

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092901 A1

(51) 国際特許分類: C07D 519/00, G03G 5/06, H01L 29/786, 31/04, 51/00, H05B 33/14, 33/22

〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005979

(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, 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, JP, 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, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2005年3月29日 (29.03.2005)

(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2004-094088 2004年3月29日 (29.03.2004) JP
特願2004-277461 2004年9月24日 (24.09.2004) JP
特願2004-351088 2004年12月3日 (03.12.2004) JP

(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, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, 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, IS, IT, LT, 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).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

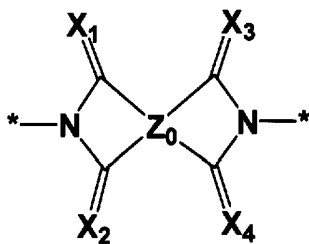
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤山 高広 (FUJIYAMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 杉本 賢一 (SUGIMOTO, Kenichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 関口 未敬 (SEKIGUCHI, Michiru) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE USING SUCH COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規化合物、および該化合物を用いた有機エレクトロニクス素子



(57) Abstract: Disclosed is a novel compound suitable as an electron-transporting material for organic electronic devices. Also disclosed is an organic electronic device using such a compound which has higher sensitivity and longer life than conventional organic electronic devices. Specifically disclosed is a compound having a structure wherein constitutional units represented by the general formula (1) below are bonded to one another without the intermediary of a linking group. (1) [In the formula, X₁-X₄ independently represent an oxygen atom, sulfur atom or NR₀ (wherein R₀ represents a hydrogen atom or a substituted or unsubstituted monovalent organic group); Z₀ represents a tetravalent organic group; and * represents a bonding position.]

... [1]

[続葉有]



WO 2005/092901 A1



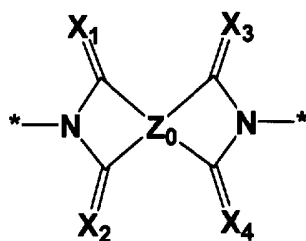
(57) 要約:

【課題】

有機エレクトロニクス素子における電子輸送材料として好適な新規化合物と、それを用いた、従来よりも高感度、長寿命の有機エレクトロニクス素子を提供する。

【解決手段】

一般式[1]で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有する化合物。



…[1]

[式中、X₁ ~ X₄ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはNR₀ (R₀ は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。Z₀ は4価の有機基を表す。また、*は結合位置を表す。]

明 細 書

新規化合物、および該化合物を用いた有機エレクトロニクス素子
技術分野

[0001] 本発明は、新規化合物、および該化合物を用いた有機エレクトロニクス素子、さらに詳しくは、電子写真感光体、有機トランジスタ、有機電界発光素子、有機太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 最近、有機エレクトロニクス材料が注目されている。有機エレクトロニクスとは、有機材料を現在の無機材料を用いた半導体に代わる新しい素材として活用しようとするものである。有機材料を用いる実用電子デバイスの中で、材料に電流が流れることによって生じる能動的な機能を利用する、いわゆる“active”デバイスは極めて限られている。この最も代表的な例が有機電子写真感光体である。現在開発が進められている例として、有機電界発光素子、有機太陽電池、有機トランジスタ等がある。

[0003] 有機エレクトロニクス材料としては、正孔がキャリアとなる正孔輸送材料(有機p型半導体)と、電子がキャリアとなる電子輸送材料(有機n型半導体)がある。これまでの材料開発は正孔輸送材料が主として行なわれ、数多くの正孔輸送材料が知られている。電子輸送については、電子親和力の大きな酸素分子による深い捕獲準位の形成により電子伝導は起こりにくく、電子輸送材料の例は正孔輸送材料として知られる物質数に比べて極めて少ない。

[0004] 有機エレクトロニクス素子においては正孔輸送材料と電子輸送材料の組み合わせで用いられることが多く、これまでに高性能な電子輸送材料がないために、有機エレクトロニクス素子においていくつかの問題点があった。以下、上記で挙げた各種素子について、より具体的に説明する。

[0005] 有機電子写真感光体(OPC)が、無公害、低コスト、材料選択の自由度から感光体特性を様々に設計できるなどの観点から、広く実用化されている。OPCの感光層は、電荷発生層と電荷輸送層とを積層させた積層型の感光体、いわゆる機能分離型の感光体や、電荷発生材料と電荷輸送材料とを単一の感光層中に分散させた、いわ

ゆる単層型の感光体などが提案されている。

- [0006] これらの感光体に使用される電荷輸送材料にはキャリア移動度が高いことが要求されているが、キャリア移動度が高い電荷輸送材料のほとんどが正孔輸送性であるため、実用に供されているOPCは、機械的強度の観点から、最外層に電荷輸送層が設けられた負帯電プロセスの積層型感光体に限られている。しかし、負帯電プロセスのOPCは負極性コロナ放電を利用するため、正極性のそれに比べて不安定であり、オゾンや窒素酸化物などが発生して感光体表面に吸着することにより物理的・化学的劣化を引き起こしやすく、さらには使用環境への悪影響などが問題となっている。
- [0007] そこで、このような問題点を解決するためには正帯電プロセスで使用できるOPCが有効である。そのためには、電荷輸送材料として電子輸送材料を使用することが必要であり、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンが知られているが、この物質は溶媒やバインダー樹脂との溶解性、相溶性が充分ではなく、実際の感光層を構成するときに充分な特性を有していない。また、発ガン性を有することからも使用は中止されている。
- [0008] 近年では、例えば特許文献1には、ジフェノキノン構造またはベンゾキノン構造を有する化合物を電子写真感光体用の電子輸送材料として使用することが提案されている。また、特許文献2には、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物を電子写真感光体用の電子輸送材料として使用することが提案されている。
- [0009] しかしながら、従来のジフェノキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、ベンゼンテトラカルボン酸ジイミド化合物などの電子輸送材料は、結着樹脂との相溶性が低いため、析出する等の問題がある。また、感光層中に分散できる量が制限されてしまうために、ホッピング距離が長くなり、低電界での電子移動が生じ難い。従って、従来の電子輸送材料を含有する感光体は、電子輸送能に優れた感光体とすることが困難であった。
- [0010] 薄膜トランジスタは、液晶表示装置等の表示用のスイッチング素子として広く用いられている。従来、薄膜トランジスタ(TFT)は、アモルファスや多結晶のシリコンを用いて作製されていた。しかし、このようなシリコンを用いたTFTの作製に用いられるCVD装置は、非常に高額であり、TFTを用いた表示装置等の大型化は、製造コストの

大幅な増加を伴うという問題点があった。また、アモルファスや多結晶のシリコンを成膜するプロセスは非常に高い温度下で行われるので、基板として使用可能な材料の種類が限られ、従って、軽量の樹脂基板等は使用できないという問題があった。

- [0011] 上記問題を解決するために、アモルファスや多結晶のシリコンに代えて有機半導体を用いたTFTが提案されている。有機半導体を用いた薄膜トランジスタの開発は、1980年代後半から徐々に活発になってきており、近年では基本性能としてアモルファスシリコンの薄膜トランジスタの特性を越えるに至っている。有機半導体でTFTを形成する際に用いる成膜方法として真空蒸着法や塗布法等が知られているが、これらの成膜方法によれば、コストアップを抑えつつ素子の大型化が実現可能になり、成膜時に必要となるプロセス温度を比較的低温にすることができる。このため、有機半導体を用いたTFT(以下、「有機TFT」と呼ぶ)では、基板に用いる材料の選択時の制限が少ないといった利点が得られ、その実用化が期待される。さらには、スマートカード、セキュリティタグとして潜在的な可能性を有していることでも注目されている。
- [0012] 有機TFTの性能は、主として有機化合物の電荷移動度および電流オン/オフ比に基づいており、従って理想的には電流オフ状態では低伝導性を、高い電荷移動性ととも有している必要がある。ここで「オン/オフ比」という用語は、有機TFTがオンであるときのソースドレイン電流の、有機TFTがオフであるときのソースドレイン電流に対する比を意味する。
- [0013] 有機TFTの有機化合物層に用いる有機物としては、共役系ポリマーやチオフェンなどの多量体、或いは、金属フタロシアニン化合物、またはペンタセンなどの縮合芳香族炭化水素などが、単体或いは他の化合物との混合で用いられる。しかし、上述のように有機TFTに関する研究が盛んに行われているが、従来の有機TFTはそのいずれもが、用いられる化合物の性能が不十分であり、動作速度が遅く、実用上十分なオン/オフ比を有することができなかった。
- [0014] 有機電界発光素子は、完全な固体素子であるために耐衝撃性に優れ、しかも自己発光性を有するため視認性が高いという特徴を有しており、現在フラットパネル型ディスプレイとして盛んに研究されている。この有機電界発光素子は、透明ガラス基板上に、ホール注入電極、有機層、電子注入電極を順次積層した構造を有している。

ホール注入電極としては、Au(金)やITO(酸化インジウム錫合金)のような仕事関数の大きな電極材料を用い、電子注入電極としては、Mgのような仕事関数の小さな電極材料を用いている。また、前記ホール注入・輸送層としてはp型半導体の性質を有する有機材料が用いられ、電子注入・輸送層としてはn型半導体の性質を有する有機材料が用いられている。

- [0015] 有機電界発光素子の発光原理は、ホール注入電極から注入されたホールと電子注入電極から注入された電子とが、発光層とホール(又は電子)輸送層の界面、および発光層内で再結合して励起子を生成し、その励起子が発光層を構成する発光材料の分子を励起することにより発光すると考えられている。
- [0016] ところで、電界発光材料には、有機系のものと無機系のものが挙げられ、有機系のものとしては、古くから青色発光を示す単結晶のアントラセンが知られており、無機系の電界発光材料としては化合物半導体が良く知られている。しかしながら、アントラセン単結晶は、数10 μ m～数mmと厚いため、この単結晶を発光させるためには数百Vの駆動電圧が必要であった。また、アントラセン単結晶は単一組成の有機材料であるため、このような単結晶にホールと電子の両電荷を注入するため電荷の注入効率が低いという問題点があった。なお、このようなアントラセン単結晶を薄膜化することにより該結晶の発光に必要な駆動電圧を低減させることはできるが、電荷の注入効率を改善することは困難であった。
- [0017] 1987年に、コダック社のTangとVanslykeらにより、ホール輸送層と電子輸送性発光層の二層を備えた素子が従来の単層構造の有機電界発光素子に比べて、約10Vという低電圧で効率良く緑色発光することが報告された(非特許文献1)。
- [0018] このような積層構造により従来と比較して発光効率が向上した原因は、電極から注入するホールと電子のバランスを取ることができたからである。上記素子では、ホール輸送層が、陽極から電子輸送性発光層へホールを注入する働きをすると共に、陰極から注入された電子がホールと再結合することなく陽極へ逃げることを防ぎ、電子輸送性発光層内へ電子を閉じ込める役割をも果たしている。このため、このホール輸送層による電子を閉じ込める効果により、従来の単層素子に比べて、より効率良くホールと電子の再結合が起こり、駆動電圧の大幅な低下が可能となる。

- [0019] さらに、再結合により生成した励起子が金属電極表面で無輻射失活するのを防止する機能も有する。このような観点で、ホール阻止材料の開発が行なわれている。ホール阻止層は発光層と電子注入・輸送層との位置し、発光層内に電荷(ホールまたは電子)または励起子を閉じ込める効果がある。これまでに、下記化合物が報告されている。これまで、オキサジアゾール誘導体(特許文献3)が広く用いられてきたが、結晶化しやすいという問題点がある。他の化合物を用いても、駆動電圧が上昇するなどの問題点が指摘されている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機電界発光素子の開発のために、電子注入・輸送材料の開発が望まれている。
- [0020] 環境に優しいエネルギーとして太陽エネルギーの利用研究が活発に行われている。太陽電池は、従来その光電変換効率の高さから、シリコン、CdS、CdTe、CdAsなどの無機半導体を用いられてきた。これらの変換効率は、例えばシリコンを用いた場合には約15%にも達する。しかしながら、これら無機半導体を用いた太陽電池では、単結晶作製、ドーピングプロセスなどの多くのプロセスが電池作製に必要であるため、生産コストが非常に高くなるという問題点を有している。
- [0021] このような太陽電池の生産コストの低減のため、蒸着やキャストリングなどにより容易に薄膜作製が可能な有機半導体を用いた有機太陽電池が研究されてきた。有機半導体を用いる太陽電池は、無機半導体を用いた太陽電池に比べ多くの利点を持つが、変換効率は低く実用レベルに達していない。例えば、無金属フタロシアニンとアルミニウムの接触を利用したいわゆるショットキー障壁型の素子がLoutfyらにより報告されている(非特許文献2)が、照射光強度を増すと変換効率が急激に低下したり、時間と共に素子が劣化していく。これは電極のアルミニウムが空気中の酸素により酸化されてしまうからである。
- 。アルミニウムの代わりに有機n型半導体であるペリレン誘導体をフタロシアニンと接合させた太陽電池がTangらにより報告された(非特許文献3)。この太陽電池は模擬太陽光下で1%の変換効率を示し、現在のところ最も高い変換効率を達成している。これは透明電極からの光照射が行なえ、また、2種の材料で光電荷生成が可能であるため、分光感度を広げることができたからである。しかしながら、無機半導体を用いた太陽電池の変換効率に比べてまだ低く、実用化には効率をさらに10倍程度の向

上が要求される。

- [0022] 有機太陽電池の光電変換効率が低い原因として、無機半導体と有機半導体でのキャリア生成機構の違いが挙げられる。無機半導体では格子間力が大きく、光吸収により直接電子—正孔対が生じる。それに対して、有機半導体では分子間力はせいぜい0.1eV程度と弱いため、格子欠陥や不純物によるエネルギー摂動は小さく、光吸収によりFrenkel型の強く束縛された励起子が生成し、通常は直接自由キャリア生成には至らない。
- [0023] 2番目の原因として、有機半導体での光キャリア生成に活性な領域が狭いことが挙げられる。従来の単純なpn接合型有機太陽電池では、接合近傍に形成されるキャリア生成に活性な領域幅が非常に狭く、接合近傍の活性領域(通常数10nm程度)以外の有機半導体層は光を吸収してもキャリアを生成しないdead layerとなる。
- [0024] つまり、有機太陽電池の動作原理は、光吸収して生成した励起子が、拡散しながら接合近傍の活性領域に到達して自由キャリアを生成することによる。
- [0025] 有機p型半導体であるフタロシアニンと有機n型半導体であるペリレン誘導体の混合層を、pn接合型有機太陽電池のp層とn層の間にはさんだ3層型の素子が横山らにより報告されている(非特許文献4)
- 。混合層を有する3層型素子は、混合層のない2層型素子に比べて光電流値が2倍以上の値を示した。しかしながら、混合層で発生した光キャリアを電極に有効に輸送することができず、実用化にはさらなる効率の向上が求められていた。
- 特許文献1:特開平1-206349号公報
特許文献2:特開平5-142812号公報
特許文献3:特開平2-216791号公報
非特許文献1:Appl. Phys. Lett., Vol.51 No.12(1987) p.913-915
非特許文献2:J. Chem. Phys. Vol. 71, p1211
非特許文献3:Appl. Phys. Lett. Vol. 45, p1144
非特許文献4:J. Appl. Phys. Vol. 72, p3781
- 発明の開示
発明が解決しようとする課題

[0026] そこで本発明の目的は、上記した技術的課題を解決し、有機エレクトロニクス材料における電子輸送材料として好適な新規化合物と、該化合物を用いた従来よりも高感度で長寿命の有機エレクトロニクス素子とを提供することにある。

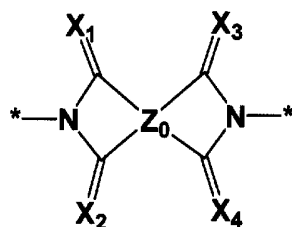
課題を解決するための手段

[0027] 本発明者らは鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される新規化合物が薄膜形成性や電子輸送性に優れており、有機エレクトロニクス材料における電子輸送材料として使用することにより、高感度で高性能な素子が作製可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0028] すなわち、本発明は、

1. 一般式〔1〕で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有する化合物。

[0029] [化1]



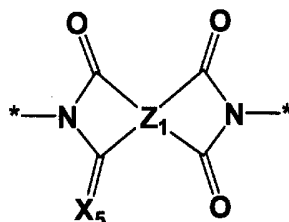
…〔1〕

[0030] [式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。 Z_0 は4価の有機基を表す。また、*は結合位置を表す。]

2. 一般式〔2〕で表される構造単位を含有することを特徴とする上記1記載の化合物

。

[0031] [化2]

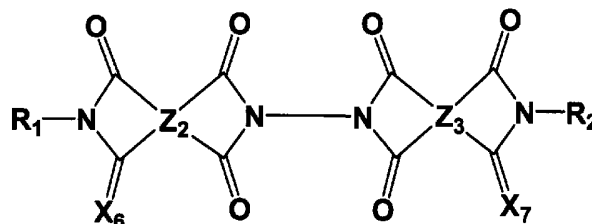


…[2]

[0032] [式中、 Z_1 は4価の有機基を表し、式中、 X_5 は酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。また、*は結合位置を表す。]

3. 一般式[3]で表されることを特徴とする上記1または2記載の化合物。

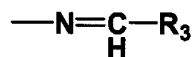
[0033] [化3]



…[3]

[0034] [式中、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表し、式中、 X_6 および X_7 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表し、 X_6 が窒素原子の場合には X_6 は R_1 と結合して環構造を形成してもよく、 X_7 が窒素原子の場合には X_7 は R_2 と結合して環構造を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基および下記一般式[4]からなる群より選ばれる基を表す。

[0035] [化4]



…[4]

[0036] [式中、R₃は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基を表す。]

4. 上記1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する電子写真感光体。

5. 上記1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機トランジスタ。

6. 上記1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機太陽電池。

7. 上記1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機電界発光素子。

に関する。

発明の効果

[0037] 本発明により得られる新規化合物は電子輸送性に優れ、該化合物を有機エレクトロニクス素子に用いた場合には、電気特性、繰り返し安定性、薄膜安定性にも優れた、高感度で高耐久性の有機エレクトロニクス素子が得られる。

[0038] 本発明の新規化合物は、電子写真感光体、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機電界発光素子をはじめとした、様々な有機エレクトロニクス素子において有用であり、該有機エレクトロニクス素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明に係る電子写真感光体の模式的断面図である。

[図2]本発明に係る有機薄膜トランジスタの一例の模式的断面図である。

[図3]本発明に係る有機薄膜トランジスタの別の一例の模式的断面図である。

符号の説明

[0040] 10:導電性基体

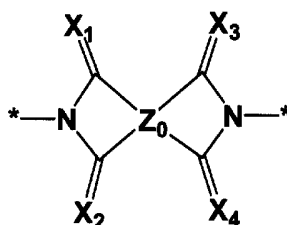
20:下引き層
 30:感光層
 40:保護層
 11:基板
 21:ゲート電極
 31:絶縁体層
 41:ドレイン電極
 51:有機薄膜層
 61:ソース電極
 12:基板
 22:ゲート電極
 32:絶縁体層
 42:ドレイン電極
 52:有機薄膜層
 62:ソース電極

発明を実施するための最良の形態

[0041] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の新規化合物とは、一般式〔1〕で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有することを特徴とする化合物である。

[0042] [化5]



…〔1〕

[0043] [式中、X₁～X₄はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子またはNR₀ (R₀は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。Z₀は4価の有機基を表す。

また、*は結合位置を表す。]

- [0044] 本発明の新規化合物は、上記一般式〔1〕で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有するものであればよく、また、その構造単位が結合する数や、構造単位が結合した構造自体の数についても特に制限はない。
- [0045] 一般式〔1〕で表される $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。
- [0046] ここで、 R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す。1価の有機基としては、アール基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基が挙げられる。
- [0047] アール基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、チエニル基、ビチエニル基、フリル基、ピリジル基などが挙げられる。
- [0048] アルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～16の炭素原子を有する直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ペプチル基、*n*-オクチル基、デシル基といった直鎖状のもの、*i*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のものなどが挙げられる。
- [0049] シクロアルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましい。具体的には、シクロプロパンからシクロデカンまでの同属環、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン

、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサンなどのアルキル置換基を有するものなどが挙げられる。

[0050] アラルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6~14のアラルキル基が好ましい。具体的には、ベンジル基、1-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、フェネチル基などが挙げられる。

[0051] また、R₀に相当するアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基は置換基を有していても良く、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子等が挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

[0052] アルキル基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基の直鎖状や、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基の分岐状のアルキル基が挙げられる。

[0053] アルコキシ基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルコキシ基が好ましい。具体例としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

[0054] アルキルチオ基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキルチオ基が好ましい。具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基等が挙げられる。

[0055] アルコキシアルキル基はアルコキシル基がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1~20のアルコキシアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキキシアルキル基がより好ましい。具体例としては、メキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、2-メトキシエチル基等が挙げられる。アルコキシル基のアルキル基上における置換位置には特に限定はなく、アルキル基の中間または末端等、アルキル鎖のいずれの炭素原子上にあってもよい。

[0056] ハロゲン化アルキル基はハロゲン原子がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数1~10のハロゲン化アル

キルがより好ましい。具体的には、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子のいずれでもよいが、フッ素原子または塩素原子が好ましい。ハロゲン原子の数についても特に限定はないが1個以上で、例えばペルフルオロの様に全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0057] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

[0058] 一般式〔1〕で表されるZ₀は4価の有機基を表す。4価の有機基としては、特に制限されるものではないが、好適なものとして例えば、脂環族基、脂肪族基、芳香族基、あるいは複数の芳香族基が直接結合、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基またはスルフィド基などの架橋員により相互に連結された芳香族基を挙げることができる。

[0059] 脂環族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂環族基が好ましい。具体的には、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、ビスシクロヘキサンテトライル基等が挙げられる。

[0060] 脂肪族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂肪族基が好ましい。具体的には、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基等が挙げられる。

[0061] 芳香族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。

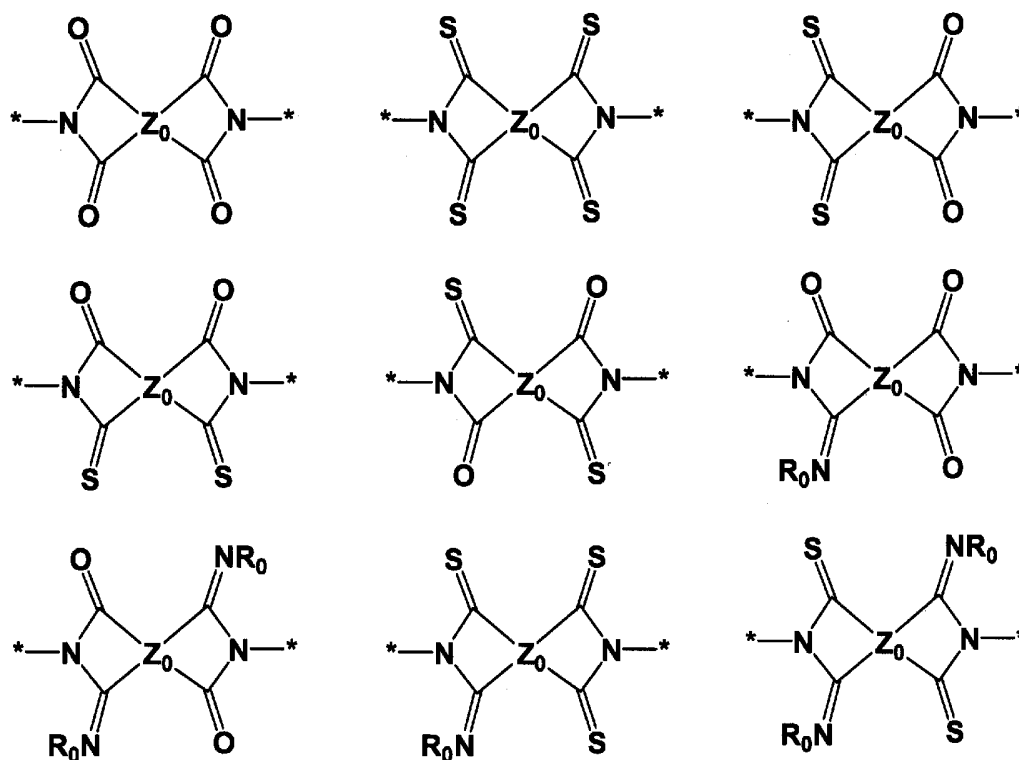
[0062] 一般式〔1〕で表される*は構造単位の結合位置を表す。

[0063] 一般式〔1〕で表される構造単位の結合状態はオリゴマーであっても良いしポリマーであっても良い。オリゴマーの場合には、構造単位の結合数が2～10であることが好

ましく、2～6であることがより好ましい。結合数が大きくなりすぎると単一化合物としての分離が困難になり、安定した性能確保の点で好ましくない可能性がある。また、ポリマーの場合には、構造単位の結合数は100～1000であることが好ましく、200～800であることがより好ましい。

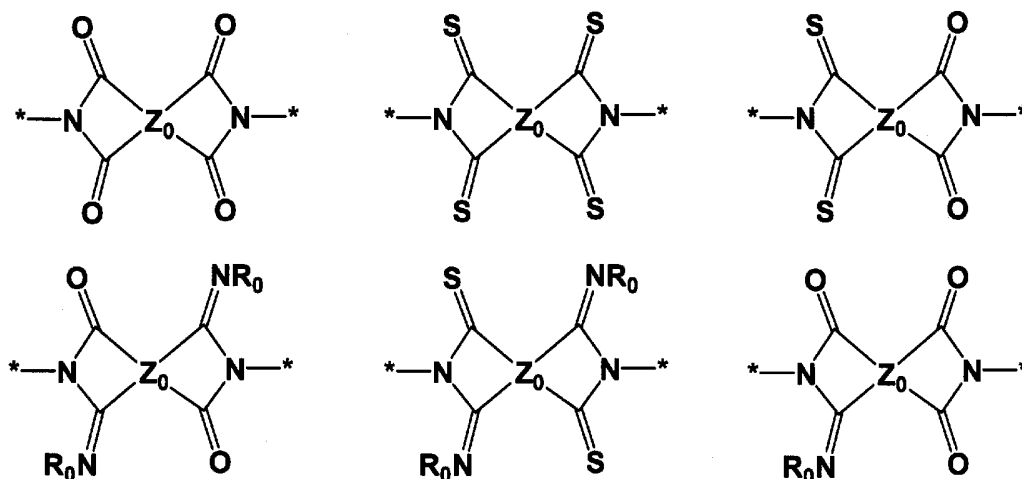
[0064] このような一般式〔1〕で示される構造単位の具体例を挙げるが、これらの構造単位に限定されるものではない。

[0065] [化6]



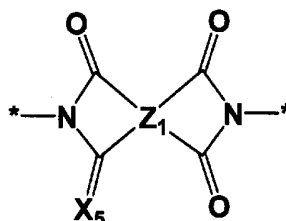
[0066] 上記の具体的例示の中でも、より好ましい例示は下記のものである。

[0067] [化7]



[0068] このような一般式〔1〕で表される構造単位的具体例の中でも、下記一般式〔2〕で表される構造単位を含有することが特に好ましい。

[0069] [化8]



…〔2〕

[0070] 〔式中、 Z_1 は4価の有機基を表し、式中、 X_5 は酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。また、*は結合位置を表す。〕

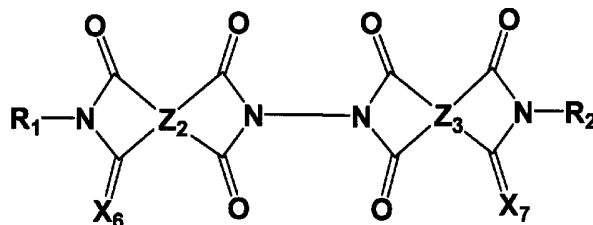
[0071] ここで、上記の一般式〔2〕で表される構造単位は、一般式〔1〕で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有する化合物中における構造単位のうち少なくとも1つが該一般式〔2〕で表される構造単位であればよく、特に制限はない。(全てが該一般式〔2〕で表される構造単位であっても勿論構わない。)

[0072] 一般式〔2〕における X_5 は酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す。ここで R_0 については前述の一般式〔1〕の

$X_1 \sim X_4$ における R_0 と同様である。

- [0073] 一般式〔2〕における Z_1 は4価の有機基を表す。4価の有機基としては、特に制限されるものではないが、好適なものとして例えば、脂環族基、脂肪族基、芳香族基、あるいは複数の芳香族基が直接結合、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基またはスルフィド基などの架橋員により相互に連結された芳香族基を挙げることができる。
- [0074] 脂環族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂環族基が好ましい。具体的には、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、ビスクロヘキサンテトライル基等が挙げられる。
- [0075] 脂肪族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂肪族基が好ましい。具体的には、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基等が挙げられる。
- [0076] 芳香族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。
- [0077] また、一般式〔2〕で表される*は構造単位の結合位置を表す。
- [0078] このような一般式〔2〕で表される構造単位及び該構造単位を含有する化合物の具体例の中でも、下記一般式〔3〕で表される化合物であることが特に好ましい。

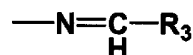
[0079] [化9]



…[3]

[0080] [式中、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表し、式中、 X_6 および X_7 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表し、 X_6 が窒素原子の場合には X_6 は R_1 と結合して環構造を形成してもよく、 X_7 が窒素原子の場合には X_7 は R_2 と結合して環構造を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基および下記一般式[4]からなる群より選ばれる基を表す。

[0081] [化10]



…[4]

[0082] [式中、 R_3 は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基を表す。]

[0083] 一般式[3]で表される化合物について詳細に説明する。

[0084] まず、一般式[3]で表される化合物における Z_2 、 Z_3 について説明する。 Z_2 、 Z_3 は、それぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基である。4価の有機基としては、脂環族基、脂肪族基、芳香族基、あるいは複数の芳香族基が直接結合、カルボニル基、スルホン基、スルホキシド基、エーテル基またはスルフィド基などの架橋員により相互に連結された芳香族基を挙げることができる。

[0085] 脂環族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4～25、好ましくは炭素数4～10の炭素原子を有する脂環族基が好ましい。具体的には、例えば、テトラカルボ

ン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の有機基が脂環族基である場合、即ち、脂環族基を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、シス-3, 7-ジブチルシクロオクター-1, 5-ジエン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシ-2-カルボキシノルボルナン-2:3, 5:6-ジ無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0086] 脂肪族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数4~25、好ましくは炭素数4~10の炭素原子を有する脂肪族基が好ましい。具体的には、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の有機基が脂肪族基である場合、即ち、脂肪族基を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ペンタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0087] 芳香族基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6~30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3~25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6~25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4~12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6~22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4~10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。

[0088] 具体的には、例えば、テトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基において、テトラカルボン酸及びその誘導体がテトラカルボン酸二無水物であり、4価の

有機基が芳香族基である場合、即ち、芳香族基を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4-

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ピリジン二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物などが挙げられる。

[0089] ただし、 Z_2 、 Z_3 のいずれか一方がペリレン誘導体である場合を除く。 Z_2 、 Z_3 のいずれか一方がペリレン誘導体である場合には、電子写真感光体に用いられる結着樹脂との相溶性が低いため析出したり、あるいは感光層中に分散できる量が制限されてしまうためにホッピング距離が長くなり、低電界での電子移動が低くなるという問題点がある。

[0090] また、 Z_2 、 Z_3 に相当するテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基は置換基を有していても良く、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲ

ン原子、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基等が挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

[0091] アルキル基としては、炭素数1～10の置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基の直鎖状や、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基の分岐状のアルキル基が挙げられる。

[0092] アルコキシ基としては、炭素数1～10の置換基を有してもよいアルコキシ基が好ましい。具体例としては、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

[0093] アルキルチオ基としては、炭素数1～10の置換基を有してもよいアルキルチオ基が好ましい。具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基等が挙げられる。

[0094] アリール基としては、炭素数6～30の置換基を有していてもよい炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換基を有していてもよい複素環式芳香族基からなるアリール基が好ましい。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、チエニル基、ビチエニル基等が挙げられる。

[0095] アリールオキシ基としては、炭素数6～30の置換基を有していてもよい炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換基を有していてもよい複素環式芳香族基からなるアリールオキシ基が好ましい。具体例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、ビフェニルオキシ基、チエニルオキシ基、ビチエニルオキシ基、ピリジルオキシ基等が挙げられる。

[0096] アリールチオ基としては、炭素数6～30の置換基を有していてもよい炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換基を有していてもよい複素環式芳香族基からなるアリールチオ基が好ましい。具体例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ビフェニルチオ基、チエニルチオ基、ビチエニルチオ基、ピリジルチオ基等が挙げられる。

[0097] ハロゲン化アルキル基はハロゲン原子がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基がより好ましい。具体的には、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子はフッ素原

子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子のいずれでもよいが、フッ素原子または塩素原子が好ましい。ハロゲン原子の数についても特に限定はないが1個以上で、例えばペルフルオロの様に全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0098] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

[0099] 次に、一般式[3]で表される化合物における X_6 、 X_7 について説明する。 X_6 、 X_7 は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。 X_6 が窒素原子の場合には X_6 は R_1 と結合して環構造を形成してもよく、 X_7 が窒素原子の場合には X_7 は R_2 と結合して環構造を形成してもよい。

[0100] ここで R_0 については前述の一般式[1]の $X_1 \sim X_4$ における R_0 と同様である。また、 X_6 が窒素原子の場合には X_6 は R_1 と結合して環構造を形成する場合及び X_7 が窒素原子の場合には X_7 は R_2 と結合して環構造を形成する場合には、単結合または連結基を介して結合しても良い。

[0101] 連結基としてはアルキレン基、アリーレン基、エステル基、カルボニル基、エーテル基、アミノ基、チオエーテル基、スルホン基、スルホキシド基またはスルフィド基等が挙げられる。

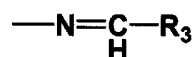
[0102] アルキレン基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1~6のアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

[0103] アリーレン基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1~20のアリーレン基が好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、ビフェニル基、チエニレン基、ピリジレン基、ピラジレン基、ピリミジレン基等が挙げられる。

[0104] また、一般式[3]で表される化合物における R_1 、 R_2 について説明する。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基および下記一般式[4]からなる群より選ばれる基を表す。〔式中、 R_3 は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロ

アルキル基を表す。]

[0105] [化11]



…[4]

[0106] アリール基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～30の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数3～25の置換または未置換の複素環式芳香族基が好ましく、炭素数6～25の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～12の置換または未置換の複素環式芳香族基がより好ましく、炭素数6～22の置換または未置換の炭素環式芳香族基、炭素数4～10の置換または未置換の複素環式芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、チエニル基、ビチエニル基、フリル基、ピリジル基などが挙げられる。

[0107] アルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～16の炭素原子を有する直鎖または分岐のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ペプチル基、n-オクチル基、デシル基といった直鎖状のもの、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、メチルプロピル基、ジメチルプロピル基、エチルプロピル基、ジエチルプロピル基、メチルブチル基、ジメチルブチル基、メチルペンチル基、ジメチルペンチル基、メチルヘキシル基、ジメチルヘキシル基などの分岐状のものが挙げられる。

[0108] シクロアルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数1～25、好ましくは炭素数1～10の炭素原子を有するシクロアルキル基が好ましい。具体的には、シクロプロパンからシクロデカンまでの同属環、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサンなどのアルキル置換基を有するものなどが挙げられる。

[0109] アラルキル基としては、特に制限はないが、中でも炭素数6～14のアラルキル基が好

ましい。具体的には、ベンジル基、1-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、ベンズヒドрил基、トリチル基、フェネチル基などが挙げられる。

[0110] また、一般式[4]における R_3 は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基を表すが、これは上記 R_1 、 R_2 での説明と同様である。

[0111] また、 R_1 、 R_2 に相当するアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基は置換基を有していても良く、具体的にはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、モノアルキルアミノアルキル基、ジアルキルアミノアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、カルボキシアルキル基、アルカノイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基等が挙げられる。なお、これらの置換基の置換位置については特に限定されない。

[0112] アルキル基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基の直鎖状や、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基の分岐状のアルキル基が挙げられる。

[0113] アルコキシ基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルコキシ基が好ましい。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

[0114] アルキルチオ基としては、炭素数1~10の置換基を有してもよいアルキルチオ基が好ましい。具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基等が挙げられる。

[0115] ヒドロキシアルキル基は水酸基がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基がより好ましい。具体例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

[0116] アルコキシアルキル基はアルコキシル基がアルキル基に置換した構造を有しており

、炭素数1～20のアルコキシアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキキシアルキル基がより好ましい。具体例としては、メキシメチル基、エトキシメチル基、ブトキシメチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、2-メトキシエチル基等が挙げられる。アルコキシル基のアルキル基上における置換位置には特に限定はなく、アルキル基の中間または末端等、アルキル鎖のいずれの炭素原子上にあってもよい。

[0117] モノアルキルアミノアルキル基は、炭素数1～10のアミノアルキル基の窒素原子上に炭素数1～10のアルキル基1個が置換した構造を有している。具体的には、N-メチルアミノメチル基、N-メチルアミノエチル基、N-プロピルアミノプロピル基等が挙げられる。

[0118] ジアルキルアミノアルキル基は、炭素数1～10のアミノアルキル基の窒素原子上に炭素数1～10のアルキル基2個が置換した構造を有している。具体的には、N、N-ジメチルアミノメチル基、N-エチル-N-メチルアミノエチル基、N、N-ジプロピルアミノプロピル基等が挙げられる。

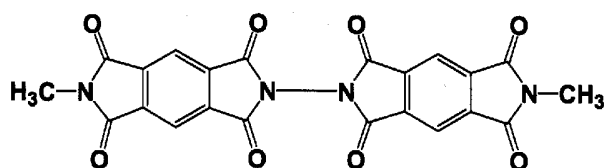
[0119] ハロゲン化アルキル基はハロゲン原子がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基がより好ましい。具体的には、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子のいずれでもよいが、フッ素原子または塩素原子が好ましい。ハロゲン原子の数についても特に限定はないが1個以上で、例えばペルフルオロの様に全ての水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0120] アルコキシカルボニルアルキル基は、炭素数1～20のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルコキシカルボニルアルキル基がより好ましい。具体的には、メキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、メキシカルボニルエチル基、メキシカルボニルプロピル基等が挙げられる。

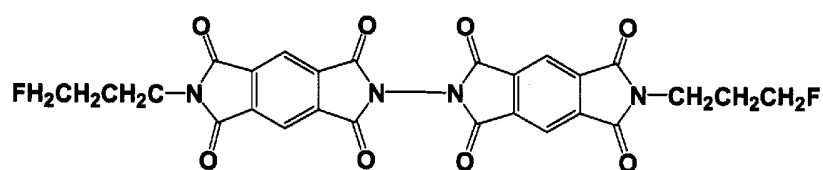
[0121] カルボキシアルキル基はカルボキシル基がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1～20のカルボキシアルキル基が好ましく、炭素数1～10のカルボキシアルキル基がより好ましい。具体的には、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基

等が挙げられる。

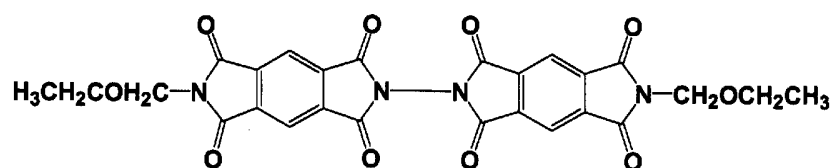
- [0122] アルカノイルオキシアルキル基としては、炭素数1～20のアルカノイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルカノイルオキシアルキル基がより好ましい。具体的には、アセトキシメチル基、プロピオニルオキシメチル基、ブチリルオキシメチル基、イソブチリルオキシメチル基、1-アセトキシエチル基等が挙げられる。
- [0123] アミノアルキル基はアミノ基がアルキル基に置換した構造を有しており、炭素数1～20のアミノアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアミノアルキル基がより好ましい。具体的には、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基等が挙げられる。
- [0124] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。好ましくはフッ素原子または塩素原子である。
- [0125] 以下に、前記一般式[1]で示される化合物の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。
- [0126] [表1]



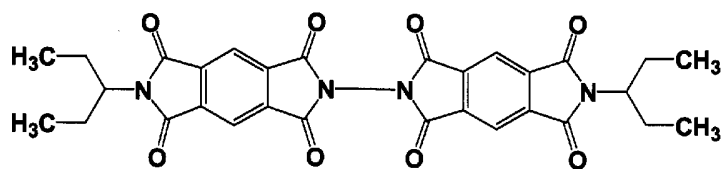
(1)



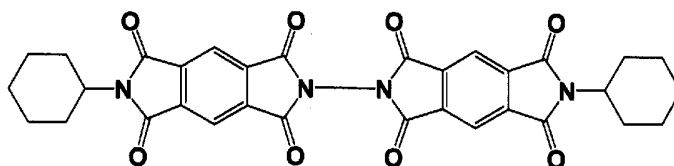
(2)



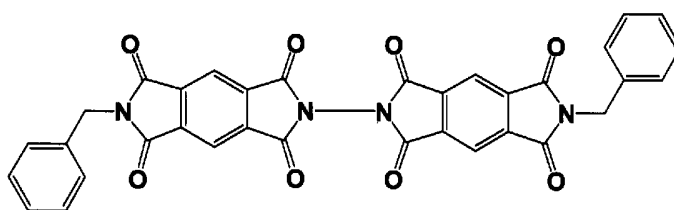
(3)



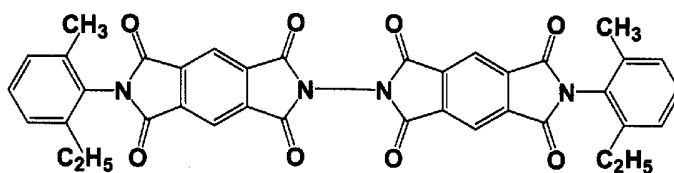
(4)



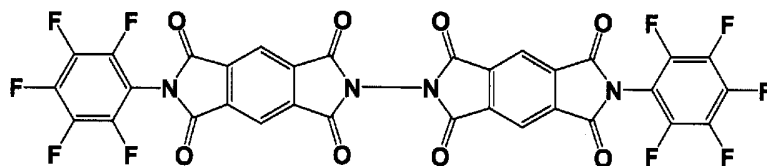
(5)



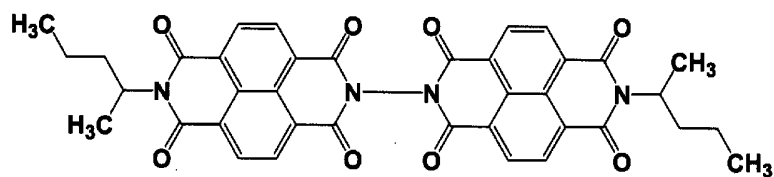
(6)



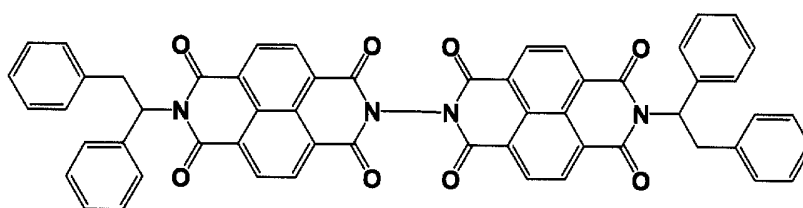
(7)



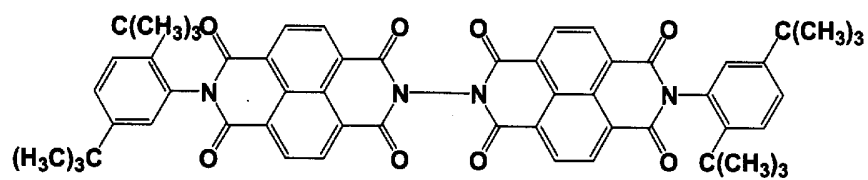
(8)



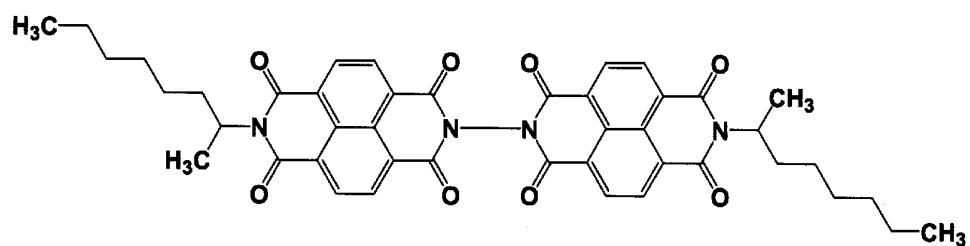
(9)



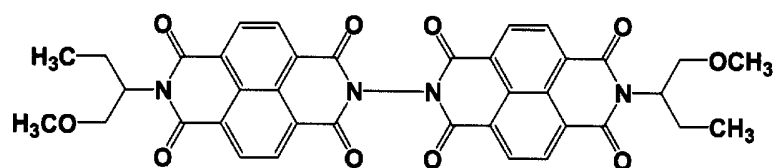
(10)



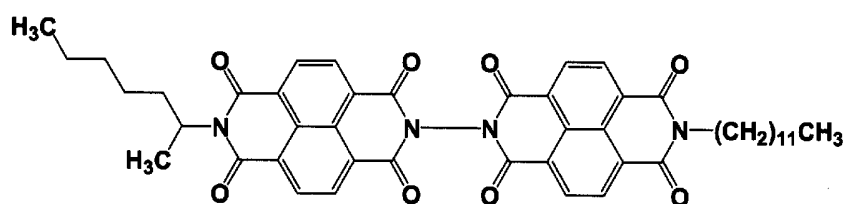
(11)



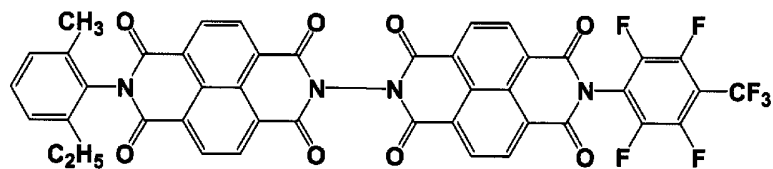
(12)



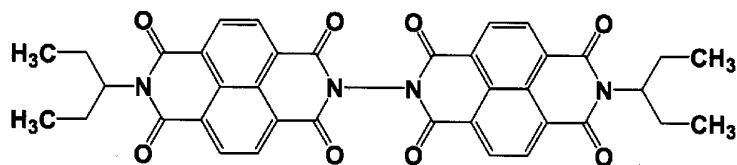
(13)



(14)

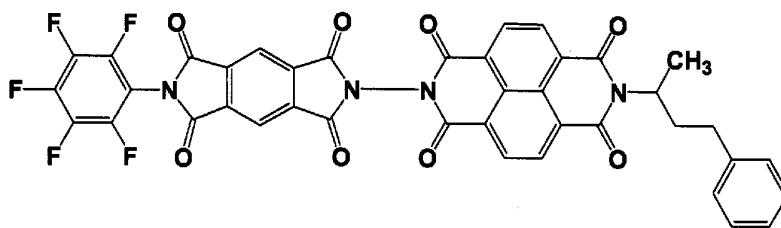


(15)

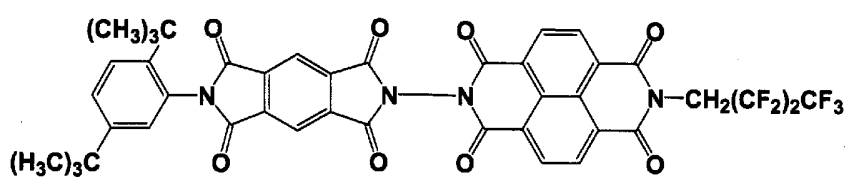


(16)

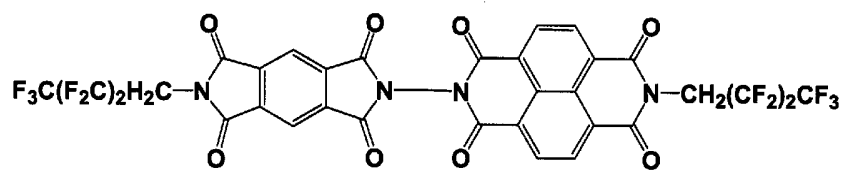
[0130] [表5]



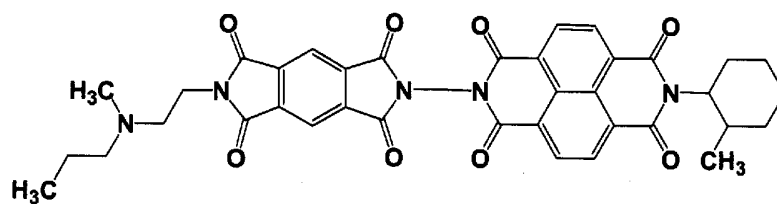
(17)



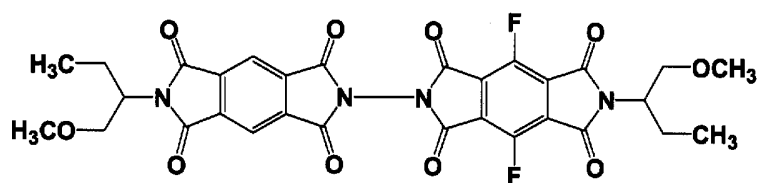
(18)



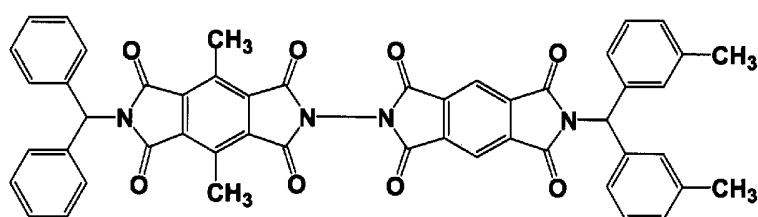
(19)



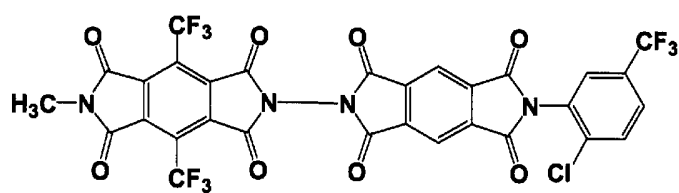
(20)



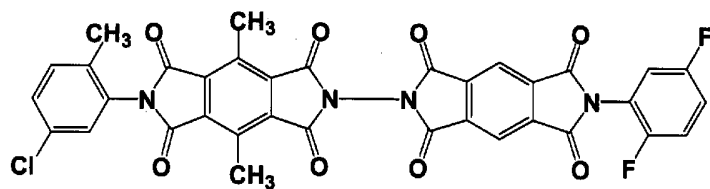
(21)



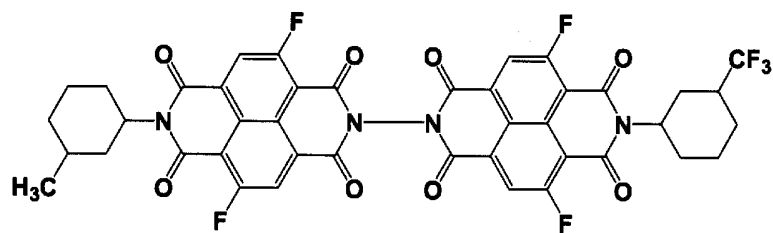
(22)



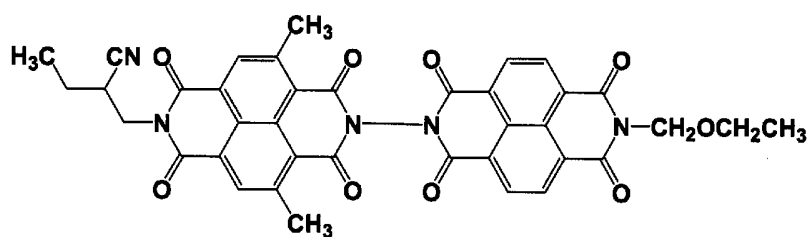
(23)



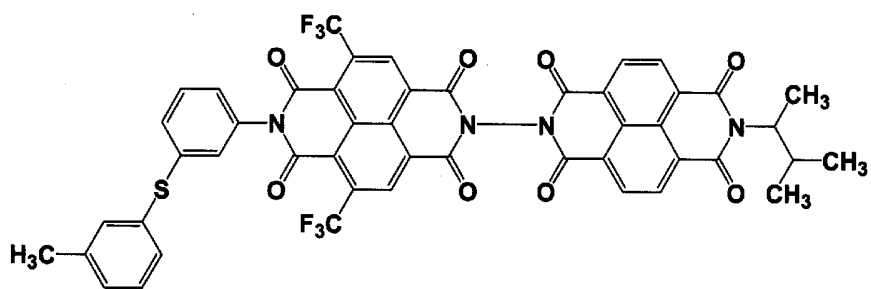
(24)



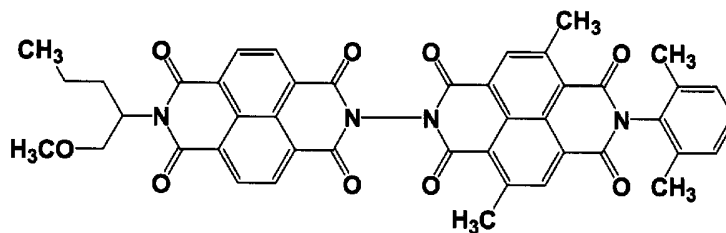
(25)



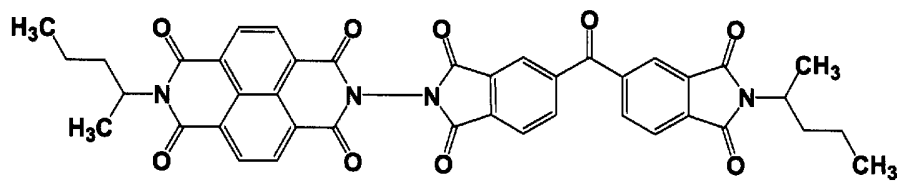
(26)



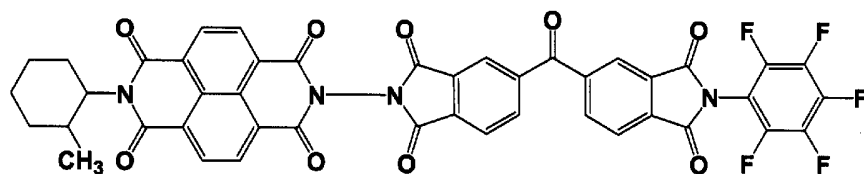
(27)



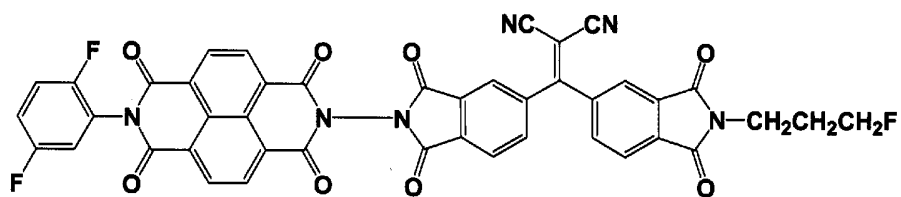
(28)



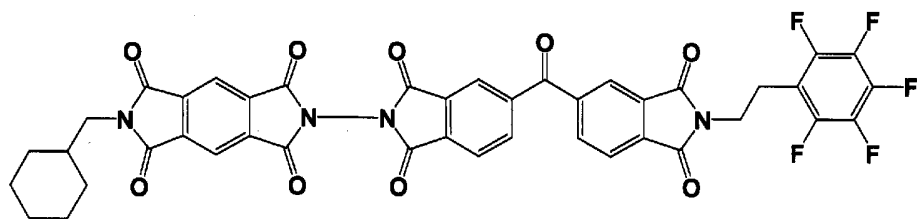
(29)



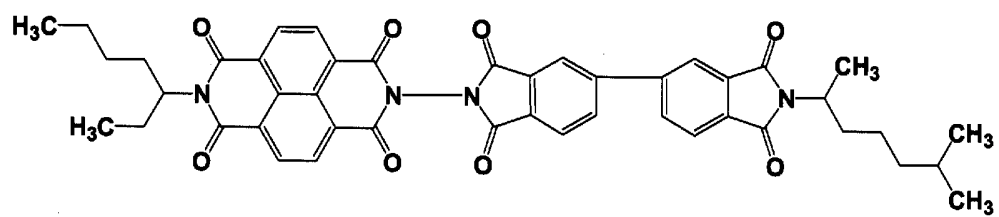
(30)



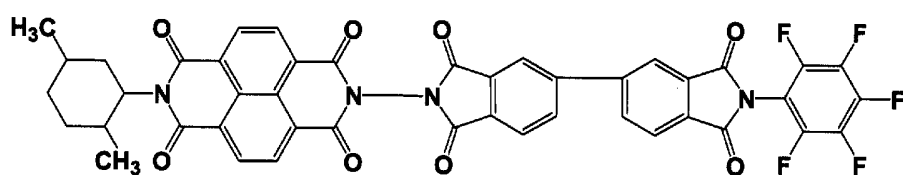
(31)



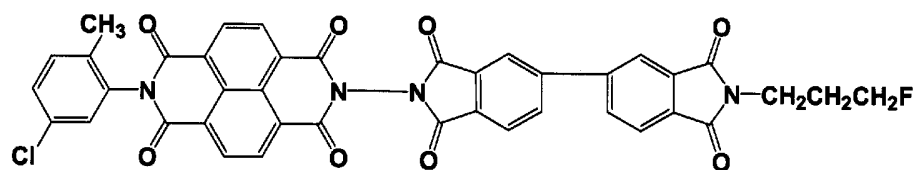
(32)



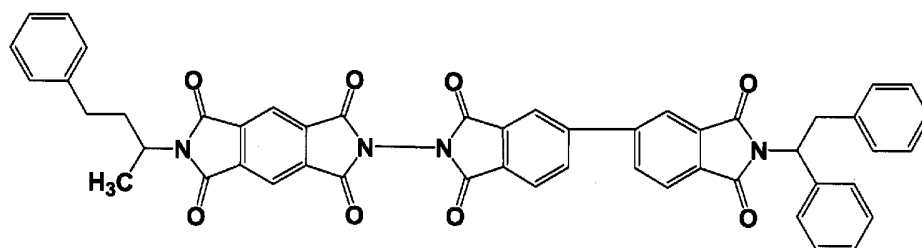
(33)



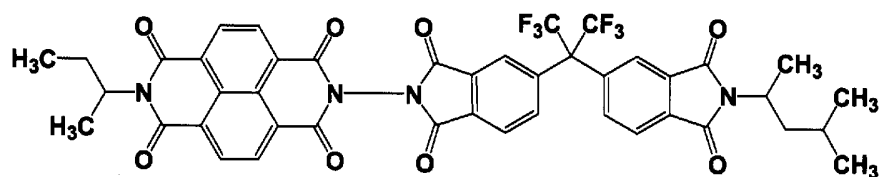
(34)



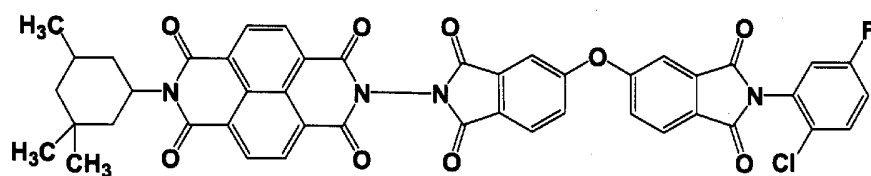
(35)



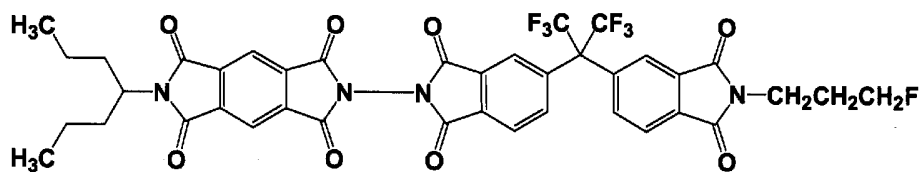
(36)



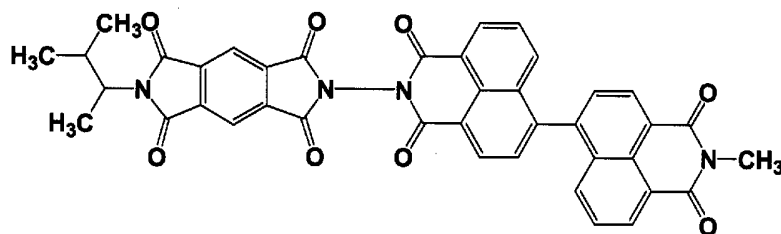
(37)



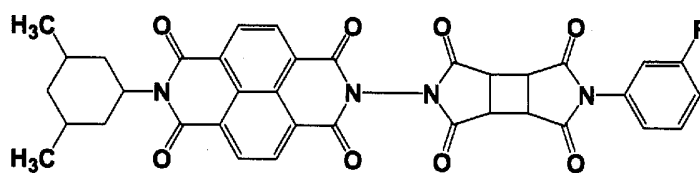
(38)



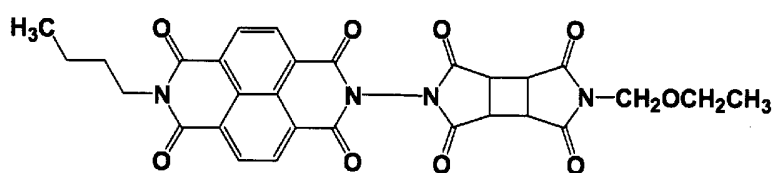
(39)



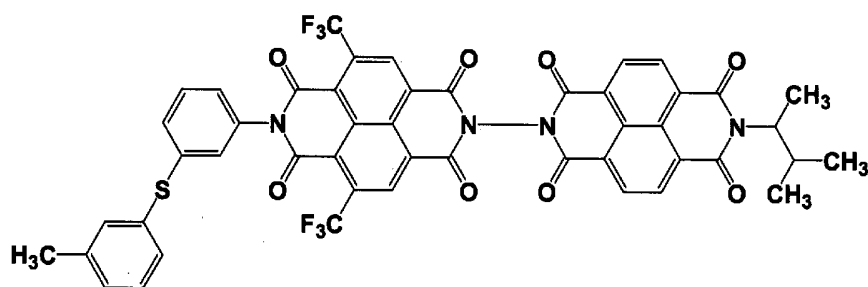
(40)



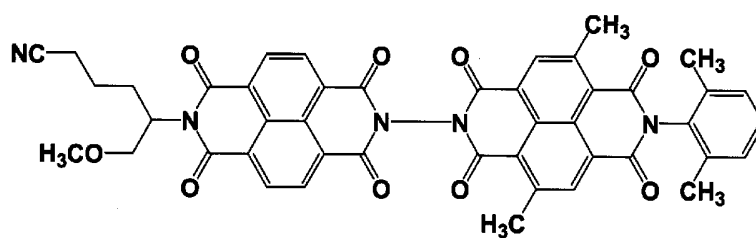
(41)



(42)

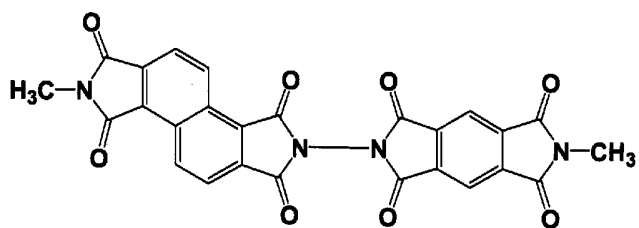


(43)

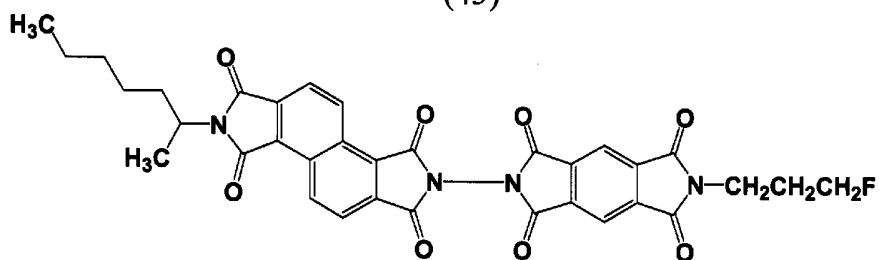


(44)

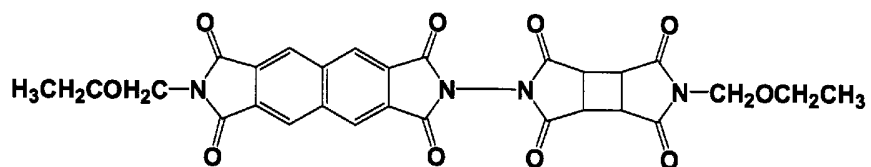
[0137] [表12]



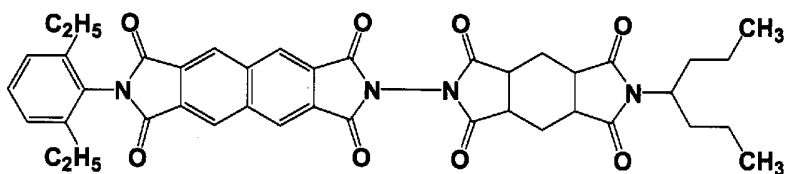
(45)



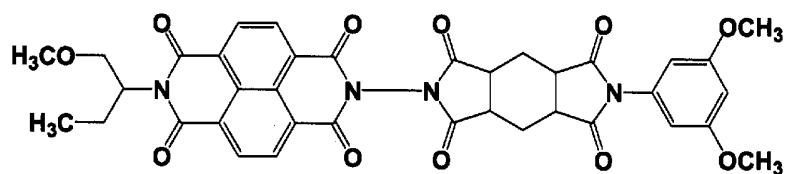
(46)



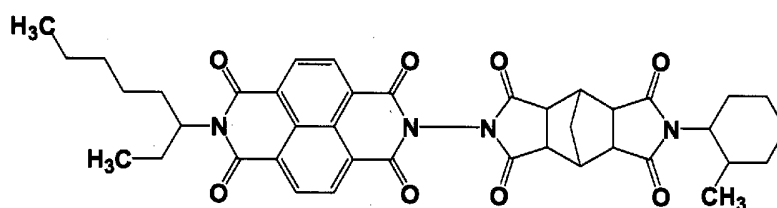
(47)



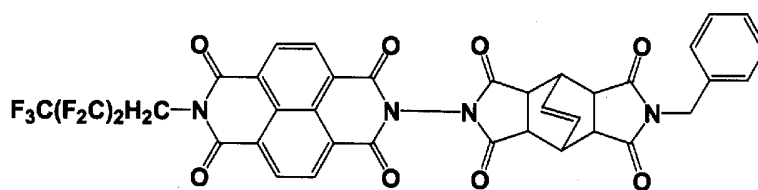
(48)



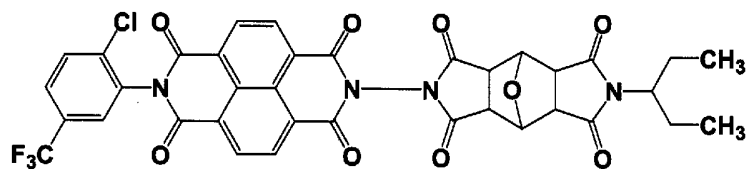
(49)



(50)

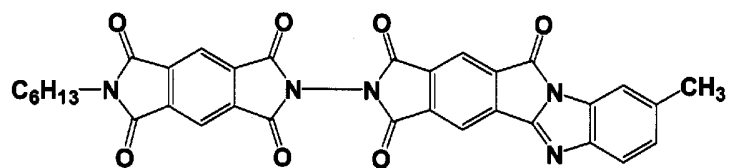


(51)

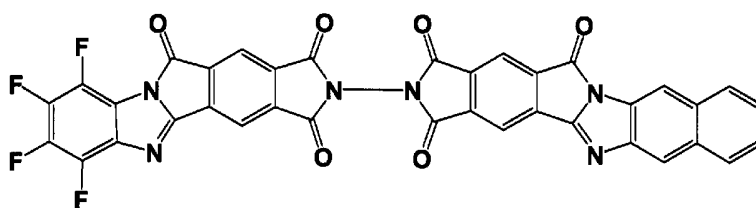


(52)

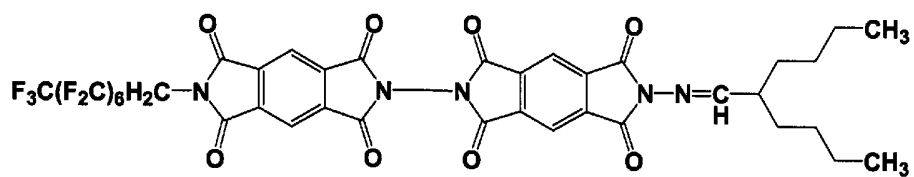
[0139] [表14]



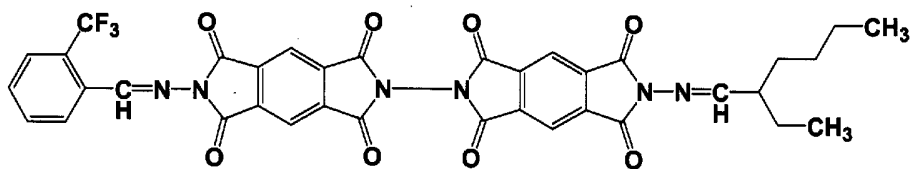
(53)



(54)

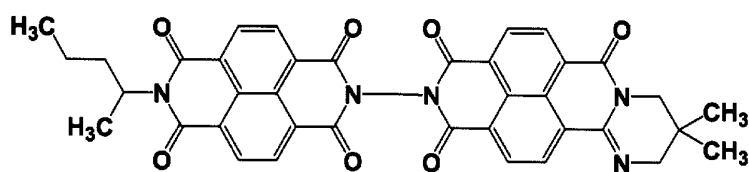


(55)

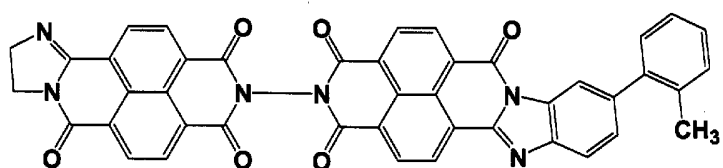


(56)

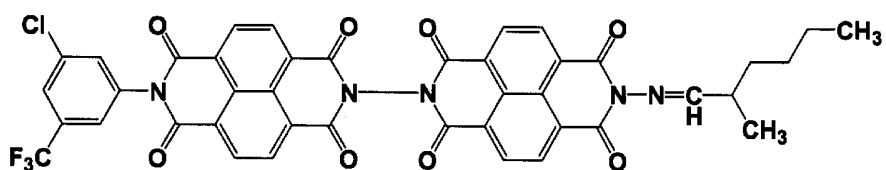
[0140] [表15]



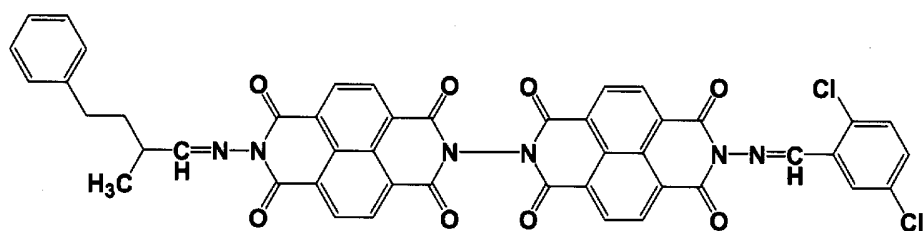
(57)



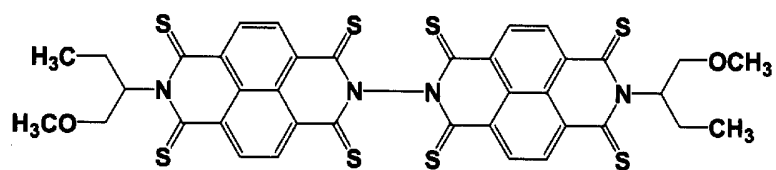
(58)



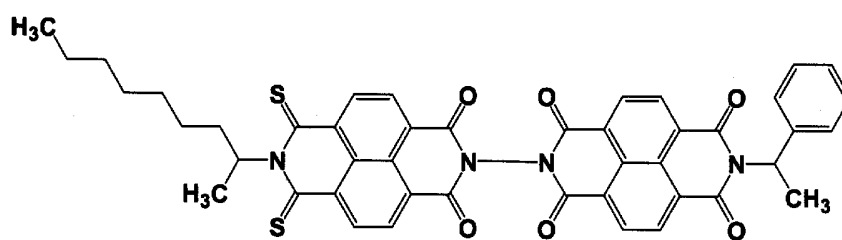
(59)



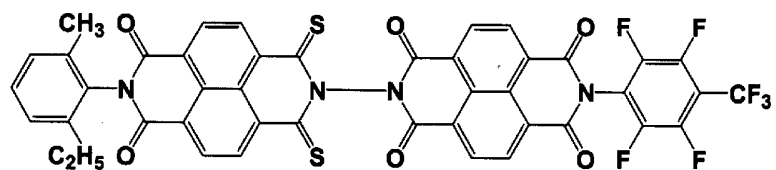
(60)



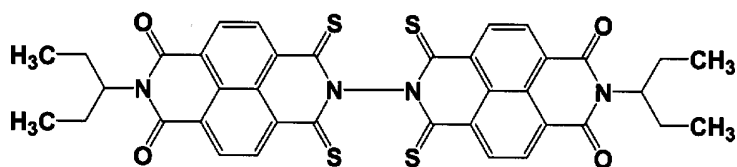
(61)



(62)

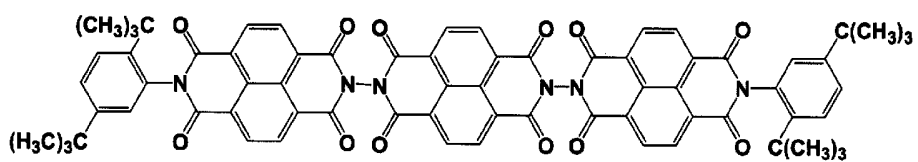


(63)

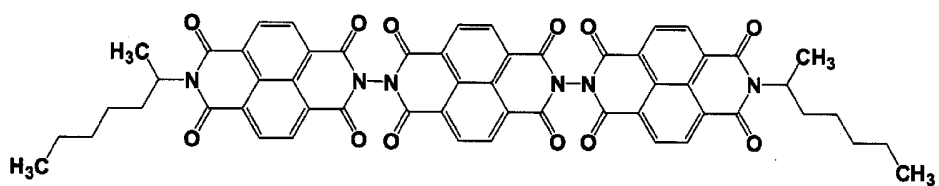


(64)

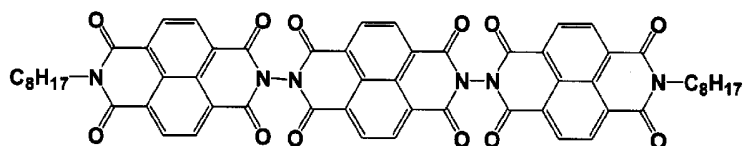
[0142] [表17]



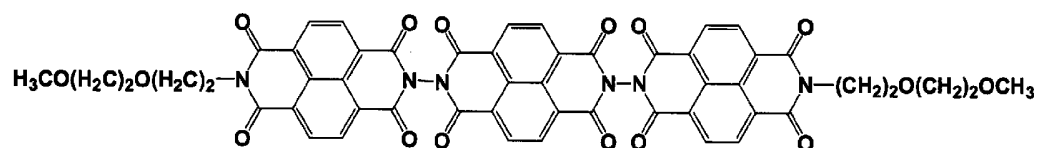
(65)



(66)

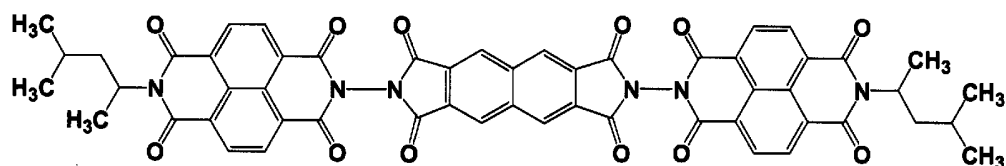


(67)

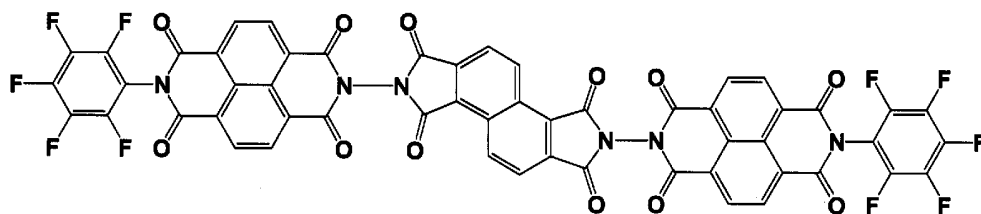


(68)

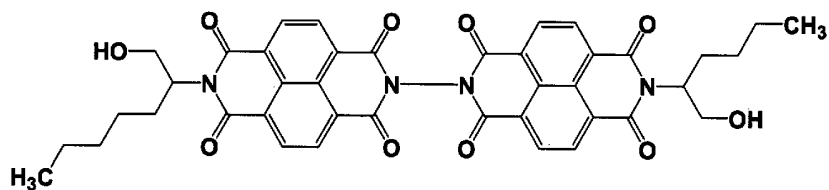
[0143] [表18]



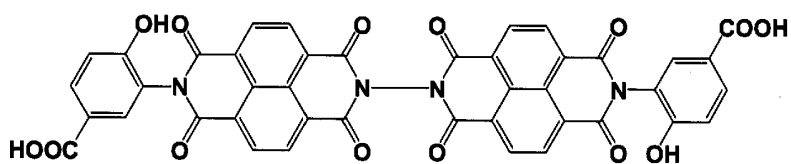
(69)



(70)



(71)



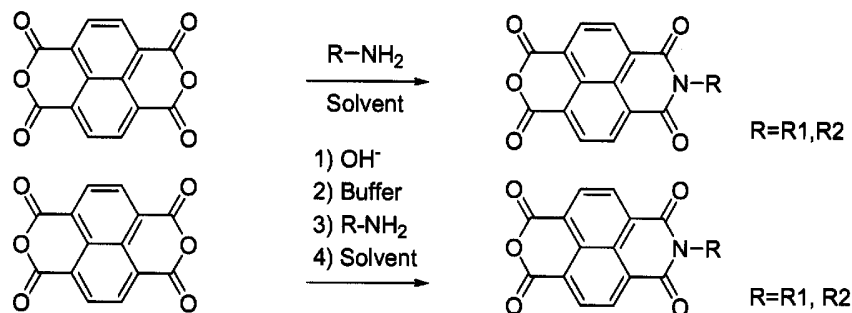
(72)

[0144] 本発明の新規化合物として、より具体的には、一般式[3]で表される化合物について、その製造方法について説明する。一般式[3]で表されるテトラカルボン酸誘導体の合成法は特に限定されるものではないが、公知の合成方法(例えば、特開2001-265031号公報やJ. Am. Chem. Soc., 120, 3231(1998). やJ. Tetrahedron Letters, 42, 3559(2001). や特開昭49-69674号公報など)により、

例えば下記反応式(スキーム1と2)のごとく合成される。すなわち、アリール骨格としてナフタレンを選択した場合、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物をアミン類と反応させ、モノイミド化する方法、ナフタレンカルボン酸もしくはその無水物を緩衝液によりpH調整して、アミン類と反応させる方法などにより得られる。

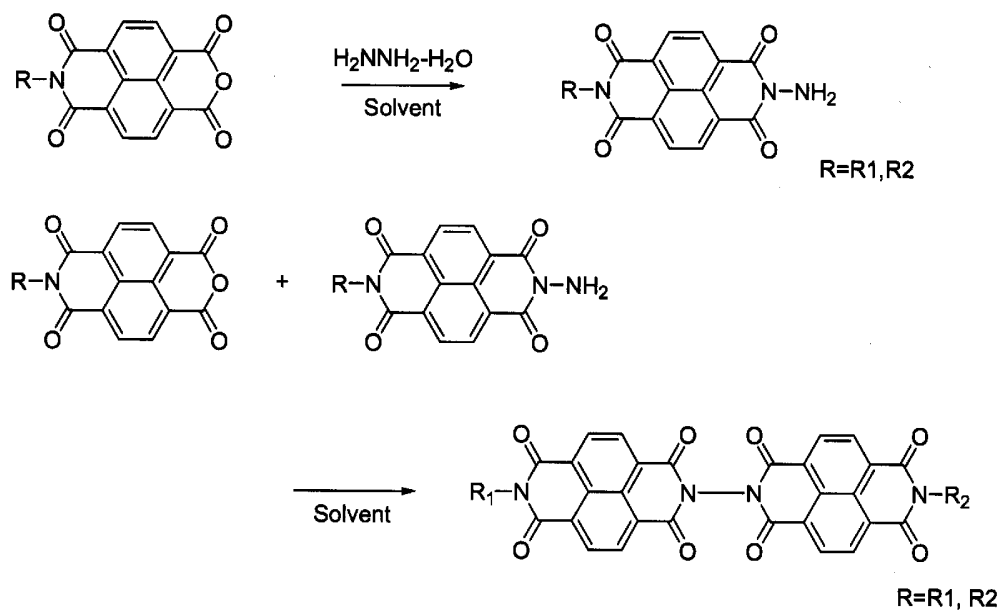
[0145] [化12]

スキーム1



[0146] [化13]

スキーム2



[0147] モノイミド化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキサイドなど、原料や生成

物と反応せず、50乃至250°Cの温度で反応させられるものを用いる。

[0148] pH調整には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性水溶液とリン酸などの酸との混合により作成した緩衝液を用いる。

[0149] モノイミド化したアリアルカルボン酸誘導体をN-アミノ化する合成法は特に限定され

るものではないが、公知の合成方法(例えば、J. Am. Chem. Soc. , 118, 81(1996). など)により合成することができる。N-アミノ化は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、酢酸、ピリジン、ピコリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルエチレンウレア、ジメチルスルホキサイドなど、原料や生成物と反応せず、50乃至250°Cの温度で反応させられるものを用いる。

[0150] モノイミド化カルボン酸誘導体とN-アミノ化カルボン酸誘導体の脱水反応は、無溶媒もしくは溶媒存在下で行なう。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロナフタレン、プロモナフタレン、無水酢酸など、原料や生成物と反応せず、50乃至250°Cの温度で反応させられるものを用いる。

[0151] いずれの反応も、無触媒もしくは触媒存在下で行なってよく、特に限定されないが、例えばモレキュラーシーブスやベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸などを脱水剤として用いることができる。

[0152] 本発明の有機電子写真感光体の実施形態について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の感光体の一実施例を示す概念図である。10は導電性基体、20は下引き層、30は感光層、40は保護層であり、下引き層20と保護層40は必要に応じて設けられる。感光層30は、電荷発生機能と電荷輸送機能を併せ持ち、一つの層で両方の機能を有する単層型や、電荷発生層と電荷輸送層とに分離した積層型がある。

[0153] 本発明の電子写真感光体は、単層型および積層型のいずれにも適用できるが、本発明の新規化合物〔1〕の使用による効果は単層型感光体において顕著に現れる。単層型感光体は、導電性基体上に、少なくとも、電子輸送剤である新規化合物〔1〕と電荷発生剤と樹脂バインダーとを含有する単一の感光層を設けたものである。係る

単層型の感光層は、単独の構成で正負いずれの帯電にも対応できるが、負極性コロナ放電を用いる必要のない正帯電で使用するのが好ましい。この単層型感光体は、層構成が簡単で生産性に優れていること、感光層の被膜欠陥が発生するのを抑制できること、層間の界面が少ないので光学的特性を向上できること、等の利点を有する。

[0154] 一方、積層型感光体は、導電性基体上に、電荷発生剤を含有する電荷発生層と、電荷輸送剤を含有する電荷輸送層とをこの順で、あるいは逆の順で積層したものである。但し、電荷発生層は電荷輸送層に比べて膜厚がごく薄いため、その保護のためには、導電性基体上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するのが好ましい。

[0155] 導電性基体10は、感光体の電極としての機能と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的には鉄、アルミニウム、銅、スズ、白金、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属単体、上記金属が蒸着またはラミネートされて導電処理を施したプラスチック材料、あるいはヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウムなどで被覆されたガラスなどが挙げられる。

[0156] 下引き層20は、必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化皮膜などからなり、導電性基体から感光層への不要な電荷注入を阻止、基体表面の欠陥被覆、感光層の接着性向上等の目的で必要に応じて設けられる。下引き層用の樹脂バインダーとしては、ポリカーボネート(PC)、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリスルホン、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。また、樹脂バインダー中には、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫化バリウム、硫化カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子等を含有してもよい。

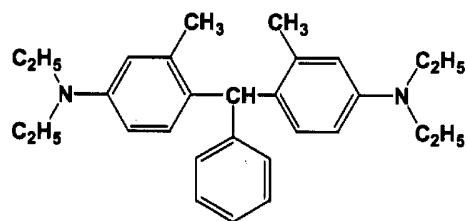
- [0157] 下引き層の膜厚は、下引き層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したときに残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。
- [0158] 感光層30は、機能分離型の場合は、電荷発生層と電荷輸送層の主として2層からなり、単層型の場合は1層からなる。電荷発生層は、有機光導電性物質を真空蒸着または有機光導電性物質の粒子を樹脂バインダー中に分散させた材料を塗布して形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層への注入性が重要であり、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。
- [0159] 電荷発生層は、電荷発生剤を主体として、これに電荷輸送剤などを添加して使用することも可能である。電荷発生剤として、フタロシアニン系顔料、アゾ顔料、アントロン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、スクアリリウム顔料、チアピリリウム顔料、キナクリドン顔料等を用いることができ、またこれらの顔料を組み合わせ用いてもよい。特にアゾ顔料としては、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料としては、N, N'-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4:9, 10-ペリレンビス(カルボキシイミド)、フタロシアニン系顔料としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンが好ましく、更には、X型無金属フタロシアニン、 τ 型無金属フタロシアニン、 ϵ 型銅フタロシアニン、 α 型チタニルフタロシアニン、 β 型チタニルフタロシアニン、Y型チタニルフタロシアニン、アモルファスチタニルフタロシアニンが好ましい。
- [0160] また、上記例示の電荷発生剤は、所望の領域に吸収波長を有するように、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。上記例示の電荷発生剤のうち、特に半導体レーザー等の光源を使用したレーザービームプリンターやファクシミリ等のデジタル光学系の画像形成装置には、700nm以上の波長領域に感度を有する感光体が必要となるため、例えば無金属フタロシアニンやチタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料が好適に用いられる。
- [0161] 一方、ハロゲンランプ等の白色光源を使用した静電式複写機等のアナログ光学系の画像形成装置には、可視領域に感度を有する感光体が必要となるため、ペリレン顔料やビスアゾ顔料などが好適に用いられる。
- [0162] 電荷発生層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の

樹脂バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリカーボネート(PC)、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリスルホン、メタクリル酸エステルの重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせて使用することが可能である。

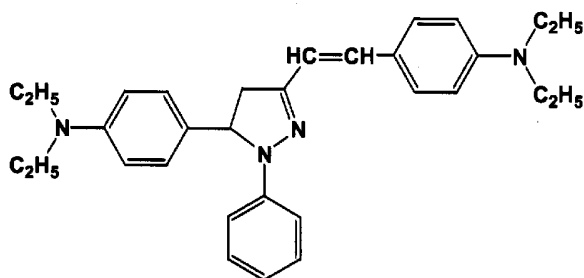
[0163] 電荷輸送層は樹脂バインダー中に電荷輸送剤を分散させた材料からなる塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

[0164] 電荷輸送剤としては、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、ピラズロン化合物、オキサジアゾール化合物、オキサゾール化合物、アリールアミン化合物、ベンジジン化合物、スチルベン化合物、スチリル化合物、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の正孔輸送剤または、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、フタルイミド、4-ニトロフタルイミド、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル、ブロマニル、o-ニトロ安息香酸、トリニトロフルオレノン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン、スチルベンキノン等の電子輸送剤を使用することが可能である。例えば、以下に(A-1)～(A-15)で示される構造式の化合物が用いられるが、これらに限定されるものではない。

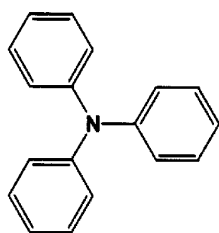
[0165] [表19]



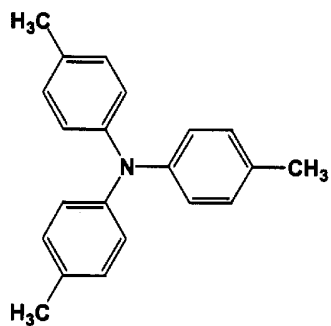
(A-1)



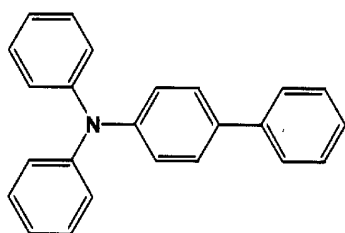
(A-2)



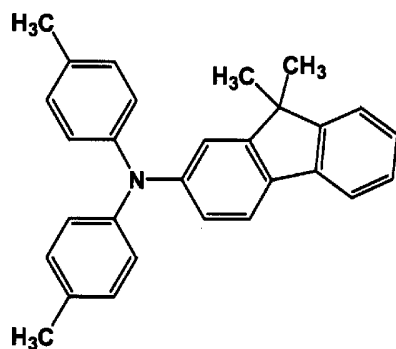
(A-3)



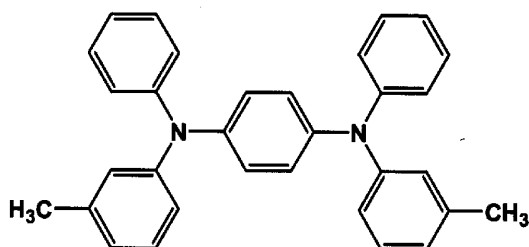
(A-4)



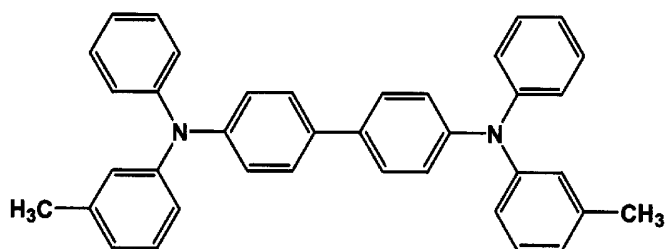
(A-5)



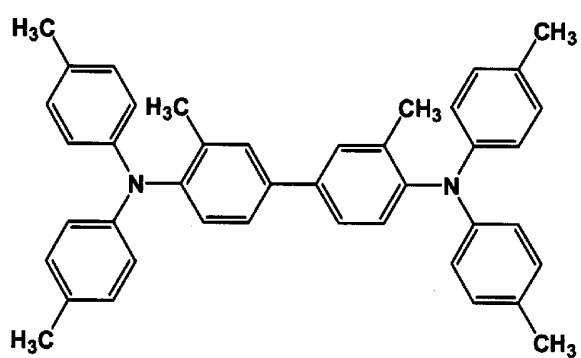
(A-6)



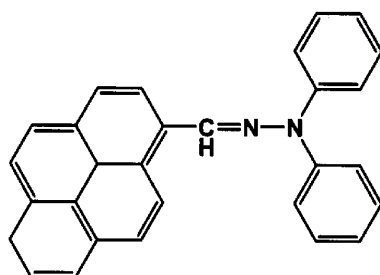
(A-7)



(A-8)

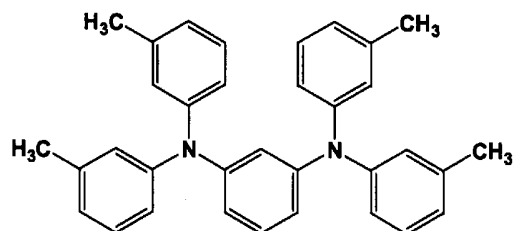


(A-9)

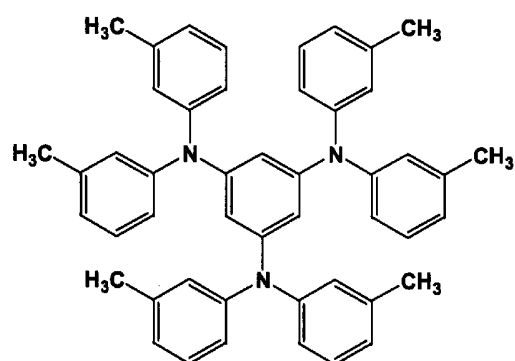


(A-10)

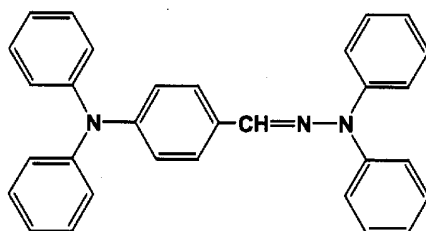
[0167] [表21]



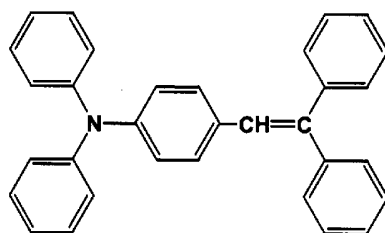
(A-11)



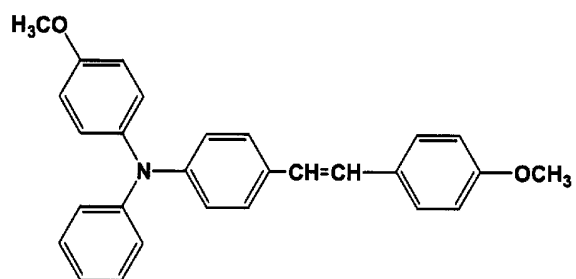
(A-12)



(A-13)



(A-14)

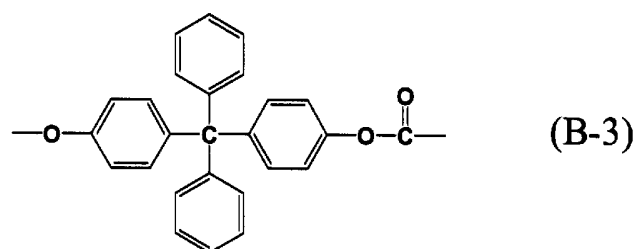
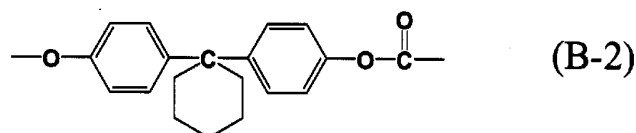
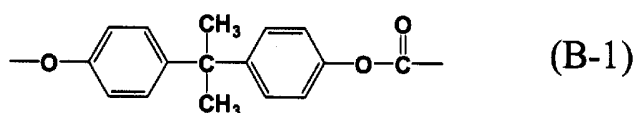


(A-15)

[0168] 電荷輸送層用の樹脂バインダーとしては、従来より感光層に使用されている種々の樹脂

バインダーを使用することができる。例えば、ポリカーボネート(PC)、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリスルホン、メタクリル酸エステル重合体およびこれらの共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。特に、以下に示す構造単位(B-1)～(B-3)を1種または2種以上を有するポリカーボネート樹脂や、ポリエステル樹脂が適している。

[0169] [表22]



[0170] これらの感光層中には、上記各成分のほかに、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、公知の種々の添加剤を含有させることもできる。具体的には、酸化防止剤、ラジカル捕獲剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤等の劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合することができる。また、感光層の感度を向上させるために、例えば、テレフェニル、ハロナフトキン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生剤と併用しても良い。

[0171] 保護層40は、耐刷性を向上させること等を目的とし、必要に応じ設けることができ、

樹脂バインダーを主成分とする層や、アモルファスカーボン等の無機薄膜からなる。また樹脂バインダー中には、導電性の向上や、摩擦係数の低減、潤滑性の付与等を目的として、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の金属硫化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、金属酸化物微粒子、または4フッ化エチレン樹脂等のフッ素系樹脂粒子、フッ素系グシ型グラフト重合樹脂等を含有してもよい。また、電荷輸送性を付与する目的で、上記感光層に用いられる電荷輸送物質、電子受容物質や、本発明の新規化合物を含有させることもできる。

[0172] 次に、本発明の電子写真感光体の製造方法について説明する。本発明における単層型感光体は、一般式〔1〕で表される新規化合物(電子輸送材料)、電荷発生材料、樹脂バインダー、さらに必要に応じて正孔輸送材料を適当な溶解または分散させ、得られた塗布液を導電性基体上に塗布し、乾燥させることで形成される。

[0173] 上記単層感光体において、電荷発生材料は、樹脂バインダー100重量部に対して0.01~50重量部、好ましくは0.1~30重量部の割合で配合すれば良い。電子輸送材料は、樹脂バインダー100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~100重量部の割合で配合すれば良い。また、正孔輸送材料は、樹脂バインダー100重量部に対して5~500重量部、好ましくは25~200重量部の割合で配合すればよい。なお、電子輸送材料と正孔輸送材料とを併用する場合において、電子輸送材料と正孔輸送材料との総量は、樹脂バインダー100重量部に対して20~500重量部、好ましくは30~200重量部とするのが適当である。

[0174] 単層型感光体における感光層の膜厚は、実用的に有効な表面電位を維持するためには、5~80 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは10~50 μ mである。

[0175] 本発明における積層型感光体は、まず導電性基体上に、蒸着または塗布などの手段によって、電荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、次いでこの電荷発生層上に、一般式〔1〕で表される新規化合物(電子輸送材料)と樹脂バインダーとを含む塗布液を塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成することによって作製される。

- [0176] 上記積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生材料と樹脂バインダーとは、種々の割合で使用することができるが、樹脂バインダー100重量部に対して電荷発生材料を5~1000重量部、好ましくは30~500重量部の割合で配合するのが適当である。電荷発生層に正孔輸送材料を含有させる場合は、正孔輸送材料の割合を結着樹脂100重量部に対して10~500重量部、好ましくは50~200重量部とするのが適当である。
- [0177] 電荷輸送層を構成する電子輸送材料と樹脂バインダーとは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、樹脂バインダー100重量部に対して、電子輸送材料を10~500重量部、好ましくは25~200樹脂の割合で配合するのが適当である。電荷輸送層に、所定の酸化還元電位を有する他の電子輸送材料を含有させる場合は、当該他の電子輸送材料の割合を樹脂バインダー100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部とするのが適当である。
- [0178] 積層型感光体における感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5 μ m程度、好ましくは0.1~3 μ m程度であり、電荷輸送層が5~80 μ m、好ましくは10~50 μ m程度である。単層型感光体においては、導電性基体と感光層との間に、また積層型感光体においては、導電性基体と電荷発生層との間、導電性基体と電荷輸送層との間または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。また、感光体の表面には、保護層が形成されていてもよい。
- [0179] 前記感光層を塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、樹脂バインダー等を適当な溶剤とともに、公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散機等を用いて分散混合して分散液を調整し、これを公知の手段により塗布して乾燥させればよい。
- [0180] 上記分散液を作るための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン

等の芳香族系炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロ

フラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

- [0181] 本発明の有機薄膜トランジスターの実施形態について、図面を参照しながら説明する。図2は本発明の有機TFTの一実施例を示す概念図である。この有機TFTは、基板11上にゲート電極21を作成し、そのゲート電極上に絶縁体層31を積層し、その上に所定の間隔をあけて形成されたソース電極61およびドレイン電極41を並列にかつ同時に作成し、その上から有機薄膜層51が形成されている(ボトムコンタクト構造)。もしくは、図3に示すように、基板12上にゲート電極22を作成し、そのゲート電極上に絶縁体層32を積層し、その上にさらに有機薄膜層52を積層し、その上からソース電極62およびドレイン電極42を並列かつ同時に作成されている(トップコンタクト構造)。
- [0182] このような構成を有する有機TFTでは、有機薄膜層がチャネル領域を成しており、ゲート電極に印加される電圧でソース電極とドレイン電極の間に流れる電流が制御されることによってオン/オフ動作する。
- [0183] 一般式〔1〕で表される新規化合物を含有する有機薄膜層はドーピング処理を施しても良い。ここでドーピングとは、電子受容性分子(アクセプター)または電子供与性分子(ドナー)をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、一般式〔1〕で表される新規化合物とドーパントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。
- [0184] 本発明におけるドナー性ドーパントとしては、有機薄膜層の有機化合物分子に電子を供与する役割を果たすものならばどのようなものでも用いることが出来る。特に好

適な例としては、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybなどの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ 、アセチルコリンなどが挙げられる。

[0185] 本発明におけるアクセプター性ドーパントとしては、有機薄膜層の有機化合物分子から電子を取り去る役割を果たすものならばどのようなものでも用いることが出来る。特に好適な例として、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H 、 $ClSO_3H$ 、 CF_3SO_3H などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $MoCl_5$ 、 WCl_6 、 UF_6 、 $LnCl_3$ ($Ln=La$ 、 Ce 、 Nd 、 Pr 、などのランタノイドと Y)などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどが挙げられる。

[0186] これらのドーパントのドーピングの方法としては、予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば後述する有機薄膜の形成方法として真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。また後述する有機薄膜の形成方法としてスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよびイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも使用可能である。

- [0187] 有機薄膜の形成方法としては、特に限定されることはなく、従来公知の一般的な薄膜形成方法を用いることが可能である。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオン化蒸着、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム等の乾式成膜法やスピコート、ディップコート、フローコーティング、キャスト、バーコート、ロールコート、インクジェット等の溶液塗布法のいずれかの方法を適用することができる。本有機TFTに用いる、前記一般式[1]で表される化合物を含有する有機薄膜層は、溶媒に溶かした溶液のディップコート、スピコート、キャスト、バーコート、ロールコート等の塗布法が好まれる。
- [0188] 本発明における有機薄膜層の膜厚としては特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎるとTFTの構造によってはチャネル長が長くなる場合や、高い印加電圧が必要となる場合があり、その場合、駆動速度やオン/オフ比の低下を招く。従って、通常は数nmから1 μ mの範囲に膜厚を設定することが好ましい。
- [0189] また、本発明における基板としては、特に限定されず、いかなる物を用いても良い。一般に好適に用いられる物は、石英などのガラスやシリコンウェハの他、プラスチック基板なども用いることが可能である。プラスチック基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなる基板等が挙げられる。
- [0190] 本発明においてソース電極、ドレイン電極及びゲート電極に夫々用いることが可能な材料としては、導電性材料であれば特に限定されず、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅、インジウム、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、クロム、鉄、錫、タンタル、パラジウム、テルル、イリジウム、ルテニウム、ゲルマニウム、タングステン、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム/インジウム合金、マグネシウム/銅合金、マグネシウム/銀合金、マグネシウム/アルミニウム合金、アルミニウム/リチウム合金、アルミニウム/スカンジウム/リチウム合金、ナトリウム/カリウム合金等の金属や合金の他、フッ素ドーパド酸化亜

鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペーストなどが用いられる。特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。また、ドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸(PSS)の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、上に挙げた中でも有機薄膜層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

[0191] 本発明における電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の

方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

[0192] 本発明においてゲート絶縁層である絶縁体層に用いる材料としては種々の絶縁物を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜あるいは有機化合物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、ペントオキサイドタンタル、ジオキサイドチタン、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。

[0193] 無機酸化物皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、

CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

[0194] ゲート絶縁層に用いる有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVF)およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

[0195] 本発明の有機電界発光素子の実施形態について説明する。

[0196] 有機電界発光素子は、通常、一对の電極間に一層または多層の有機薄膜で構成されている。一層型素子の場合、一对の電極間に発光層を設けている。発光層は、少なくとも一種の発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入したホールまたは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるためにホール注入・輸送材料または電子注入・輸送材料を含有しても良い。多層型素子は、(A)陽極／ホール注入・輸送層／発光層／陰極、(B)陽極／発光層／電子注入・輸送層／陰極、(C)陽極／ホール注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／陰極の多層構成で積層した有機電界発光素子がある。さらには、発光層と電子注入・輸送層の間にホール阻止層を積層した構成である(D)陽極／ホール注入・輸送層／発光層／ホール阻止層／電子注入・輸送層／陰極とすることもできる。

[0197] 本発明の有機電界発光素子においては、これらの素子構成に限るものではなく、それぞれの型の素子において、ホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層を複数層設けることができる。また、それぞれの型の素子において、ホール注入・輸送層と発光層との間に、ホール注入・輸送材料と発光材料の混合層および／または発光層と電子注入・輸送層との間に、発光材料と電子注入・輸送材料の混合層を設けることもできる。

[0198] 一般式[1]の新規化合物は、どの素子構成においても使用することが出来る。一般

式〔1〕の新規化合物は、電子注入・輸送層もしくはホール阻止層のいずれの層においても、電子注入・輸送材料として使用できる。本発明の電子注入・輸送材料は、陰極から有機層への電子注入機能、および注入した電子を輸送し発光層に注入する機能を有しているため、電子注入・輸送層が二層以上の場合でも、いずれの電子注入・輸送層に使用することができる。

[0199] 一般式〔1〕の新規化合物により形成される薄膜は非晶質性があるので、薄膜にした場合の長期間の保存や素子を駆動させた場合の発光寿命等においても有利である。また、一般式〔1〕の新規化合物は、金属電極に対する密着性も良好であり、薄膜の電子親和力も低いことから、陰極からの電子注入に有利であるため、電子注入・輸送層を二層以上にした場合、一般式〔1〕の新規化合物を金属電極（陰極）側の電子注入・輸送層に使用した方がさらに有利である。

[0200] ここで、ホール注入・輸送層、発光層、または電子注入・輸送層は、それぞれ二層以上で形成されても良い。

[0201] ホール注入・輸送材料としては、陽極からのホールを注入する機能を持ち、発光層または発光材料に対してホールを注入する機能を有し、発光層で生成した励起子の電子注入・輸送層または電子注入・輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリチオフェンやポリアニリン等の導電性ポリマーがあるが、これらに限定されるものではない。ホール注入・輸送材料は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

[0202] 本発明の有機電界発光素子において使用できるホール注入・輸送材料の中で、さらに効果的なホール注入・輸送材料は、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体である。具体的には、芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチ

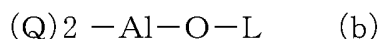
ルフェニル)−1, 1′−ビフェニル−4, 4′−ジアミン(TPD)、4, 4′−ビス[N−(1−ナフチル)−N−フェニル−アミノ]ビフェニル(α -NPD)、N, N, N′, N′−(4−メチルフェニル)−1, 1′−フェニル−4, 4′−ジアミン、N, N, N′, N′−(4−メチルフェニル)−1, 1′−ビフェニル−4, 4′−ジアミン、N, N′−ジフェニル−N, N′−ジナフチル−1, 1′−ビフェニル−4, 4′−ジアミン、N, N′−(メチルフェニル)−N, N′−(4−n−ブチルフェニル)−フェナントレン−9, 10−ジアミン、N, N−ビス(4−ジ−4−トリルアミノフェニル)−4−フェニル−シクロヘキサン等、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーまたはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

- [0203] フタロシアニン(Pc)誘導体としては、 H_2Pc 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc−O−GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。
- [0204] 本発明に係る化合物をホール阻止層に用いた場合、使用できる電子注入・輸送材料としては、陰極からの電子を注入する機能を持ち、発光層または発光材料に対して電子を注入する機能を有し、発光層で生成した励起子のホール注入・輸送層またはホール注入・輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキsid、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体等が挙げられる。電子注入・輸送材料は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。
- [0205] 本発明に係る化合物と他の電子注入・輸送材料とを併用する場合、電子注入・輸送層に占める本発明に係る化合物の割合は、好ましくは、0.1〜60重量%程度に調整する。
- [0206] 本発明の有機電界発光素子において、さらに効果的な電子注入・輸送材料は、金属錯体化合物である。中でも、例えば、一般式(a)〜一般式(c)で示される有機アル

ミニウム錯体は好適である。



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、Lはフェニル部分を含む炭素数6~24の炭化水素基を表す)



(式中、Qは置換8-キノリノラート配位子を表す)

- [0207] 置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する有機アルミニウム錯体の具体例としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3, 4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4, 5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4, 5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 3-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 6-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 4-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 4, 6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2, 4, 5, 6-テトラメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-

-メチル-8-キノリノラート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート) (2-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (2-フェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (3-フェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (4-フェニルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (3, 5-ジメチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メキシ-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メキシ-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート) アルミニウム- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート) アルミニウムなどを挙げることができる。もちろん、これらの有機金属錯体は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

- [0208] 本発明の有機電界発光素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、トリフェニルアミン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノ

イド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

- [0209] 本発明の有機電界発光素子に使用できる発光材料として、燐光(三重項発光)性の化合物が挙げられる。具体的には、トリス(2-フェニルピリジル)イリジウム錯体、トリス[2-(2'-フルオロフェニル)ピリジル]イリジウム錯体、ビス(2-フェニルピリジル)アセチルアセトナトイリジウム錯体、ビス[2-(2', 4'-ジフルオロフェニル)ピリジル]アセチルアセトナトイリジウム錯体、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23Hポルフィリン白金錯体等を挙げる事ができる。
- [0210] 有機電界発光素子の陽極に使用される導電性材料は、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の公知の導電性ポリマー、例えばポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸(PSS)の錯体等、が用いられる。これらの導電性材料は、単独で使用しても良く、あるいは複数併用してもよい。
- [0211] 陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。
- [0212] 陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 Ω / \square 以下、より好ましくは、5~50 Ω / \square 程度に設定する。
- [0213] 陽極の厚みは、使用する導電性材料にもよるが、一般的には、5~1000nm程度、より好ましくは10~500nm程度に設定する。
- [0214] 陰極に使用される導電性材料は、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、リチウム/インジウム、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。これらの導電性材料は、単独で使用しても良く、あるいは複数併用してもよい。
- [0215] 陰極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。

- [0216] 陰極のシート電気抵抗は、数百 Ω / \square 以下に設定することが好ましい。
- [0217] 陰極の厚みは、使用する導電性材料にもよるが、一般的には、5～1000nm程度、より好ましくは10～500nm程度に設定する。
- [0218] 本発明に係わる有機電界発光素子の電極(陽極、陰極)の形成方法は、特に限定されることはなく、従来公知の一般的な薄膜形成方法を用いることが可能である。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオン化蒸着、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング、フローコーティング、キャスト、バーコート、インクジェット等の溶液塗布法のいずれかの方法を適用することができる。
- [0219] 有機電界発光素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を50%以上、好ましくは70%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーがあげられる。
- [0220] 有機電界発光素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行うホール注入・輸送材料や電子注入・輸送材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。また、ホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、ホールまたは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。
- [0221] 本発明に係わる有機電界発光素子の各層(ホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層)の形成方法は、特に限定されることはなく、従来公知の一般的な薄膜形成方法を用いることが可能である。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオン化蒸着、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング、フローコーティング、キャスト、バーコート、インクジェット等の溶液塗布法のいずれかの方法を適用することができる。

- [0222] 膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。
- 膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。一般には、好ましくは1nm～1 μ m程度であり、より好ましくは10nm～0.2 μ m程度に設定する。
- [0223] 真空蒸着法により各層を形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定するものではないが、10⁻⁵Torr程度の真空下で、50～600程度のボート温度(蒸着源温度)、-50～300℃程度の基板温度で、0.005～50nm/sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。
- [0224] 真空蒸着法によりホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層の各層を複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。この場合、ホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層の各層を、真空下で連続して形成することにより、諸特性に優れた有機電界発光素子を製造することができる。
- [0225] 溶液塗布法を用いて各層を形成する場合、各層を形成する材料あるいはその材料とバインダー樹脂を溶媒に溶解させるか、あるいは分散させて塗布液とする。ホール注入・輸送層、発光層、電子注入・輸送層の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニン等の導電性ポリマーを挙げることができる。バインダー樹脂は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。
- [0226] 溶液塗布法を用いて各層を形成する場合、各層を形成する材料あるいはその材料とバインダー樹脂を適当な有機溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系

溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリジン、ジメチルスルフォキサイドなどの極性溶媒)および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。

- [0227] なお、分散させる方法としては、特に限定するものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散することができる。
- [0228] 塗布液の濃度に関しては特に限定するものではなく、実施する塗布法により所望の厚みを形成するに適した濃度範囲に設定することができる。一般には、0.1~50重量%程度、好ましくは1~30重量%程度の溶液濃度である。なお、バインダー樹脂を使用する場合、その使用量に関しては特に制限するものではないが、一般には、各層を形成する材料に対して(一層型素子を形成する場合には、各成分の総量に対して)5~99.9重量%程度、好ましくは10~99.9重量%程度、より好ましくは15~90重量%程度に設定する。
- [0229] 作製した素子に対して、酸素や水分との接触を防止する目的で、保護層(封止層)を設けることが好ましく、また、素子不活性物質中(例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油など)に封入して保護することができる。
- [0230] 保護層に使用する材料として、例えば、有機高分子材料(例えば、フッ素化樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシシリコン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチ

レン、ポリフェニレンオキシド)、無機材料(例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物)、さらには光硬化性樹脂などを挙げることができる。また、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。

- [0231] 本発明の有機電界発光素子は、通常、直流駆動型の素子として使用することができるが、交流駆動型の素子としても使用することができる。また、本発明の有機電界発光素子は、セグメント型、単純マトリック駆動型等のパッシブ駆動型であってもよく、TFT(薄膜トランジスタ)型、MIM(メタル-インスレーター-メタル)型等のアクティブ駆動型であってもよい。駆動電圧は通常、2~30Vである。本発明の有機電界発光素子は、パネル型光源(例えば、時計、液晶パネル等のバックライト)、各種の発光素子(例えば、LED等の発光素子の代替)、各種の表示素子[例えば、情報表示素子(パソコンモニター、携帯電話・携帯端末用表示素子)]、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。
- [0232] 本発明の有機太陽電池の実施形態について説明する。
- [0233] 本発明の有機太陽電池は、通常、一対の電極間に一層または多層の有機薄膜で構成されている。一層型素子の場合には、一対の電極間に活性層を設けている。ここで活性層とは、少なくとも有機p型半導体と有機n型半導体とが混合して形成されている。多層型素子は、(A)電極/有機p型半導体層/活性層/電極、(B)電極/活性層/有機n型半導体層/電極、(C)電極/有機p型半導体層/活性層/有機n型半導体層/電極の多層構成で積層した有機太陽電池がある。ここで、有機p型半導体層、または有機n型半導体層は、それぞれ二層以上で形成されていてもよい。
- [0234] 一般式[1]の新規化合物は、どの素子構成においても使用することができる。一般式[1]の新規化合物は、活性層もしくは有機n型半導体層のいずれの層においても、電子輸送材料として使用できる。本発明の電子輸送材料は、活性層から有機n型半導体層への電子注入機能、および注入した電子を輸送し電極に注入する機能を有しているので、有機n型半導体層が二層以上の場合でも、いずれの有機n型半導体層に使用することができる。

- [0235] 有機p型半導体としては、活性層からのホールを輸送する機能を持ち、電極に対してホールを注入する機能を有する化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリシラン、ポリチオフエンやポリアニリン等の導電性ポリマーがあるが、これらに限定されるものではない。有機p型半導体は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。
- [0236] 本発明に係る化合物を活性層に用いた場合、使用できる有機n型半導体としては、活性層からの電子を輸送する機能を持ち、電極に対して電子を注入する機能を有する化合物が挙げられる。具体的には、キノリン金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、2, 4, 7-トリニトロフルオレン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、ナフトキノ、アントラキノ、スチルベンキノ、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、フラレン、シロール等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。有機n型半導体は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。
- [0237] 本発明における有機薄膜層の形成方法は、特に限定されることはなく、従来公知の一般的な薄膜形成方法を用いることが可能である。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオン化蒸着、イオンプレーティング、クラスターイオンビーム等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング、キャスト、バーコート、インクジェット等の溶液塗布法のいずれかの方法を適用することができる。
- [0238] 本発明における有機薄膜層の膜厚としては特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎると光吸収効率が低下し、逆に厚すぎると活性層で生成したキャリアが電極に輸送される前に失活する場合があります、その場合、変換効率が低下する結果を招く。従って、通常は数nmから1 μ mの範囲に膜厚を設定することが好ましい。

- [0239] 真空蒸着法により各層を形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定するものではないが、 10^{-5} Torr程度の真空下で、50～600程度のボート温度(蒸着源温度)、 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度の基板温度で、 $0.005\sim 50\text{nm}/\text{sec}$ 程度の蒸着速度で実施することが好ましい。
- [0240] 真空蒸着法により有機p型半導体層、活性層、有機n型半導体層の各層を複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。
- [0241] 溶液塗布法を用いて各層を形成する場合、各層を形成する材料あるいはその材料とバインダー樹脂を溶媒に溶解させるか、あるいは分散させて塗布液とする。有機p型半導体層、活性層、有機n型半導体層の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーを挙げることができる。バインダー樹脂は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。
- [0242] 溶液塗布法を用いて各層を形成する場合、各層を形成する材料あるいはその材料とバインダー樹脂を適当な有機溶媒(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレンなどの炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、例えば、メタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1-メチル-2-イミダゾリ

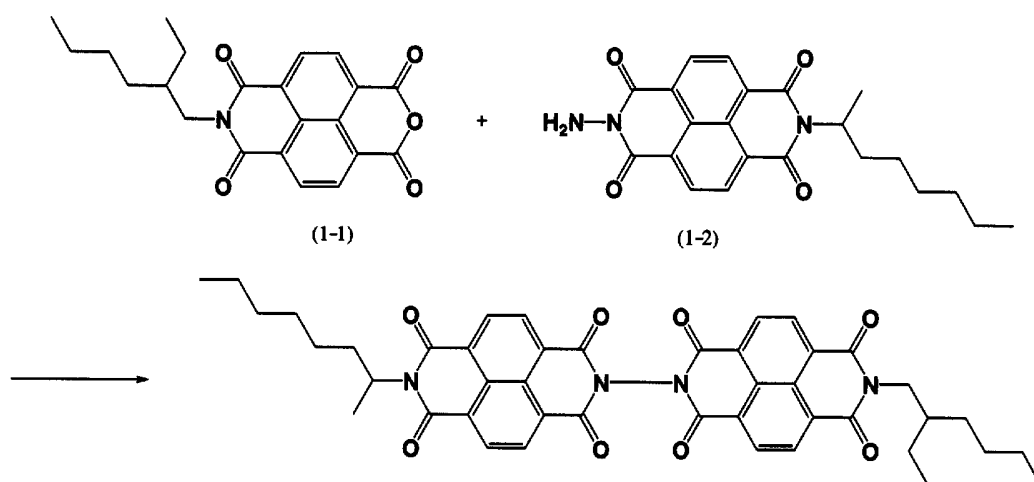
ジノン、ジメチルスルフォキサイドなどの極性溶媒) および/または水に溶解、または分散させて塗布液とし、各種の塗布法により薄膜を形成することができる。

- [0243] なお、分散させる方法としては、特に限定するものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散することができる。
- [0244] 本発明における電極に用いることが可能な材料としては、仕事関数の大きな電極材料と仕事関数の小さな電極材層を組み合わせる。仕事関数の大きな電極材層と仕事関数の小さな電極材層を組み合わせることにより、有機薄膜に内蔵電界を与えることができる。仕事関数の大きな電極材料としては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の公知の導電性ポリマー、例えばポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸(PSS)の錯体等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの電極材料は、単独で使用しても良く、あるいは複数併用してもよい。
- [0245] 仕事関数の小さな電極材料としては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、リチウム/インジウム、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。これらの電極材料は、単独で使用しても良く、あるいは複数併用してもよい。
- [0246] 電極の膜厚は、使用する導電性材料にもよるが、通常1~500nm、好ましくは10~200nmである。膜厚は薄すぎると電極のシート抵抗が大きくなりすぎ発生した光電荷を十分に外部回路へ伝達できなくなり、厚すぎると照射光の透過率が悪くなるので変換効率が低下する。
- [0247] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されない。

[0248] 以下の実施例の出発物質である一無水物モノイミドを、J. Am. Chem. Soc., 120, 3231(1998). に述べられた方法によって、またはそこに述べられたプロセスを僅かに変更することによって調整した。

実施例 1

[0249] [化14]



[0250] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(1-1)の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物8.0g、脱水DMF50mlを装入した反応器を加熱還流させた。これに、脱水DMF30mlに溶解させた2-エチルヘキシルアミン3.85gを、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的のナフタレンモノイミド体(1-1)を得た。収量:3.89g。

[0251] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(1-2)の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物12.0g、脱水DMF60mlを装入した反応器を加熱還流させた。これに、脱水DMF30mlに溶解させた2-アミノオクタン5.78gを、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、ナフタレンモノイミド体を得た。収量:7.98g。

[0252] 得られたナフタレンモノイミド体5.0g、脱水DMF50mlを装入し溶解させた。次に、

ヒドラジン・一水和物0.48gを滴下し、室温で4時間反応させた。メタノールを滴下し析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(1-2)を得た。収量:3.56g。

[0253] 第三工程

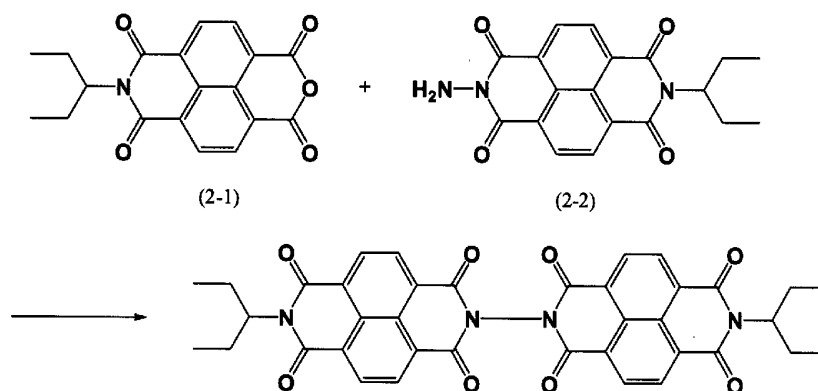
ナフタレンモノイミド体(1-1)3.0g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(1-2)2.0g、脱水DMI50mlを装入した反応器を190℃で22時間反応させた。冷却後、抽出を行ない、有機層を濃縮して固体を得た。

[0254] 得られた固体をカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらに再結晶化により精製して淡黄色の固体を得た。収量:1.14g。

[0255] 融点を測定したところ、210.9℃であった。FD-MSにより質量分析した結果、 $M/z=755$ であることから、目的物であると同定した。

実施例 2

[0256] [化15]



[0257] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(2-1)の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物27.0g、脱水DMF250mlを装入した反応器を加熱還流させた。これに、脱水DMF100mlに溶解させた3-アミノペンタン9.0gを、攪拌しながら30分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のモノイミド体(2-1)を得た。収量:13.3g。

[0258] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(2-2)の合成

上記で得られたナフタレンモノイミド体(2-1) 10.0g、脱水DMF100mlを装入し溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物1.65gを2分で滴下し、室温で1.5時間反応させた。析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(2-2)を得た。収量:8.27g。

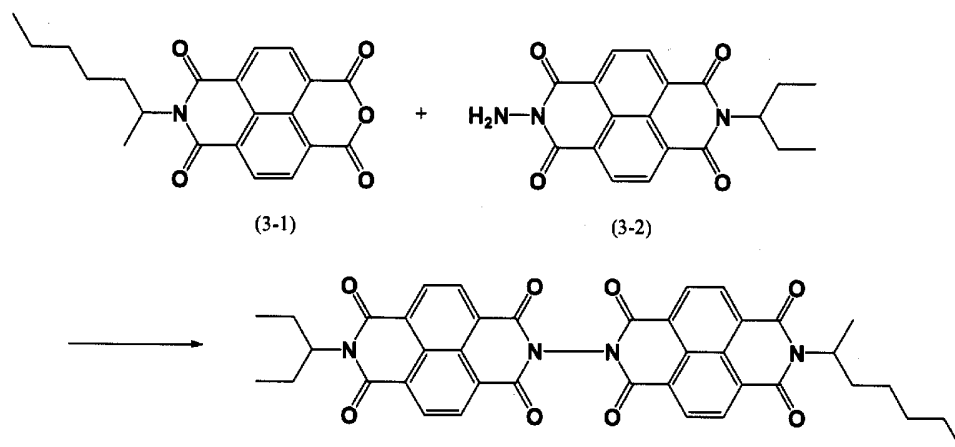
[0259] 第三工程

ナフタレンモノイミド体(2-1) 1.92g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(2-2) 2.0g、脱水DMF100mlを装入した反応器を還流下で58時間反応させた。析出した結晶を濾過後、トルエンで溶解しヘキサンを加えて析出させて、目的物を得た。収量:1.7g。

[0260] 融点を測定したところ、366°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、M/z = 670であることから、目的物であると同定した。

実施例 3

[0261] [化16]



[0262] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(3-1)の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物42.0g、脱水DMF400mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF100mlに溶解させた2-ヘプチルアミン 18.9gを、攪拌しながら50分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した

。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のモノイミド体(3-1)を得た。収量:25.3g。

[0263] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(3-2)の合成

実施例2の第二工程と同様の方法で製造した。

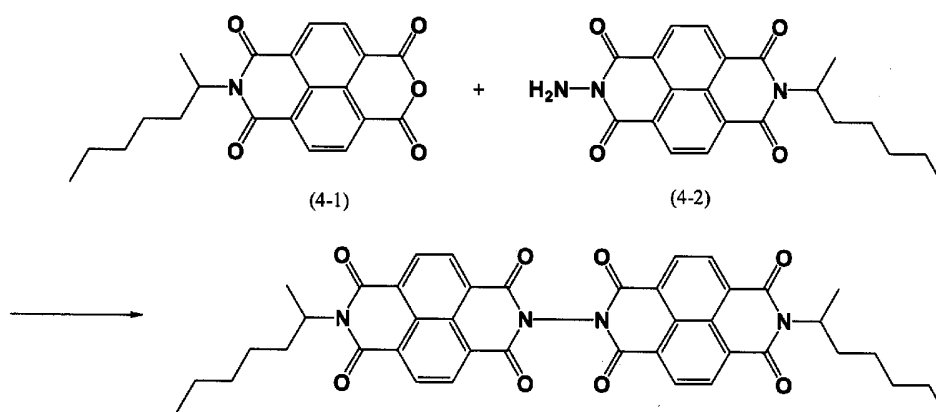
[0264] 第三工程

ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(3-2) 2.66g、ナフタレンモノイミド体(3-1) 3.32g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で51時間反応させた。冷却後、減圧濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を得た。収量:2.3g。

[0265] 融点を測定したところ、268.9℃であった。FD-MSにより質量分析した結果、M/z=698であることから、目的物であると同定した。

実施例 4

[0266] [化17]



[0267] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(4-1)の合成

実施例3の第一工程と同様の方法で製造した。

[0268] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(4-2)の合成

ナフタレンモノイミド体(4-1) 10.0g、脱水DMF100mlを装入し溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物1.52gを2分で滴下し、室温で1.5時間反応させた。メタノールを滴下し析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(4-2)を得た。収量:9.1g。

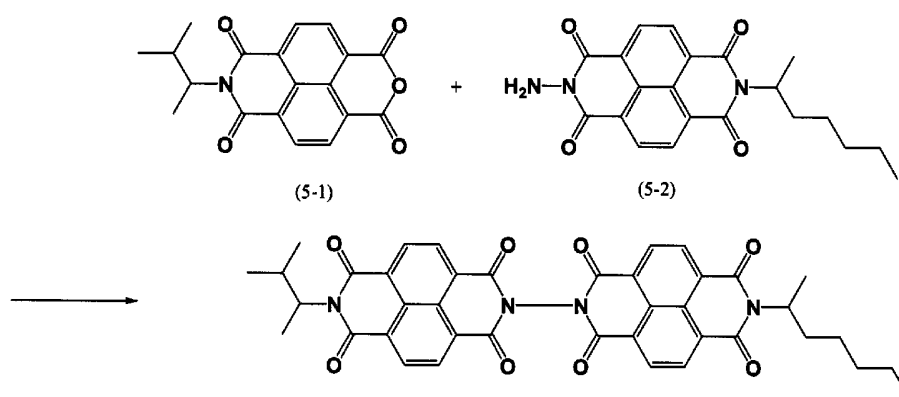
[0269] 第三工程

ナフタレンモノイミド体(4-1) 3. 23g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(4-2) 2. 8g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で51時間反応させた。冷却後、減圧濃縮して、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を得た。収量:3. 5g。

[0270] 融点を測定したところ、227. 4°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、M/z=726であることから、目的物であると同定した。

実施例 5

[0271] [化18]



[0272] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(5-1)の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物10. 0g、脱水DMF50mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF30mlに溶解させた1, 2-ジメチルプロピルアミン3. 25gを、攪拌しながら滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡いオレンジ色のモノイミド体(5-1)を得た。収量:2. 09g。

[0273] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(5-2)の合成

実施例4の第二工程と同様の方法で製造した。

[0274] 第三工程

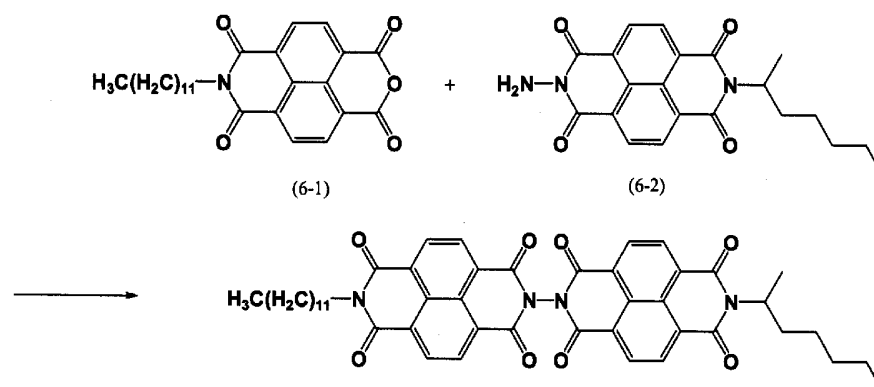
ナフタレンモノイミド体(5-1)1. 00g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(5-2) 0. 95g、脱水DMI40mlを装入した反応器を還流下で25時間反応させた。冷却後、

減圧濃縮して、カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を得た。収量:0.89g。

[0275] 融点を測定したところ、260.4°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、 $M/z=698$ であることから、目的物であると同定した。

実施例 6

[0276] [化19]



[0277] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(6-1)の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物27.68g、脱水DMF250mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF110mlに溶解させたドデシルアミン21.03gを、攪拌しながら50分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のナフタレンモノイミド体(6-1)を得た。収量:16.6g。

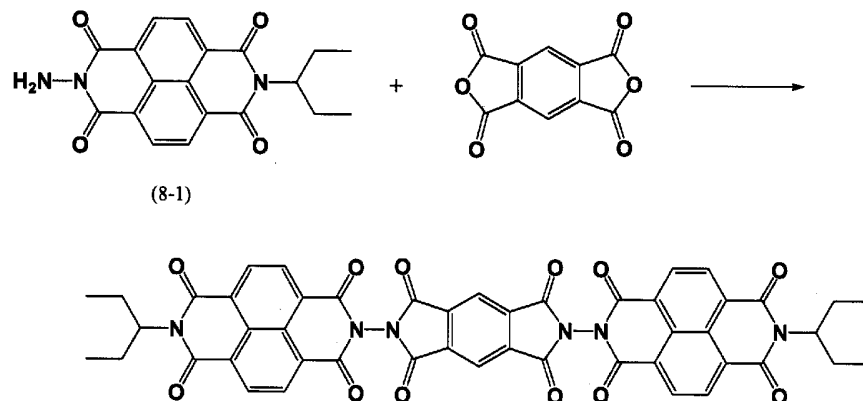
[0278] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(6-2)の合成

実施例4の第二工程と同様の方法で製造した。

[0279] 第三工程

ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(6-2)2.51g、ナフタレンモノイミド体(6-1)3.0g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で49時間反応させた。冷却後、析出した結晶を濾過、DMF洗浄、メタノール洗浄し、乾燥した。結晶をトルエンに溶解しセライト濾過後、濃縮して、トルエン/n-ヘキサン晶析して目的物を得た。収量:2.55g。

[0286] [化21]



[0287] 第一工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(8-1)の合成

実施例2の第二工程と同様の方法で製造した。

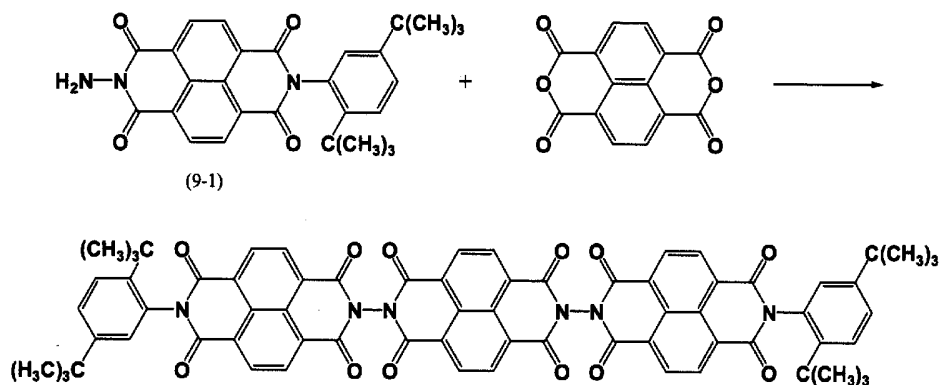
[0288] 第二工程

ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(8-1) 3.0g(8.54mmol)、ピロメリット酸無水物0.93g(0.5mol比)、脱水DMF100mlを装入した反応器を還流下で31時間反応させた。冷却後、メタノールを装入して析出した結晶を濾過後、クロロホルムで再結晶して目的物を得た。収量、2.07g。

[0289] 融点を測定したところ、400℃以上であった。FD-MSによる質量分析の結果、 $M/z=884$ であることから目的物であることを確認した。

実施例 9

[0290] [化22]



[0291] 第一工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(9-1)の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物20.11g、脱水DMF200mlを装入した反応器を加熱還流させた。これに、脱水DMF85mlに溶解させた2, 4-ジ-*t*-ブチルアニリン16.94gを、攪拌しながら40分で滴下した。滴下終了後、更に7時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエン100gで希釈して、不溶分を濾去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。回収品を、トルエンが少量残る程度まで濃縮した後、多量のヘキサンを添加して放置後、結晶を濾取して目的の淡黄色のモノイミド体を得た。収量:8.0g。

[0292] 得られたナフタレンモノイミド体7.0g、脱水DMF70mlに溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物0.85gを室温で10分で滴下し、室温で3時間反応させた。析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(9-1)を得た。収量:4.58g。

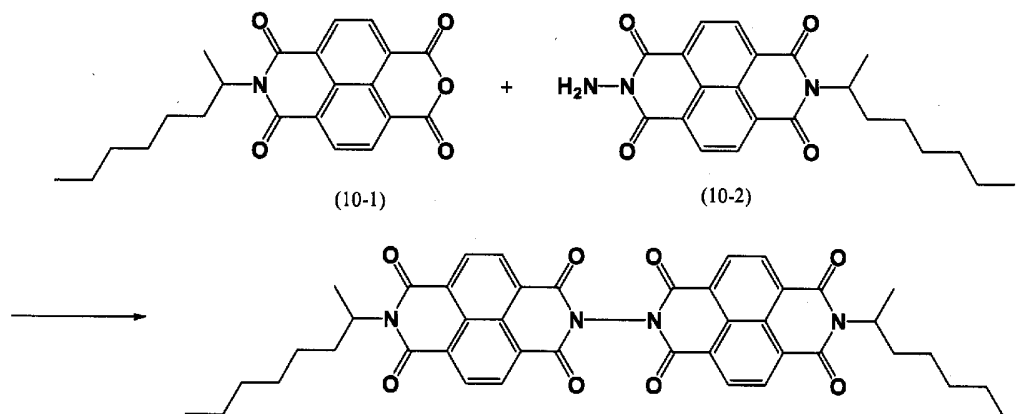
[0293] 第二工程

ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(9-1)4.5g、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物1.29g、DMI120mlを装入した反応器を180~190°Cで20時間反応させた。反応マスを冷却し、水を滴下して結晶を析出させ、メタノール洗浄し、乾燥した。得られた結晶をクロロホルムに溶解し不溶分を濾過後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。クロロホルムを少量残るように濃縮し、トルエン/*n*-ヘキサン晶析させた。これを繰り返して目的物を得た。収量:1.10g。

[0294] 融点を測定したところ、320°C以上であった。FD-MSによる質量分析の結果、 $M/z=1170$ であることから目的物であることを確認した。

実施例 10

[0295] [化23]



[0296] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(10-1)の合成

ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物39.55g、脱水DMF500mlを装入した反応器を加熱還流させた。これに、脱水DMF80mlに溶解させた2-アミノオクタン20.0gを、攪拌しながら45分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のナフタレンモノイミド体(10-1)を得た。収量:15.7g。

[0297] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(10-2)の合成

ナフタレンモノイミド体(10-1)3.3g、脱水DMF30mlを装入し攪拌溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物0.53gと脱水DMF3mlを混合した溶液を30~35°Cで30分で滴下後、加熱還流下で1.5時間反応させた。冷却後、DMFを濃縮しメタノールを加えて析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(10-2)を得た。収量:2.2g。

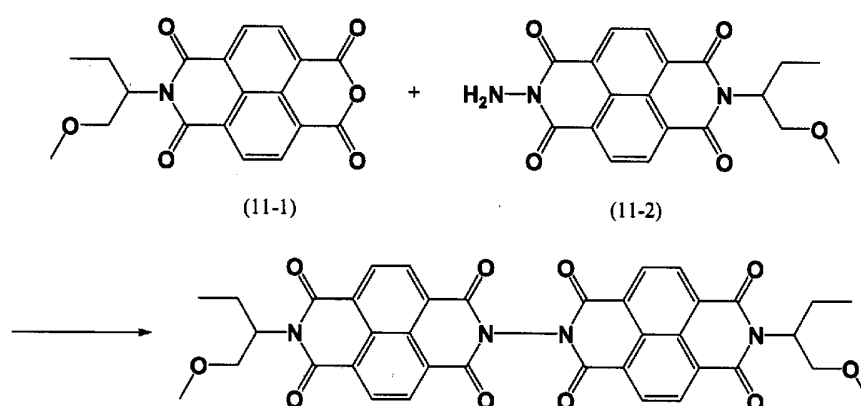
[0298] 第三工程

ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(10-2)3.93g、ナフタレンモノイミド体(10-1)3.8g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で58時間反応させた。冷却後、DMFを濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。濃縮トルエンを少量残しn-ヘキサンを加えて、トルエン/n-ヘキサン晶析して目的物を得た。収量:4.85g。

[0299] 融点を測定したところ、217.7°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、 $M/z=754$ であることから、目的物であると同定した。

実施例 11

[0300] [化24]



[0301] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(11-1)の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物26.82g、脱水DMF250mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF50mlに溶解させた2-アミノ-1-メキシブタン10.52gを、攪拌しながら45分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のナフタレンモノイミド体(11-1)を得た。収量:12.9g。

[0302] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(11-2)の合成

上記で得られたナフタレンモノイミド体(11-1)7.0g、脱水DMF70mlを装入し攪拌溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物1.23gと脱水DMF5mlを混合した溶液を30~35°Cで5分で滴下後、加熱還流下1.5時間反応させた。冷却後、メタノールを滴下し、析出した結晶を濾過後、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(11-2)を得た。収量:6.6g。

[0303] 第三工程

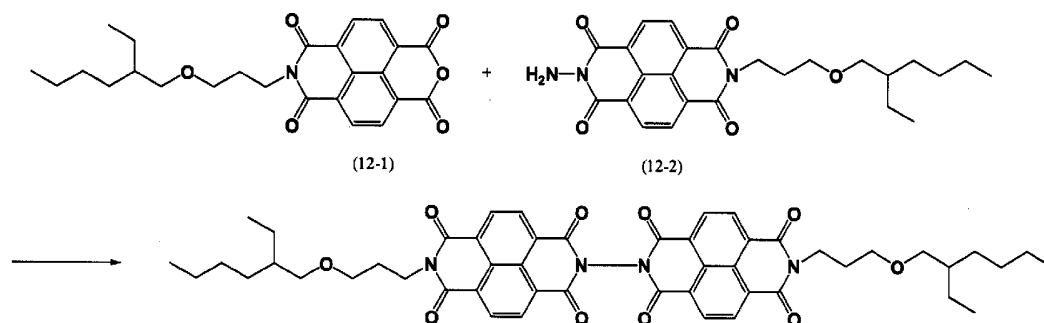
ナフタレンモノイミド体(11-1)3.49g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(11-2)3.3g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で53時間反応させた。

冷却後、DMFを減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。濃縮トルエンを少量残しn-ヘキサンを加えて、トルエン/n-ヘキサン晶析して目的物を得た。収量:3.7g。

[0304] 融点を測定したところ、308.1°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、M/z=702であることから、目的物であると同定した。

実施例 12

[0305] [化25]



[0306] 第一工程 ナフタレンモノイミド体(12-1)の合成

ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物26.82g、脱水DMF250mlを装入した反応器を、加熱還流させた。これに、脱水DMF50mlに溶解させた3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン19.5gを、攪拌しながら45分で滴下した。滴下終了後、更に6時間加熱還流させた。冷却後、減圧濃縮し、残渣をトルエンで希釈して、不溶分を濾去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の淡黄色のナフタレンモノイミド体(12-1)を得た。収量:28.6g。

[0307] 第二工程 ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(12-2)の合成

上記で得られたナフタレンモノイミド体(12-1)8.0g、脱水DMF70mlを装入し攪拌溶解させた。次に、ヒドラジン・一水和物0.99gと脱水DMF5mlを混合した溶液を30~35°Cで5分で滴下後、加熱還流下2時間反応させた。冷却後、メタノールを滴下し、析出した結晶を濾過、メタノール洗浄、乾燥してナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(12-2)を得た。収量:7.2g。

[0308] 第三工程

ナフタレンモノイミド体(12-1)3.5g、ナフタレンモノイミドモノヒドラゾン誘導体(12-2)

)3. 6g、脱水DMF120mlを装入した反応器を還流下で51時間反応させた。冷却後、DMFを濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。濃縮トルエンを少量残しn-ヘキサンを加えて、トルエン/n-ヘキサン晶析して目的物を得た。収量:4.5g。

[0309] 融点を測定したところ、234.2°Cであった。FD-MSにより質量分析した結果、M/z=870であることから、目的物であると同定した。

実施例 13

[0310] 単層型電子写真感光体の作成及び評価

《単層型電子写真感光体の作製》

電荷発生剤として α 型TiO₂フタロシアニン、ホール輸送剤として例示化合物(A-8)、電子輸送剤として例示化合物(4)を選択し、樹脂バインダーおよび溶媒と共に以下に示す割合で配合し、ボールミルで50時間混合分散した。この分散液を、表面を鏡面処理した30mm径のアルミニウム製ドラム(導電性基材)表面上にディップコート法にて塗工、乾燥して単層型電子写真感光体を作製した。

(成分)	(重量部)
電荷発生剤	5
ホール輸送剤	50
電子輸送剤	30
樹脂バインダー(ポリカーボネート)	100
溶媒(テトラヒドロフラン)	800

[0311] 《単層型電子写真感光体の評価》

得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真感光体を使用する市販のレーザープリンターに搭載し、常温常湿環境(20°C50%HR)下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行った。結果を表1にまとめた。

実施例 14

[0312] 《有機電子写真感光体の作成及び評価》

実施例13で使用した電子輸送材料(例示化合物(4))を例示化合物(16)で示され

るナフタレンテトラカルボン酸誘導体に代えた以外は実施例13と同様に感光体を作製し、実施例13と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表1にまとめた。

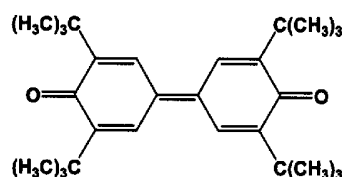
[0313] [比較例1]

《有機電子写真感光体の作成及び評価》

実施例13で使用した電子輸送材料(例示化合物(4))を下記式(a)で示されるジフェノキノン化合物(東京化成工業(株)製)に代えた以外は実施例13と同様に感光体を作製し、実施例13と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表1にまとめた。

。

[0314] [化26]



…(a)

[0315] <表1>

[表23]

表1

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例13	良好	良好
実施例14	良好	良好
比較例1	低濃度	顕著な画像濃度の低下

実施例 15

[0316] 積層型電子写真感光体の作成及び評価

《積層型電子写真感光体の作製》

電荷発生剤として銅フタロシアン100重量部、樹脂バインダーとしてポリビニルブチラール100重量部、溶媒(テトラヒドロフラン)2000重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用の塗布液を調製した。この塗布液を導電性基材であるアルミニウム基板の表面にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて電荷発生層を形成した。

[0317] 次いで、電子輸送材剤として例示化合物(46)100重量部、樹脂バインダーとしてポリカーボネート100重量部、溶媒(トルエン)800重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷輸送層用の塗布液を調製した。そして、この塗布液を上記電荷発生層上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて電荷輸送層を形成し、積層型電子写真感光体を作製した。

[0318] 《積層型電子写真感光体の評価》

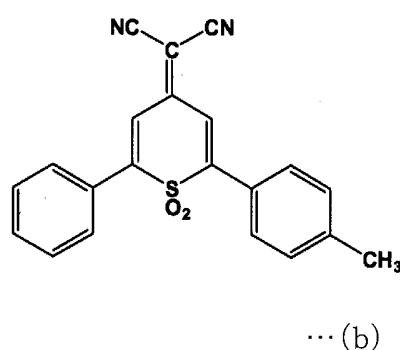
得られた電子写真感光体の実用性を検証するために、正帯電型の電子写真感光体を使用する市販のレーザープリンターに搭載し、常温常湿環境(20℃50%HR)下、A4横方向に5000枚連続印字後の印字サンプルに対して、目視観察により、画質および耐久性の評価を行った。結果を表2にまとめた。

[0319] [比較例2]

《有機電子写真感光体の評価》

実施例15で使用した電子輸送剤(例示化合物(46))を下記式(b)で示される化合物(4H-チオピラン-1, 1-ジオキソ誘導体)に代えた以外は実施例15と同様に感光体を作製し、実施例15と同様にして当該感光体の評価を行った。結果を表2にまとめた。

[0320] [化27]



[0321] <表2>

[表24]

表2

	1枚目画質	5000枚目画質
実施例15	良好	良好
比較例2	良好	1000枚目以降で 顕著な画像濃度の低下

実施例 16

[0322] 有機TFT素子

《素子作製及び評価》

まず、ガラス基板上にCrMo膜をスパッタリング法により100nmの膜厚で成膜してゲート電極とした。次いで、このゲート電極上に、酸化シリコン(SiO_2)膜をスパッタリング法により300nmの膜厚に成膜し、これを絶縁体層とした。

[0323] 引き続き、真空蒸着法により、具体的例示化合物(14)を300nmの膜厚で形成し、有機薄膜層とした。更に、この有機薄膜層の上に、真空蒸着法により、金属マスクを通して、金を100nmの膜厚でストライプ状に成膜して、ソース電極及びドレイン電極を形成し、有機TFTを得た。

[0324] 作製した有機TFTのゲート電極に周波数1kHz、最大電圧20Vの矩形波電圧を、ソースドレイン間に20Vの直流電圧を夫々印加した。この状態で、ソースドレイン電極間の電流のオン時の応答立ち上がり時間(全変化量の10%変化時変化時から90%の変化時までの時間)を測定したところ、1 μ s未満であった。

[0325] また、作製した有機TFTに50Vのゲート電圧を印加したところ、ソースドレイン電極間の電流のオン/オフ比は 4×10^5 であった。

実施例 17

[0326] 有機電界発光素子の電子注入・輸送層

《素子作製》

基板として、陽極となるITO(1000Å)がパターンニングされたガラス基板(HOYA社製)を用いた。この基板を、アセトン、脱イオン水、基板洗浄剤(セミコクリーンELグレード、フルウチ化学製)、脱イオン水、イソプロピルアルコール(IPA)の順に超音波洗浄した後、沸騰したIPAより引き上げ、乾燥した。さらにITO表面の有機汚染物質を除去するためにUVオゾン処理を行なった。

[0327] このように乾燥された基板を、真空蒸着装置中の温度制御可能な基板ホルダーに取り付けた。その後、真空中で有機化合物層用のマスクを装着し、カーボンるつぼ加熱により有機化合物層として、まずホール輸送層(TPD)を600Å、発光層(キノリノ

ールアルミ錯体、Alq3)を400 Å、電子注入・輸送層(例示化合物(8))を200 Åの順で積層成膜した。

[0328] 次に、真空中でマスクを陰極電極用に変更し、マグネシウムと銀をモル比がMg/Ag=10/1となるように共蒸着して陰極を成膜した。その上に銀を単独蒸着した。それぞれの膜厚は2000 Å、1000 Åであった。素子を構成する各膜は、 5×10^{-7} Torr以下の真空度で成膜した。

[0329] 《特性評価》

上記の方法で作製した有機電界発光素子について、十分に窒素置換したチャンバー内において、印加電圧と発光輝度、注入電流密度と発光輝度の関係を測定した。

[0330] 駆動電圧10V、電流密度100mA/cm²という条件下で、700cd/m²の輝度が認められた。

[0331] [比較例3]

比較例として、実施例17における電子注入・輸送層として、Alq3を200 Å成膜した積層構造の素子を作製した。

[0332] 十分に窒素置換したチャンバー内において、印加電圧と発光輝度、注入電流密度と発光輝度の関係を測定したところ、電流密度100mA/cm²という条件下で、550cd/m²の輝度が認められた。

実施例 18

[0333] 有機太陽電池

《素子作製》

基板として、透明電極となるITO(1000 Å)がパターンニングされたガラス基板(HOYA社製)を用いた。この基板を、アセトン、脱イオン水、基板洗浄剤(セミクリーンELグレード、フルウチ化学製)、脱イオン水、イソプロピルアルコール(IPA)の順に超音波洗浄した後、沸騰したIPAより引き上げ、乾燥した。さらにITO表面の有機汚染物質を除去するためにUVオゾン処理を行なった。

[0334] このように乾燥された基板を、真空蒸着装置中の温度制御可能な基板ホルダーに取り付けた。その後、真空中でカーボンるつぼ加熱により、まず有機p型半導体層として銅フタロシアニン顔料を60nm、活性層として銅フタロシアニン顔料と例示化合物(

66)の共蒸着層を30nm、有機n型半導体層としてC60を20nmの順で積層成膜した。

[0335] 次に、マグネシウムと銀をモル比がMg/Ag=10/1となるように共蒸着して電極を成膜した。その上に銀を単独蒸着して、有効面積 0.1cm^2 の有機太陽電池を得た。それぞれの膜厚は100nm、100nmであった。素子を構成する各膜は、 5×10^{-7} Torr以下の真空度で成膜した。

[0336] 《特性評価》

上記の方法で作製した有機太陽電池について、500Wのキセノンランプ(ウシオ社製)から照射された光を、分光フィルターに通すことで、擬似太陽光を得る装置を用いた。擬似太陽光の強度は、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。

[0337] この有機太陽電池に対して、各電極にワニ口クリップを接続して、発生した電気を電流電圧測定装置で測定した。測定装置は、電流計、ファンクションジェネレータ、ポテンシオスタッドから構成されている。

[0338] その結果、変換効率1.4%を示す太陽電池特性が得られた。

産業上の利用可能性

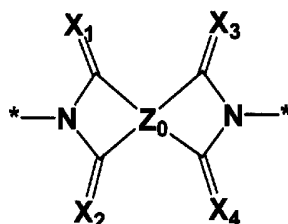
[0339] 本発明により得られる新規化合物は電子輸送性に優れ、該化合物を有機エレクトロニクス素子に用いた場合には、電気特性、繰り返し安定性、薄膜安定性にも優れた、高感度で高耐久性の有機エレクトロニクス素子が得られる。

[0340] 本発明の新規化合物は、電子写真感光体、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機電界発光素子をはじめとした、様々な有機エレクトロニクス素子において有用であり、該有機エレクトロニクス素子を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 一般式〔1〕で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造を含有する化合物。

[化1]

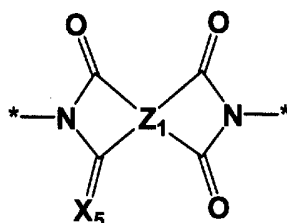


…〔1〕

[式中、 $X_1 \sim X_4$ はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。 Z_0 は4価の有機基を表す。また、*は結合位置を表す。]

- [2] 一般式〔2〕で表される構造単位を含有することを特徴とする請求項1記載の化合物。

[化2]

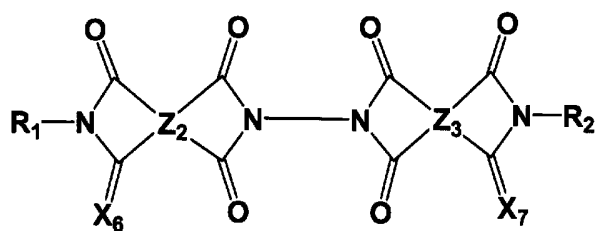


…〔2〕

[式中、 Z_1 は4価の有機基を表し、式中、 X_5 は酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表す。また、*は結合位置を表す。]

- [3] 一般式〔3〕で表されることを特徴とする請求項1または2記載の化合物。

[化3]

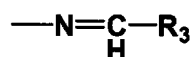


…[3]

[式中、 Z_2 、 Z_3 はそれぞれ独立にテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基を表し、式中、 X_6 および X_7 はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子または NR_0 (R_0 は水素原子または、置換または未置換の1価の有機基を表す)を表し、 X_6 が窒素原子の場合には X_6 は R_1 と結合して環構造を形成してもよく、 X_7 が窒素原子の場合には X_7 は R_2 と結合して環構造を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未

置換のシクロアルキル基、置換または未置換のアラルキル基および下記一般式[4]からなる群より選ばれる基を表す。

[化4]

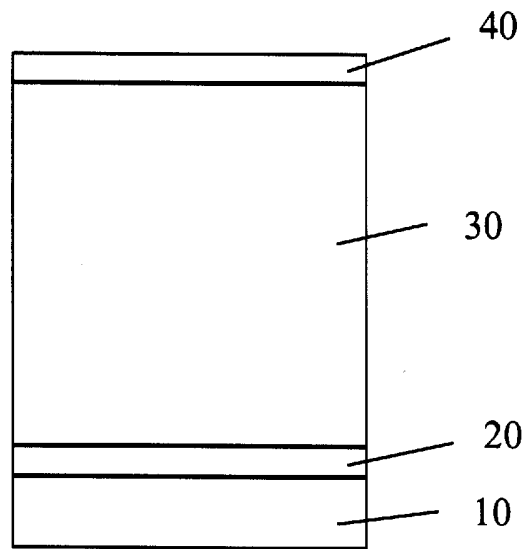


…[4]

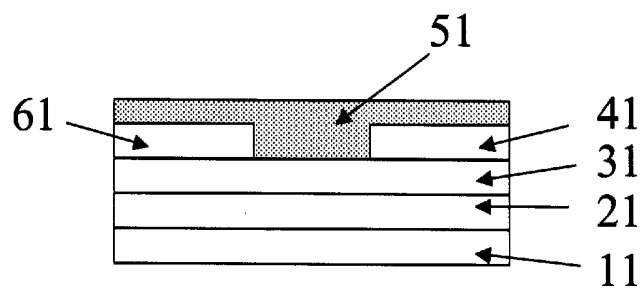
[式中、 R_3 は、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のシクロアルキル基を表す。]

- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する電子写真感光体。
- [5] 請求項1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機トランジスタ。
- [6] 請求項1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機太陽電池。
- [7] 請求項1～3のいずれかに記載の化合物を少なくとも1種含有することを特徴する有機電界発光素子。

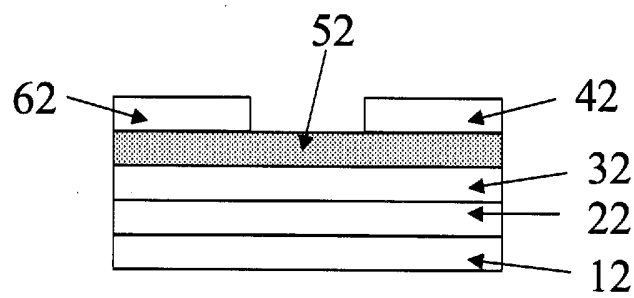
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07D519/00, G03G5/06, H01L29/786, 31/04, 51/00, 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.Cl ⁷ C07D519/00, G03G5/06, H01L29/786, 31/04, 51/00, 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) CAOLD (STN), CApus (STN), 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	LUKAS, Aaron S. et al., Biomimetic electron transfer using low energy excited states: A green perylene-based analogue of chlorophyll a, Journal of Physical Chemistry B, 14 February, 2002 (14.02.02), Vol.106, No.6, pages 1299 to 1306; full text, particularly, compounds 5PDI-PI, 5PDI-NI, 5PDI-PDI	1-3
X	GIAIMO, Jovan M. et al., Excited-state symmetry breaking in cofacial and linear dimers of a green perylenediimide chlorophyll analogue leading to ultrafast charge separation, Journal of the American Chemical Society, 24 July, 2002 (24.07.02), Vol.124, No.29, pages 8530 to 8531, full text, particularly, compound lin-5PDI ₂	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 June, 2005 (24.06.05)		Date of mailing of the international search report 12 July, 2005 (12.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MILLER, Scott E. et al., Ultrafast electron transfer reactions initiated by excited CT states of push-pull perylenes, Chemical Physics, 01 January, 2002 (01.01.02), Vol.275, Nos. 1 to 3, pages 167 to 183, full text, particularly, compounds 5PMI-PI-NI, 6PMI-PI-NI	1-2 3
X	DEBRECZENY, Martin P. et al., Femtosecond Optical Control of Charge Shift within Electron Donor-Acceptor Arrays: An Approach to Molecular Switches, Journal of the American Chemical Society, 28 August, 1996 (28.08.96), Vol.118, No.34, pages 8174 to 8175, full text, particularly, compound 2	1-3
X	LUKAS, Aaron S. et al., Femtosecond Optical Switching of Electron Transport Direction in Branched Donor-Acceptor Arrays, Journal of Physical Chemistry B, 10 February, 2000 (10.02.00), Vol.104, No.5, pages 931 to 940, full text, particularly, compounds 3, 5	1-3
X	HEINEN, Ulrich et al., High Time Resolution Q-Band EPR Study of Sequential Electron Transfer in a Triad Oriented in a Liquid Crystal, Journal of Physical Chemistry A, 14 March, 2002 (14.03.02), Vol.106, No.10, pages 1933 to 1937, full text, particularly, compound ZC-PI-NI	1-3
X	OKAMOTO, Ken et al., Effects of metal ions on photoinduced electron transfer in zinc porphyrin-naphthalenediimide linked systems, Chemistry-A European Journal, 23 January, 2004 (23.01.04), Vol.10, No.2, pages 474 to 483, full text, particularly, compound ZnP-Im-NIm	1-3
X A	MORI, Yukie et al., Spin effects on decay dynamics of charge-separated states generated by photoinduced electron transfer in zinc porphyrin-naphthalenediimide dyads, Journal of Physical Chemistry A, 09 May, 2002 (09.05.02), Vol.106, No.18, pages 4453 to 4467, full text, particularly, compounds 2, 2'	1-2 3
X A	DINE-HART, R.A. et al., Effect of structural variations on the thermooxidative stability of aromatic polyimides, Makromolekulare Chemie, 14 March, 1972 (14.03.72), Vol.153, pages 237 to 254, full text, particularly, Sample Nos. 34 to 36, 46, Polymer	1-2 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-133403 A (Xerox Corp.), 22 May, 1998 (22.05.98), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0006], [0062]; examples 7, 11 & US 5645965 A & CA 2201418 A & EP 826740 A1 & EP 826740 B1	1-7
X	JP 2001-005204 A (Xerox Corp.), 12 January, 2001 (12.01.01), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0016], [0021] & US 6051351 A	1-4
X	JP 11-124382 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text; particularly, Claim 15 & EP 896964 A2 & EP 896964 A3 & US 6060601 A	1-7
X	LANGHALS, Heinz et al., Intense dyes through chromophore-chromophore interactions: bi- and trichromophoric perylene-3,4:9,10-bis (dicarboximide)s, Angewandte Chemie, International Edition, 20 April, 1998 (20.04. 98), Vol.37, No.7, pages 952 to 955, full text, particularly, compounds 5a to 5f, 6a to 6f	1-3
Y	JP 11-212283 A (Konica Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Full text; particularly, Par. Nos. [0019], [0020] (Family: none)	1-7
Y	JP 2000-214611 A (Kyocera Mita Corp.), 04 August, 2000 (04.08.00), Full text; particularly, chemical formula (11) to (14), (18), (19) (Family: none)	1-7
Y	JP 2004-093791 A (Canon Inc.), 25 March, 2004 (25.03.04), Full text; particularly, tables 1 to 3 (Family: none)	1-7
Y	JP 2004-093803 A (Canon Inc.), 25 March, 2004 (25.03.04), Full text; particularly, Par. Nos. [0040] to [0051], [0079] to [0084] (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-142812 A (Kao Corp.), 11 June, 1993 (11.06.93), particularly, Par. No. [0007] (Family: none)	1-7
E,A	JP 2005-126367 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 May, 2005 (19.05.05), (Family: none)	1-7
E,A	JP 2005-154409 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 June, 2005 (16.06.05), (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1-7 is a compound defined in claim 1 which has a partial structure wherein "constitutional units represented by the general formula (1) are bonded to one another without the intermediary of a linking group". Compound having such a partial structure, however, are publicly known. [For example, refer to JP 10-133403 A (Xerox Corp.), 22 May, 1998 (22.05.98) and JP 11-124382 A (Ciba Specialty Chemicals Kabushiki Kaisha), 11 May, 1999 (11.05.99).]

Since there is no technical feature common to the inventions of claims 1-7 which makes a contribution over the prior art, these inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005979

<Regarding Coverage of Search>

Among the compounds set forth in claims 1-7, only a few compounds are supported within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5 to such an extent that a meaningful international search can be carried out.

This international search report therefore mainly covers compounds of the examples which are disclosed and supported by the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C07D519/00, G03G5/06, H01L29/786, 31/04, 51/00, 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 C07D519/00, G03G5/06, H01L29/786, 31/04, 51/00, 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)
 CAOLD(STN), CAplus(STN), 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 請求の範囲の番号
X	LUKAS, Aaron S. et al., Biomimetic electron transfer using low energy excited states: A green perylene-based analogue of chlorophyll a, Journal of Physical Chemistry B, 14 February 2002, Vol.106, No.6, p.1299-1306, 文献全体、特に、化合物 5 P D I - P I、5 P D I - N I 及び 5 P D I - P D I 参照 (C欄の続きその1へ続く)	1-3

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

- の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
 24.06.2005

国際調査報告の発送日 **12.7.2005**

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) 4P 9550
 谷尾 忍
 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 請求の範囲の番号
	(C欄の続きその1)	
X	GIAIMO, Jovan M. et al., Excited-state symmetry breaking in cofacial and linear dimers of a green perylenediimide chlorophyll analogue leading to ultrafast charge separation, Journal of the American Chemical Society, 24 July 2002, Vol. 124, No. 29, p. 8530-8531, 文献全体、特に、化合物 1 i n-5 P D I ₂ 参照	1-3
X A	MILLER, Scott E. et al., Ultrafast electron transfer reactions initiated by excited CT states of push-pull perylenes, Chemical Physics, 1 January 2002, Vol. 275, No. 1-3, p. 167-183, 文献全体、特に、化合物 5 P M I-P I-N I、6 P M I-P I-N I 参照	1-2 3
X	DEBRECZENY, Martin P. et al., Femtosecond Optical Control of Charge Shift within Electron Donor-Acceptor Arrays: An Approach to Molecular Switches, Journal of the American Chemical Society, 28 August 1996, Vol. 118, No. 34, p. 8174-8175, 文献全体、特に、化合物 2 参照	1-3
X	LUKAS, Aaron S. et al., Femtosecond Optical Switching of Electron Transport Direction in Branched Donor-Acceptor Arrays, Journal of Physical Chemistry B, 10 February 2000, Vol. 104, No. 5, p. 931-940, 文献全体、特に、化合物 3 及び 5 参照	1-3
X	HEINEN, Ulrich et al., High Time Resolution Q-Band EPR Study of Sequential Electron Transfer in a Triad Oriented in a Liquid Crystal, Journal of Physical Chemistry A, 14 March 2002, Vol. 106, No. 10, p. 1933-1937, 文献全体、特に、化合物 Z C-P I-N I 参照	1-3
X	OKAMOTO, Ken et al., Effects of metal ions on photoinduced electron transfer in zinc porphyrin-naphthalenediimide linked systems, Chemistry—A European Journal, 23 January 2004, Vol. 10, No. 2, p. 474-483, 文献全体、特に、化合物 Z n P-I m-N I m 参照	1-3
	(C欄の続きその2へ続く)	

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
	(C欄の続きその2)	
X A	MORI, Yukie et al., Spin effects on decay dynamics of charge-separated states generated by photoinduced electron transfer in zinc porphyrin-naphthalenediimide dyads, Journal of Physical Chemistry A, 9 May 2002, Vol. 106, No. 18, p. 4453-4467, 文献全体、特に、化合物2及び2 '参照	1-2 3
X A	DINE-HART, R. A. et al., Effect of structural variations on the thermooxidative stability of aromatic polyimides, Makromolekulare Chemie, 14 March 1972, Vol. 153, p. 237-54, 文献全体、特に、Sample No. 34-36及び46のポリマー参照	1-2 3
X	JP 10-133403 A(ゼロックス コーポレイション)1998.05.22, 文献全体、特に、請求項1、段落【0006】、【0062】、実施例7及び11参照 & US 5645965 A & CA 2201418 A & EP 826740 A1 & EP 826740 B1	1-7
X	JP 2001-005204 A(ゼロックス コーポレイション)2001.01.12, 文献全体、特に、請求項1、段落【0016】及び【0021】参照 & US 6051351 A	1-4
X	JP 11-124382 A(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド)1999.05.11, 文献全体、特に、請求項15参照 & EP 896964 A2 & EP 896964 A3 & US 6060601 A	1-7
X	LANGHALS, Heinz et al., Intense dyes through chromophore-chromophore interactions: bi- and trichromophoric perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)s, Angewandte Chemie, International Edition, 20 April 1998, Vol. 37, No. 7, p. 952-955, 文献全体、特に、化合物5a-5f及び6a-6f参照	1-3
Y	JP 11-212283 A(コニカ株式会社)1999.08.06, 文献全体、特に、段落【0019】及び【0020】参照(ファミリーなし)	1-7
	(C欄の続きその3へ続く)	

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
	(C欄の続きその3)	
Y	JP 2000-214611 A(京セラミタ株式会社)2000.08.04, 文献全体、特に、化学式(11) — (14)、(18) 及び (19) 参照(ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2004-093791 A(キャノン株式会社)2004.03.25, 文献全体、特に、表1-表3参照(ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2004-093803 A(キャノン株式会社)2004.03.25, 文献全体、特に、段落【0040】 — 【0051】 及び 【0079】 — 【0084】 参照(ファミリーなし)	1-7
A	JP 05-142812 A(花王株式会社)1993.06.11, 特に、段落【0007】 参照(ファミリーなし)	1-7
EA	JP 2005-126367 A(三井化学株式会社)2005.05.19(ファミリーなし)	1-7
EA	JP 2005-154409 A(三井化学株式会社)2005.06.16(ファミリーなし)	1-7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7に記載された発明の共通する技術的特徴は、請求の範囲1に記載された「一般式[1]で表される構造単位が連結基を介することなく結合した構造」を部分構造として有している化合物であるところ、前記部分構造を有する化合物は公知である [例えば、JP 10-133403 A(ゼロックス コーポレーション)1998.05.22、及び、JP 11-124382 A(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド)1999.05.11等参照]。

してみると、請求の範囲1-7に記載された発明は、先行技術を越えた共通の技術的特徴を有していないものと認められるから、請求の範囲1-7に記載された発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものではない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<調査対象について>

請求の範囲1-7に記載された化合物のうち、有意義な国際調査報告を行うことができる程度に、PCT第6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求の範囲に記載された化合物のうちごくわずかに過ぎない。

よって、本国際調査報告においては、明細書に裏付けられ、開示されている部分、つまり、実施例を中心とした化合物に関する調査を行った。