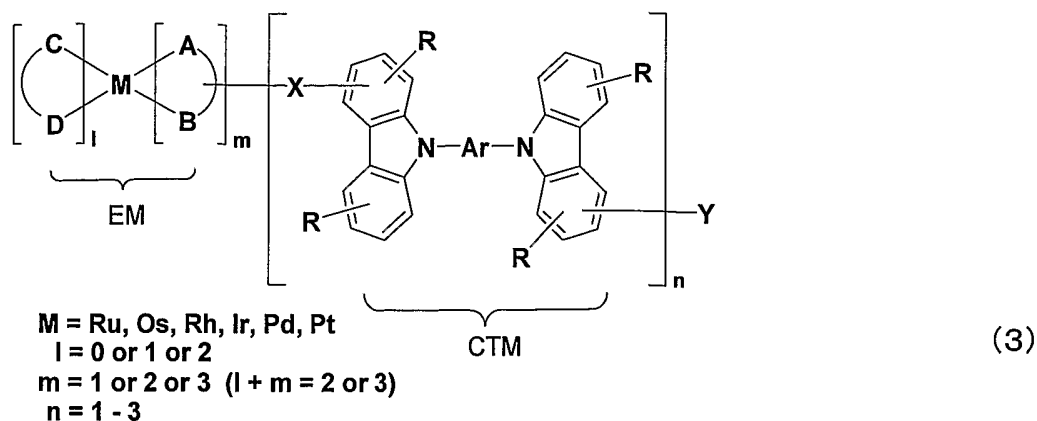
15



この一般式(2)中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、
20 また環上には置換基を有していても良い2価の有機基であり、YはEM、CTMまたはXの何れかの部位に導入された少なくとも溶媒溶解性を向上させるための置換基(この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。)である。

25

また、本発明の第3形態に係る有機化合物は、一般式(3)で表されることを特徴とする。



この一般式 (3) 中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料を示し、CTMは電荷輸送性材料を示す。また、Arは未置換もしくは置換のアリーレン基または複素環化合物基であり、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基であり、Yは少なくとも溶媒溶解性を向上させるために必要に応じて任意に設けられる置換基（この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。）である。

これらの第1～第3形態に係る有機化合物は、化学結合鎖Xで発光性材料EMと電荷

輸送性材料CTMとを連結してなる一般式(1)～(3)の化合物であり、その化学結合鎖Xに基づく良好な溶媒溶解性により、溶媒中に均一に溶解又は分散し易い状態となっている。そのため、この化合物を含む塗料を用いて被塗布材上に塗布すれば、化合物は塗膜中に凝集することなく分散することが可能となるので、被塗布材上の各部において均一な発光特性をもたらすことができる。さらに本発明に係る有機化合物は、その化学結合鎖Xが最近接のホストゲスト分子間距離と相対的配向状態を最適化すると共に電荷移動の障壁として作用するので、電荷輸送性材料CTMから発光性材料EMへの電荷のホッピング伝導を確保でき、有機EL素子に用いられた場合に、より高い発光効率を達成することができる。特に、第2、第3形態においては、置換基Yを有するので、この置換基Yの作用により、化合物の溶媒溶解性をより向上させることができる。この置換基Yは、化合物に立体障害を持たせるように振る舞うので、化合物が溶媒中に溶解又は分散した際の凝集等を防ぎ、有機化合物層を構成する低分子又は高分子バインダー中に、単分散に近い状態で均一に分散させることができる。化合物が膜中に均一に分散することは、注入された電荷に基づく発光が面内で均一に生じることとなるので、発光効率の向上にも寄与できる。

上述した本発明の第1～第3形態に係る有機化合物においては、前記EMとCTMとの間の分子間距離が、化合物の溶解性及び／又はホッピング伝導を確保できる所定の長さに制御されていることが好ましい。

本発明の第1～第3形態に係る有機化合物において、前記EMとCTMとの間の分子間距離に関しては、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ としたとき、 $A \rightarrow B$ が3 Å以上であることが、主として溶解性の点から好ましい。

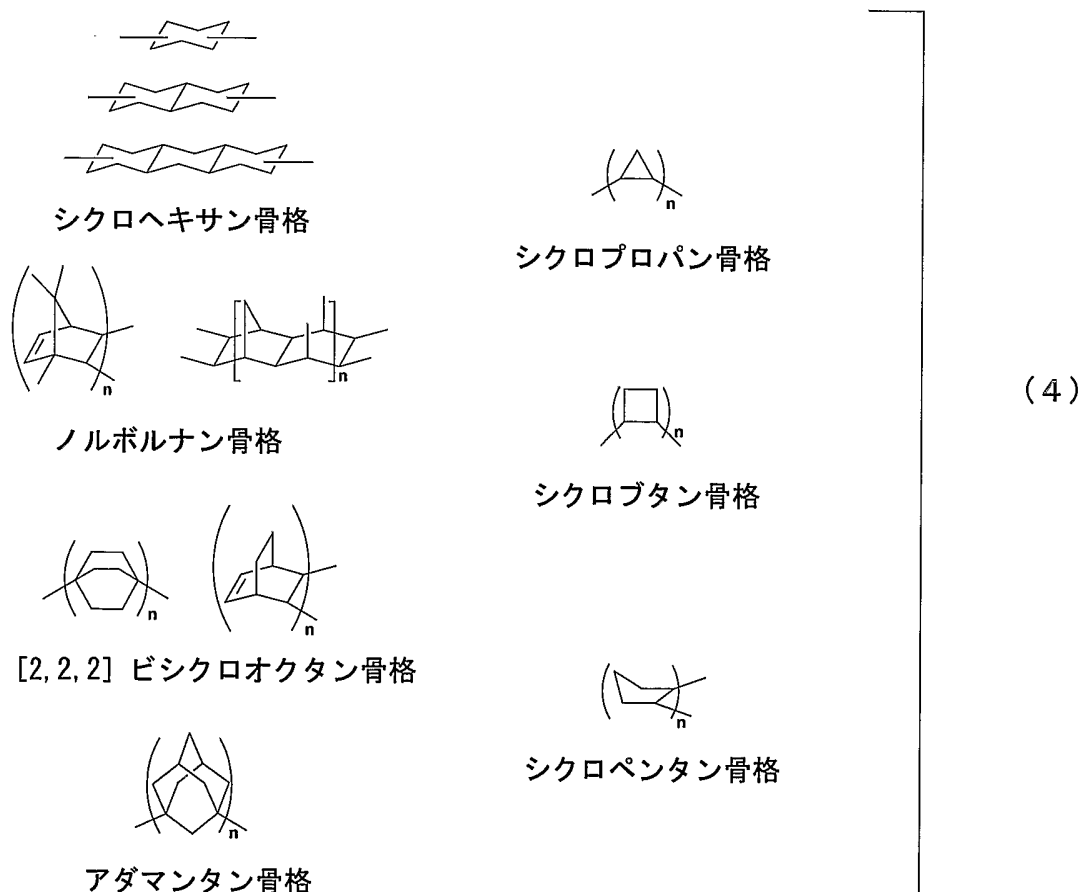
また、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $A-B$ が2 Å～50 Åであることが、主としてホッピング伝導を確保しやすい点から好ましい。

また、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の

和のうち最短距離になるものを $A \wedge B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、
 $(A \wedge B) / (A-B)$ が 1.1 ~ 2.0 であることが、主として溶解性及びホッピング伝導を確保しやすい点から好ましい。

- 5 更に、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \wedge B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、
 $A-B$ が 2 Å ~ 50 Å であり、且つ $(A \wedge B) / (A-B)$ が 1.1 ~ 1.0 であることが、主として溶解性及びホッピング伝導を確保しやすい点から好ましい。

- 10 また、前記Xは、脂環式化合物を含むこと、中でも、式(4)で示される脂環式化合物を含むことが、最近接のホスト-ゲスト分子間距離と相対的配向状態を最適化すると共に電荷移動の障壁として作用する点から好ましい。



また、前記Xは、異種原子が含まれない炭化水素鎖からなることが、上記有機化合物

が熱的に安定な構造となる点から好ましい。

また、本発明の第 1～第 3 形態に係る有機化合物において、(i) 前記 EM が、クマリン誘導体、キノリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、多環芳香属炭化水素、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサンテン誘導体などから選
5 ばれる蛍光発光色素、キノリノール錯体誘導体、キノリン錯体誘導体、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体などから選ばれる蛍光発光金属錯体、または、イリジウム錯体誘導体、白金錯体誘導体などから選ばれる燐光発光遷移金属錯体であることが好ましく、(ii) 前記 C TM が、芳香族 3
10 級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロシアニン金属錯体誘導体などから選ばれる正孔輸送性材料、または、アルミノキノリノール錯体誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、カルバゾールビフェニル誘導体などから選ばれる電子輸送性材料であることが好ましい。

一方、本発明の第 1 形態に係る有機 EL 素子は、少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセ
15 ンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも 1 つの層が、上記一般式 (1) で表される化合物を含有す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である。

また、本発明の第 2 形態に係る有機 EL 素子は、少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセ
20 ンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも 1 つの層が、上記一般式 (2) で表される化合物を含有す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である。

また、本発明の第 3 形態に係る有機 EL 素子は、少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセ
25 ンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも 1 つの層が、上記一般式 (3) で表される化合物を含有す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である。

これらの本発明に係る有機 EL 素子は、前記有機化合物層のうち少なくとも 1 つの層

が、上記本発明に係る有機化合物を含有する。化学結合鎖Xで発光性材料EMと電荷輸送性材料CTMとを連結してなる上記本発明に係る有機化合物は、その化学結合鎖Xに基づく良好な溶媒溶解性により、溶媒中に均一に溶解又は分散し易い状態となっている。そのため、この化合物を含む塗料を用いて被塗布材上に塗布すれば、化合物は塗膜中に凝集することなく分散することが可能となるので、被塗布材上の各部において均一な発光特性をもたらすことができる。さらに、その化学結合鎖Xが飽和炭化水素鎖を含む場合には、架橋基を経由しないEMとCTMとの直接的、空間的なエネルギー移動が可能となり、より高い発光効率を達成できるだけでなく、EM由来の発光が得られる。特に、第2、第3形態においては、置換基Yを有するので、この置換基Yの作用により、化合物の溶媒溶解性をより向上させることができる。この置換基Yは、化合物に立体障害を持たせるように振る舞うので、化合物が溶媒中に溶解又は分散した際の凝集等を防ぎ、有機化合物層を構成する低分子又は高分子バインダー中に、単分散に近い状態で均一に分散させることができる。化合物が膜中に均一に分散することは、注入された電荷に基づく発光が面内で均一に生じることとなるので、発光効率の向上にも寄与できる。

上述した本発明の第1～第3形態に係る有機EL素子においては、前記EMとCTMとの間の分子間距離が、化合物の溶解性及び／又はホッピング伝導を確保できる所定の長さに制御されていることが好ましい。

この発明によれば、発光性材料EMと電荷輸送性材料CTMとの間の分子間距離が、化合物の溶解性及び／又はホッピング伝導を確保できる所定の長さに制御されているので、上記の有機化合物層に付与される効果を安定なものとすることができる。このとき、溶媒溶解性をより向上させようとする化学結合鎖Xが長くなり却って分子間の電荷輸送特性が低下するおそれがあるが、置換基Yを付加して溶媒溶解性を補うことにより、良好な電荷輸送特性を有する化学構造とすることができる。その長さは、発光性材料EMと電荷輸送性材料CTMがおおよそ0.1～20nmの距離で電荷移動を行いやすい配向に制御されていることが好ましい。特に、式(4)に示す剛直、即ちとり得る立体配座が熱力学的に限定される骨格構造をもち、EMとCTMの配向を固定できる化学結合鎖Xであることが好ましい。

また、本発明の第1～第3形態に係る有機EL素子において、(i)前記EMが、クマリ

ン誘導体、キノリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、多環芳香
属炭化水素、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサンテン誘導体などから
選ばれる蛍光発光色素、キノリノール錯体誘導体、キノリン錯体誘導体、ヒドロキシフ
ェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体など
5 から選ばれる蛍光発光金属錯体、または、イリジウム錯体誘導体、白金錯体誘導体など
から選ばれる燐光発光遷移金属錯体であることが好ましく、(ii)前記CTMが、芳香族
3級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロシアニン金属錯体誘導体など
から選ばれる正孔輸送性材料、または、アルミノキノリノール錯体誘導体、オキサジア
ゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、
10 カルバゾールビフェニル誘導体などから選ばれる電子輸送性材料であることが好ましい。
この発明によれば、発光効率に優れた有機EL素子を構成することができる。

また、本発明の第1～第3形態に係る有機EL素子においては、前記化合物が、電荷
輸送性の低分子材料または高分子材料に混合・分散されて発光層を構成することが好ま
しい。この発明によれば、溶媒溶解性と分散性に優れた化合物は、電荷輸送性の低分子
15 材料または高分子材料中に均一に分散し、凝集等の生じていない発光層を形成すること
ができる。

また、本発明の第1～第3形態に係る有機EL素子においては、陰極と発光層の間に
電子輸送層を設けることが好ましく、さらに、陽極と発光層の間に正孔輸送層を設ける
ことが好ましい。

20

図面の簡単な説明

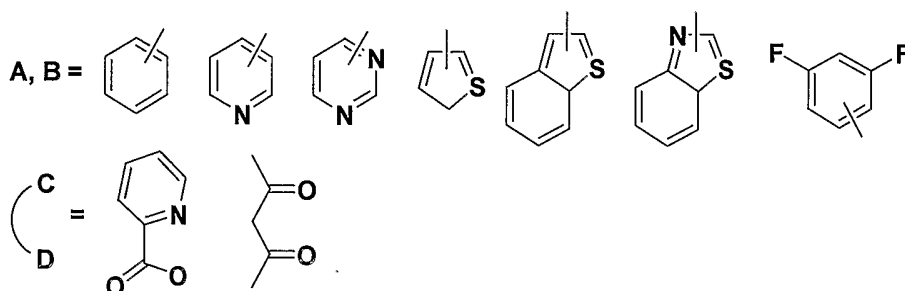
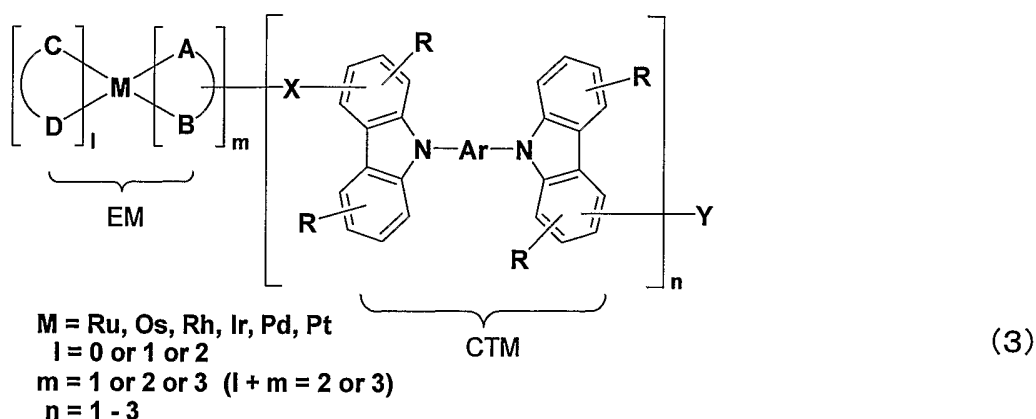
第1図は、本発明の有機EL素子の発光スペクトルである。

25 発明を実施するための最良の形態

<有機化合物>

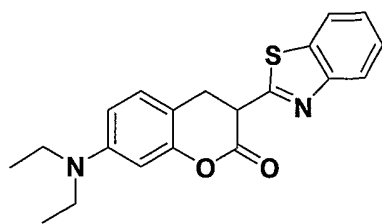
以下、本発明の有機化合物について詳しく説明する。

本発明に係る有機化合物は、下記一般式（１）～（３）で表される化合物である。

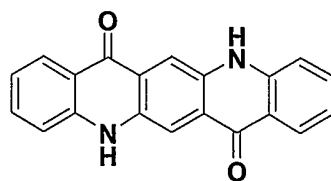


上記一般式（１）～（３）で表される化合物において、EMは、蛍光発光性材料または
 10 は燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは、EMとCTMを結合
 する化学結合鎖であり、Yは、置換基である。

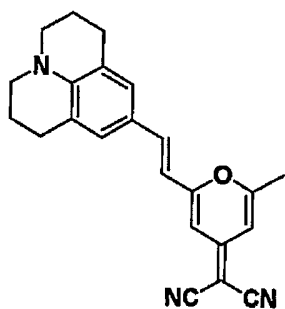
蛍光発光性材料としては、色素系材料および金属錯体系材料が挙げられる。色素系材
 料としては、例えば、クマリン誘導体、DCM2（キノリジン誘導体）、キナクリドン
 誘導体、ペリレン、ルブレン等の多環芳香炭化水素、ピレン誘導体、ピロロピロール
 15 誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサントン誘導体などが挙げら
 れる。その一例を以下に挙げる。



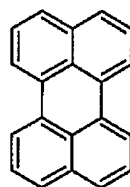
クマリン誘導体



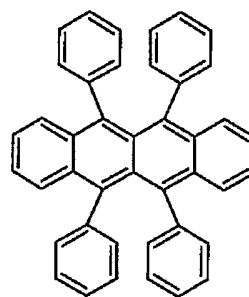
キナクリドン



DCM2

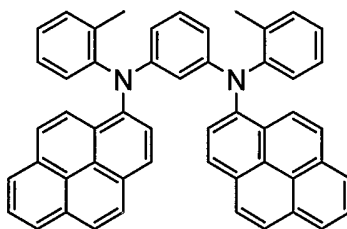
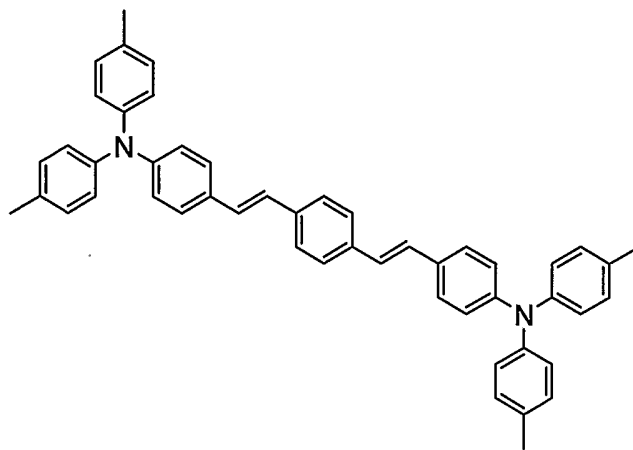


ペリレン



ルブレン

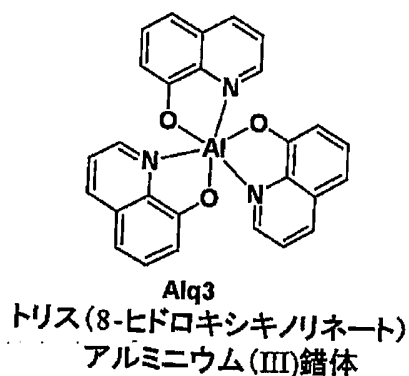
5

APD
ピレン誘導体

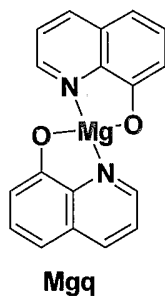
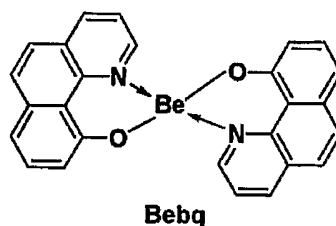
ジスチリルベンゼン誘導体

10

金属錯体系材料としては、例えば、 Alq_3 （アルミノキノリノール錯体）などのキノリノール錯体誘導体、 Bebq_2 （ベリリウム-キノリン錯体）などのキノリン錯体誘導体、そのほかには、ヒドロキシフェニルオキサゾールやヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体などが挙げられる。その一例を以下に挙げる。

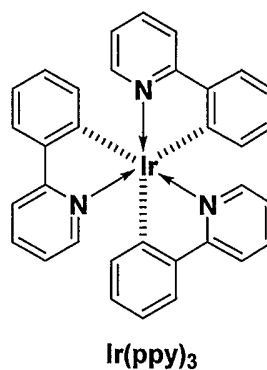
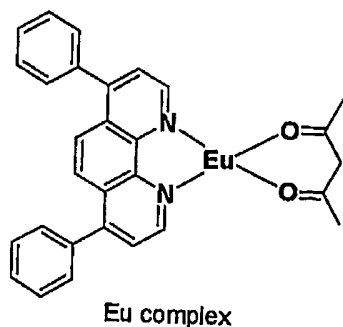


5



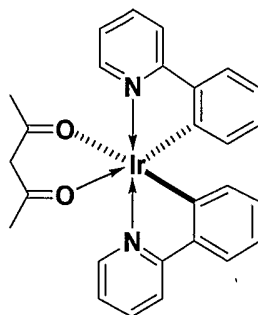
ビス(8-ヒドロキシキノリネート)
マグネシウム(II)錯体

- 10 燐光発光性材料としては、例えば、 Ir(ppy)_3 などのイリジウム錯体誘導体、 PtOEP などの白金錯体誘導体、などの遷移金属錯体が用いられる。その一例を以下に挙げる。



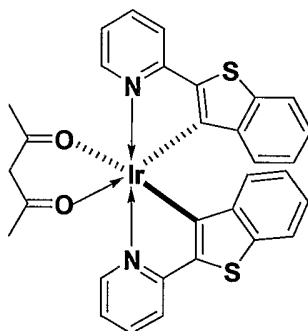
トリス(2-フェニルピリジネート-N, C^{2'})
イリジウム(III)錯体

15



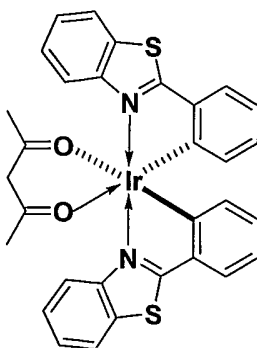
5

ビス(2-フェニルピリジネート-N,C^{2'})
アセチルアセトネートイリジウム(III)錯体



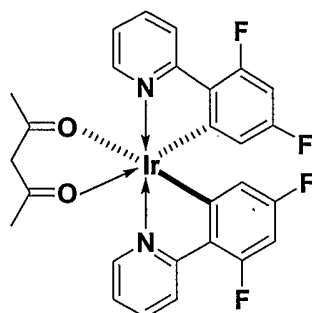
10

(btpy)₂Ir(acac)
ビス[2-(ベンゾ[*b*]チオフェン-2-イル)ピリジネート-N,C^{3'}]
アセチルアセトネートイリジウム(III)錯体



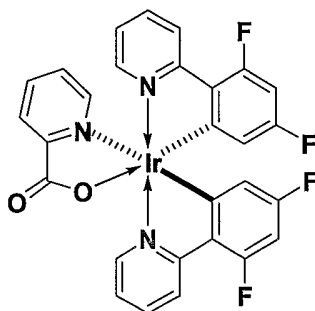
15

ビス(2-フェニルベンゾチオゾレート-N,C^{2'})
アセチルアセトネートイリジウム(III)錯体

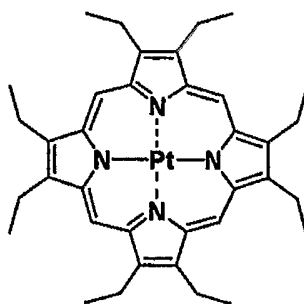


ビス{(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジネート-N,C^{2'}}
アセチルアセトネートイリジウム(III)錯体

5



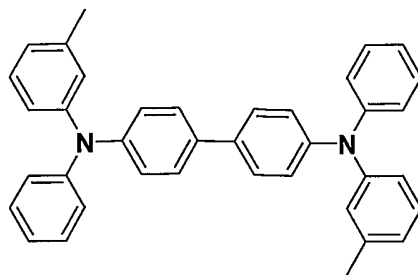
ビス{(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジネート-N,C^{2'}}
ピコリネートイリジウム(III)錯体



PtOEP

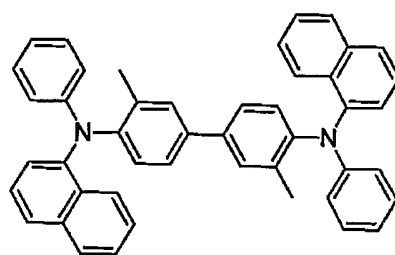
2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル
-21H,23H-ポルフィリン白金(II)錯体

- 10 電荷輸送材料CTMには、正孔輸送性材料と電子輸送性材料、正孔および電子輸送性材料がある。正孔輸送性材料としては、例えば、芳香族3級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロシアニン金属錯体誘導体が用いられる。その一例を以下に挙げる。

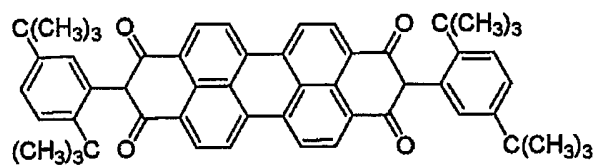


TPD

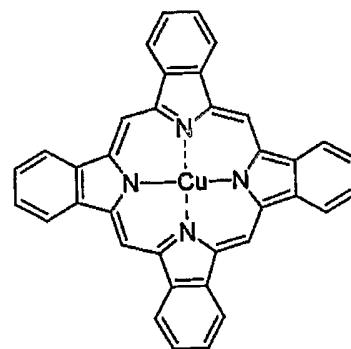
4,4' , -ビス (N-3-メチルフェニル-N-フェニル) ビフェニル

 α -NPD

N,N'-ジ(ナフタレン-2-イル) -*N,N'*-ジフェニルベンジジン

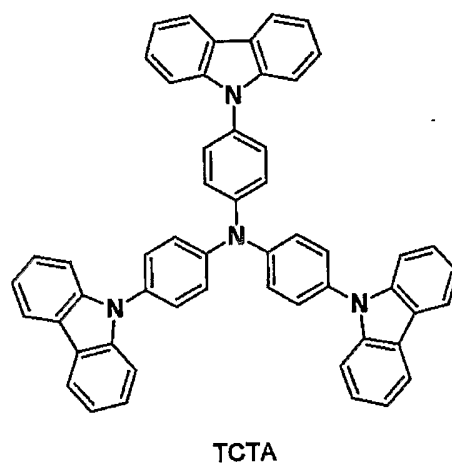
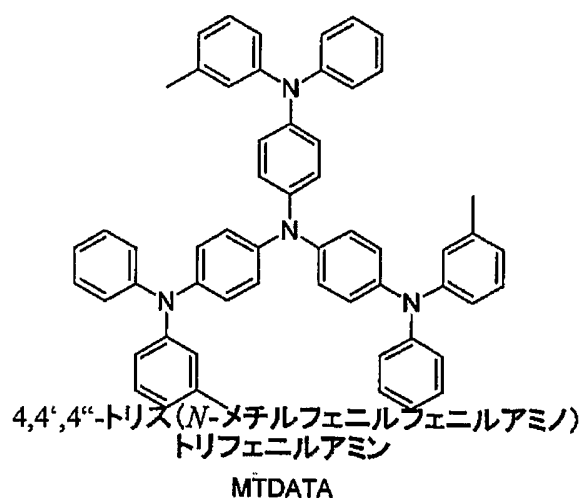


t-BuPu-PTC

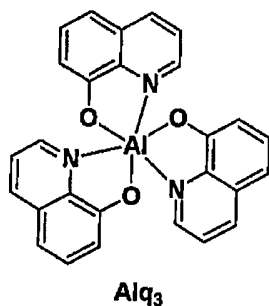


CuPc

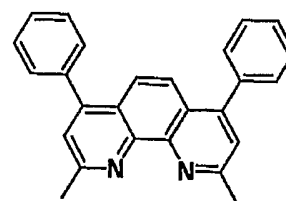
銅フタロシアニン

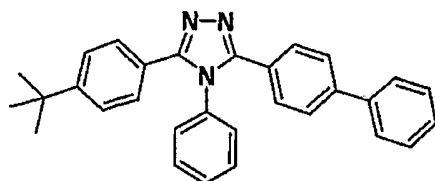
4,4'-ビス(*N*-カルバゾイル)トリフェニルアミン

- 電子輸送性材料としては、Alq₃誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール
5 誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体が用い
られる。その一例を以下に挙げる。



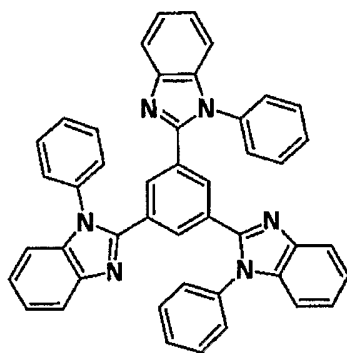
(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(III)錯体

BCP: Bathocuproine
バソクプロイン



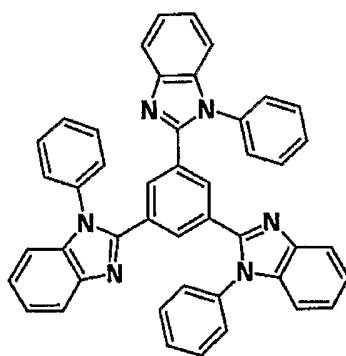
TAZ

3-(4-*tert*-フェニル)-4-フェニル-5-
tert-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール



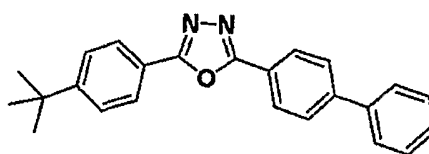
TPBI

1,3,5,-トリス(2-*N*-フェニルベンズイミダゾイル)ベンゼン



TPBI

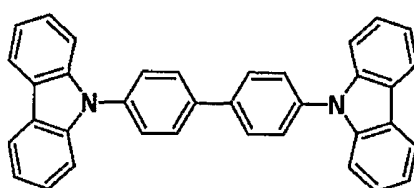
1,3,5,-トリス(2-*N*-フェニルベンズイミダゾイル)ベンゼン



PBD

2-(4-*tert*-ブチルフェニル)-5-(4-フェニル-1,3,4-オリアゾール)

正孔および電子輸送材料としてはカルバゾールビフェニル（CBP）誘導体が用いられる。その一例を以下に掲げる。



CBP

4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル

- 5 化学結合鎖であるXは、直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基である。

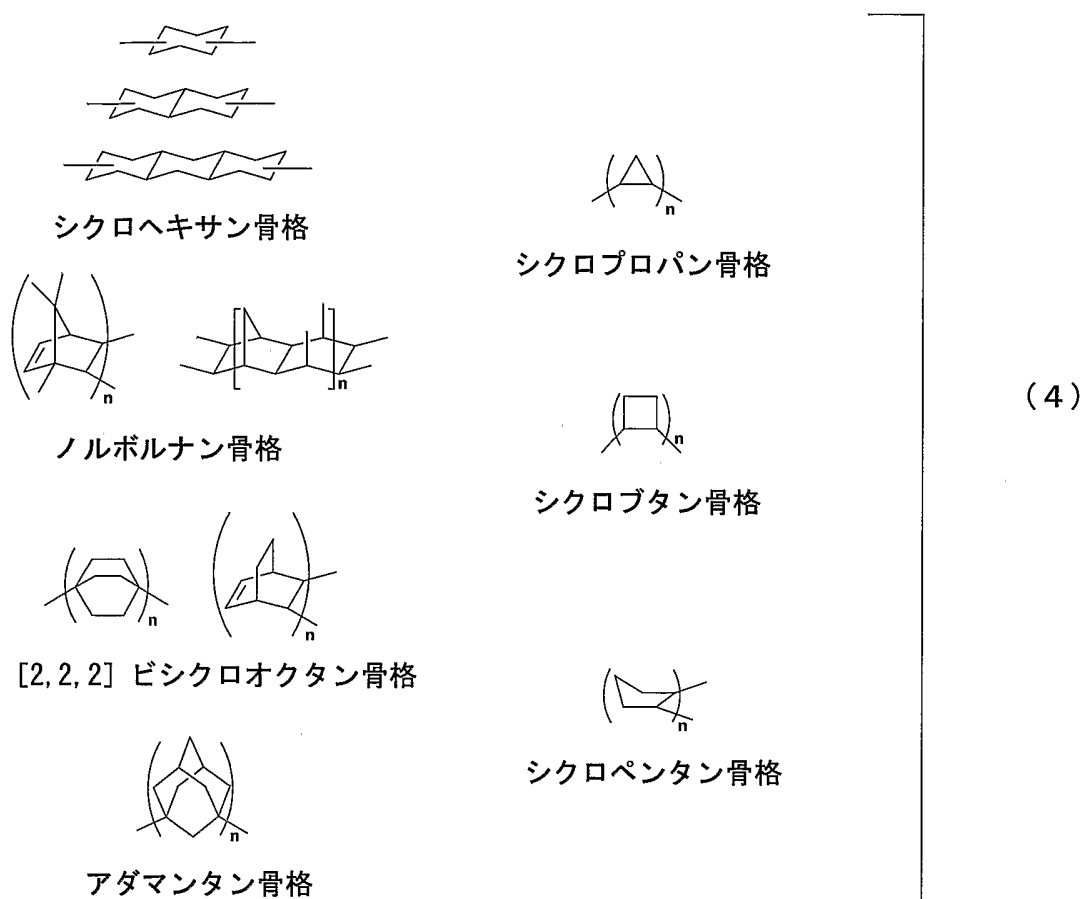
- 炭化水素鎖は、 $-\text{CH}_2-$ のような飽和炭化水素又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ のような不飽和炭化水素を含むものであり、炭素鎖は、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を含むものである。また、炭化水素鎖内にはO、S等の異種原子が含まれていても良いし、水素原子がフッ素原子等のハロゲン原子と置き換えられていても良い。環状の炭化水素鎖は、脂環式化合物からなるものであっても良いし、芳香族化合物からなるものであっても良い。環上に有していてもよい置換基としては、直鎖状または分枝鎖状のアルキル基であることが望ましい。その置換基については、そのアルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基が
- 10 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置きかえられてもよく、そのアルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

- 化学結合鎖Xは、電氣的に中性を保つものであることが好ましく、EM、CTMの共役系を切断するような構造となっていることが好ましい。少なくともEM、CTMと結合する原子については不飽和結合を含まない方が好ましい。
- 20

直鎖状、分岐鎖状の化学結合鎖Xとしては、例えば、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_2-$ 、
 5 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_3C(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)-$ 、 $-(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_3C(CH_3)_2(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_2CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)C(CH_2CH_2CH_3)_2(CH_2)-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_4C(CH_3)_2(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_2CH_3)_2(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)C(CH_2CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)(CH_2)-$ のような直鎖状又は分岐鎖状飽和又は不飽和炭化水素鎖； $-CH_2OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3O(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3O(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4O(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4O(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2SCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2SCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2S(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3S(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3S(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4S(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4S(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2COCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2COCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2CO(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3CO(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3CO(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4CO(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4CO(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2COOCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2COOCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2COO(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2COO(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3COO(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2COO(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3COO(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2COO(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_4COO(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2COO(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_4COO(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2COO(CH_2)_8-$ のような1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基が $-O-$ 、 $-S-$ 、
 10 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ で置換されている直鎖状又は分岐鎖状炭化水素鎖が例示される。

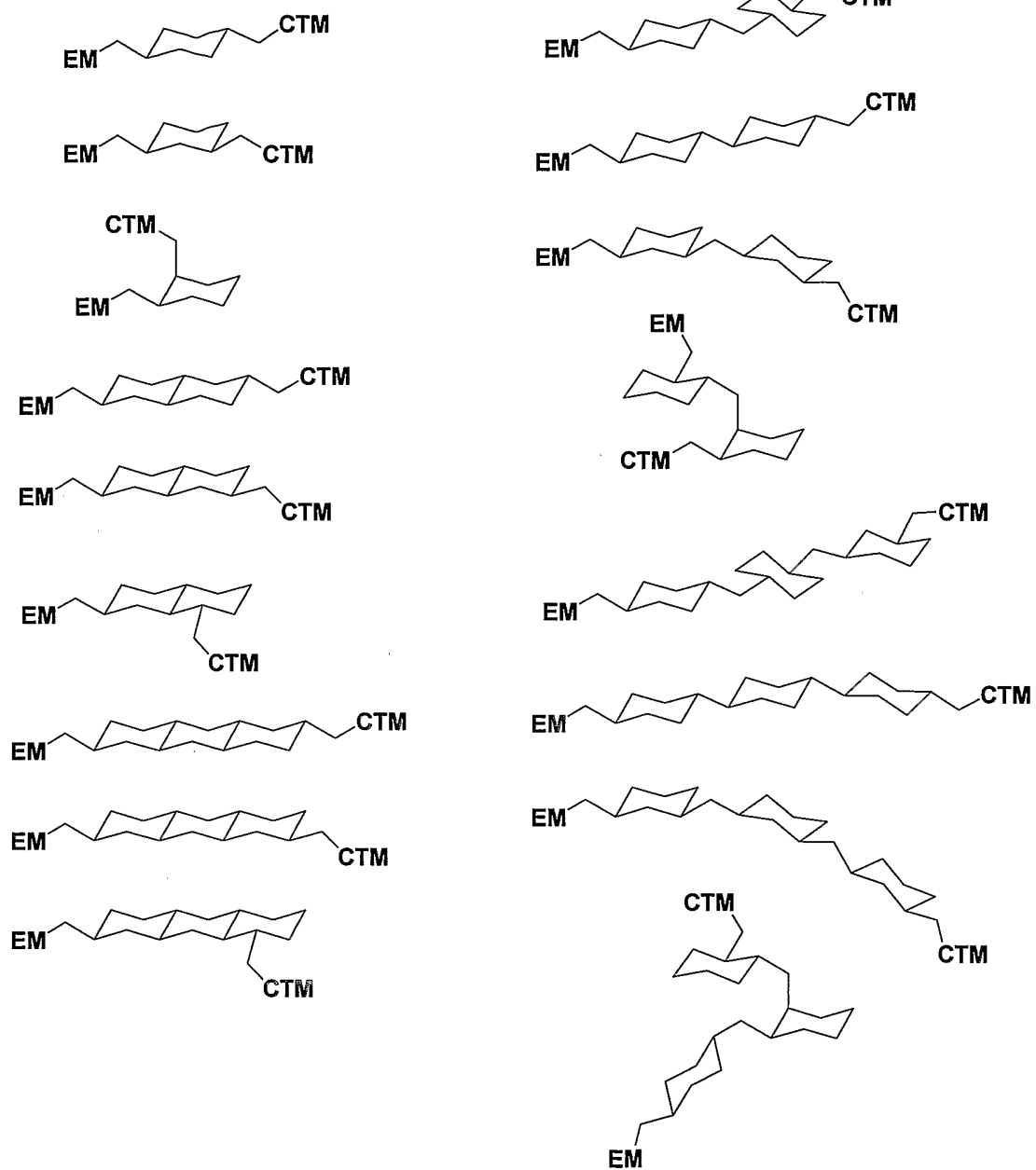
また、環状化合物を含む化学結合鎖Xとしては、環状の炭化水素鎖のみからなるもの、上記直鎖状又は分岐鎖状炭化水素鎖と環状の炭化水素鎖との組み合わせが挙げられる。

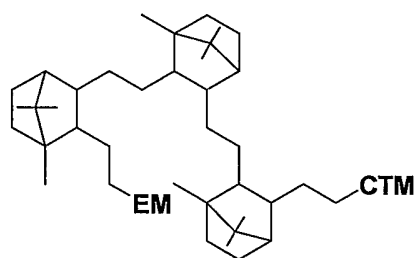
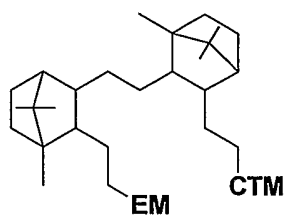
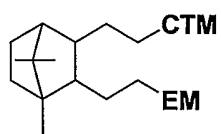
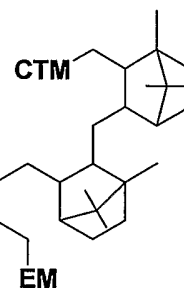
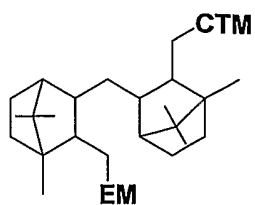
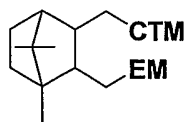
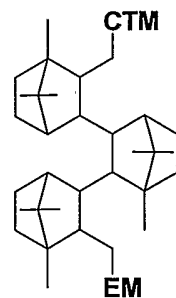
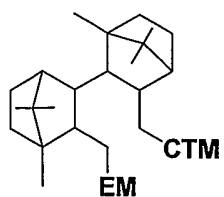
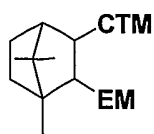
環状の炭化水素鎖は、脂環式化合物からなるものであっても良いし、芳香族化合物からなるものであっても良い。EMとCTM分子の配置を安定にする点からは、脂環式化合物を含むことが好ましい。化学結合鎖Xに好適に含まれる脂環式化合物の基本骨格構造の一例を下記化学式(4)に示した。

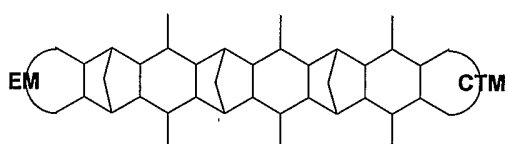
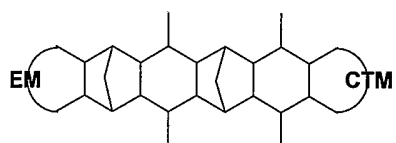
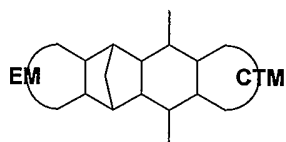
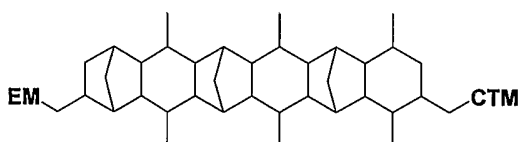
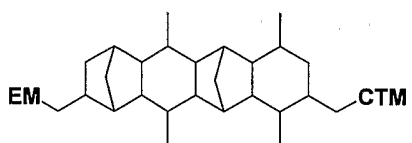
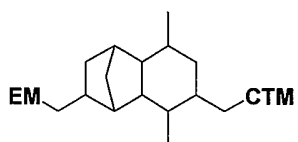
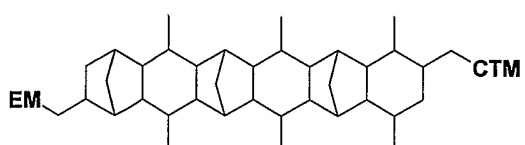
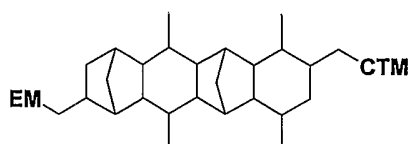
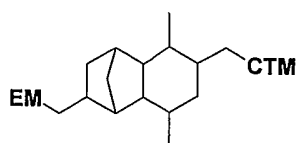


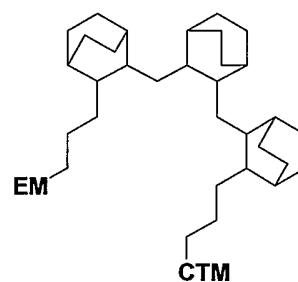
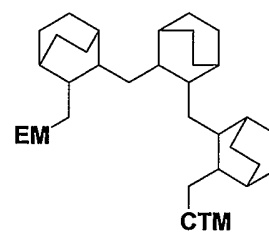
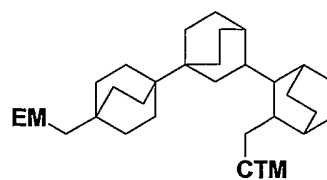
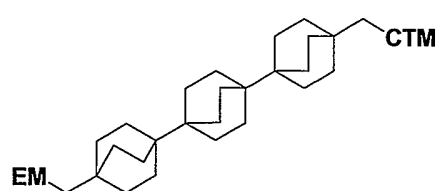
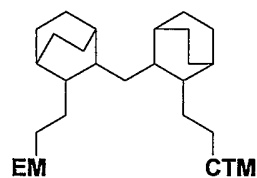
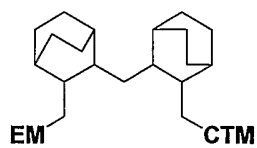
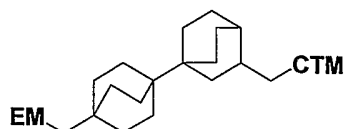
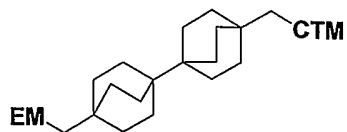
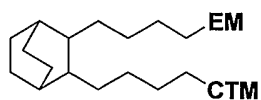
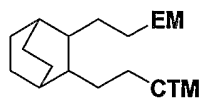
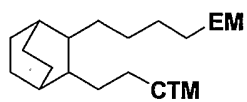
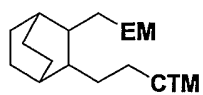
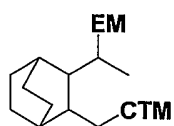
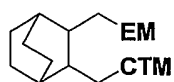
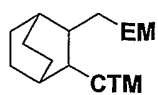
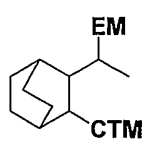
本発明における化学結合鎖Xは、電氣的に中性を保つもので、且つ、化学式(4)に示すようなシクロプロパン骨格、シクロブタン骨格、シクロペンタン骨格、シクロヘキサン骨格、ノルボルナン骨格、[2, 2, 2] ビシクロオクタン骨格、[3, 2, 1] ビシクロオクタン骨格、アダマンタン骨格、等の剛直な骨格構造を有するものが好ましく適用される。化学式(4)に示したユニット数は、適用する骨格構造にも異なるが、通常、1~3程度とすることが好ましい。

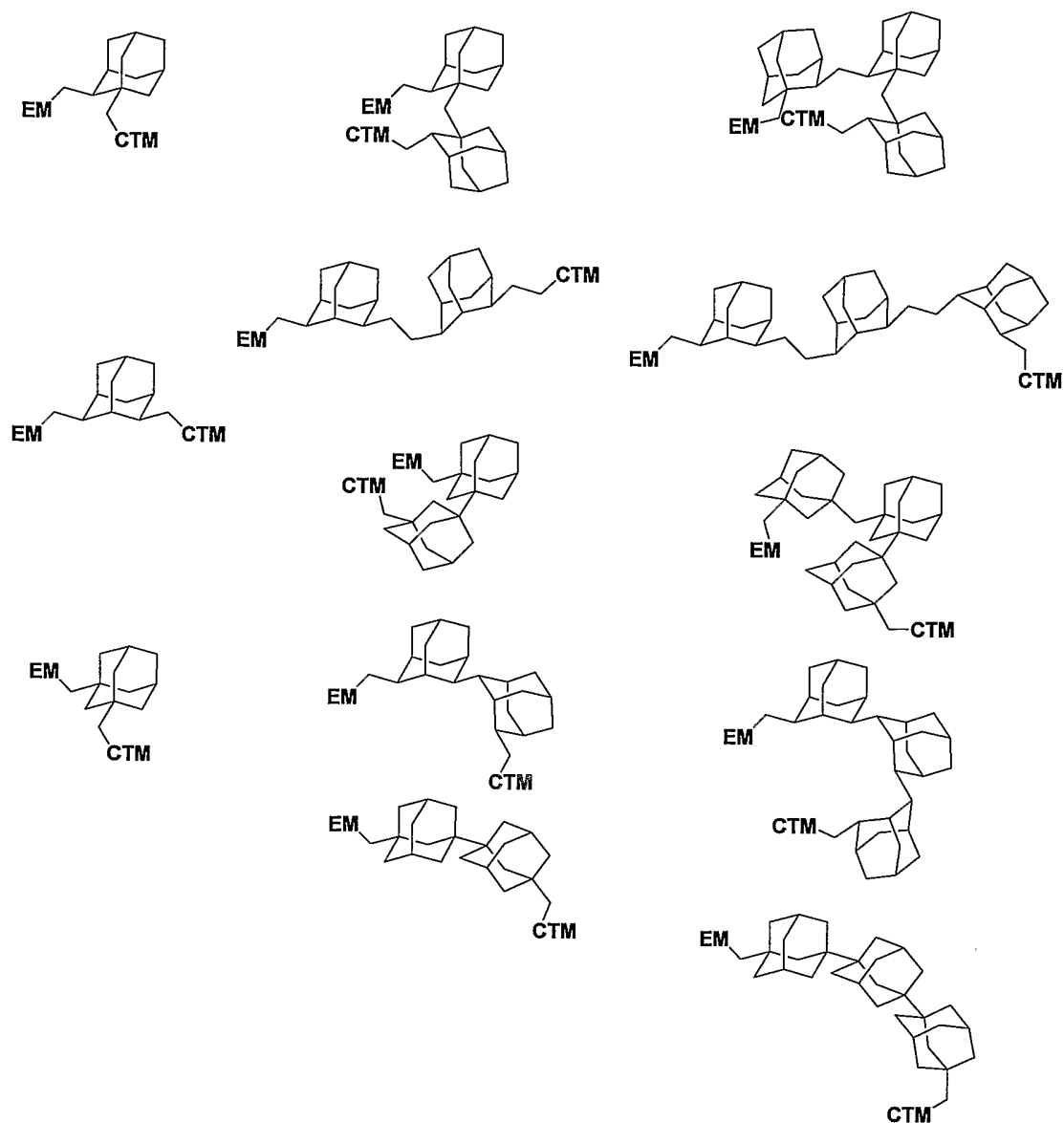
環状化合物を含む化学結合鎖Xとしては、例えば、下記化学式で表されるものが例示される。EMとCTMは結合部位の例を明示するため記載している。











化学結合鎖Xは、EMとCTMとの間の分子間距離と配置を規定する作用があり、その長さと構造により、得られる化合物の溶解性及び／又はホッピング伝導を確保することができ。化学結合鎖Xは所定の長さに制御されていることが好ましく、その長さは、
 5 発光性材料EMと電荷輸送性材料CTMの分子軌道が重ならないおよそ0.1～20nmの距離に制御されていることが好ましく、0.5～10nmの距離に制御されていることが好ましい。化学結合鎖Xの長さが短すぎると、分子軌道が重なり、EMとCTM同士での分子間反発により、互いに最適な位置関係をとることができず、好ましいエネルギー移動ができないという悪影響が生じ易くなる。また、化学結合鎖Xの長さが長す
 10

ぎると、溶媒溶解性は向上するものの却って分子間の電荷輸送特性が低下するおそれがある。

さらに詳細には、上記の点を考慮し、主として得られる化合物の溶解性の点から、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ としたとき、 $A \rightarrow B$ が3 Å以上であることが好ましく、更に4 Å以上、特に5 Å～50 Åであることが好ましい。

また、主として得られる化合物のホッピング伝導の点から、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $A-B$ が2 Å～50 Åであることが好ましく、更に3 Å～30 Å、特に4 Å～20 Åであることが好ましい。

なお、原子間距離及び直線距離は、分子力学法のMM3（文献 “CRC Handbook of Chemistry and Physics,” 60th Edition, R. C. Weast, (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1980. M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. R. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Suppl. 1 (1985). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, No. 69; W. G. Mallard, P. J. Linstrom, Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://webbook.nist.gov/chemistry>. J. O. Cox, G. Pilcher, “Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds,” Academic Press, New York, N.Y., 1970. P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 92, 3277, (1970).）により、計算ソフトはC A C h e W o r k s y s t e m V e r . 5 . 0（富士通）を用いて化合物の構造最適化を行い、得られた構造を基に算出されたものである。

更に、得られる化合物の溶解性及びホッピング伝導の点から、Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $(A \rightarrow B) / (A-B)$ の比の値が1.1～2.0であることが好ましく、更に1.3～1.5、特に1.5～1.0であ

ることが好ましい。なお、 $(A \wedge B) / (A - B)$ の比の値は、値が大きくなればなるほど、化学結合鎖Xの原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるルートが屈曲して弧を描くような配座をとることになる。

- 5 溶解性及びホッピング伝導が好ましくなる一実施形態として、 $A - B$ が $2 \text{ \AA} \sim 50 \text{ \AA}$ であり、且つ $(A \wedge B) / (A - B)$ が $1.1 \sim 10$ であること、更に $A - B$ が $3 \text{ \AA} \sim 20 \text{ \AA}$ であり、且つ $(A \wedge B) / (A - B)$ が $1.2 \sim 9$ であること、特に $A - B$ が $3 \text{ \AA} \sim 15 \text{ \AA}$ であり、且つ $(A \wedge B) / (A - B)$ が $1.3 \sim 8$ であることが挙げられる。

10 なお、上記 $(A \wedge B)$ 、 $(A - B)$ 、 $(A \wedge B) / (A - B)$ は、一般式 (3) で表される有機化合物においては、 $n = 1$ について求められる値をいい、一般式 (1)、(2) で表される有機化合物においてもCTM分子のうちEM分子に最近接のCTM分子を用いて求められる値をいう。

15 また、化学結合鎖Xは、熱的に安定な構造、即ち、自由回転が容易でない構造及び／又は熱により切断され難い構造を有することが好ましく、化学結合鎖Xの好ましい実施形態として、異種原子が含まれない炭化水素鎖からなるものが挙げられる。

20 さらに、化学結合鎖Xは、特に剛直な（即ち、とり得る立体配座が熱力学的に限定される骨格構造をもつ。）骨格構造を有することが好ましい。剛直な結合鎖Xとすることにより、EMとCTMの分子同士の向き、すなわち分子同士の立体構造的な配置を制御することができる。EMとCTMの立体的な（3次元的な）向きを制御することにより、2分子間のより効率的な電荷移動ができるという効果が生じる。さらに、剛直な化学結合鎖Xが電荷移動の障壁となるので、ホッピング伝導を起こし易くさせ且つその効果の安定化にも有利である。このような点から、化学結合鎖Xの好ましい実施形態として、脂環式化合物を含むものが挙げられ、式 (4) で示される化学結合鎖を含むものが挙げられる。

25 本発明に係る有機化合物において前記EMとCTMとの配置は、ホッピング伝導を確保できる所定の配置に制御されていることが好ましい。熱力学的に安定な配座において、前記EMとCTMとの配置は、EM分子の中心からCTM分子の共役面上の中心にのびた直線とCTM分子の共役面とが垂直に近い角度で交わるような配置であることが好

ましい。なお熱力学的に安定な配座は、上記直線距離A-Bを求めたときと同様の方法で構造最適化を行って得ることができる。

- 置換基であるYは、EM、CTMまたはXの何れかの部位に導入された少なくとも溶媒溶解性を向上させるための置換基である。溶媒溶解性は化学結合鎖Xも備えているが、
- 5 溶媒溶解性をより向上させようとする化学結合鎖Xを長くしなければならず、化学結合鎖Xの好ましい剛直性が損なわれると共に電荷移動特性も低下し易くなるので、置換基Yを付加して溶媒溶解性を補い、良好な電荷輸送特性を有する化学構造とすることが好ましい。

- この置換基Yは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~60のアルキルシリル基、炭素数1~40のアルキルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数7~60のアリールアルキル、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数8~60のアリールアルキニル基、炭素数6~60のアリールアミノ基、炭素数4~60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる。

- 15 上記のアリール基については、共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる未置換もしくは置換のアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子数が4個以上60個以下からなる未置換もしくは置換の複素環化合物基を示すものであることが好ましい。また、そのアルキル基は、直鎖状あるいは分枝状のアルキル基で、1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置きかえられても良く、該アルキル基中の
- 20 水素原子はフッ素原子に置換されていても良い。

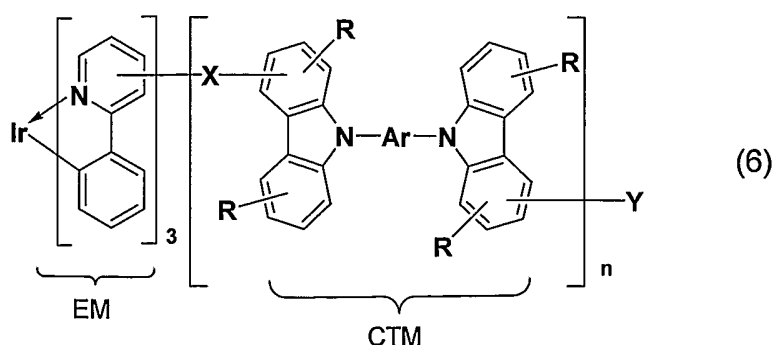
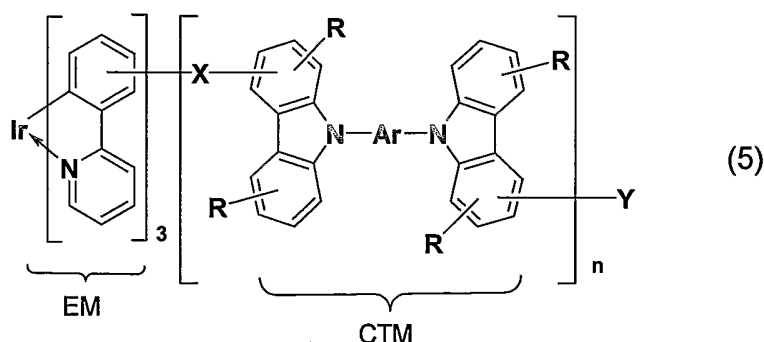
- また、この置換基Yを、化合物に立体障害を持たせるように作用させることもできる。置換基Yを、EM、CTMまたはXの何れかの部位に付加することにより、その置換基Yが障害となって、EMの分子とCTMの分子がXを軸にしてねじれが生じる。こうしたねじれにより、EMの分子とCTMの分子との向きが変化するので、その向きに基づいた特性を発現させることができる。

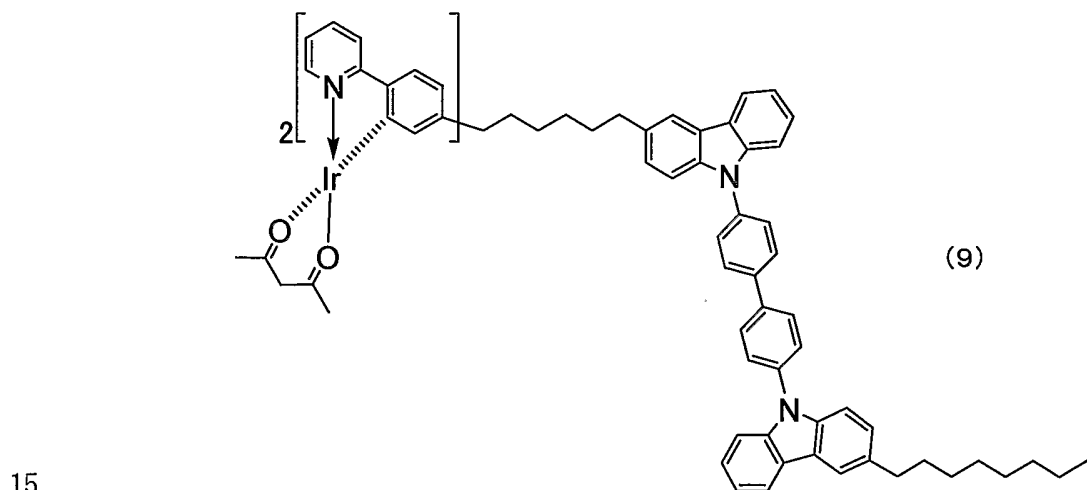
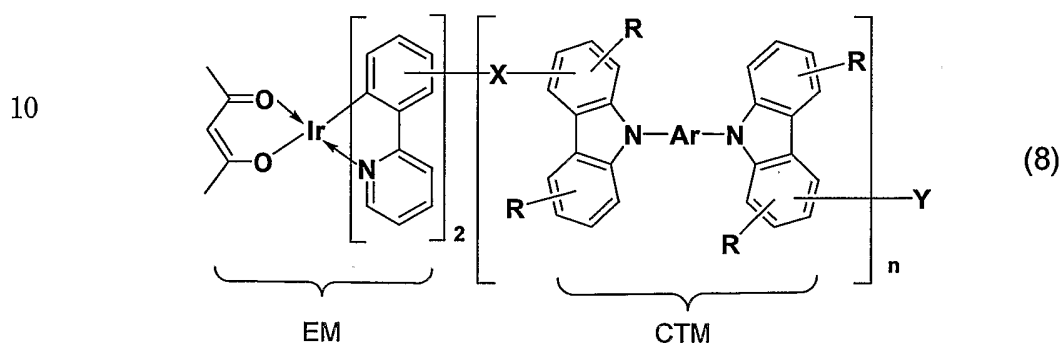
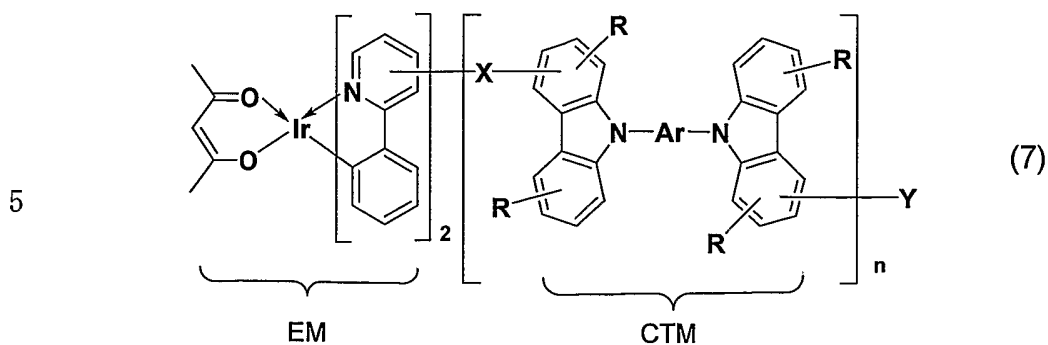
なお、上述の化学式(3)中のArは、共役結合に関する炭素原子数が6個以上60個以下からなる未置換もしくは置換のアリーレン基、または共役結合に関する炭素原子

数が4個以上60個以下からなる未置換もしくは置換の複素環化合物基を示す。また、Rは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数7～60のアリールアルキル、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。

一般式(3)は、有機化合物の構造をより一般化した構成例を示している。一般式(3)において、Mはルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金などの遷移金属の中から選択され、lは0～2の何れかの整数であり、mは1～3の何れかの整数であり、nは1～3の何れかの整数である。このとき、lとmの和は、2または3である。また、A～Dは、一般式(3)に示した各種のものを適用できる。

化学式(5)～(9)は、上述した一般式(3)についての一例である。ここで例示するように、有機化合物層を構成する化合物は、(EM-X-CTM)-Y、に基づく各種の形態とすることが可能である。





以上のように、化合物中に溶媒可溶性の分子鎖を付加することにより塗布の容易性と膜中での均一分散性を向上させることができる。化合物が膜中で均一に分散することは、分子間相互作用に起因する劣化を抑制して素子寿命の長寿命化を実現する。また、付加した分子鎖で繋がれた最近接のホスト-ゲスト分子間距離を最適化することにより、従来の塗布法による燐光素子に比べ、再結合時の発光効率を大幅に向上させることができる。

そして、上記化合物は、用いる結合ユニット、その繰り返し単位数あるいは総原子数を調整することができるので、発光性材料EMと電荷輸送性材料CTMとの分子間距離を最適化することができる。また、化学結合鎖Xの結合部位やその種類を適宜変えることにより、ホスト-ゲストユニットの相対的な配向を任意に決めることができる。この

5 ような、ホスト-ゲストユニットの両方を有する化合物をゲストとして用い、高分子または低分子ホスト材料との混合溶液を塗布した場合、同様な組成の蒸着膜と塗布膜との充填密度や配向の違いを解消することができるという効果がある。

発光効率については、ホスト-ホスト間、ホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的であるかも重要であるが、本発明の有機化合物においては、化学結合鎖XによりEMとCTMの配置を最適化してEM-CTM間での電荷の移動を安定させることができると共に、化合物を膜中に均一に分散することができるので、有機EL素子用材料、有機EL素子用発光材料として好適に用いられ、有機EL素子において効率的で安定な発光が実現でき、その結果、有機EL素子の長寿命化を実現できるという効果がある。

<有機EL素子>

15 以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について詳しく説明する。

本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の対向電極とその電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有するものであり、その特徴は、その有機化合物層のうち少なくとも1つの層が、上記本発明に係る有機化合物を含有する。

本発明の有機EL素子の代表的な層構成および作製方法について説明する。

(基板)

20 基板は、観察者側の表面に通常設けられる。そのため、この基板は、発光層からの光を観察者が容易に視認することができる程度の透明性を有していることが好ましい。なお、この基板の反対が観察者側である場合には、この基板は不透明であってもよい。

基板としては、フィルム状の樹脂製基板、または、ガラス板に保護プラスチックフィルム若しくは保護プラスチック層を設けたものが用いられる。

25 基板を形成する樹脂材料または保護プラスチック材料としては、フッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、変性ポリフ

エニレンエーテル、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリオキシメチレン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアクリレート、

5 アクリロニトリルースチレン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーン樹脂、非晶質ポリオレフィン等が挙げられる。その他の樹脂材料であっても、有機EL素子用として使用できる条件を満たす高分子材料であれば使用可能である。基板の厚さは、通常50～200 μ mである。

10 これらの基板においては、その用途にもよるが水蒸気や酸素等のガスバリアー性のよいものであればより好ましい。なお、基板上に、蒸気や酸素等のガスバリアー層を形成してもよい。バリアー層としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物をスパッタリング法や真空蒸着法等の物理蒸着法により形成したものを例示できる。

15 (電極)

電極は有機化合物層を挟持するようにその両側に設けられる。基板側の電極は、陽極でも陰極でもよいが、本願においては陽極として説明する。基板側の電極は、発光層に正電荷（正孔）を注入するために発光層に隣接する態様で基板上に設けられる。なお、発光層と基板との間に正孔輸送層が設けられている場合には、電極は正孔輸送層に隣接

20 して設けられる。

陽極である電極は、通常の有機EL素子に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）などの導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケルなどの金属、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、これらの混合物または積層物などが挙げられ、中

25 でも、正孔が注入し易いように仕事関数の大きい透明または半透明材料であるITO、酸化インジウム、金、IZOが好ましい。電極の厚さは、何れも0.005～0.5 μ mであることが好ましく、通常、スパッタリング法や真空蒸着法等により全面にまたはパターン状に形成される。パターン状の電極は、全面に形成した後、感光性レジストを

用いてエッチングすることにより形成される。

また、上記電極に対向して設けられる一方の電極は、上記電極とは異なる極性であればよいが、本願においては陰極として説明する。この電極（以下、陰極という）は、発光層に負電荷（電子）を注入するための電子注入層に隣接して設けられる。

- 5 陰極は、通常の有機EL素子に用いられるものであれば特に限定されず、上述した電極（陽極）と同様の酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム、酸化インジウム亜鉛（IZO）または金等の薄膜電極材料の他、マグネシウム合金（MgAg等）、アルミニウムまたはその合金（AlLi、AlCa、AlMg等）、銀等を挙げることができる。中でも、電子を注入しやすいように4 eVより小さい仕事関数を持つものが好ましく、例えば、アルカリ金属（たとえばリチウム、ナトリウム、セシウムなど）およびそのハロゲン化物（たとえばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化セシウムなど）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）およびそのハロゲン化物（フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）、アルミニウム、銀などの金属、導電性金属
10 酸化物およびこれらの合金または混合物などが挙げられる。陰極の厚さは、何れも0.005~0.5 μmであることが好ましく、通常、真空蒸着法、スパッタング法、金属薄膜を圧着するラミネート法などが用いられる。

- なお、陰極作製後においては、有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。この有機EL素子を長期間安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層または保護カバーを装着することが望ましい。保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物、珪素酸化物、珪素窒化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、このカバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と張り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。

- 25 （有機化合物層）

電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層、すなわち有機EL層は、広義にはエレクトロルミネッセンスを起こす層をいい、発光層のほか、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層、その正孔輸送層および発光層に正孔を注入する正孔注入層、発光層に電

子を輸送する電子輸送層、その電子輸送層および発光層に電子を注入する電子注入層等を任意に組み合わせてなる多層構造の形態を含む。

具体的には、正孔輸送層／発光層／電子注入層の順に形成された態様、正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層の順に形成された態様、発光層／電子輸送層／電子注入層の順に形成された態様、等が含まれる。また、発光層に正孔輸送性材料や電子輸送性材料を混合することにより、正孔輸送層や電子輸送層を省略することもできる。なお、この有機EL層と上記電極との間の一部または全部に、紫外線硬化樹脂等の光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を含む材料からなる絶縁層を形成してショート等の欠陥発生を抑えてもよいし、ブラックマトリックスなどの遮光層を設けることもできる。

10 (発光層)

発光層は、有機EL素子における必須の層であり、上記本発明に係る有機化合物を含有する材料で形成される。上記本発明に係る有機化合物については既述したので、ここでは省略する。

発光層用材料には、上記本発明に係る有機化合物を含有するほか、電荷輸送性材料を含有することが好ましい。電荷輸送性材料としては、従来からの正孔輸送性材料、電子輸送性材料、正孔および電子輸送性材料の低分子材料、そして高分子系材料等が用いられる。正孔輸送性材料としては、例えば、芳香族3級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロシアニン金属錯体誘導体等が用いられる。電子輸送性材料としては、Alq₃誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体等が用いられる。正孔および電子輸送材料としてはカルバゾールビフェニル(CBP)誘導体等が用いられる。

高分子系材料としては、例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素系、金属錯体系発光性材料を高分子化したものが挙げられる。

また、発光層用材料には、さらに上記本発明に係る有機化合物とは異なる発光性材料を含有させても良い。発光性材料としては、従来用いられる蛍光発光性材料、および燐光発光性材料が挙げられる。蛍光発光性材料としては、色素系材料および金属錯体系材

料が挙げられる。色素系材料としては、例えば、クマリン誘導体、DCM2（キノリジン誘導体）、キナクリドン誘導体、ペリレン、ルブレン等の多環芳香属炭化水素、ピレン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサテン誘導体などが挙げられる。金属錯体系材料としては、例えば、 Alq_3 （アルミノキノリノール錯体）などのキノリノール錯体誘導体、 Beq_2 （ベリリウム-キノリン錯体）などのキノリン錯体誘導体、そのほかには、ヒドロキシフェニルオキサゾールやヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体などが挙げられる。燐光発光性材料としては、例えば、 $Ir(ppy)_3$ などのイリジウム錯体誘導体、 $PtOEP$ などの白金錯体誘導体、などの遷移金属錯体が用いられる。

さらに、発光層中に発光効率向上、発光波長を変化させる等の目的でドーピングを行うことができる。このドーピング材料としては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポリフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾンが挙げられる。

発光層は、電極上に上記本発明に係る有機化合物と好ましくはホスト材料である電荷輸送性材料と、更に場合により発光性材料、ドーピング材料を含む層であり、上記本発明に係る有機化合物と、高分子あるいは低分子ホスト材料である上記電荷輸送性材料、更に場合により、発光性材料、ドーピング材料、その他の成分として分散剤、界面活性剤等とを含む混合溶液を塗布等することにより形成される。溶媒としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒等を挙げることができる。混合溶液は、上記本発明に係る有機化合物を0.01～10重量%、好ましくは0.01～5重量%、ホスト材料である電荷輸送性材料を0～20重量%、好ましくは0～10重量%、更に場合により発光性材料を0.1～10.0重量%、ドーピング材料を0.01～5.0重量%、その他の成分の総量を0.1～5重量%、溶媒を50～99.9重量%の範囲で含有させて得ることが好ましい。

発光層は、その混合溶液をスピンコート法、キャストコート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、

グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法などの塗布方法により形成することができる。発光層の膜厚としては、1 nm～1 μm、好ましくは2 nm～500 nm、さらに好ましくは5 nm～500 nmである。なお、塗布法により成膜した場合には、溶媒を除去するために、好ましくは減圧下または不活性雰囲気
5 下で、30～300℃、好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

また、発光層と他の電荷輸送性材料とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に、陽極上に正孔輸送層を形成する、または、発光層を設けた後に電子輸送層を形成することが望ましい。

10 (正孔輸送層)

正孔輸送層は、陽極と発光層との間、または正孔注入層と発光層との間に設けられる。正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、例えば、トリフェニルアミン類、ビス類、ピラゾリン誘導体、ポリフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネート、スチレン誘導体、ポリビニルカルバゾ
15 ール、ポリシランが挙げられる。正孔輸送層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等により形成される。正孔輸送層の膜厚としては、1 nm～1 μm程度が好ましい。

(正孔注入層)

正孔注入層は、陽極と正孔輸送層との間、または陽極と発光層との間に設けることができる。正孔注入層を形成する材料としては、フェニルアミン系、スターバースト型ア
20 ミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。

正孔注入層の形成方法としては、特に限定されないが、固体状態からの真空蒸着法、または溶融状態、溶液状態、分散液状態、混合液状態からのスピンコート法、キャスト
25 コート法、ディップコート法、ダイコート法、ビードコート法、バーコート法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。正孔注入層の膜厚としては、1 nm～1 μm、好ましくは2 nm～500 nm、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

(電子輸送層)

電子輸送層は、発光層と陰極との間、または発光層と電子注入層との間に設けることができる。電子輸送層を形成する材料としては、例えば、オキサジアゾール類、アルミニウムキノリノール錯体など、一般的に安定なラジカルアニオンを形成し、イオン化ポテンシャルの大きい物質が挙げられる。具体的には、1, 3, 4-オキサジアゾール誘導体、1, 2, 4-トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体などが挙げられる。電子輸送層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等により形成される。電子輸送層の膜厚としては、1 nm～1 μm程度が好ましい。

(電子注入層)

電子注入層は、電子輸送層と陰極との間、または発光層と陰極との間に設けられる。電子注入層としては、発光層の種類に応じて、Ca層の単層構造からなる電子注入層、または、Caを除いた周期律表ⅠA族とⅡA族の金属であり且つ仕事関数が1.5～3.0 eVの金属およびその金属の酸化物、ハロゲン化物および炭酸化物の何れか1種または2種以上で形成された層とCa層との積層構造からなる電子注入層を設けることができる。仕事関数が1.5～3.0 eVの、周期律表ⅠA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、リチウム、フッ化リチウム、酸化ナトリウム、酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。また、仕事関数が1.5～3.0 eVの、Caを除いた周期律表ⅡA族の金属またはその酸化物、ハロゲン化物、炭酸化物の例としては、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、酸化ストロンチウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。電子注入層は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法等により形成される。電子注入層の膜厚としては、1 nm～1 μm程度が好ましい。

以上、本発明の有機EL素子の構成について説明したが、本発明の目的及び効果を損なわない範囲であれば、上述した層以外の機能層が設けられていても構わない。そうした機能層としては、通常の有機EL素子又は発光表示体に用いられている低屈折率層、反射層、光吸収層、バリアー層、封止剤等が挙げられる。また、隔壁が設けられているものも含まれる。

面状の有機EL素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すれ

ばよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機層を極端に厚く形成して実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法が挙げられる。さらに、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極を共にストライプ状に形成して直交するように配置する方法、片方の電極をTFTで選択駆動できるようにする方法などが挙げられる。また、同一面状に発光色の異なる有機EL素子を複数配置することにより部分カラー表示、マルチカラー表示、フルカラー表示が可能となる。

10 実施例

実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明する。

(実施例1；本発明に係る有機化合物1の合成)

前記一般式(2)で示される化合物の合成法の例を以下に示す。この実施例1においては、化合物(2)中、EMにはイリジウム配位化合物、Xには $-(CH_2)_6-$ 、CTMにはCBP(4,4'-bis(carbazol-9-yl)-biphenyl)、Yには $-(CH_2)_7CH_3$ を用いた。試薬には、塩化カルシウム、無水硫酸マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウムは純正化学社から、無水塩化アルミニウム、無水1,2-ジクロロエタン、*n*-ブチルリチウム、2-イソプロポキシ-4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン、 $Pd(PPh_3)_4$ 、亜リン酸トリエチルはAldrich社から、塩化イリジウム(III)三水和物はACROS社から、無水エタノール、無水トルエン、無水DMF、無水クロロホルム、クロロホルム、無水THF、エタノール、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、無水メタノール、メタノール、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、蒸留水、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ナトリウム、2-エトキシエタノール、ヒドラジン水和物、2-ブロモピリジン、ナトリウム、塩酸、塩化チオニル、水素化ホウ素ナトリウムは関東化学社から、*n*-オクチル酸クロリド、4-ブロモベンズアルデヒド、10%Pd/C触媒、4-ブロモブチルアセタールは東京化成社から購入したものを未精製で使

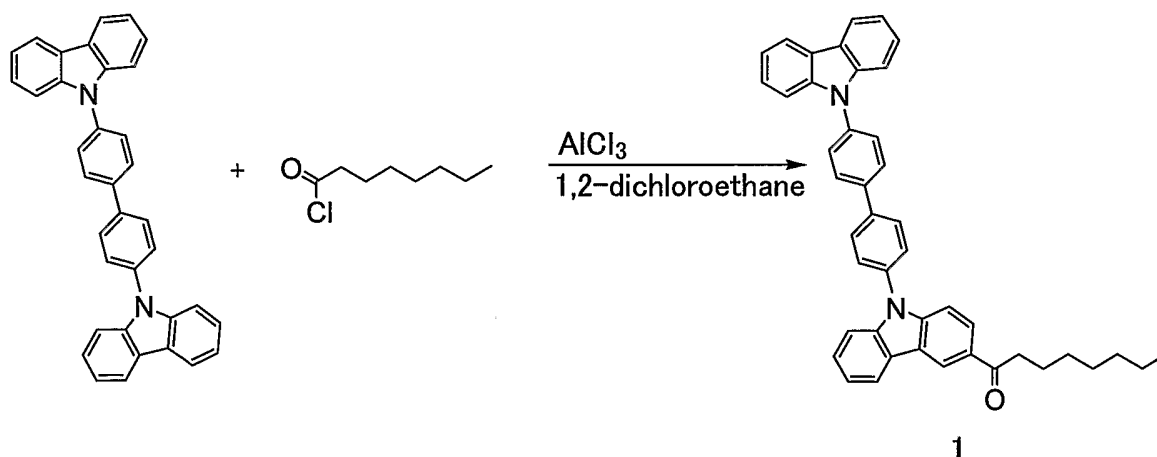
用した。

CBPは窒素ガス気流下4, 4'-ジヨードビフェニルとカルバゾールとを銅粉と炭酸カリウム存在下、ジイソプロピルベンゼン中で200 °Cに加熱することによって得られた(ref., B. E. Koene, et al., *Chem. Mater.* 10(8), 1998, 2235-2250.)ものを使用した。

5 1. 配位子の合成

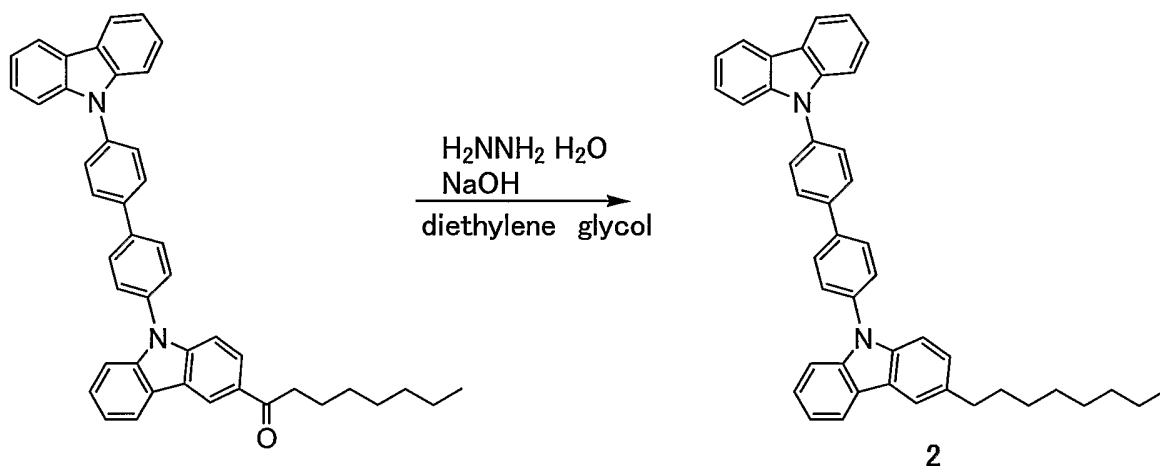
<アルキルCBP[1]の合成>

減圧下で加熱乾燥した後にアルゴン置換した100mL三口フラスコに、無水塩化アルミニウム2.7g (20mmol)、無水1, 2-ジクロロエタン30mL、CBP 8.7g (18mmol)を入れて懸濁させ、反応溶液を調製した。氷冷撹拌下において、前記反応溶液が20°Cに保たれるように、*n*-オクチル酸クロリド5.7g (35mmol : 6.0mL)を滴下した。滴下後の反応溶液を1時間撹拌し、12時間室温にて放置した。その反応溶液を氷20gに注ぎ、有機層を分取し、水層をジクロロメタン(20mL×2)で抽出した。有機層を合わせて2%水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=10 : 1)に供し、下式のケトン体[1]7.2g (12mmol : 67%)を得た。



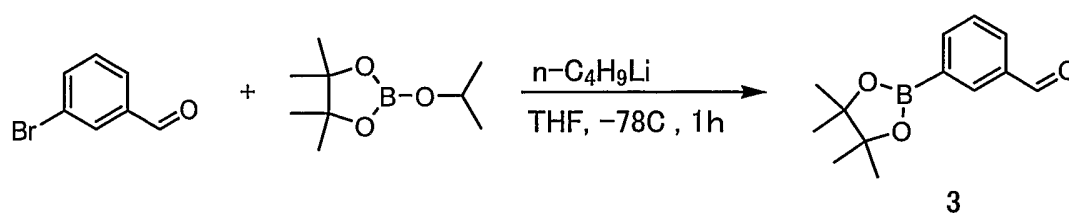
次に、得られた化合物[1]6g (9.8mmol)を100mLナス型フラスコに入れ、80%ヒドラジン水和物1.8mL (27mmol)、水酸化ナトリウム1.8g、ジエチレングリコール(22mL)を混合させ、2時間加熱還流した。次に、加熱還流器を蒸留ヘッドに換え、内部温度をゆっくり195~200°Cに上昇させ、6時間その温

度に保ち、ヒドラジンおよび H_2O の混合物を留出させた。その混合物を冷却し、水35 mLでうすめ、トルエンで抽出した(100 mL $\times$ 3)。合わせた有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル= 5 15 : 1)に供し、下式の目的化合物[2] 4.7 g (7.6 mmol : 80%)を得た。



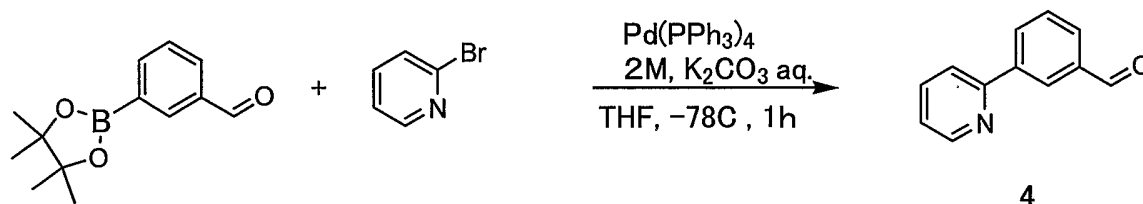
<酸クロリド[9]の合成>

先ず、フェニルピリジンホルメート[4]の合成を行った。4-ブロモベンズアルデヒド5.5 mL (24.7 mmol)をTHF 60 mLに溶解させ、窒素雰囲気下で -78°C まで冷却し、*n*-ブチルリチウム10 mL (25 mmol, 2.5 M)を滴下し、1時間反応させた。1時間後、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン(DOB) 2.76 g (15 mmol)を加え、さらに1時間反応させた。反応終了後に室温に戻し、30分間撹拌した後、ジエチルエーテル300 mL $\times$ 3にて抽出した。合わせた有機層を2%水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、下式の粗生成物[3] 6.5 gを得た。

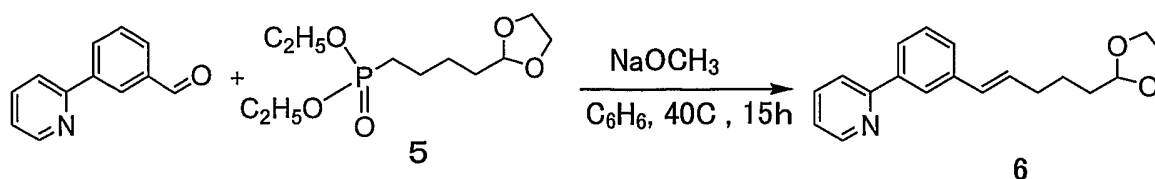


減圧下で加熱乾燥した後にアルゴン置換した300 mL三口フラスコに上記粗生成物

- [3] 2.9 g、2-ブロモピリジン (14.32 mmol)、Pd(PPh₃)₄ 1 mg (0.87 mmol) を入れ、無水THF 155 mL に溶解させた。2M-炭酸カリウム溶液 108 mL (216 mmol) を注ぎ、60°C で10時間攪拌した。氷冷し、1N塩酸 200 mL を加え、ジエチルエーテルで抽出した (200 mL × 3)。合わせた有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 10 : 1) に供し、下式のフェニルピリジンホルメート[4] 1.8 g (10 mmol : 70%) を得た。

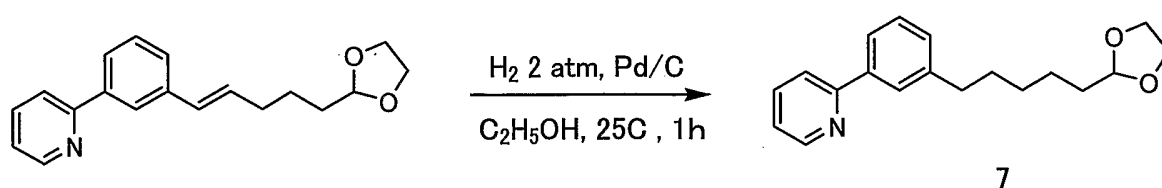


- 次に、フェニルピリジンアルケニルアセタール[6]の合成を行った。減圧下で加熱乾燥した後にアルゴン置換した200 mL三口フラスコに4-ブロモブチルアセタール 10 mL (83 mmol)、亜リン酸トリエチル[5] 18.9 g (83 mmol) を入れ、無水ベンゼン 40 mL に溶解させた。室温で攪拌しながら無水メタノール 40 mL にナトリウム 1.8 g (83 mmol) を溶解した溶液を滴下した。ここにフェニルピリジンホルメート[4] 15 g (82.0 mmol) をすこしずつ加え、得られた黄色溶液を40°C に保ち2時間かくはんした。その溶液を氷 160 g に注ぎ、ジエチルエーテルで抽出した (100 mL × 3)。合わせた有機層を水 (200 mL × 2) で洗浄し、飽和塩化ナトリウム水溶液で乾燥させた。溶媒を減圧下で留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーに供し (ヘキサン: 酢酸エチル = 20 : 1)、下式の目的とするフェニルピリジンアルケニルアセタール[6] 19.4 g (65.6%) を得た。

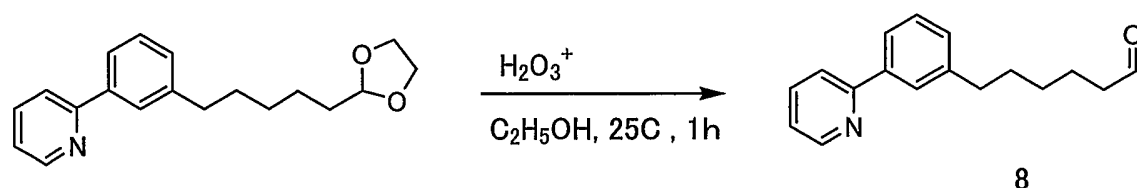


次に、フェニルピリジンアルキルアセタール[7]の合成を行った。フェニルピリジンア

ルケニルアセタール[6] 12 g (41 mmol) のエタノール (70 mL) 溶液に 10% Pd/C 触媒 0.50 g を加えて懸濁液とし、その懸濁液を、還元装置で減圧脱気と水素導入操作を各 3 回行った。その後、2 気圧の水素圧下、室温で 3 時間撹拌した。Pd/C 触媒を吸引ろ別した後、減圧下で濃縮し、フラッシュカラムクロマトグラフィーに
 5 供し (ヘキサン : 酢酸エチル = 20 : 1)、下式の目的とするフェニルピリジニアルキルアセタール[7] 11.9 g (40 mmol : 98%) を得た。

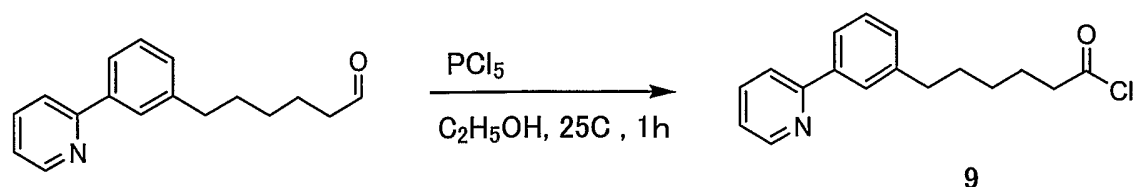


次に、フェニルピリジニアルキル酸クロリド[9]の合成を行った。300 mL ナス型フ
 10 ラスコにフェニルピリジニアルキルアセタール[7] 10 g (33.6 mmol) と 0.5 M 塩酸 100 mL を入れ、2 時間加熱還流した。室温まで冷却し、ジエチルエーテル溶媒で抽出した (100 mL × 3)。合わせた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧下で留去し、下式のアルデヒド体の粗生成物[8] 9.5 g (30 mmol : 65.6%)
 15 を得た。



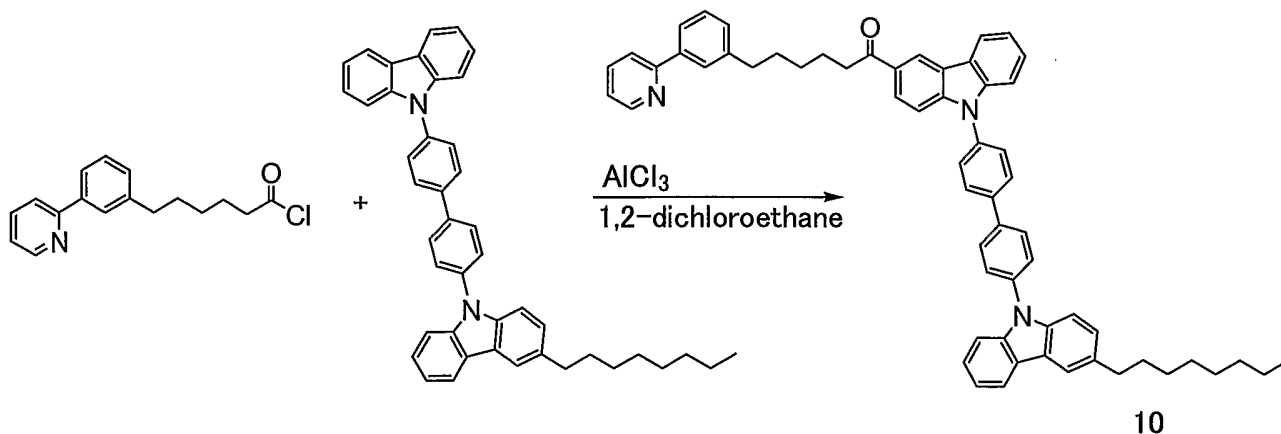
この粗生成物[8]と塩化チオニル 5.4 g (45 mmol) および DMF (一滴) を混合し、撹拌下、水浴上でゆっくり 2 時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下で留
 20 去し、室温に冷却し、蒸留残さをジクロロメタン 200 mL に溶解させ、氷冷しながら H₂O 100 mL を加え、よく撹拌した。有機層を分取し、水層をさらにジクロロメタンで抽出した (100 mL × 2)。合わせた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧下で留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーに供し (ヘキサン : 酢酸エチル

= 15 : 1)、下式の目的とするフェニルピリジニアルキル酸クロリド[9] 6. 4 g (2 mmol : 65. 6%) を得た。



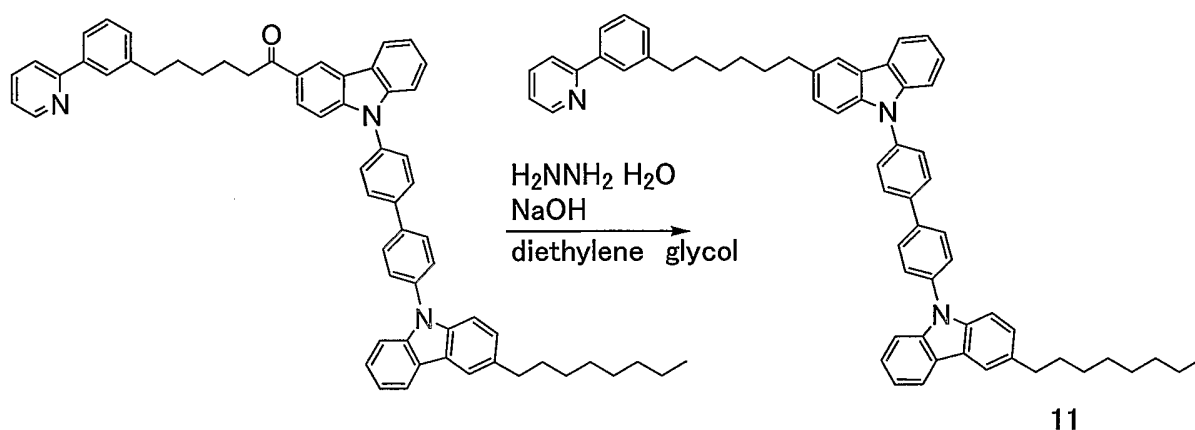
5 <配位子 [11] の合成>

減圧下で加熱乾燥した後にアルゴン置換した100mL三口フラスコに無水塩化アルミニウム 1. 08 g (8mmol)、無水1, 2-ジクロロエタン (30mL)、*n*-アルキルCBP[2] 4. 0 g (6. 7mmol) を入れ、懸濁して反応溶液を調製した。氷冷撹拌下において、フェニルピリジニアルキル酸クロリド[9] 2. 47 g (8. 6mmol) の1, 2-ジクロロエタン溶液10mLを、反応溶液が20°Cに保たれるように滴下した。その後、1時間撹拌し、12時間室温にて放置した。反応液を氷 (20 g) に注ぎ、有機層を分取し、水層をジクロロメタン (20mL×2) で抽出した。有機層を合わせて2%水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 25 : 1) に供し、下式のケトン体[10] 4. 1 g (5mmol : 75%) を得た。



上記ケトン体[10] 3. 05 g (3. 6mmol) を100mLナス型フラスコに入れ、80%ヒドラジン水和物0. 72mL (10. 8mmol)、水酸化ナトリウム0. 6

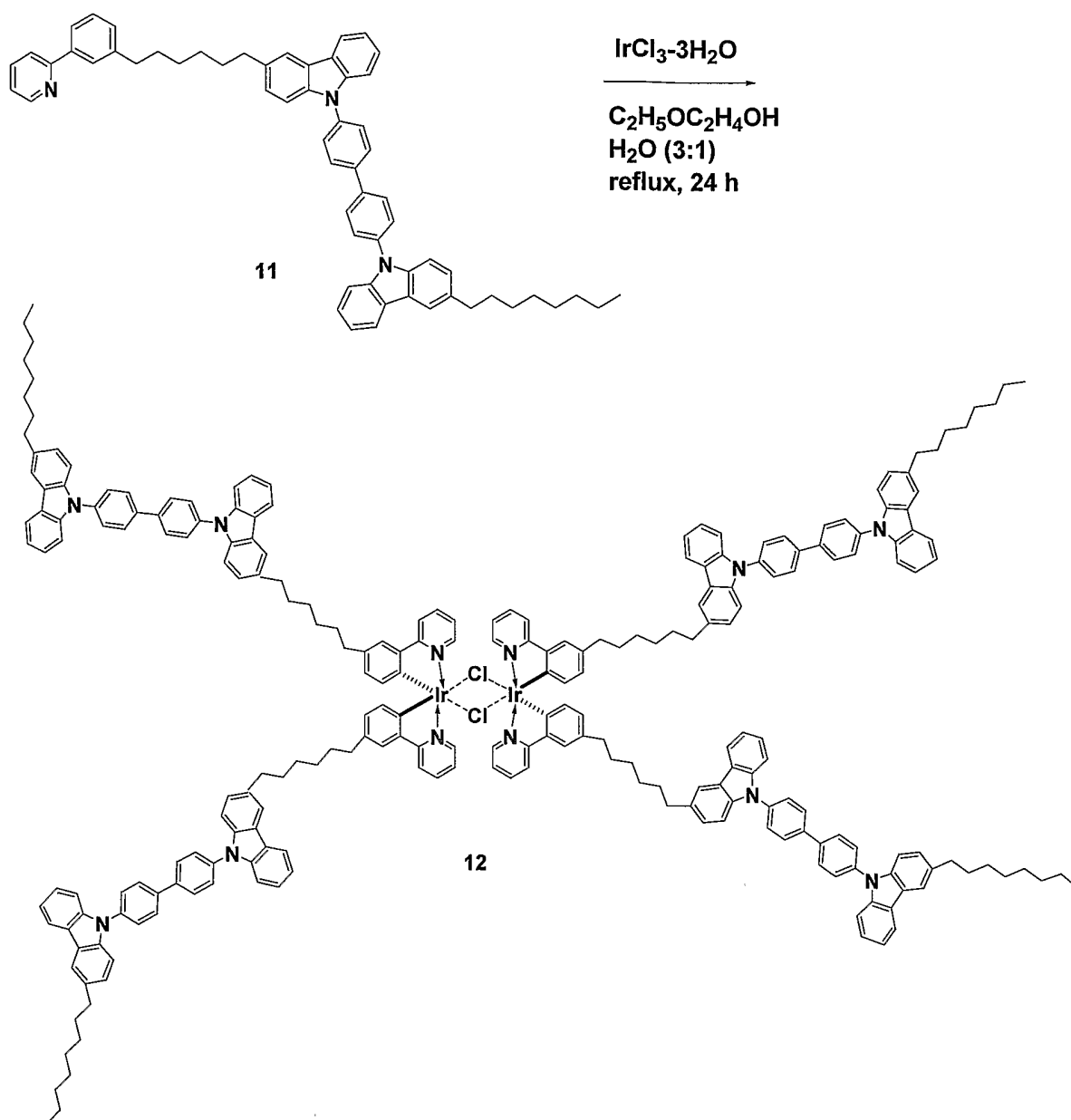
5 g、ジエチレングリコール（8 mL）を混合させ、2時間加熱還流した。次いで、加熱還流器を蒸留ヘッドに換え、内部温度をゆっくり195～200℃に上昇させ、6時間この温度に保ち、ヒドラジンおよびH₂Oの混合物を留出させた。混合物を冷却し、H₂O 10 mLでうすめ、トルエンで抽出した（10 mL × 3）。合わせた有機層を水、
 5 飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下で濃縮し、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝25：1）に供し、下式の配位子[11] 2.4 g（2.9 mmol：81%）を得た。



10

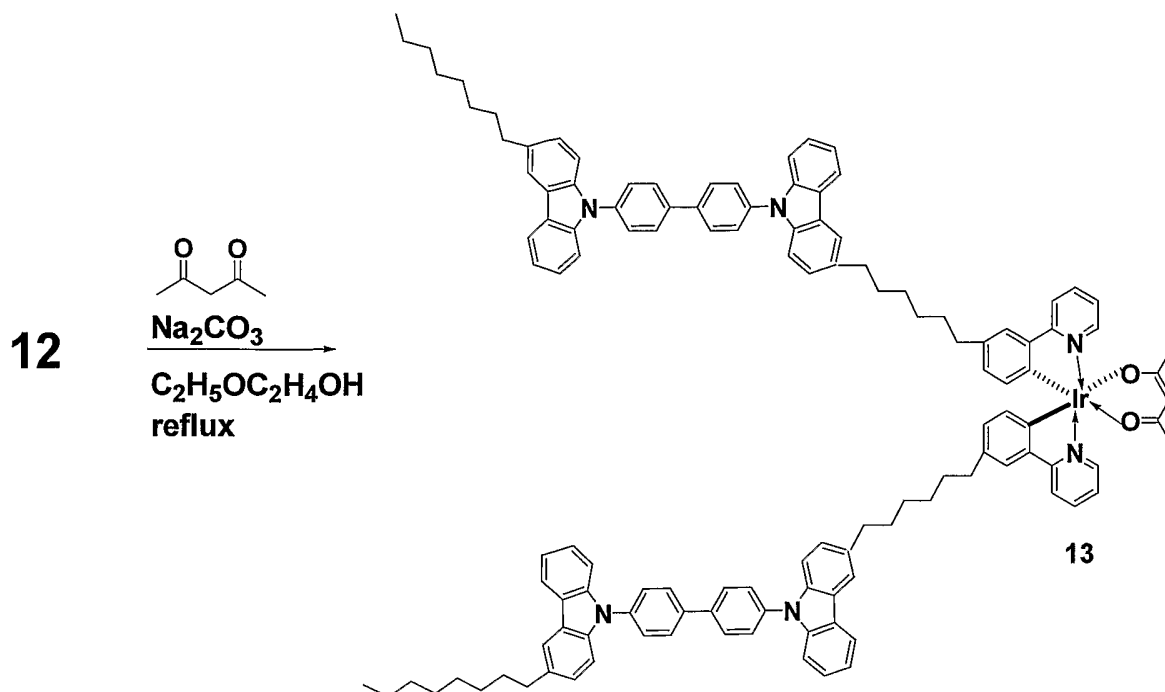
2. 錯体の合成

15 先ず、前駆体を合成した。減圧下で加熱乾燥させた50 mL三口フラスコに塩化イリジウム三水和物（0.45 mmol）、配位子[11] 1.66 g（2 mmol）を入れ、2-エトキシエタノール 12.2 mLに溶解させた。そこに蒸留水 4 mLを加え、窒素気流下、135℃で24時間攪拌した。反応終了後、ガラスフィルターで沈殿物を回収し、エタノール（20 mL）で洗浄し、真空乾燥（80℃、5時間）し、下式の二量体の粗生成物[12] 0.8 g（0.2 mmol：89%）を得た。



200 mLの3つ口フラスコにエトキシエタノール70 mL、二量体[12] 0.8 g (0.2 mmol)、アセチルアセトン0.22 g (2.10 mmol)と炭酸ナトリウム0.3 g (2.91 mmol)を入れ、アルゴン気流下、室温で1時間攪拌し、その後15時間還流攪拌した。反応混合物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：クロロホルム／メタノール：30／1）で精製し、エタノールにより再結晶し、下式のイリジウム錯体[13]の黄色粉末0.20 g (0.18 mmol：収率45%)を得た（これを本発明に係る有機化合物1と呼ぶ）。質量分析装置（MALDI-TOF MS）によりこの化合物の MH^+ である1962.6

3を確認した。また、本発明に係る有機化合物1の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルが確認された。



(実施例2；本発明に係る有機化合物2の合成)

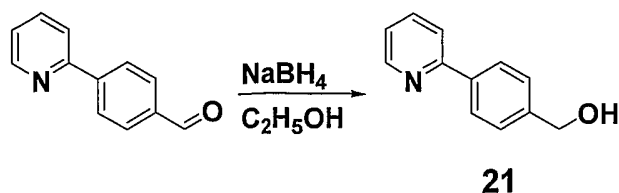
5 実施例2においては、前記一般式(1)で示される化合物のうち、EMIにはイリジウム配位化合物、Xには $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、CTMIにはCBPを用いた。試薬として、三臭化リンは和光純薬社から、4-(2-ピリジル)ベンズアルデヒドはAldrich社から、オキシ塩化リンは関東化学社から購入し、他は実施例1と同じものを未精製で使用了。

10 1. 配位子の合成

<4-ヒドロキシメチルPPY [21] の合成 >

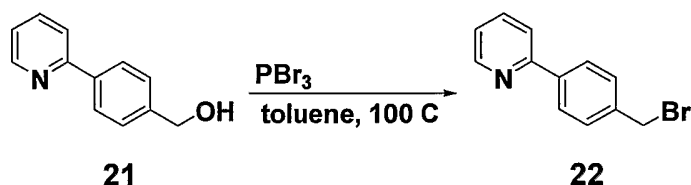
塩化カルシウム管を付した100mLナス型フラスコに磁気攪拌子、4-(2-ピリジル)ベンズアルデヒド 10.0g (54.6mmol)を入れ、無水エタノール(22mL)に溶解させた。氷冷下、水素化ホウ素ナトリウム 1.1g (28mmol)を加え、室温で1時間攪拌させた。氷冷下水(30mL)を滴下し、エタノールを減圧下留去した。ジクロロメタン(400mL)加え溶解させた後、水(300mL×3)、飽和塩化ナトリウム水溶液(300mL)で洗浄し、減圧下溶媒を留去し、真空乾燥後、4-ヒドロキシメチルPPY [21] の粗生成物 10.0g (54mmol : 99%)を

無色固体として得た。



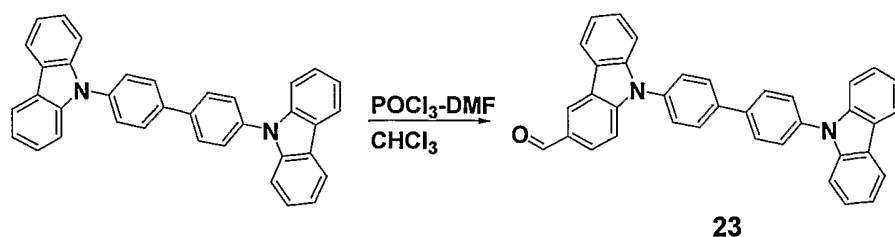
< 4-ブロモメチルPPY [22] の合成 >

上記粗生成物4-ヒドロキシメチルPPY [21] 10.0 g (54 mmol)、脱水
 5 トルエン (100 mL) を窒素ガス気流下で還流管を付した300 mL三口フラスコ
 に入れた。このものに三臭化リン2.12 mL (22.5 mmol) を激しく攪拌しな
 がら滴下し、120°Cに加熱し1時間攪拌した。室温に戻した反応混合液を氷冷下、
 水 (750 mL)、トルエン (750 mL) を入れた2 Lビーカーに注いだ。有機層を
 分取し、水層をトルエン (500 mL × 3) で抽出した。合わせた有機層を飽和塩化ナ
 10 トリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し、真空乾燥
 することで4-ブロモメチルPPY [22] の粗生成物8.0 g (32.2 mmol : 59%) を淡黄色固体として得た。



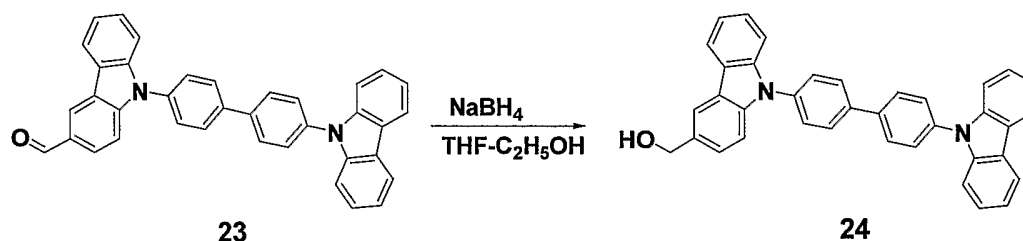
< 3-ホルミルCBP [23] の合成 >

200 mL滴下ロート、還流管を付した1 L三口フラスコに磁気攪拌子、CBP 3
 8.8 g (0.8 mol)、無水DMF 187 mL (2.4 mol)、無水クロロホルム300 mLを加えた。70°Cに加熱還流下、オキシ塩化リン100 g (61 mL : 0.
 65 mol) を1時間かけて滴下した。滴下後、そのまま6時間加熱還流した。室温に
 戻した反応混合液を氷冷下、15%炭酸ナトリウム水溶液750 mLに少しずつ加えた。
 20 有機層を分取し、水層をクロロホルム (500 mL × 4) で抽出した。合わせた有機層
 を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮
 し、真空乾燥することで粗生成物を得た。このものをフラッシュカラムクロマトグラフ
 ィーに供し、クロロホルム/エタノールから再結晶し、無色針状結晶の3-ホルミルC
 BP [23] 11.3 g (22 mmol : 27%) を得た。



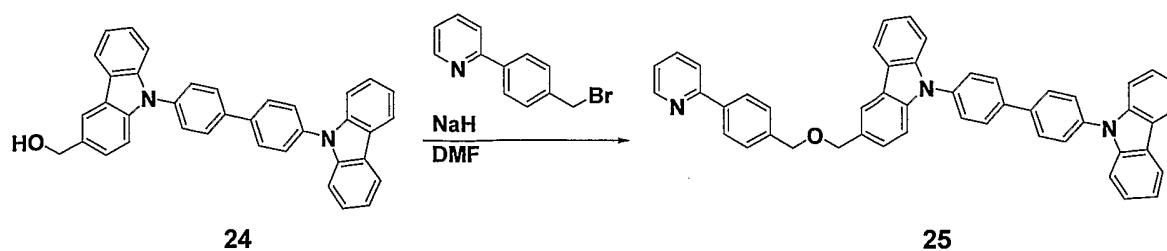
<3-ヒドロキシメチルCBP [24] の合成>

塩化カルシウム管を付した500mLナス型フラスコに磁気攪拌子、3-ホルミルCBP [23] 2.5g (4.9mmol)、無水THF (250mL)を入れた。氷冷下、
 5 水素化ホウ素ナトリウム204mg (5.4mmol)を加えた後、室温に戻し1時間攪拌させた。無色けん濁液の反応混合液に無水エタノール (50mL)を加え、室温でさらに1時間攪拌させた。無色透明の反応混合液を減圧下濃縮しクロロホルム (500mL)に溶解させた。このものを水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し、真空乾燥することで3-ヒドロキシメチルCBP
 10 [24] の粗生成物2.5g (4.8mmol : 99%)を無色固体として得た。



<配位子4-PPY-CH₂OCH₂-CBP [25] の合成>

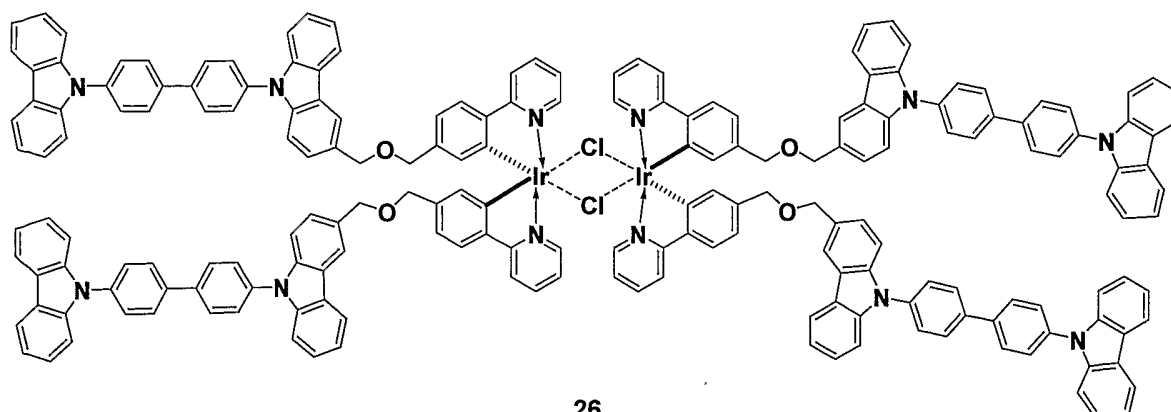
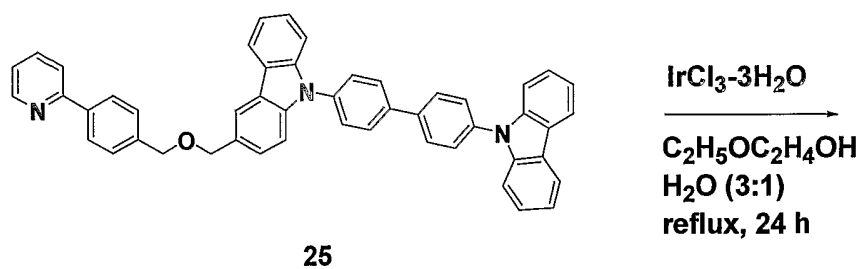
還流管を付した200mL三口フラスコに窒素ガス気流下で磁気攪拌子、水素化ナトリウム192mg (55%パラフィンけん濁液 : 8mmol)を入れた。氷冷下無水
 15 DMF (40mL)、3-ヒドロキシメチルCBP [24] 1.84g (3.6mmol)を加え、室温に戻し20分間攪拌した。茶白色の反応混合物に4-ブロモメチルPPY [22] 21.0g (4mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。氷冷下メタノールを滴下し、水、ジクロロメタンを加えた。混合液を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を分取した。水層をジクロロメタン (100mL × 5)で抽出し、合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し真空乾燥後、茶褐色固体の組成物
 20 を得た。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、無色非晶質の4-PPY-CH₂OCH₂-CBP [25] 1.6g (2.3mmol : 66%)を得た。



2. 錯体の合成

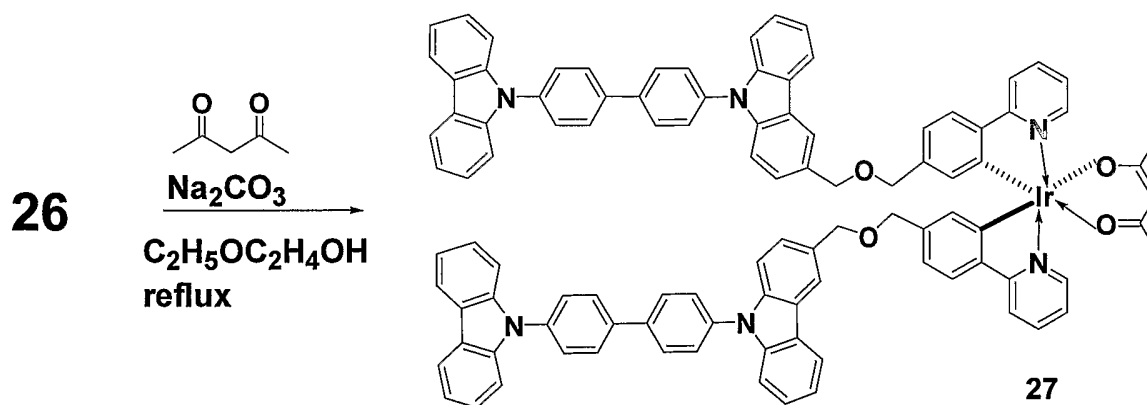
< $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{OCH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [26] の合成 >

- 50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガス
 5 で反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール (24 mL)、蒸留水 (8 mL) を入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで4-PPY-CH₂OCH₂-CBP [25] 1.0 g (1.5 mmol)、塩化イリジウム (III) 三水和物 273 mg (0.77 mmol) を入れ、140°Cで24時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻し、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、アセトンで洗浄した。
 10 このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、ろ液にトルエン、ヘキサンを加え、減圧下溶液の体積が30 mLになるまで濃縮した。ろ過し、ヘキサンで洗浄することで黄色固体の $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{OCH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [26] 0.95 g (0.30 mmol : 78%) を得た。



<Ir(acac)(4-PPY-CH₂OCH₂-CBP)₂ [27] の合成>

50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール(35 mL)、アセチルアセトン(0.5 mL)入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで[IrCl(4-PPY-CH₂OCH₂-CBP)₂] [26] 0.95 g (0.30 mmol)、無水炭酸ナトリウム516 mg (4.9 mmol)を入れ、95℃で24時間加熱攪拌した。反応混合物を室温に戻し、エタノールを加え、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、水で洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/ヘキサンから再沈殿することで黄色粉末のIr(acac)(4-PPY-CH₂OCH₂-CBP)₂ [27] 0.51 g (0.31 mmol : 51%)を得た(これを本発明に係る有機化合物2と呼ぶ)。質量分析装置(MALDI-TOF MS)によりこの化合物のMH⁺である1653.96を確認した。また、本発明に係る有機化合物2の構造については、¹H-NMR、¹³C-NMR、IRスペクトルで相当するスペクトルが確認された。



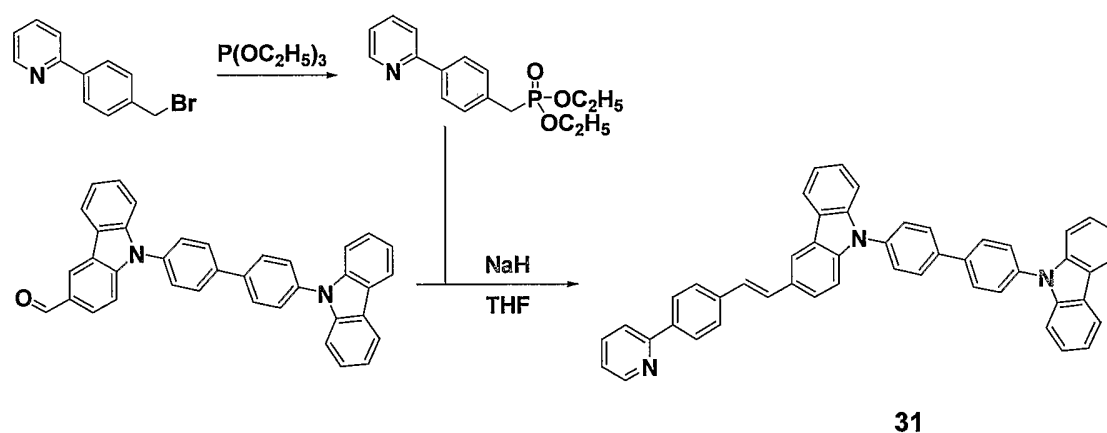
(実施例3；本発明に係る有機化合物3の合成)

実施例3においては、前記一般式(1)で示される化合物のうち、EMIにはイリジウム配位化合物、Xには-CH₂CH₂-、CTMにはCBPを用いた。試薬としては、実施例1および2と同じものを使用した。

1. 配位子の合成

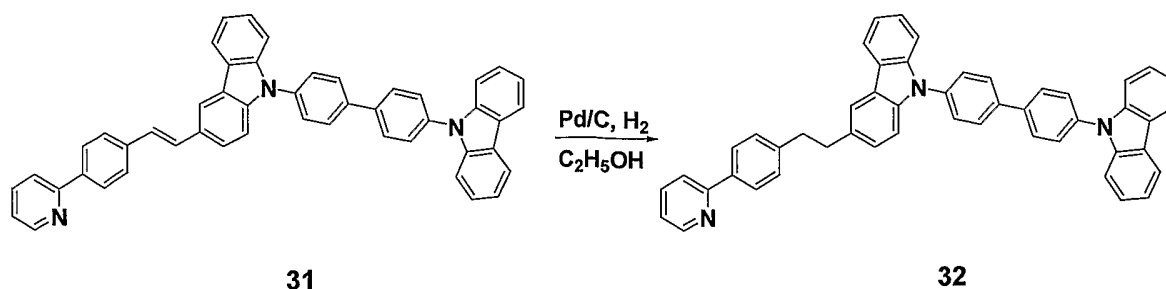
<配位子4-PPY-CH=CH-CBP [31] の合成>

還流管を付した200mL三つ口フラスコに磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥した。このものに4-ブROMOMETHYLPPY [22] 23.6g (14.6mmol)、垂リン酸トリエチル2.5mL (14.6mmol) 入れ、180℃で30分間加熱した。褐色油状物の反応混合物を室温に戻し、THF (120mL)、水素化ナトリウム672mg (55%パラフィンけん濁液: 15.4mmol) を加え、15分間攪拌した。次いで、この褐色のけん濁液に実施例2と同様にして得られた3-ホルミルCBP [23] 4.8g (9.4mmol) を加え、75℃で2時間加熱還流した。氷を黒褐色溶液の反応混合物に加え反応を停止する。析出した固体をジクロロメタンに溶解させ、水、20%炭酸ナトリウム水溶液を加えた。有機層を分取し、水層をジクロロメタン (300mL × 5) で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し真空乾燥後、黒褐色油状物の組成生物を得た。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/エタノールから再結晶することで淡黄色粉末の4-PPY-CH=CH-CBP [31] 4.9g (7.4mmol : 51%) を得た。



<配位子4-PPY-CH₂CH₂-CBP [32]>

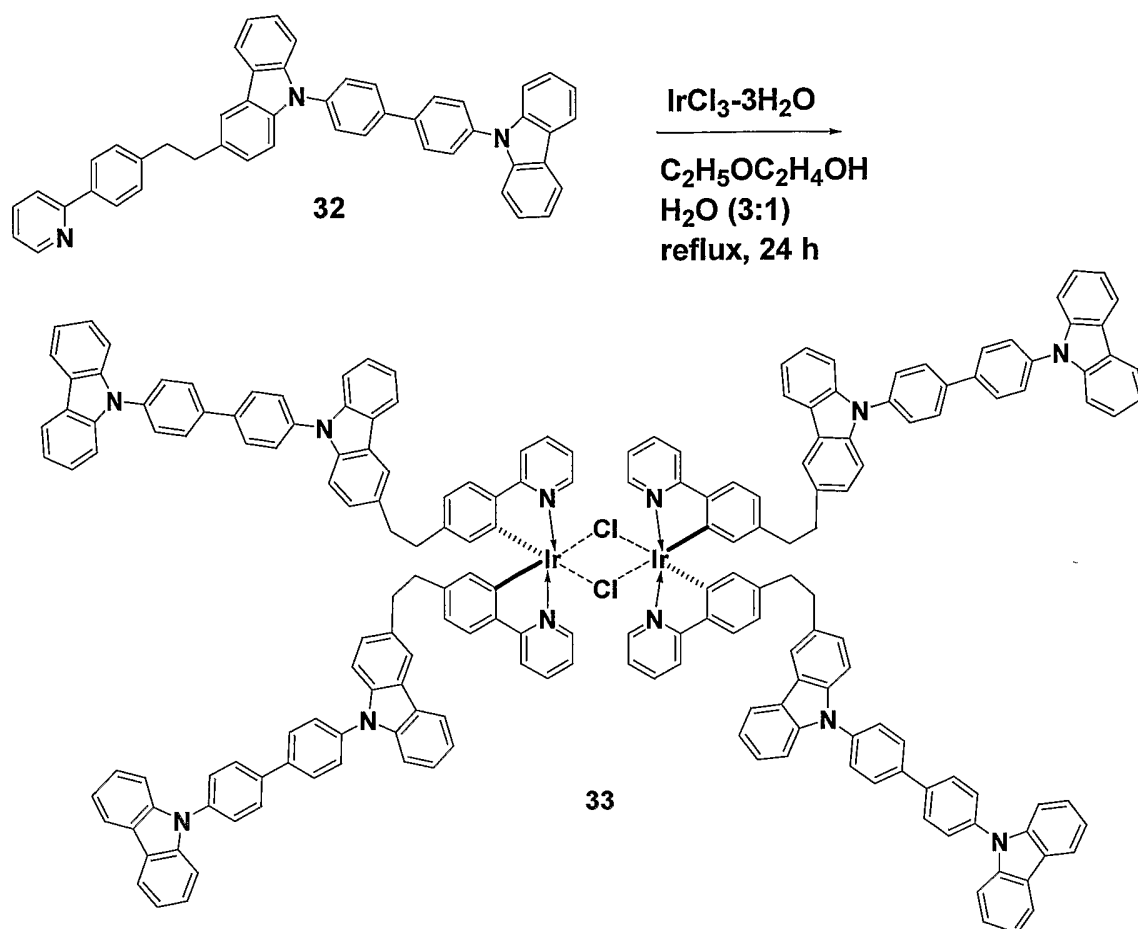
1000mLナス型フラスコに磁気攪拌子を入れ、このものに4-PPY-CH=CH-CBP [31] 4.0g (6.0mmol)、THF (300mL)、Pd/C触媒2.5mgを入れた。反応系内を水素ガスで置換し、1.1気圧の水素雰囲気下、室温で2日間攪拌した。反応混合液をセライトろ過し、ろ液をメタノール (500mL) に注ぎ、再沈殿により、無色粉末の4-PPY-CH₂CH₂-CBP [32] 3.5g (5.3mmol : 87%) を得た。



2. 錯体の合成

< $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{CH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [33] の合成 >

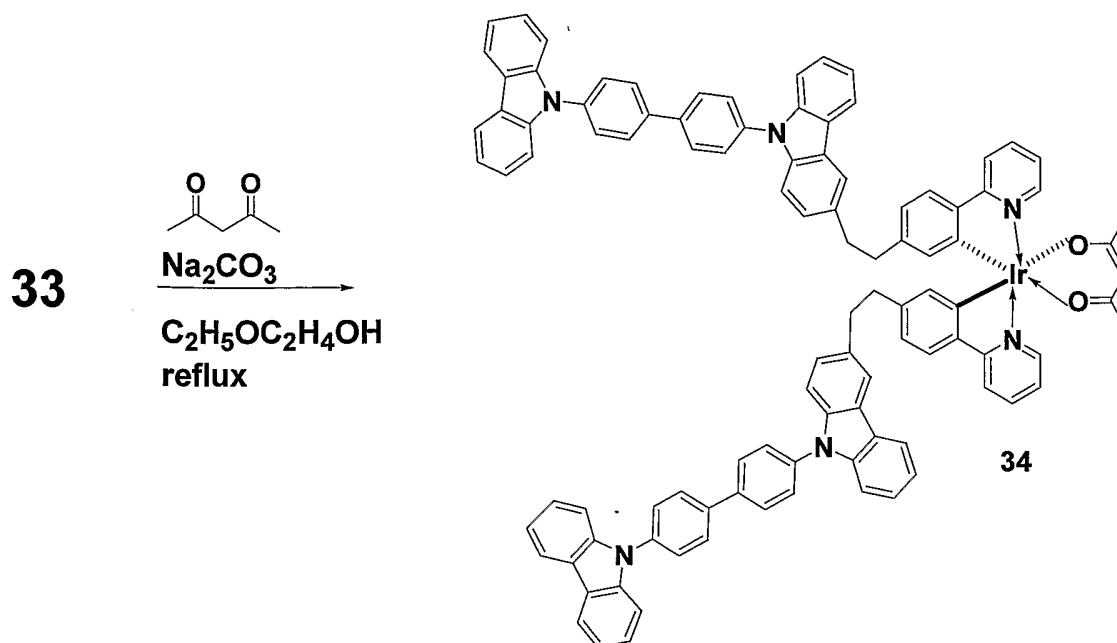
- 5 50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール (33 mL)、蒸留水 (1 mL) を入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで4-PPY-CH₂CH₂-CBP [32] 1.5 g (2.3 mmol)、塩化イリジウム (III) 三水和物 418 mg (1.2 mmol) を入れ、140°Cで24時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻し、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、アセトンで洗浄した。
- 10 このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、ろ液にトルエン、ヘキサンを加え、減圧下溶液の体積が30 mLになるまで濃縮した。ろ過し、ヘキサンで洗浄することで黄色固体の $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{CH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [33] 1.5 g (0.48 mmol : 81%) を得た。



<Ir(acac)(4-PPY-CH₂CH₂-CBP)₂ [34] の合成>

50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール(40 mL)、アセチルアセトン(0.5 mL)入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで[IrCl(4-PPY-CH₂CH₂-CBP)₂] [33] 1.0 g (0.32 mmol)、無水炭酸ナトリウム 550 mg (5.2 mmol) を入れ、95℃で24時間加熱攪拌した。反応混合物を室温に戻し、エタノールを加え、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、H₂Oで洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/ヘキサンから再沈殿することで黄色粉末のIr(acac)(4-PPY-CH₂CH₂-CBP)₂ [34] 0.3 g (0.18 mmol : 28%) を得た(これを本発明に係る有機化合物3と呼ぶ)。質量分析装置(MALDI-TOF MS)によりこの化合物のMH⁺である1621.96を確認した。また、本発明に係る有機化合物

3の構造については、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IRスペクトルで相当するスペクトルが確認された。



(実施例4；本発明に係る有機化合物4の合成)

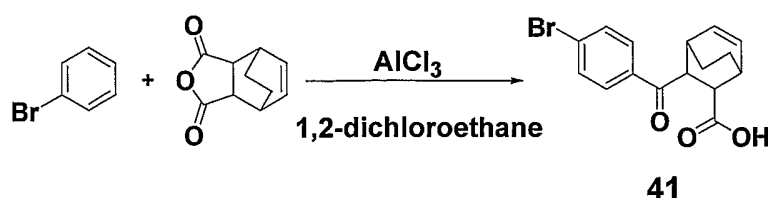
- 5 実施例4においては、前記一般式(1)で示される化合物のうち、EMにはイリジウム配位化合物、Xには脂環式化合物(以下、BCと略す)を含む $-\text{CH}_2-\text{BC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、CTMにはCBPを用いた。試薬として、エンドービスクロ[2, 2, 2]オクトー5エン-2, 3-ジカルボン酸無水物はACROS社から、ブロモベンゼンは東京化成社から、無水ジエチルエーテル、水素化アルミニウムリチウム、2-メトキシメチルエーテルは関東化学社から購入したものを未精製で使用し、他は実施例1、2、
- 10 3と同じものを使用した。

1. 配位子の合成

<ケトカルボン酸[41]の合成>

- 減圧下加熱乾燥し、アルゴン置換した100mL三口フラスコに無水塩化アルミニウム 5.3g(40mmol)、無水1, 2-ジクロロメタン(100mL)、ブロモベンゼン3.8g(36mmol)を入れ懸濁した。氷冷撹拌下エンドービスクロ[2, 2, 2]オクトー5エン-2, 3-ジカルボン酸無水物7.1g(40mmol)を反応溶液が20℃に保たれるように滴下した。その後1時間撹拌し、12時間室温にて放置
- 15

した。反応液を氷（20 g）に注ぎ、濃塩酸で酸性に調整し、有機層を分取した。水層をジクロロメタン（50 mL × 3）で抽出した。有機層を合わせて飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮しDMF／水から再結晶し、ケトカルボン酸 [41] 7.8 g（23 mmol : 65%）を得た。



＜アルデヒド体 [42] の合成＞

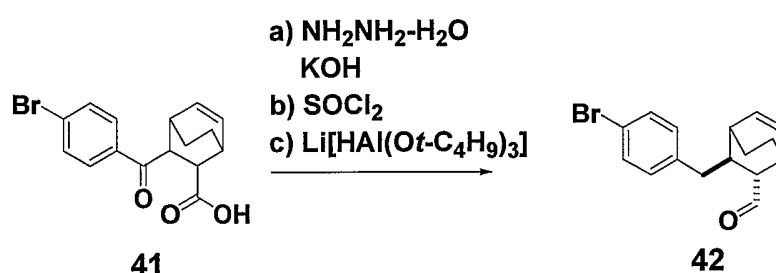
上記ケトカルボン酸 [41] 7.5 g（22 mmol）を100 mLナス型フラスコにいれ、80%ヒドラジン水和物1.8 mL（27 mmol）、水酸化ナトリウム1.8 g、ジエチレングリコール（22 mL）を混合させ2時間加熱還流した。ついで加熱還流器を蒸留ヘッドに換え、内部温度をゆっくり195－200℃に上昇させ6時間この温度に保ちヒドラジンおよび水の混合物を留出させる。混合物を冷却し水35 mLでうすめ、濃塩酸で酸性に調整し、ジクロロメタンで抽出した（100 mL × 3）。合わせた有機層を水、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し、DMF／水から再結晶しカルボン酸5.6 g（17.6 mmol : 80%）を得た。

このカルボン酸5.6 g（17.6 mmol）と塩化チオニル24 g（20 mmol）およびDMF（一滴）を混合し、攪拌下、水浴上でゆっくり2時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下で留去し、室温に冷却し、蒸留残さをジクロロメタン溶媒100 mLに溶解させ、氷冷しながら水50 mLを加え、よく攪拌した。有機層を分取し、水層をさらにジクロロメタンで抽出した（100 mL × 2）。合わせた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧下で留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、酸クロリド3.9 g（11.6 mmol : 66%）を得た。

無水ジエチルエーテル（25 mL）に水素化アルミニウムリチウム0.42 g（11 mmol）を懸濁させ、*t*-ブチルアルコール2.6 g（35.2 mmol）を滴下し

た。析出したアルコキシヒドリドアルミニウム塩を十分に沈殿させ、ジエチルエーテルを除き、沈殿物に２－メトキシエチルエーテル（９ｍＬ）を加えた。

酸クロリド 3. 7 g (11 mmol) を２－メトキシエチルエーテル（５．０ｍＬ）に溶かし、 $-70 \sim -75^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら１時間かけて $\text{Li}[\text{HAl}(\text{O}t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ 溶液を滴下した。滴下終了後、さらに室温で１時間攪拌し、反応液をろ過しこのものを熱エタノールで抽出し、再結晶することでアルデヒド体 [42] 2. 2 g (7. 4 mmol : 67%) が得られた。



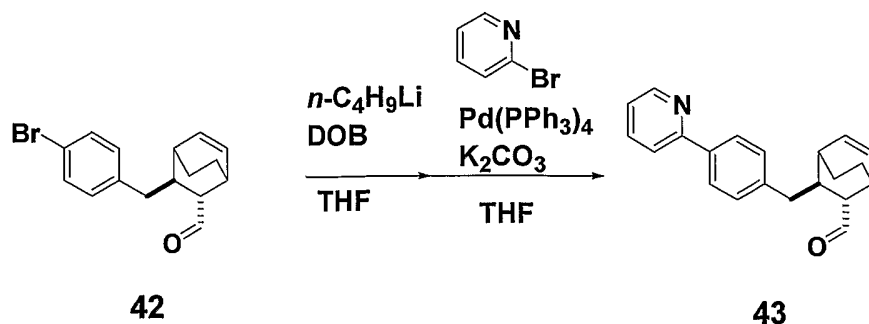
<4-PPY-CH₂-BC-CHO [43] の合成>

エチレングリコールを用いてアセタール化したアルデヒド体 [42] 2. 0 g (5. 7 mmol) を THF 30 mL に溶解させ、窒素雰囲気下で -78°C まで冷却し、*n*-ブチルリチウム 2. 8 mL (7. 0 mmol, 2. 5 M) を滴下し１時間反応させた。反応後、２－イソプロポキシ－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン 2. 8 g (15. 0 mmol) を加え、さらに１時間反応させた。反応終了後室温に戻し、３０分攪拌した後、ジエチルエーテルにて抽出しボロン酸エステルを得た。

得られたボロン酸エステル、２－ブロモピリジン (7. 0 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0. 35 mmol) を THF 50 mL に溶解させ、炭酸カリウム水溶液 105 mL (2 M) を注ぎ、 60°C で窒素気流下 10 時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテルで抽出しフェニルピリジンのアセタール体を得た。

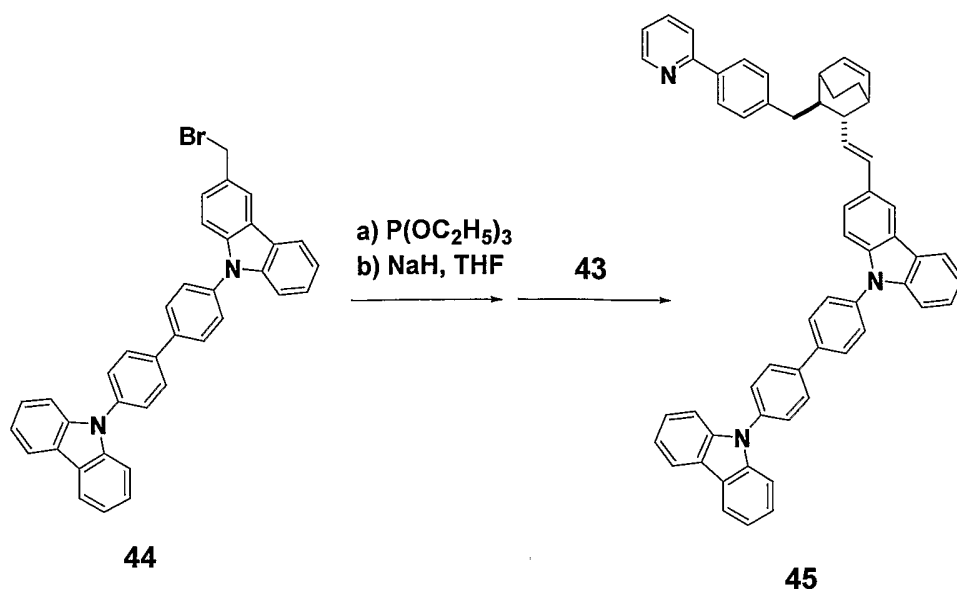
この得られたフェニルピリジンのアセタール体と 0. 5 M 塩酸 (100 mL) の混合物をかくはん下に 45 分間加熱還流した。冷却後、反応混合物をジエチルエーテルで抽出し、有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮した。このものをヘキサン／クロロホ

ルムから再結晶し 4-PPY-CH₂-BC-CHO [43] 1.3 g (4.5 mmol : 79%) を得た。



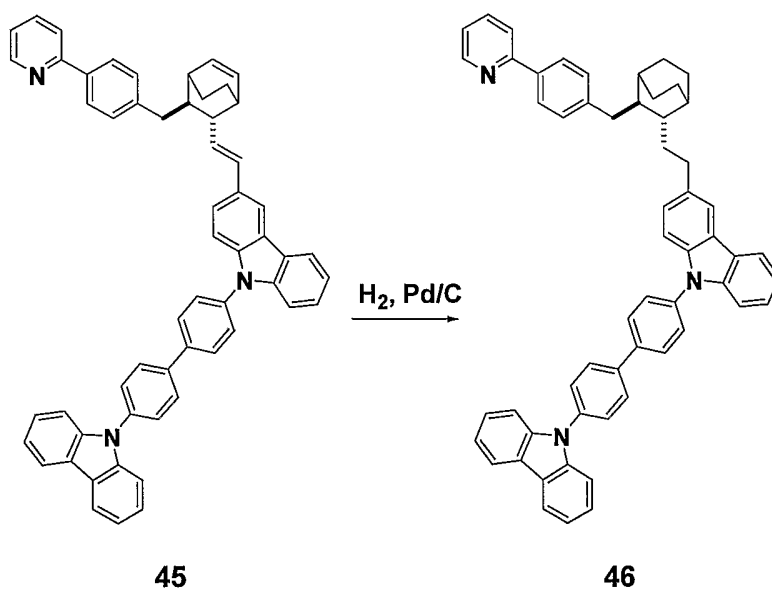
<4-PPY-CH₂-BC-CH=CH-CBP [45] の合成>

- 5 還流管を付した 200 mL 三つ口フラスコに磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥した。このものに 3-CBP-CH₂Br [44] 1.0 g (3.3 mmol)、亜リン酸トリエチル 0.57 mL (3.3 mmol) を入れ、180°C で 30 分間加熱した。なお、3-CBP-CH₂Br [44] は実施例 2 における 3-ヒドロキシメチル CBP [24] を三臭化リンと反応させブロモ化することで得られた。褐色油状物の反応混合物を室温に
- 10 戻し、無水 THF 25 mL、55% 水素化ナトリウム ミネラルオイル 懸濁液 148 mg (3.4 mmol) を加え、15 分間攪拌した。次いで、この褐色の懸濁液に 4-PPY-CH₂-BC-CHO [43] 1.0 g (3.3 mmol) を加え、75°C で 2 時間加熱還流した。氷を黒褐色溶液の反応混合物に加え反応を停止する。析出した固体をジクロロメタン (100 mL) に溶解させ、水 (100 mL)、20% 炭酸ナトリウム水溶液
- 15 液 (100 mL) を加えた。有機層を分取し、水層をジクロロメタン (100 mL × 5) で抽出した。合わせた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧下濃縮し真空乾燥後、黒褐色油状物の組成物を得た。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/エタノールから再結晶することで淡黄色粉末の 4-PPY-CH₂-BC-CH=CH-CBP [45] 1.3 g (1.7 mmol : 51%) を得た。



<4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-CBP [46] の合成>

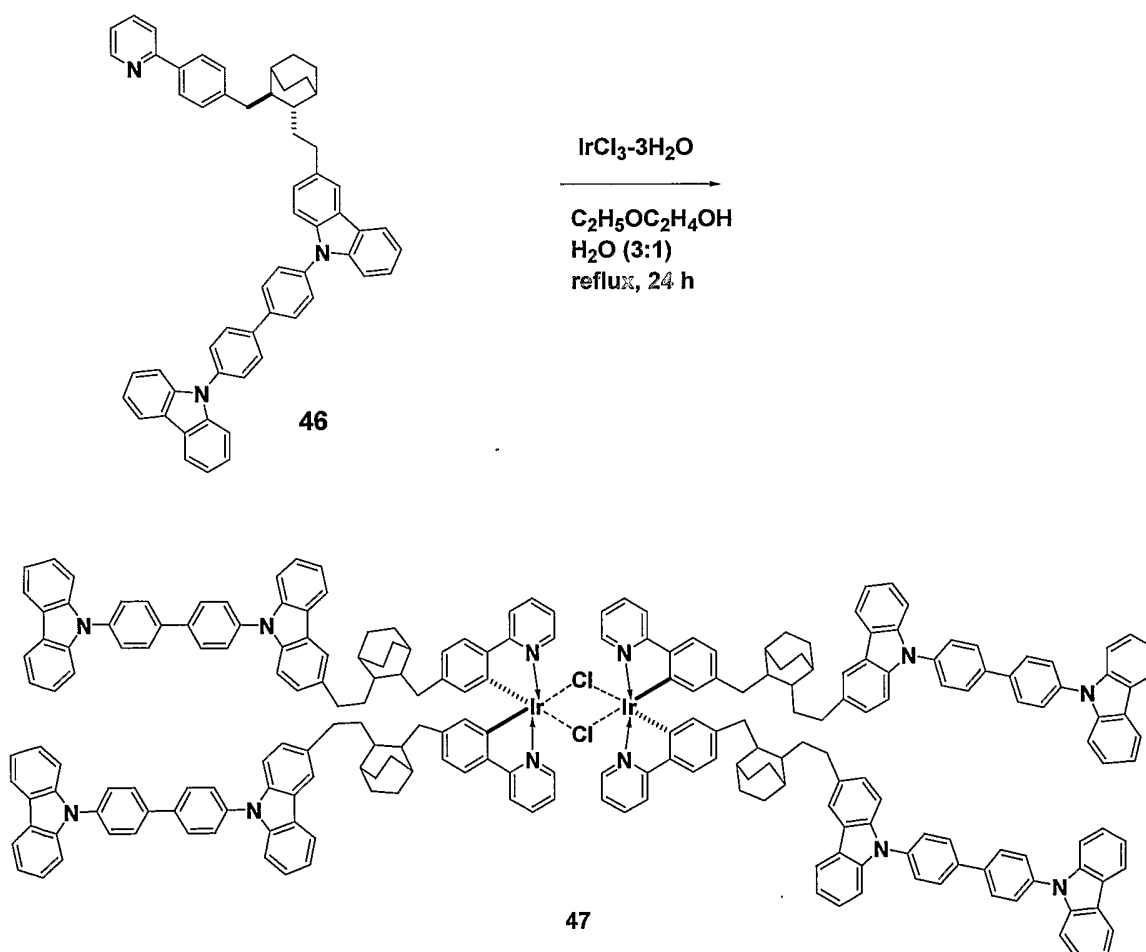
5 500mLナス型フラスコに磁気攪拌子を入れ、このものに4-PPY-CH₂-BC-CH=CH-CBP [45] 1.3g (1.7mmol)、THF100mL、パラジウム・炭素 2.5mgを入れた。反応系内を水素ガスで置換し、1.1気圧の水素雰囲気下、室温で2日間攪拌した。反応混合液をセライトろ過し、パラジウム・炭素を除いた後、ろ液をメタノール(300mL)に注ぎ、再沈殿により、無色粉末の4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-CBP [46] 1.3g (1.6mmol : 95%)を得た。



2. 錯体の合成

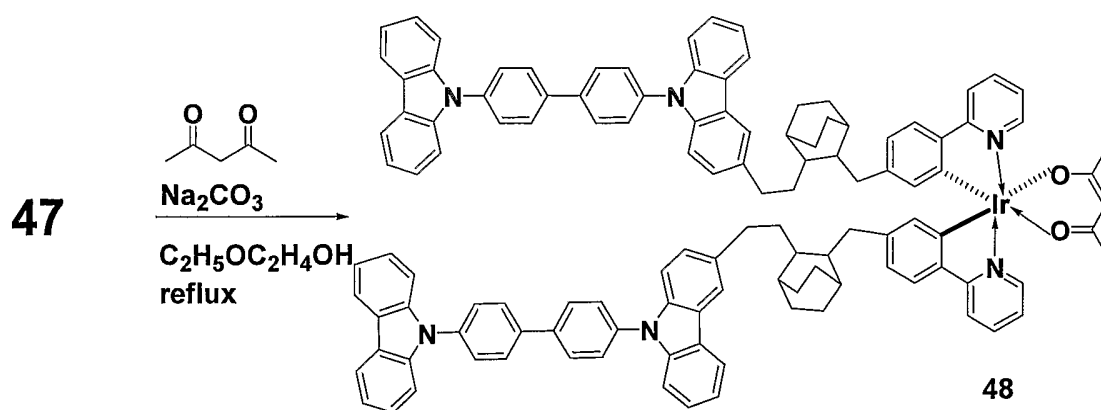
< $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{-BC-CH}_2\text{CH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [47] の合成 >

50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガス
 5 で反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール23 mL、蒸留水7.7 mL
 Lを入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-
 CBP [46] 1.3 g (1.6 mmol)、塩化イリジウム(III)三水合物291
 mg (0.84 mmol)を入れ、140°Cで24時間加熱還流した。反応混合物を室
 10 温に戻し、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、アセトン
 で洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、ろ液にトルエン、ヘキサン
 を加え、減圧下溶液の体積が25 mLになるまで濃縮した。ろ過し、ヘキサンで洗浄す
 ることで黄色固体の $[\text{IrCl}(\text{4-PPY-CH}_2\text{-BC-CH}_2\text{CH}_2\text{-CBP})_2]_2$ [47] 1.2 g (0.33 mmol : 79%) を得た。



<Ir(acac)(4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-CBP)₂ [48] の合成>

50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール42 mL、アセチルアセトン(0.5 mL) 入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで [IrCl(4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-CBP)₂] [47] 1.2 g (0.33 mmol)、無水炭酸ナトリウム567 mg (5.4 mmol) を入れ、95°Cで24時間加熱攪拌した。反応混合物を室温に戻し、エタノールを加え、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、水で洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/ヘキサンから再沈殿することで黄色粉末の Ir(acac)(4-PPY-CH₂-BC-CH₂CH₂-CBP)₂ [48] 0.2 g (0.1 mmol : 16%) を得た(これを本発明に係る有機化合物4と呼ぶ)。質量分析装置(MALDI-TOF MS)によりこの化合物のMH⁺である1861.34を確認した。また、本発明に係る有機化合物4の構造については、¹H-NMR、¹³C-NMR、IRスペクトルで相当するスペクトルが確認された。



(比較例1; Ir(acac)(ppy)₂の合成)

<[IrCl(ppy)₂]₂の合成>

50 mL シュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール31 mL、蒸留水10 mL を入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで2-フェニルピリジン0.75 mL (5.3

mmol)、塩化イリジウム(III)三水合物516mg(1.46mmol)を入れ、140℃で24時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻し、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、アセトンで洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、ろ液にトルエン、ヘキサンを加え、減圧下溶液の体積が25mLになるまで濃縮した。ろ過し、ヘキサンで洗浄することで黄色固体の $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2]_2\text{O}$ 0.69g(0.33mmol:79%)を得た。

<Ir(acac)(ppy)₂の合成>

2-フェニルピリジンはAldrich社から購入し、その他のものに関しては実施例1、2、3、4と同じものを使用した。

50mLシュレンク型反応管に磁気攪拌子を入れ、減圧下加熱乾燥し、アルゴンガスで反応系内を置換した。このものに2-エトキシエタノール33mL、アセチルアセトン0.13mLを入れ、3回凍結脱気を行なった。次いで $[\text{IrCl}(\text{ppy})_2]_2\text{O}$ 0.55g(0.52mmol)、無水炭酸ナトリウム169mg(1.34mmol)を入れ、95℃で24時間加熱攪拌した。反応混合物を室温に戻し、エタノールを加え、析出した黄色固体をガラスフィルターによりろ別し、エタノール、水で洗浄した。このものをジクロロメタンに溶解してろ過し、得られたろ液を減圧濃縮した。このものをフラッシュカラムクロマトグラフィーに供し、クロロホルム/ヘキサンから再沈殿することで黄色粉末の $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2\text{O}$ 0.2g(0.1mmol:16%)を得た。質量分析装置(MALDI-TOF MS)によりこの化合物の MH^+ である601.71を確認した。また、この有機化合物の構造については、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、IRスペクトルで相当するスペクトルが確認された。

(実施例1～4の配座計算)

Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるもの $A \rightarrow B$ 、原子Aと原子Bの直線距離 $A-B$ 、及び $(A \rightarrow B) / (A-B)$ の比の値を計算した。なお、原子間距離及び直線距離は、分子力学法のMM3(文献“CRC Handbook of Chemistry and Physics,” 60th Edition, R. C. Weast, (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1980. M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D.

R. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Suppl. 1 (1985). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, No. 69; W. G. Mallard, P. J. Linstrom, Eds., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, <http://webbook.nist.gov/chemistry>. J. O. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds," Academic Press, New York, N.Y., 1970. P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 92, 3277, (1970).) により、計算ソフトはC A C h e W o r k s y s t e m V e r . 5 . 0 (富士通)を用いて化合物の構造最適化を行い、得られた構造を基に算出した。結果を表 1

10 に示す。

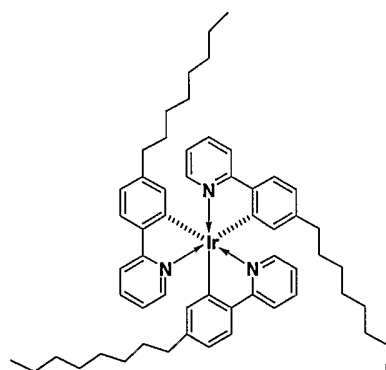
表 1

		$A \wedge B$ (Å)	$A-B$ (Å)	$A \wedge B / A-B$
実施例 1	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-(\text{CH}_2)_6\text{-cbp-C}_8\text{H}_{17})_2$	10.7	8.8	1.2
実施例 2	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-CH}_2\text{OCH}_2\text{-cbp})_2$	5.9	5.0	1.2
実施例 3	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-(\text{CH}_2)_2\text{-cbp})_2$	4.6	3.9	1.2
実施例 4	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-BC-cbp})_2$	9.2	4.4	2.1

(実施例 1～4、比較例 1～3 の評価)

実施例 1～4 で得られた有機化合物 1～有機化合物 4、及び比較例 1 として $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2$ 、比較例 2 として溶解性が考慮された下記に示す Ir8ppy (ケミプロ化成社製)、比較例 3 として $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ケミプロ化成社製)を用いて物性を評価した。

15



Ir8ppy

(1) 溶解性試験

芳香族系溶媒としてトルエン及びキシレン、ハロゲン化炭化水素系溶媒としてクロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、エーテル系溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、溶解性試験を行った。実施例 1～4 で得られた有機化合物 1～有機化合物 4、及び比較例 1 として $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2$ 、比較例 2 として $\text{Ir}8\text{ppy}$ 、比較例 3 として $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と上記溶媒 5 mL とを混合し、室温で 30 分間攪拌し、溶解可能な重量濃度によって評価した。結果を表 2 に示す。

[評価基準]

○：1. 0 質量%以上溶解する。

△：0. 1 質量%以上 1. 0 質量%未満溶解する。

×：0. 1 質量%未満しか溶解しない。

表 2

		キシレン	トルエン	クロロホルム	1, 2-ジクロロエタン	テトラヒドロフラン
実施例 1	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-(\text{CH}_2)_6\text{-cbp}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	○	○	○	○	○
実施例 2	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-cbp})_2$	○	○	○	○	○
実施例 3	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-(\text{CH}_2)_2\text{-cbp})_2$	○	○	○	○	○
実施例 4	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy}-\text{BC-cbp})_2$	○	○	○	○	○
比較例 1	$\text{Ir}(\text{acac})\text{ppy}_2$	×	×	○	△	○
比較例 2	$\text{Ir}8\text{ppy}$	○	○	○	○	○
比較例 3	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	×	×	○	△	○

本発明に係る有機化合物 1～有機化合物 4 については、比較例 1, 3 では溶解が困難な芳香族系溶媒についても、良好な溶解性を示した。

(2) 耐熱性試験

実施例 1～4 で得られた有機化合物 1～有機化合物 4、及び比較例 1 として $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2$ について、TG/DTA 測定を行った（装置：TG-DTA TG 8120 リガク社製、条件窒素ガス雰囲気下、昇温速度：5. 0°C/min）。得られた各 TG/DTA 曲線より、5%重量損失が認められた温度を比較した。結果を表 3 に示す。

表 3

		$\Delta T_{5\%}$ (°C)
実施例 1	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-(CH}_2)_6\text{-cbp-C}_8\text{H}_{17})_2$	260
実施例 2	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-CH}_2\text{OCH}_2\text{-cbp})_2$	230
実施例 3	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-(CH}_2)_2\text{-cbp})_2$	300
実施例 4	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-BC-cbp})_2$	350
比較例 1	$\text{Ir}(\text{acac})\text{ppy}_2$	243

Xがアルキル直鎖である、有機化合物 1、3は従来型の比較例 1に比べて高い耐熱温度を示した。一方、エーテル結合を含む有機化合物 2は従来型の比較例 1に比べて耐熱性が低かったが、これはエーテル結合の解離が生じているためだと考えられる。Xがより剛直な脂環式化合物を有する有機化合物 4はより高い耐熱性を示した。高い耐熱性を示す有機化合物は、有機 EL 素子用材料として用いた場合、寿命向上に有利であることが示唆される。

(実施例 5～8：有機 EL 素子の作製)

実施例 1～4で得られた本発明に係る有機化合物 1～有機化合物 4を用いて実施例 5～8の有機 EL 素子を作製した。まず、ガラス基板上に ITO の透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターニングした後、洗浄および UV/オゾン処理を施した。次いで、ポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート水分分散液（略称 PEDOT/PSS、商品名 Baytron TP CH8000、バイエル社）を洗浄基板上に滴下し、スピンコートした。その後、200°C のホットプレート上で 10 分間加熱乾燥することにより、80 nm の正孔輸送層を形成した。続いて、本発明に係る有機化合物と電荷輸送性材料として CBP ポリマー（特願 2003-008873 号公報、特願 2003-008874 号公報）をキシレンに下記構成比率で混合し、電子輸送層兼発光層形成用組成物（構成比率；固形分は、本発明に係る有機化合物（Ir 原子換算）：電荷輸送基（CBP 分子換算）＝4：96（モル比）、固形分比率：1.5 質量%）として滴下し、スピンコートすることにより、40 nm の電子輸送兼発光層を形成した。

さらに、 5.0×10^{-6} Torr の真空条件下で、金属カルシウムを 0.14 nm/s の成膜速度で 10 nm 真空蒸着し、さらにその上に銀を 0.23 nm/s の成膜速度

で250nm真空蒸着して電極を形成した。

(比較例4, 5:有機EL素子の作製)

対照として比較例1, 2の材料を用いて、比較例4, 5の有機EL素子を作製した。
先ず、ガラス基板上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパターニ
5 ングした後、洗浄およびUV/オゾン処理を施した。次いで、ポリ-3, 4-エチレン
ジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート水分散液(略称PEDOT/PSS、
商品名Baytron TP CH8000、バイエル社)を洗浄基板上に滴下し、スピ
ンコートした。その後、200℃のホットプレート上で10分間加熱乾燥することによ
り、80nmの正孔輸送層を形成した。続いて、比較例1, 2の材料と電荷輸送性材料
10 としてCBPポリマー(特願2003-008873号公報、特願2003-0088
74号公報)をキシレンに下記構成比率で混合し、電子輸送層兼発光層形成用組成物(構
成比率; 固形分は、本発明に係る有機化合物(Ir原子換算): 電荷輸送基(CBP分
子換算)=4:96(モル比)、固形分比率: 1.5質量%)として滴下し、スピ
ンコートすることにより、40nmの電子輸送兼発光層を形成した。

15 さらに、 5.0×10^{-6} Torrの真空条件下で、金属カルシウムを0.14nm/
sの成膜速度で10nm真空蒸着し、さらにその上に銀を0.23nm/sの成膜速度
で250nm真空蒸着して電極を形成した。

(比較例6: 低分子蒸着型有機EL素子の作製)

対照として比較例3の材料を用いて、比較例6の有機EL素子を作製した。比較例3
20 の材料は塗布法を用いると短期間に材料が凝集し膜安定性が得られないため、蒸着法を
用いた。

先ず、ガラス基板上にITOの透明導電性膜が成膜された基板を所望の形状にパター
ニングした後、洗浄およびUV/オゾン処理を施した。次いで、ポリ-3, 4-エチレ
ンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート水分散液(略称PEDOT/PS
25 S、商品名Baytron TP CH8000、バイエル社)を洗浄基板上に滴下し、
スピコートした。その後、200℃のホットプレート上で10分間加熱乾燥すること
により、80nmの正孔輸送層を形成した。

続いて、CBP(ケミプロ化成社製)、Ir(ppy)₃を 4.0×10^{-6} Torr

の真空条件下で、それぞれ0.3 nm/s、0.02 nm/sの成膜速度で40 nm蒸着した。

さらに、 5.0×10^{-6} Torrの真空条件下で、金属カルシウムを0.14 nm/sの成膜速度で10 nm真空蒸着し、さらにその上に銀を0.23 nm/sの成膜速度

5 で250 nm真空蒸着して電極を形成した。

(実施例5～8、比較例4～6の評価：有機EL素子の評価)

(1) 素子の輝度

上記のようにして得られた有機EL素子に、外部電源（ケースレー社製ソースメータ

10 Ir(acac)(ppy)₂またはIr(ppy)₃に由来する緑色の発光を得た。素子の輝度は、トプコン社製の輝度計BM-8を用いて測定した。得られた最高輝度の結果を表4に示す。

表 4

	使用した有機化合物	輝度 (Cd/m ²)
実施例 5	Ir(acac)(4-ppy-(CH ₂) ₆ -cbp-C ₈ H ₁₇) ₂	4000
実施例 6	Ir(acac)(4-ppy-CH ₂ OCH ₂ -cbp) ₂	3400
実施例 7	Ir(acac)(4-ppy-(CH ₂) ₂ -cbp) ₂	3500
実施例 8	Ir(acac)(4-ppy-BG-cbp) ₂	4500
比較例 4	Ir(acac)ppy ₂	2800
比較例 5	Ir8ppy	3000
比較例 6	Ir(ppy) ₃ *1	1680

*1 蒸着法

15

本発明に係る有機化合物を発光材料として用いた本発明の有機EL素子では、従来の低分子ゲスト材料を用いた場合に比べ、高い輝度が得られた。

(2) 電流効率

電流効率は、上記の輝度測定用の外部電源から得られた駆動時の電流値とそのときの

20 輝度によって求められた。得られた各素子の最高電流効率を表5に示す。

表 5

	使用した有機化合物	電流効率 (Cd/A)
実施例 5	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-(CH}_2)_6\text{-cbp-C}_8\text{H}_{17})_2$	8
実施例 6	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-CH}_2\text{OCH}_2\text{-cbp})_2$	5
実施例 7	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-(CH}_2)_2\text{-cbp})_2$	6.5
実施例 8	$\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-BG-cbp})_2$	10
比較例 4	$\text{Ir}(\text{acac})\text{ppy}_2$	1
比較例 5	Ir8ppy	4
比較例 6	$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ *1	0.16

*1 蒸着法

- 本発明に係る有機化合物を発光材料として用いた有機EL素子では、従来の低分子ゲスト材料を用いた場合に比べ、高い電流効率を得られた。

(3) 発光スペクトル

- トプコン社製分光放射計SR-2を用いて発光スペクトルを測定した。実施例7 ($\text{Ir}(\text{acac})(4\text{-ppy-CH}_2\text{CH}_2\text{-cbp})_2$ を用いた素子) についての結果を図1に示す。各実施例5~8の有機EL素子において、PLスペクトルと同様のピークを持つ、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2$ に由来する発光スペクトルが得られた。本発明に係る有機化合物を用いて作製された実施例5~8の有機EL素子においては、従来の $\text{Ir}(\text{acac})(\text{ppy})_2$ のような低分子ゲスト材料に比べ、より線幅の狭いスペクトルが得られた。溶解性が考慮された直鎖のオクチル基をもつ Ir8ppy に比べても、線幅の狭いスペクトルが得られた。このことから蛍光・発光材料を立体的にかさ高いCBPと連結することで、より効果的に発光中心同士の会合を阻害し、濃度消光を抑制することが可能となったと考えられる。これにより効率も上昇し長寿命化へつながると推察される。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る有機化合物は、化学結合鎖Xや付加される置換基Yの作用により溶媒溶解性に優れるため、該化合物を含む塗料を用いて成膜することが可能

であり、有機発光素子、特に燐光有機発光素子をコーティング成膜によって作製することが可能である。

また本発明に係る有機化合物は塗膜中に凝集することなく均一に分散するので、有機
EL素子に用いられた場合に被塗布材上の各部において均一な発光特性をもたらし、そ
5 の結果、注入された電荷に基づく発光が面内で均一に生じることとなり、発光効率が向
上する。さらに本発明に係る有機化合物は、その化学結合鎖Xが最近接のホストーゲス
ト分子間距離と相対的配向状態を最適化すると共に電荷移動の障壁として作用するので、
架橋基を経由しない電荷輸送性材料CTMから発光性材料EMへの直接的、空間的なエ
ネルギー移動が可能となり、有機EL素子に用いられた場合に、より高い発光効率を達
10 成することができる。

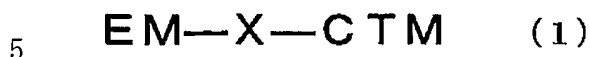
本発明の有機化合物は、これまでの塗布型発光・燐光材料に比べて純度が高く、かつ
発光材料自身の凝集を抑制できるため、得られる発光・燐光スペクトルがシャープとな
り、高い色純度を有する。また、本発明の有機化合物は熱的安定性が高く、寿命向上に
有利である。

15 従って、本発明の有機化合物は、これまでの塗布型発光・燐光材料が抱える純度、分
子間距離、分子配向の問題を解決し、高効率発光により長寿命な有機EL素子の実現
を可能にする。

本発明に係る有機EL素子は、上記効果を有する本発明に係る有機化合物を含有する
層が設けられているため、従来のように燐光発光材料と電荷移動材料それぞれを混合し
20 て含有する層が設けられている場合に比べて、塗布により容易に該材料の分散性が高い
層が得られ、更に高い発光効率を得ることができ、長寿命素子の実現が可能である。

請 求 の 範 囲

1. 一般式（１）で表される有機化合物。



（式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基である。）

10

2. 一般式（２）で表される有機化合物。

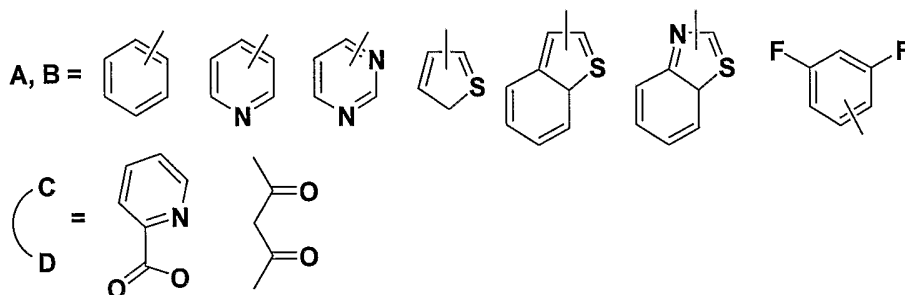
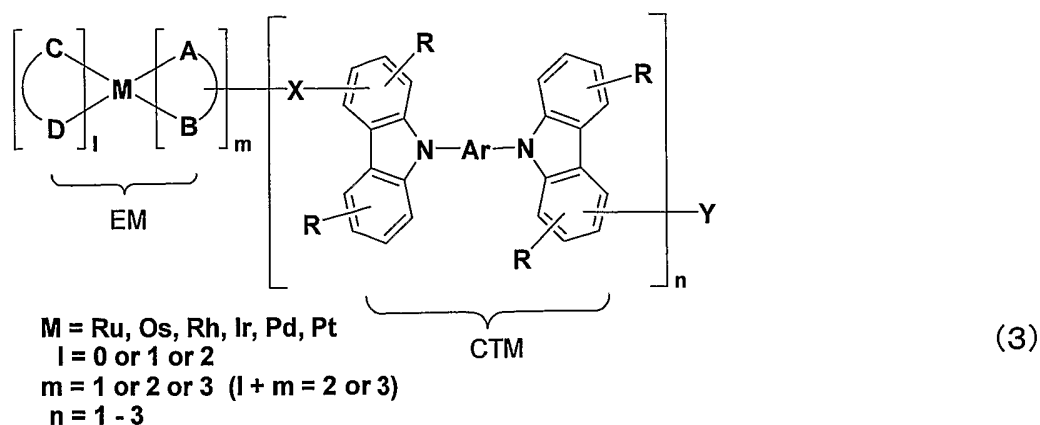


（式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基であり、YはEM、CTMまたはXの何れかの部位に導入された少なくとも溶媒溶解性を向上させるための置換基（この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。）である。）

20

25

3. 一般式（３）で表される有機化合物。



- (式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料を示し、CTMは電荷輸送性材料を示す。また、Arは未置換もしくは置換のアリーレン基または複素環化合物基であり、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わせられてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基であり、Yは少なくとも溶媒溶解性を向上させるために必要に応じて任意に設けられる置換基(この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。)である。)

4. 前記EMとCTMとの間の分子間距離が、化合物の溶解性及び／またはホッピング伝導を確保できる所定の長さに制御されていることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の有機化合物。

5 5. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ としたとき、 $A \rightarrow B$ が3 Å以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の有機化合物。

10 6. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $A-B$ が2 Å～50 Åであることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の有機化合物。

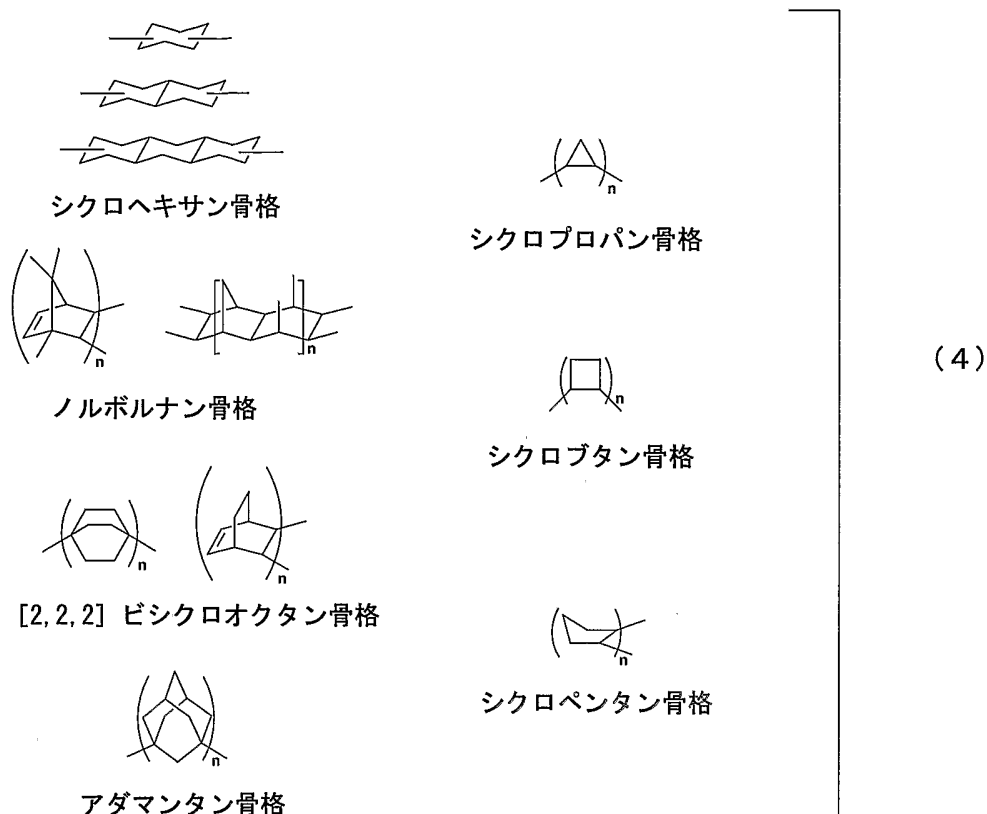
15 7. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $(A \rightarrow B) / (A-B)$ で表される比が1.1～2.0であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の有機化合物。

20 8. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $A-B$ が2 Å～50 Åであり、且つ $(A \rightarrow B) / (A-B)$ が1.1～1.0であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の有機化合物。

25

9. 前記Xが、脂環式化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の有機化合物。

10. 前記Xが、式(4)で表される脂環式化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の有機化合物。



5 11. 前記Xが、異種原子が含まれない炭化水素鎖からなることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の有機化合物。

12. 前記EMが、クマリン誘導体、キノリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、多環芳香属炭化水素、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサンテン誘導体から選ばれる蛍光発光色素、キノリノール錯体誘導体、キノリン錯体誘導体、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体から選ばれる蛍光発光金属錯体、または、イリジウム錯体誘導体、白金錯体誘導体から選ばれる燐光発光遷移金属錯体であることを特徴とする請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の有機化合物。

13. 前記CTMが、芳香族3級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロ

シアニン金属錯体誘導体から選ばれる正孔輸送性材料、または、アルミノキノリノール錯体誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体から選ばれる電子輸送性材料、またはカルバゾールビフェニル誘導体から選ばれる正孔および電子輸送性材料であることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の有機化合物。

14. 少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも1つの層が、一般式(1)で表される化合物を含有す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。



(式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基である。)

15. 15. 少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも1つの層が、一般式(2)で表される化合物を含有す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。

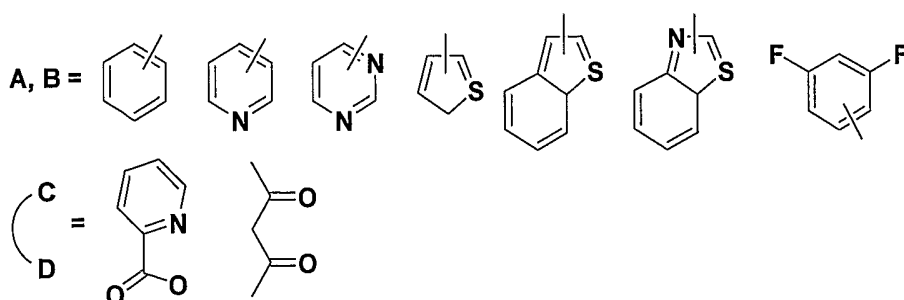
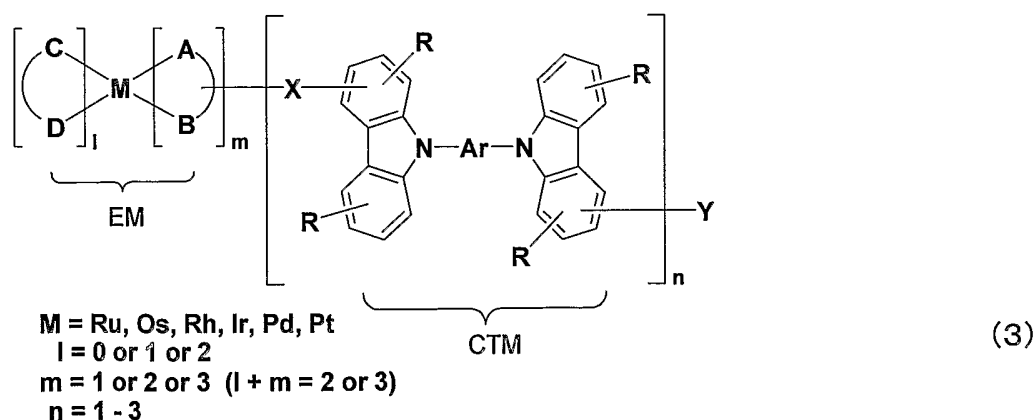


25

(式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料であり、CTMは電荷輸送性材料であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置

換基を有していても良い2価の有機基であり、YはEM、CTMまたはXの何れかの部位に導入された少なくとも溶媒溶解性を向上させるための置換基（この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。）である。）

16. 少なくとも一対の対向電極と当該電極間に挟持される単層または多層の有機化合物層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機化合物層のうち少なくとも1つの層が、一般式（3）で表される化合物を含有す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。



15 (式中、EMは蛍光発光性材料または燐光発光性材料を示し、CTMは電荷輸送性材料を示す。また、Arは未置換もしくは置換のアリーレン基または複素環化合物基であり、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル

シリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基であり、Xは直鎖状、分枝鎖状、または環状の炭化水素鎖または炭素鎖が単独または組み合わされてなり、炭化水素鎖内には異種原子が含まれていても良く、また環上には置換基を有していても良い2価の有機基であり、Yは少なくとも溶媒溶解性を向上させるために必要に応じて任意に設けられる置換基（この置換基は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基、シアノ基、ニトロ基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる。）である。）

15

17. 前記EMとCTMとの間の分子間距離が、化合物の溶解性及び／またはホッピング伝導を確保できる所定の長さに制御されていることを特徴とする請求の範囲第14項～第16項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

18. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和のうち最短距離になるものを $A \rightarrow B$ としたとき、 $A \rightarrow B$ が3 Å以上であることを特徴とする請求の範囲第14項～第17項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25

19. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、 $A-B$ が2 Å～50 Åであることを特徴とする請求の範囲第14項～第18項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

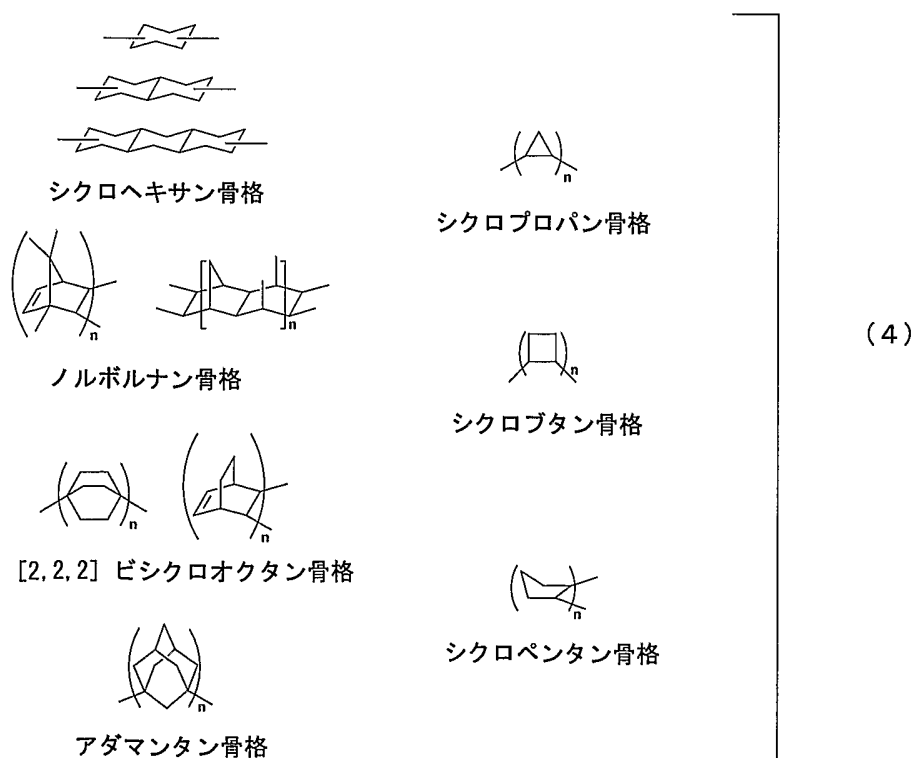
20. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子Bとし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和

のうち最短距離になるものを $A \wedge B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、
 $(A \wedge B) / (A-B)$ が 1.1 ~ 2.0 であることを特徴とする請求の範囲第14項~
 第19項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 5 21. Xと結合しているEMの原子を原子A、Xと結合しているCTMの原子を原子B
 とし、原子AからX上の隣接原子をたどって原子Bまで到達するまでの原子間距離の和
 のうち最短距離になるものを $A \wedge B$ 、原子Aと原子Bの直線距離を $A-B$ としたとき、
 $A-B$ が 2 Å ~ 50 Å であり、且つ $(A \wedge B) / (A-B)$ で表される比が 1.1 ~ 1.9
 であることを特徴とする請求の範囲第14項~第20項のいずれかに記載の有機エ
 10 クトロルミネッセンス素子。

22. 前記Xが、脂環式化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第14項~第21項
 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 15 23. 前記Xが、式(4)で示される脂環式化合物を含むことを特徴とする請求の範囲
 第14項~第22項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



24. 前記Xが、異種原子が含まれない炭化水素鎖からなることを特徴とする請求の範囲第14項～第23項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 5 25. 前記EMが、クマリン誘導体、キノリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、多環芳香属炭化水素、スチリルベンゼン誘導体、ポリメチン誘導体、キサンテン誘導体から選ばれる蛍光発光色素、キノリノール錯体誘導体、キノリン錯体誘導体、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、アゾメチン金属錯体誘導体から選ばれる蛍光発光金属錯体、または、イリジウム錯体誘導体、白金錯体誘導体から選ばれる燐光発光遷移金属錯体であることを特徴とする請求の範囲第14項～第24項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

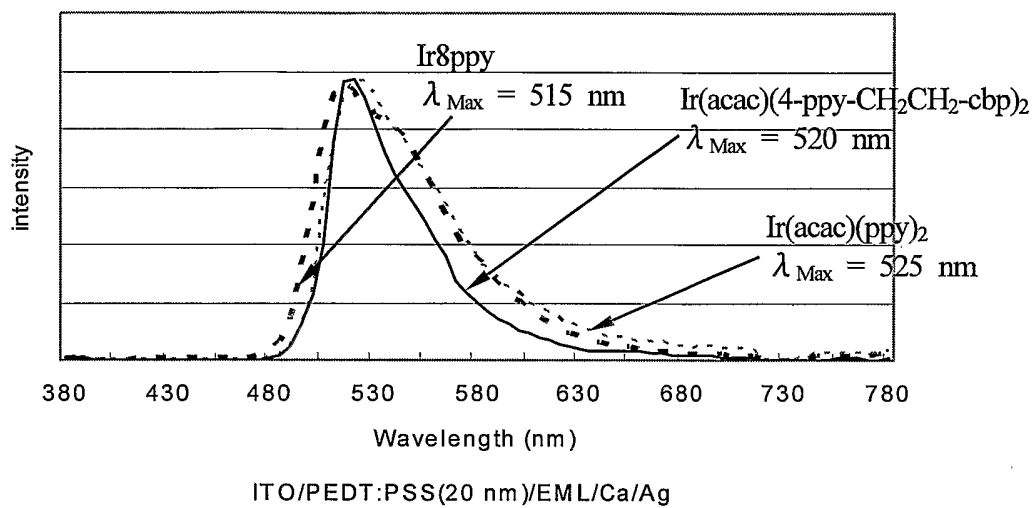
- 15 26. 前記CTMが、芳香族3級アミン誘導体、スターバーストポリアミン類、フタロシアニン金属錯体誘導体から選ばれる正孔輸送性材料、または、アルミノキノリノール錯体誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体から選ばれる電子輸送性材料、またはカルバゾールビフェニル誘導体から選ばれる正孔および電子輸送性材料であることを特徴とする請求の範囲第14項～第25項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 20 27. 前記化合物が、電荷輸送性の低分子材料または高分子材料に混合・分散されて発光層を構成することを特徴とする請求の範囲第14項～第26項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 25 28. 前記有機化合物層と陰極との間に電子輸送層を設けることを特徴とする請求の範囲第14項～第27項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

29. 前記有機化合物層と陽極との間に正孔輸送層を設けることを特徴とする請求の範囲第14項～第28項のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D209/86, 401/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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)

Int.Cl⁷ C07D209/86, 401/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

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

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

STN/CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-332291 A (Canon Inc.), 22 November, 2002 (22.11.02), & EP 1238981 A2 & CN 1374315 A	1-29
A	JP 2002-161270 A (Kabushiki Kaisha Nippon Arefu), 04 June, 2002 (04.06.02), ((Family: none)	1-29
A	HUC, I., et al., "Role of Geometrical Factors in Template Effects", Journal of the American Chemical Society (1994), 116(22), pp10296-7	1-29
A	JP 2000-328052 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 November, 2002 (28.11.02), (Family: none)	1-29

☒ 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

16 April, 2004 (16.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2003-82035 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), (Family: none)	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002804

The invention of claims 1 to 13 of this international application relates to a compound represented by the general formula: EM-X-CTM (wherein EM: a fluorescent material or phosphorescent material, X: a hydrocarbon chain containing or not containing a heteroatom, etc., and CTM: a charge transporting material). The invention of claims 14 to 29 relates to an organic electroluminescence device containing the compound represented by the general formula given in claim 1.

However, only some of the compounds represented by this general formula are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed therein within the meaning of PCT Article 5.

Therefore, the search has been conducted only on those supported by the description and disclosed therein, namely, compounds having as EM a group of the formula:

and having as CTM a group of the formula:

and devices containing the compounds.

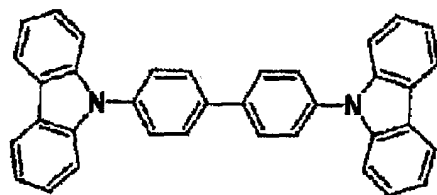
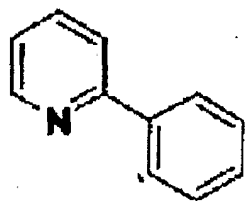
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D209/86, 401/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C07D209/86, 401/14, C09K11/06, H05B33/14, 33/22			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) STN/CAS			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	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 請求の範囲の番号	
A	JP 2002-332291 A (キャノン株式会社) 2002.11.22 &EP 1238981 A2 & CN 1374315 A	1-29	
A	JP 2002-161270 A (株式会社日本アレフ) 2002.06.04 (ファミリーなし)	1-29	
A	HUC, I., 他, "Role of Geometrical Factors in Template Effects", Journal of the American Chemical Society (1994), 116(22), pp10296-7	1-29	
☒ 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 16.04.2004		国際調査報告の発送日 11.5.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 守安 智	4P 8519
		電話番号 03-3581-1101 内線 3452	

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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-328052 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 11. 28 (ファミリーなし)	1-29
PA	JP 2003-82035 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 03. 19 (ファミリーなし)	1-29

本国際出願請求項1～13に記載の発明は、EM-X-CTM (EM: 蛍光発光性材料、
燐光発光性材料; X: 異種原子が含まれていてもよい炭化水素鎖など; CTM: 電荷輸送性
材料) という一般式で表される化合物に係るものである。また、請求項14～29は、請求
項1に記載される一般式の化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子に係るもの
である。

しかしながら、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味
において開示されているのは、斯かる一般式で示される化合物のごくわずかな部分にすぎな
い。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、すなわち、
EMとして CTMとして



を有する化合物、及び斯かる化合物を含有する素子について行った。