

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年11月1日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147568 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060374
- (22) 国際出願日: 2012年4月17日(17.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-096744 2011年4月25日(25.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1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): 横山 紀昌(YOKOYAMA, Norimasa) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 高橋 英治(TAKAHASHI, Eiji) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP). 林 秀一(HAYASHI, Shuichi) [JP/JP]; 〒3050841 茨城県つく

ば市御幸が丘45番地 Ibaraki (JP). 神田 大三(KANDA, Daizou) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP). 大熊 寛史(OOKUMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1050011 東京都港区芝公園二丁目4番1号 Tokyo (JP).

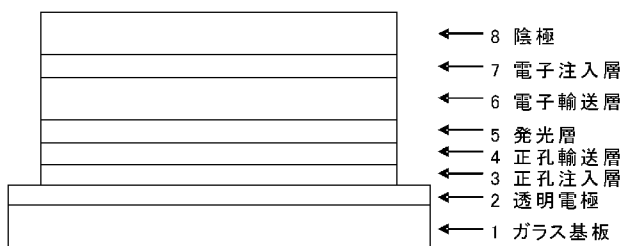
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子

[図1]



- 1 GLASS SUBSTRATE
- 2 TRANSPARENT ELECTRODE
- 3 HOLE INJECTION LAYER
- 4 HOLE TRANSPORTATION LAYER
- 5 LIGHT EMITTING LAYER
- 6 ELECTRON TRANSPORTATION LAYER
- 7 ELECTRON INJECTION LAYER
- 8 CATHODE

(57) Abstract: An electroluminescent element according to the present invention has a hole injection layer, a hole transportation layer, a light emitting layer, and an electron transportation layer between an anode and a cathode. The hole injection layer contains an arylamine compound (α) with 3 or more triphenylamine skeletons, the hole transportation layer contains an arylamine compound (β) with 2 or more triphenylamine skeletons, and the electron transportation layer includes an electron transporting compound with an anthracene ring skeleton and a pyridindole ring skeleton. This organic electroluminescent element has high light emission efficiency, low drive voltage, and furthermore exhibits excellent durability and has a long service life.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/147568 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が設けられているものであり、正孔注入層が、3個以上のトリフェニルアミン骨格を有するアリールアミン化合物 (α) を含み、正孔輸送層が、2個のトリフェニルアミン骨格を有するアリールアミン化合物 (β) を含み、電子輸送層が、アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格を有する電子輸送性化合物を含有している。この有機EL素子は、発光効率が高く、駆動電圧が低く、さらには耐久性に優れ、長寿命である。

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは複数種のアリールアミン化合物が正孔注入材料として使用され且つアントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する化合物が電子輸送材料として使用された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称することがある）に関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であることから、活発な研究がなされてきた。

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。かかる有機EL素子は、電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層することにより構成されるものであり、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるというものである。

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

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

- [0005] 有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、発光効率の向上、駆動電圧の低減、長寿命化を実現するためには、電子や正孔を効率良く注入・輸送し、両者が効率良く再結合できる、キャリアバランスに優れた素子とする必要がある。
- [0006] 有機EL素子に用いられる正孔注入材料としては、初期には銅フタロシアニン(CuPc)のようなフタロシアニン類が提案されたが(例えば、特許文献1参照)、可視域に吸収があることから、フェニレンジアミン構造を有する材料が広く用いられるようになった(特許文献2参照)。
- 一方、正孔輸送材料としては、ベンジジン骨格を含むアリールアミン系材料が用いられてきた(特許文献3参照)。
- [0007] 代表的な発光材料であるトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(AIQ₃)は電子輸送材料として一般的に使用されているが、一般的に使用されている正孔輸送材料が持つ正孔移動度に比べ、AlQ₃が持つ電子移動度が低いこと、AlQ₃の仕事関数が5.8 eVと十分な正孔阻止能力があるとは言えないため、このような正孔輸送材料の使用は、正孔の一部が発光層を通り抜けてしまい、効率が低下してしまうという問題がある。
- [0008] 更に、陽極および陰極から発光層へ、正孔注入または電子注入を効率良く行うため、材料の持つイオン化ポテンシャルの値と電子親和力の値を段階的に設定し、正孔注入層および電子注入層それぞれについて2層以上積層した素子が開発されているが(特許文献4参照)、用いられている材料では、発光効率、駆動電圧、素子寿命のいずれにおいても十分であるとはいえない。
- [0009] 現在では、有機EL素子の素子特性を改善させるために、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れた材料を組み合わせることで、キャリアバランスのとれた高効率、低駆動電圧、長寿命な素子が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：米国特許第4,720,432号公報

特許文献2：特開平8-291115号公報

特許文献3：特許第3529735号公報

特許文献4：特開平6-314594号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れた有機EL素子用の各種材料を、それぞれの材料が有する特性が効果的に発現できるように組み合わせることで、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] そこで、本発明者らは上記の目的を達成するために、アリールアミン系材料が、正孔注入および輸送能力、薄膜の安定性や耐久性に優れていることに着目して、特定の2種類のアリールアミン化合物を選択し、発光層へ正孔を効率良く注入・輸送できるように組み合わせると、アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する化合物が電子注入および輸送能力、薄膜の安定性や耐久性に優れていることに着目し、電子輸送材料として、上記のアリールアミン化合物の組み合わせが使用された素子に適用することにより、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明によれば、陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記正孔注入層が、3個以上のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリールアミン化合物 (α) を含み、

前記正孔輸送層が、2個のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリールアミン化合物 (β) を含み、

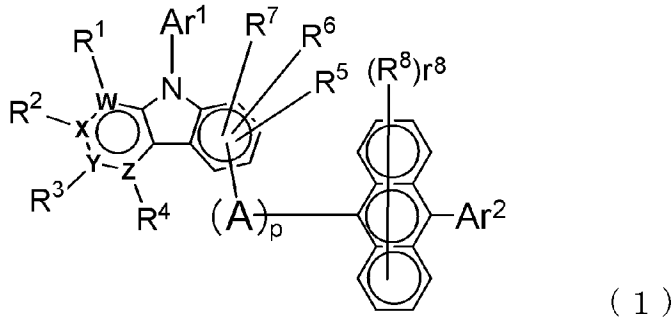
前記電子輸送層が、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される

アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格を有する電子輸送性化合物を含有すること、

を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

[0014] 一般式（１）の電子輸送性化合物；

[化1]



一般式（１）において、

p は、２価の基 A の数を示し、 $0 \sim 4$ の整数であり、

A は、２価の無置換または置換芳香族炭化水素環基もしくは芳香族複素環基を示し、但し、 p が２以上であるとき、複数の A は互いに異なっていてよく、 p が 0 であるときは、 A は存在せず、アントラセン環とピリドインドール環とが単結合を介して結合しているものとし、

Ar^1 は、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、

Ar^2 は、無置換または置換芳香族炭化水素基を示し、

$R^1 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表し、

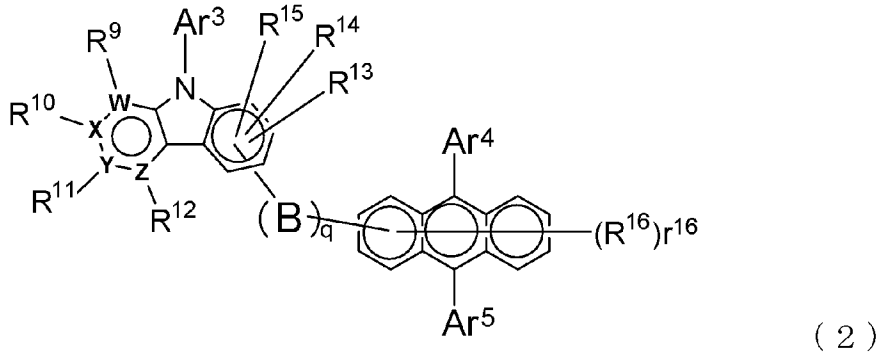
R^8 の数を示す r^8 は、 $0 \sim 8$ の整数を表し、

R^8 は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、または炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基を表し、 r^8 が 2 以上の数であるとき複数の R^8 は互いに同一でも異なっていてよく、

W、X、Y及びZは、それぞれ、炭素原子または窒素原子を表すが、そのいずれか1つのみが窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子にはR¹～R⁴が結合していないものとする。

[0015] 一般式(2)の電子輸送性化合物；

[化2]



一般式(2)において、

qは、2価の基Bの数を示し、0～4の整数であり、

Bは、2価の無置換または置換芳香族炭化水素環基もしくは芳香族複素環基を示し、但し、qが2以上であるとき、複数のBは互いに異なってよく、qが0であるときは、Bは存在せず、アントラセン環とピリドインドール環とが単結合を介して結合しているものとし、

Ar³は、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、

Ar⁴及びAr⁵は、無置換または置換芳香族炭化水素基を示し、

R⁹～R¹⁵は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表し、

R¹⁶の数を示すr¹⁶は、0～7の整数を表し、

R¹⁶は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、または炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基を表し、r¹⁶が2以上の数であるとき、複数のR¹⁶は互いに同一でも異な

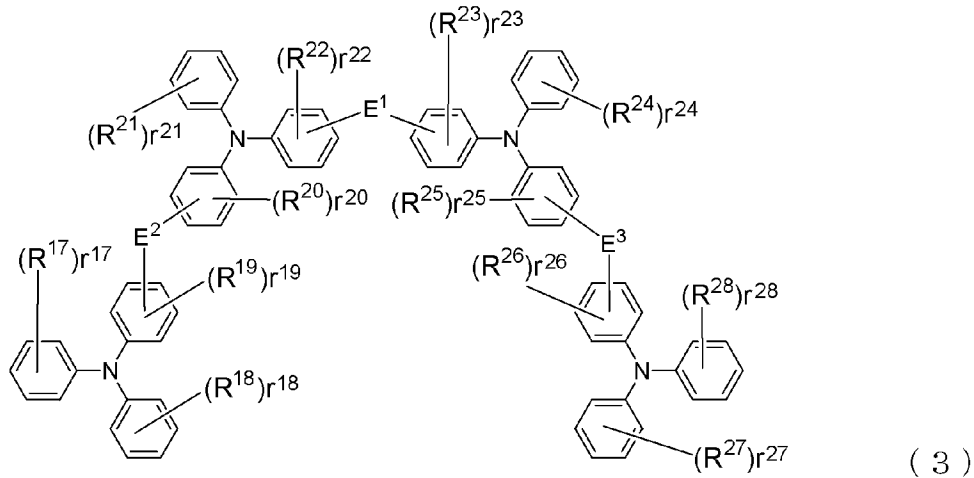
っていてもよく、

W、X、Y及びZは、それぞれ、炭素原子または窒素原子を表すが、そのいずれか1つのみが窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子には $R^9 \sim R^{12}$ が結合していないものとする。

[0016] 本発明の有機EL素子において、正孔注入層に使用される前記アリールアミン化合物 (α)、即ち、3個以上のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリールアミン化合物 (α) としては、下記一般式 (3) で表されるものが好適である。

[0017] 一般式 (3) のアリールアミン化合物 (α) ;

[化3]



式中、

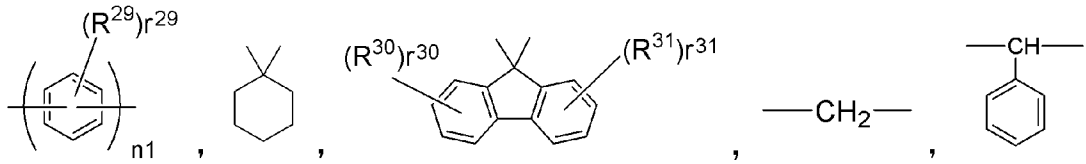
$r^{17} \sim r^{28}$ は、それぞれ $R^{17} \sim R^{28}$ の数を示すものであり、これらの内、 r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{24} 、 r^{27} 及び r^{28} は、0～5の整数を表し、 r^{19} 、 r^{20} 、 r^{22} 、 r^{23} 、 r^{25} 及び r^{26} は、0～4の整数を表し、

$R^{17} \sim R^{28}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、炭素原子数2ないし6の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であり、これらの基の中で同一のベンゼン環に結合しているもの同士は、互

いに結合して環を形成していてもよく、

E¹～E³は、それぞれ、単結合或いは下記式；

[化4]



式中、

n₁は、1～3の整数を表し、

R²⁹、R³⁰及びR³¹の数を示すr²⁹、r³⁰、r³¹は、それぞれ、0～4の整数を表し、

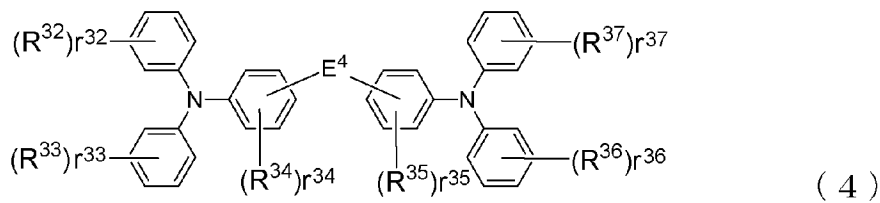
R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ、前記R¹⁷～R²⁸と同様の原子もしくは基を示す、

の何れかで表される2価の基を表す。

[0018] また、本発明の有機EL素子において、正孔輸送層に使用される前記アリーールアミン化合物(β)、即ち、2個のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリーールアミン化合物(β)としては、下記一般式(4)で表されるものが好適である。

[0019] 一般式(4)のアリーールアミン化合物(β)；

[化5]



式中、

R³²～R³⁷の数を示すr³²～r³⁷において、r₃₂、r₃₃

、r₃₆、r₃₇は、0～5の整数を表し、

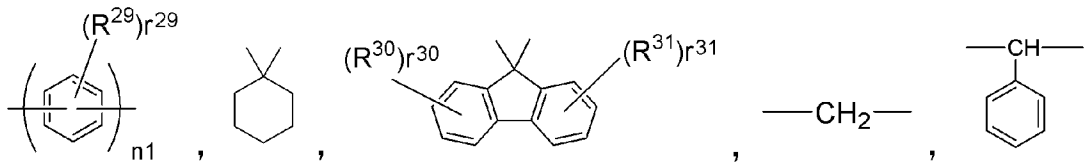
r₃₄、r₃₅は0～4の整数を表し、

R³²～R³⁷は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、

シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基、炭素原子数 2 ないし 6 の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であり、これらの基の中で同一のベンゼン環に結合しているもの同士は、互いに結合して環を形成していてもよく、

E⁴ は、単結合或いは下記式；

[化6]



式中、

n₁ は、1～3 の整数を表し、

R²⁹、R³⁰ 及び R³¹ の数を示す r²⁹、r³⁰、r³¹ は、それぞれ、0～4 の整数を表し、

R²⁹、R³⁰ 及び R³¹ は、それぞれ、前記 R¹⁷～R²⁸ と同様の原子もしくは基を示す、

の何れかで表される 2 価の基を表す。

発明の効果

[0020] 本発明の有機 EL 素子では、トリフェニルアミン骨格を分子中に 3 個以上有するアリアルアミン化合物 (α) が正孔注入層に使用され、トリフェニルアミン骨格を分子中に 2 個有するアリアルアミン化合物 (β) が正孔輸送層に使用され、さらに、電子輸送層に、前述した一般式 (1) 或いは (2) で表されるアントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する電子輸送性化合物が使用されていることが顕著な特徴である。

即ち、本発明においては、正孔及び電子の注入・輸送性に優れ、しかも薄膜の安定性や耐久性に優れている材料を、キャリアバランスを考慮しながら組み合わせているため、正孔注入層への正孔注入効率や正孔輸送層から発光層への正孔輸送効率及び電子輸送層から発光層への電子輸送効率が、バラ

スよく向上している。この結果、本発明の有機ELは、高い発光効率を示し、駆動電圧も低く、優れた耐久性を示す。

このように本発明によれば、有機EL素子の発光効率の向上、駆動電圧の低減及び長寿命化を実現できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例8～14、比較例1～2で作製した有機EL素子の積層構造を示した図である。

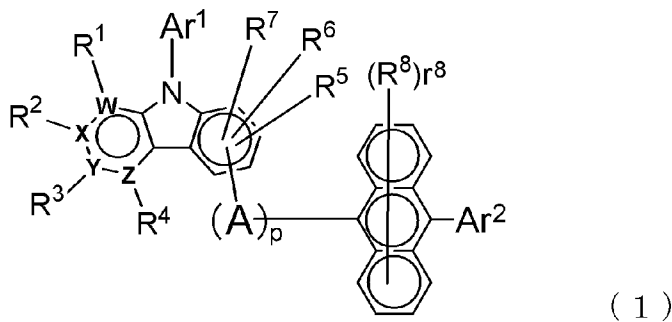
発明を実施するための形態

[0022] <電子輸送性化合物>

本発明においては、アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する電子輸送性化合物を電子輸送層の形成に使用するが、この電子輸送性化合物には、先に述べられているように、一般式(1)で表されるものと一般式(2)で表されるものがある。

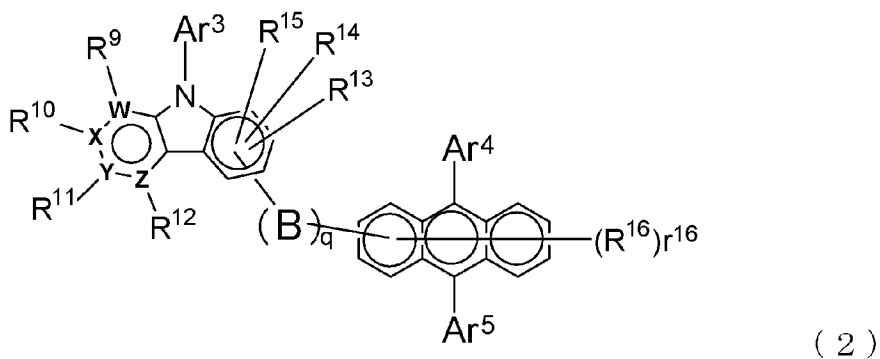
[0023] 一般式(1)；

[化7]



[0024] 一般式(2)；

[化8]



[0025] 上記の一般式から理解されるように、一般式（１）の化合物と一般式（２）の化合物とは、ピリドインドール環が連結しているアントラセン環の結合位置が異なるだけであり、その他の点では、両者は実質的に同じ構造を有する。即ち、一般式（１）の化合物は、アントラセン環の９位或いは１０位にピリドインドール環が連結されているのに対して、一般式（２）の化合物は、アントラセン環の９位及び１０位以外の位置にピリドインドール環が連結された構造を有する。

例えば、ピリドインドール環の一部を形成している原子W、X、Y及びZは、両者とも共通している。

また、一般式（１）におけるp及び2価の基Aは、一般式（２）におけるq及び2価の基Bに対応し、一般式（１）における $A r^1$ 及び $A r^2$ は、一般式（２）における $A r^3$ 、 $A r^4$ 及び $A r^5$ に対応している。さらに、一般式（１）における $R^1 \sim R^8$ は、一般式（２）における $R^9 \sim R^{16}$ に対応し、一般式（１）の r^8 は、一般式（２）における r^{16} に対応する。

以下、一般式（１）、（２）中の各基等について説明する。

[0026] （2価の基A、B及びp、q）

上記の一般式（１）、（２）において、p及びqは、2価の基A及びBの数を示し、0～4の整数である。

即ち、これらの電子輸送性化合物は、2価の基A或いはBによってアントラセン環とピリドインドール環が結合された構造を有するが、p或いはqがゼロの場合には、2価の基A或いはBは存在せず、アントラセン環とピリドインドール環とは単結合により直接結合されたものとなっている。また、複数の2価の基A或いはBが連なってアントラセン環とピリドインドール環とを結合している場合（即ち、p或いはqが2以上のとき）、複数の基A或いはBは、互いに異なるものであってもよい。

[0027] このような2価の基A、Bは、芳香族炭化水素環基或いは芳香族複素環基であり、これらの環基は単環構造を有するものであってもよいし、縮合多環構造を有するものであってもよい。

例えば、上記の環基を形成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、インデン環、ピレン環などを例示することができ、芳香族複素環としては、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾイミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、ナフチリジン環、フェナトリジン環、アクリジン環などを挙げるができる。

[0028] また、上記の芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基は、この化合物の電子輸送性が損なわれない限り、置換基を有していてもよく、このような置換基としては、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基を挙げるができる。

[0029] このような置換基において、上記の炭素原子数1ないし6のアルキル基は直鎖状、分岐状の何れであってもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基等を挙げるができる。

上記置換基である芳香族炭化水素基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基等を挙げるができる。

また、上記置換基における芳香族複素環基としては、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基等を例示することができる。

[0030] また、上記の置換基は、さらに置換基を有していてもよい。

さらにキノン構造が形成されているものでもよく、例えば、フルオレノン環も2価の基A或いはBであってよい。

[0031] ($A r^1$ 及び $A r^3$)

一般式(1)における $A r^1$ 及び一般式(2)における $A r^3$ は、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基(これらは一価の基である)を示し、これらの基は、何れも縮合多環構造を有していてもよい。

この芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

また、芳香族複素環基としては、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基等を挙げることができる。

[0032] また、このような芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基も、電子輸送性に悪影響を与えない限り、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、水酸基、ニトロ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、スチリル基、ピリジル基、ピリドインドリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに置換されていても良い。

[0033] ($A r^2$ 及び $A r^4$, $A r^5$)

一般式(1)中の $A r^2$ 及び一般式(2)中の $A r^4$, $A r^5$ は、芳香族炭化水素基を示し、この芳香族炭化水素基も縮合多環構造を有してよい。

このような芳香族炭化水素基は、上記 $A r^1$ 及び $A r^3$ に関して例示したものと同様の基、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

さらに、これらの芳香族炭化水素基も、上記の $A r^1$ 及び $A r^3$ に関して例示したものと同様の置換基を有していてもよく、かかる置換基もさらに置換基を有していてもよい。

[0034] ($R^1 \sim R^7$ 及び $R^9 \sim R^{15}$)

一般式(1)において、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表す。また、一般式(2)における $R^9 \sim R^{15}$ も、これら $R^1 \sim R^7$ と同じである。

上記の炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基は、前述した2価の基Aが有してよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものである。

また、上記の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、上記の $A r^1$ に関して示したものと同様の基であり、これらの基が有してよい置換基も、 $A r^1$ に関して示したものと同様である。

[0035] (R^8 , r^8 及び R^{16} , r^{16})

一般式(1)中の r^8 はアントラセン環に結合し得る R^8 の数を示し、0~8の整数を表す。同様に、一般式(2)中の r^{16} は R^{16} のアントラセン環に結合し得る R^8 の数を示し、0~7の整数を表す。

また、 R^8 及び R^{16} は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、または炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基を表し、さらに、 r^8 及び r^{16} が2以上の数であるとき複数の R^8 及び R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。

上記の無置換アルキル基も、前述した2価の基A、Bが有しているよい置換基として挙げたアルキル基と同様のものである。

[0036] (W~Z)

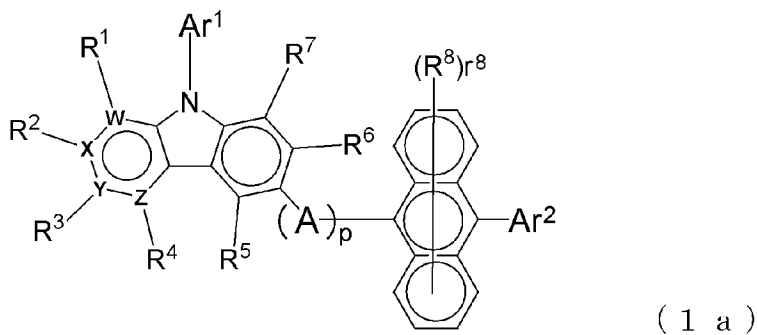
ピリドインドール環の一部を形成している原子W、X、Y及びZは、一般式(1)及び一般式(2)の何れの場合においても、これらの何れか一つのみが窒素原子であり、他は炭素原子である。一般的には、これに限定されるものではないが、Yが炭素原子であり、W、X及びZが窒素原子となる。

また、この環を構成する炭素原子には、基 $R^1 \sim R^4$ (水素原子を含む)の何れかが結合しているが、窒素原子には、基 $R^1 \sim R^4$ は結合しておらず、水素原子も結合していない。

[0037] 好適な一般式(1)の電子輸送性化合物；

本発明において、上記一般式(1)で表される電子輸送性化合物においては、例えば下記式(1a)で示されている位置に、アントラセン環がピリドインドール環に結合する位置が固定されていることが好ましい。

[0038] [化9]

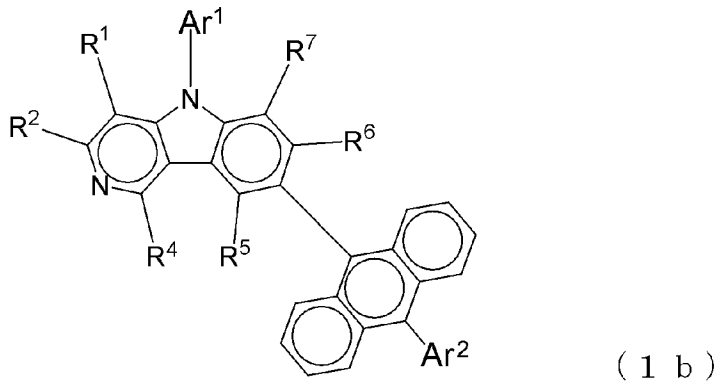


上記一般式(1a)において、A、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^8$ 、p及び r^8 、W、X、Y及びZは、前記一般式(1)に記載したとおりである。

[0039] また、先にも述べたように、環構成原子W~Zの内、Yが窒素原子であることが好ましく、さらに、アントラセン環とピリドインドール環とは、単結合で連結された構造となっているか(即ち、 $p=0$) 或いは2価のベンゼン環基(フェニレン基)もしくはナフタレン環基で連結された構造を有していること($p=1$)が好適であり、さらには、 $r^8=0$ であることが好適である

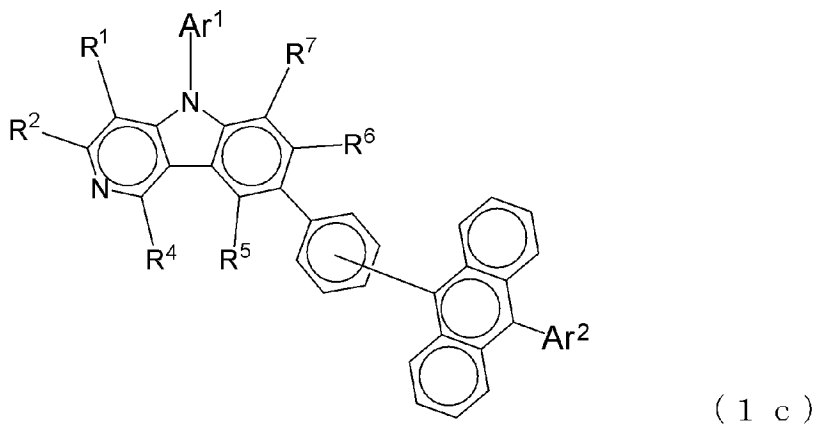
。このような構造を有する好適な電子輸送性化合物は、例えば下記一般式（1 b）～（1 g）で表される。

[0040] [化10]



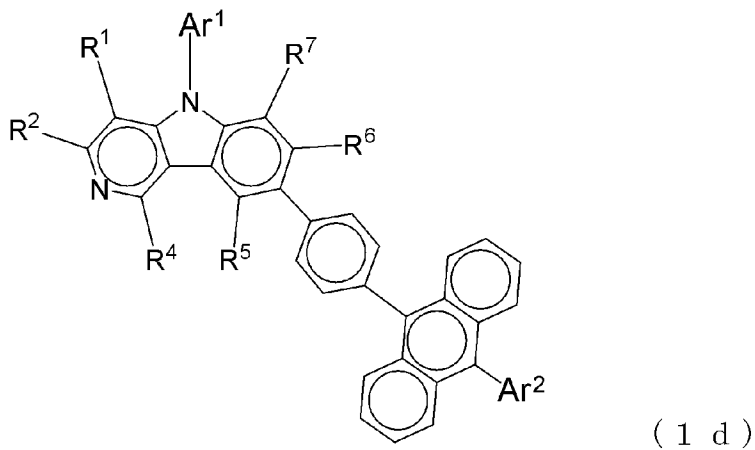
(1 b)

[化11]



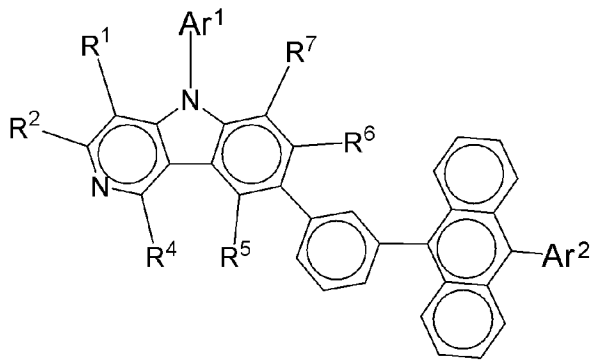
(1 c)

[化12]



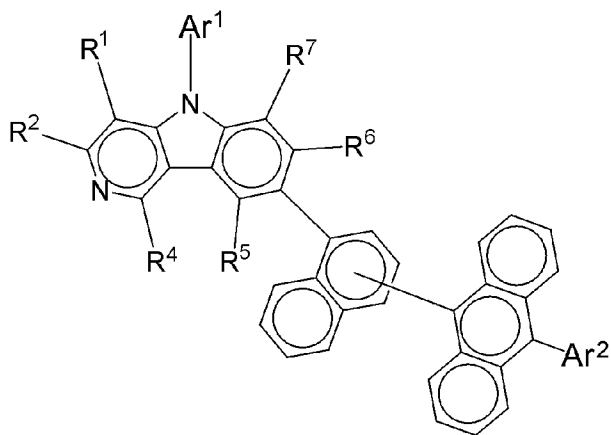
(1 d)

[化13]



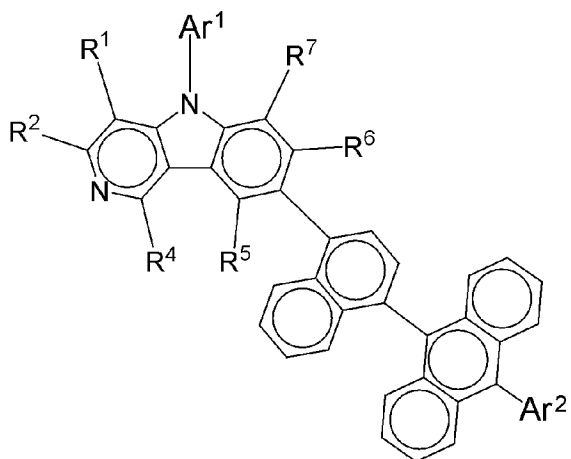
(1 e)

[化14]



(1 f)

[化15]



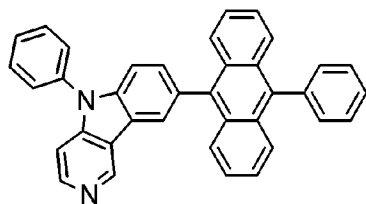
(1 g)

[0041] 尚、前記一般式(1b)~(1g)において、Ar¹、Ar²、R¹、R²及びR⁴~R⁷は、前記一般式(1)に記載したとおりである。

[0042] 一般式(1)の電子輸送性化合物の具体例；

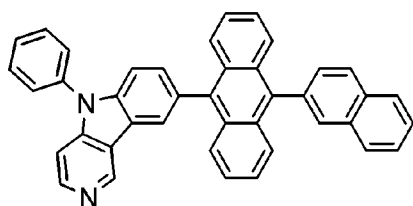
上述した一般式（１）で表される電子輸送性化合物の具体例としては、これに限定されるものではないが、以下のものを例示することができる。

[0043] [化16]



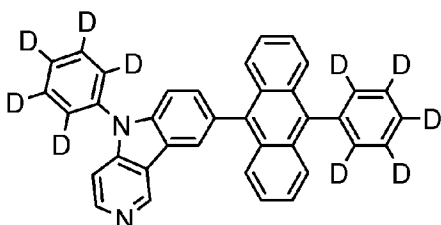
(1-1)

[0044] [化17]



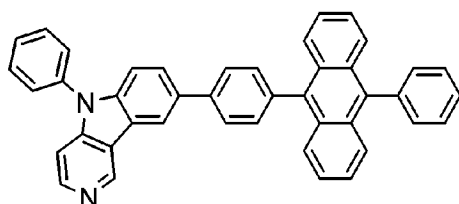
(1-2)

[0045] [化18]



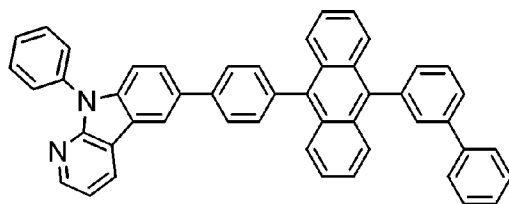
(1-3)

[0046] [化19]



(1-4)

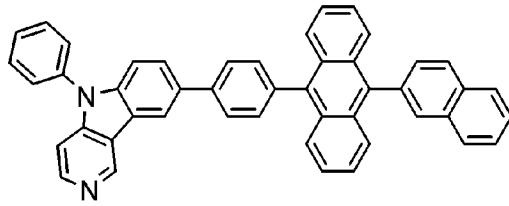
[0047] [化20]



(1-5)

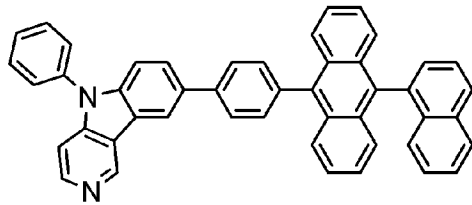
[0048]

[化21]



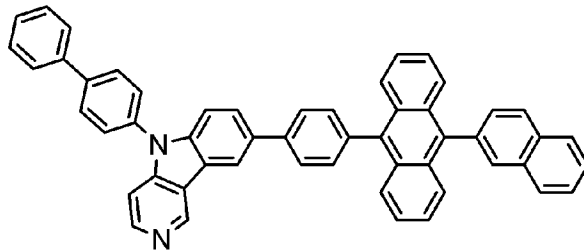
(1-6)

[0049] [化22]



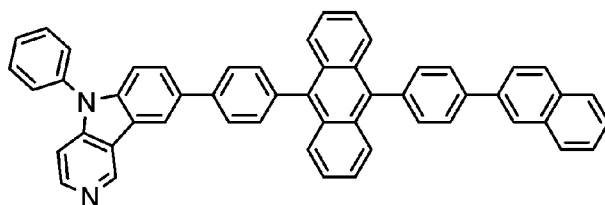
(1-7)

[0050] [化23]



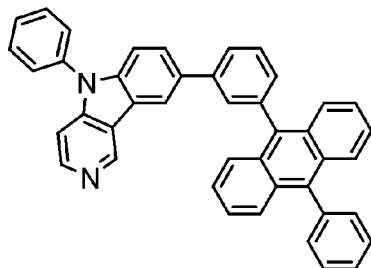
(1-8)

[0051] [化24]



(1-9)

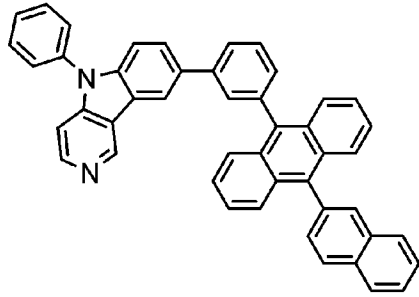
[0052] [化25]



(1-10)

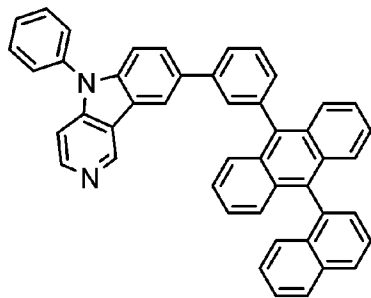
[0053]

[化26]



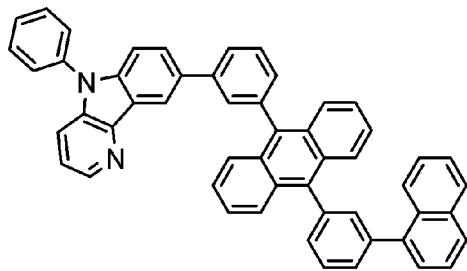
(1 - 1 1)

[0054] [化27]



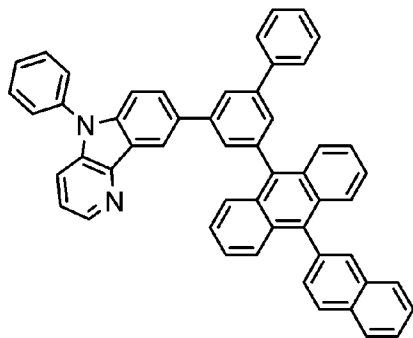
(1 - 1 2)

[0055] [化28]



(1 - 1 3)

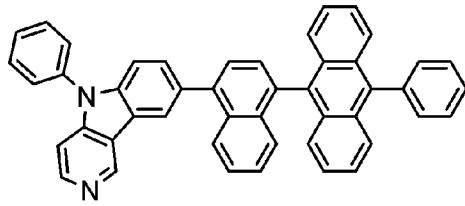
[0056] [化29]



(1 - 1 4)

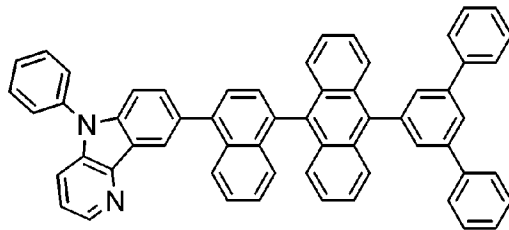
[0057]

[化30]



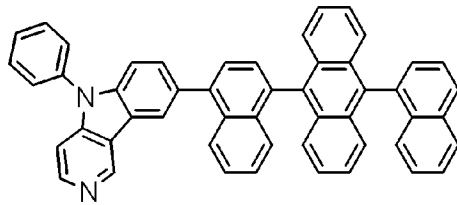
(1-15)

[0058] [化31]



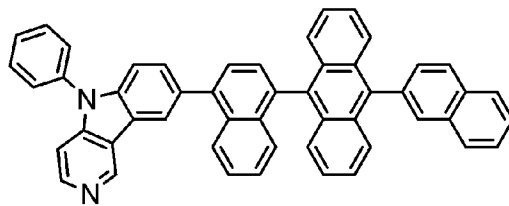
(1-16)

[0059] [化32]



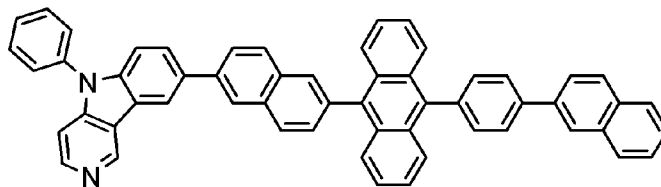
(1-17)

[0060] [化33]



(1-18)

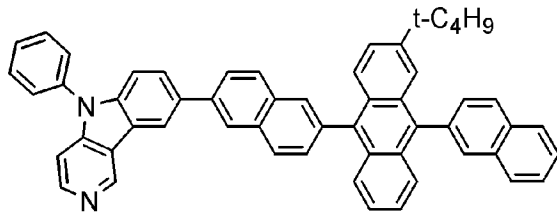
[0061] [化34]



(1-19)

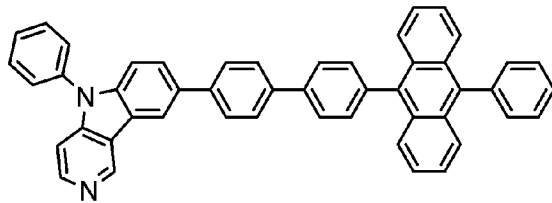
[0062]

[化35]



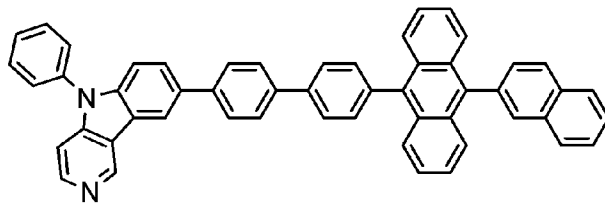
(1 - 2 0)

[0063] [化36]



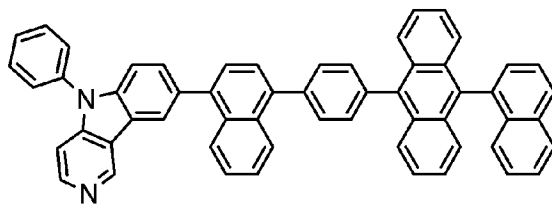
(1 - 2 1)

[0064] [化37]



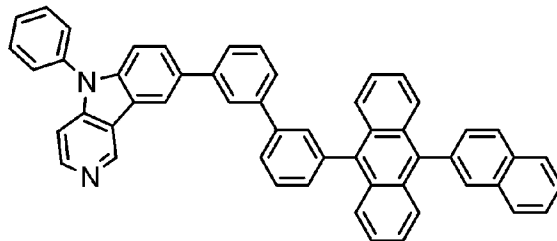
(1 - 2 2)

[0065] [化38]



(1 - 2 3)

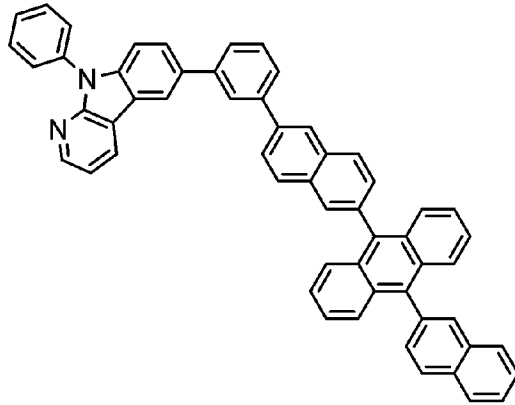
[0066] [化39]



(1 - 2 4)

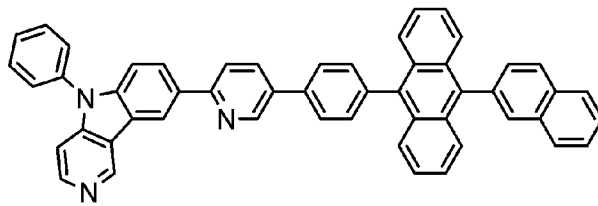
[0067]

[化40]



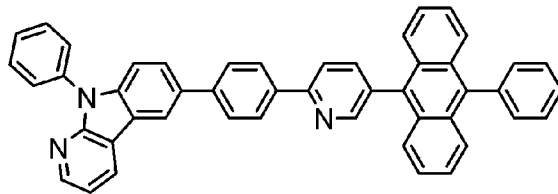
(1-25)

[0068] [化41]



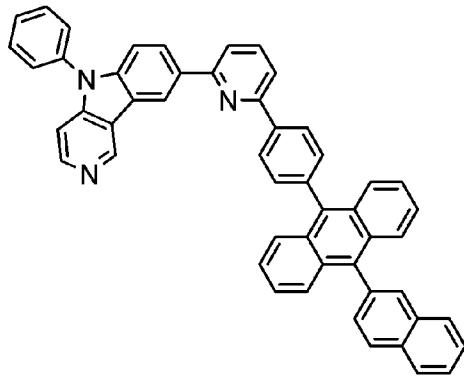
(1-26)

[0069] [化42]



(1-27)

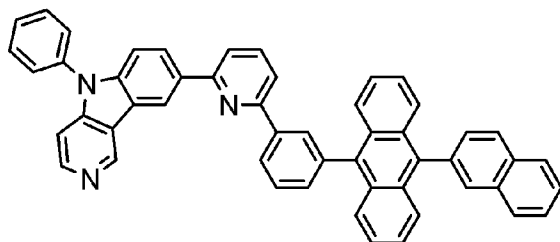
[0070] [化43]



(1-28)

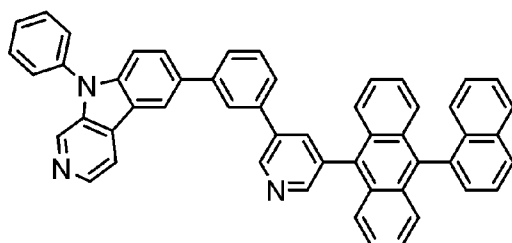
[0071]

[化44]



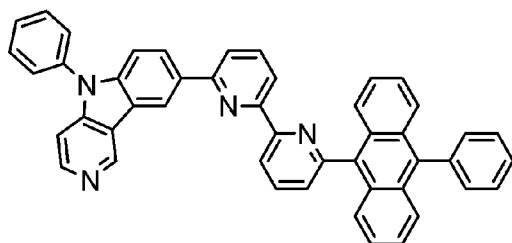
(1-29)

[0072] [化45]



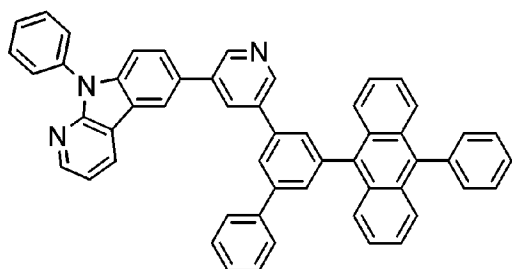
(1-30)

[0073] [化46]



(1-31)

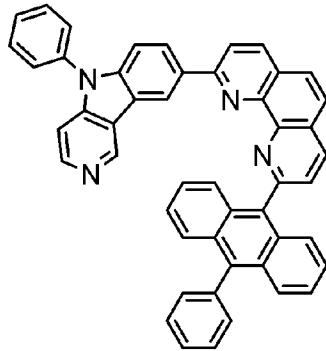
[0074] [化47]



(1-32)

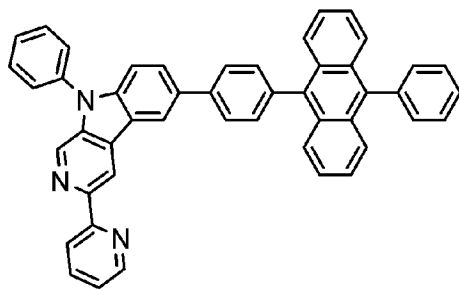
[0075]

[化48]



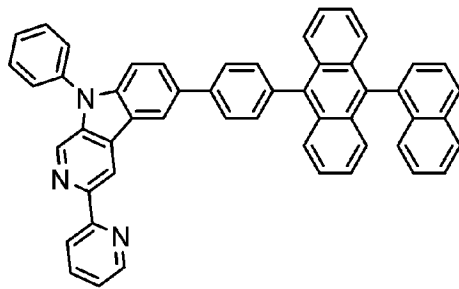
(1-33)

[0076] [化49]



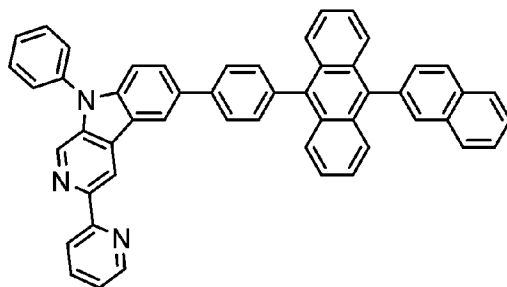
(1-34)

[0077] [化50]



(1-35)

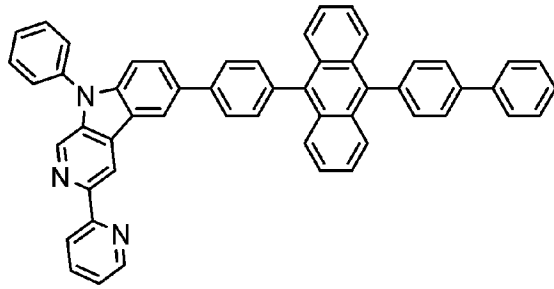
[0078] [化51]



(1-36)

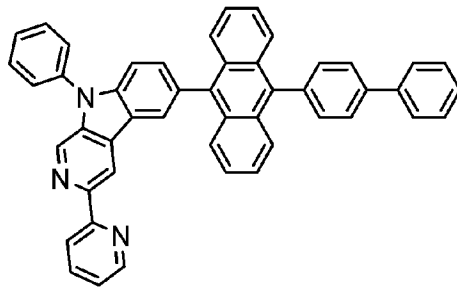
[0079]

[化52]



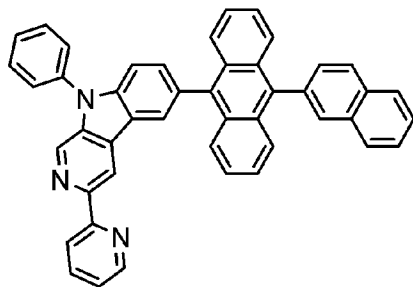
(1-37)

[0080] [化53]



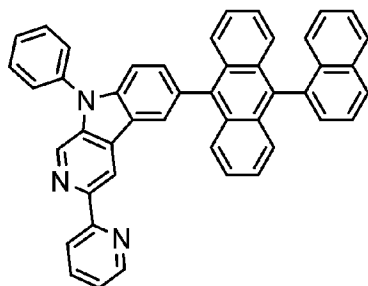
(1-38)

[0081] [化54]



(1-39)

[0082] [化55]



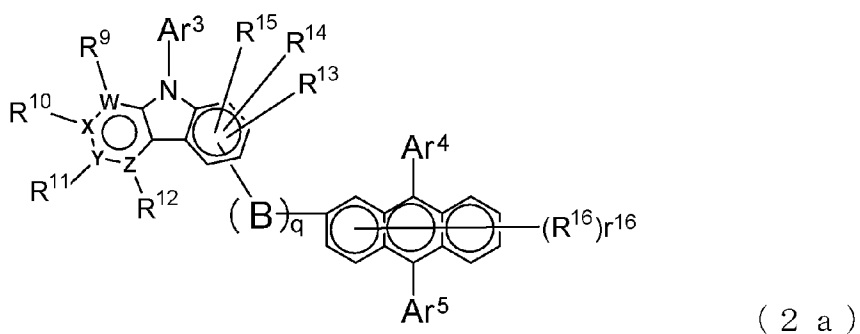
(1-40)

[0083] 好適な一般式(2)の電子輸送性化合物；

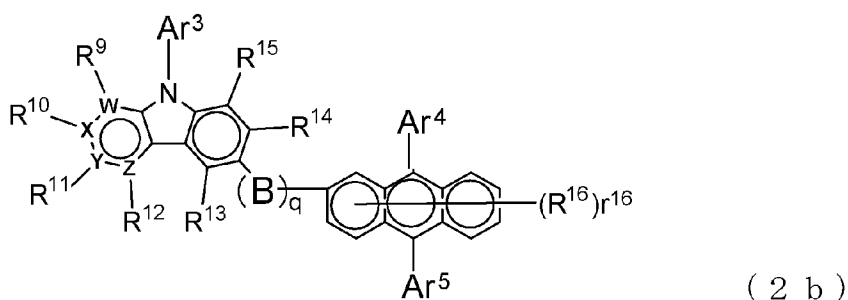
本発明において、前述した一般式(2)で表される電子輸送性化合物においては、例えば下記式(2a)で示されているように、アントラセン環の2位にピリドインドール環が結合していることが好ましく、さらに、下記式(

2 b) で示されている位置に、アントラセン環がピリドインドール環に結合する位置が固定されていることが好ましい。

[化56]



[化57]



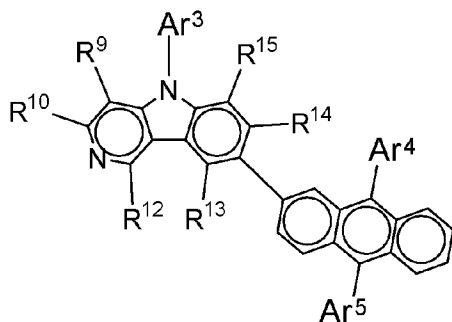
尚、前記式中、B、Ar³~Ar⁵、R⁹~R¹⁶、q及びr¹⁶、W、X、Y及びZは、前記一般式(2)に記載したとおりである。

[0084] また、かかる電子輸送性化合物においても、環構成原子W~Zの内、Yが窒素原子であることが好ましく、さらに、アントラセン環とピリドインドール環とは、単結合で連結された構造となっているか(即ち、q=0)或いはフェニレン基で連結された構造を有していること(q=1)が好適であり、さらには、r¹⁶=0であることが好適である。

このような構造を有する好適な電子輸送性化合物は、例えば下記一般式(2c)~(2e)で表される。

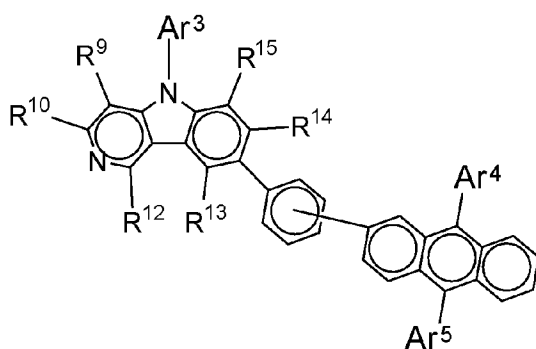
[0085]

[化58]



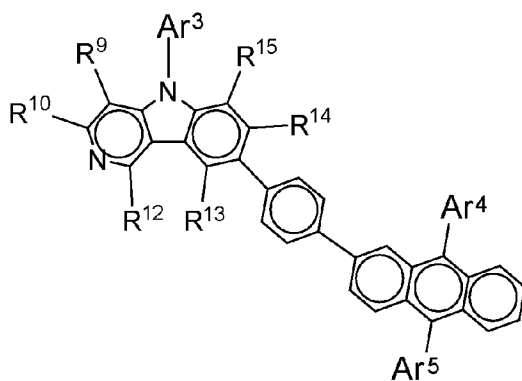
(2c)

[化59]



(2d)

[化60]



(2e)

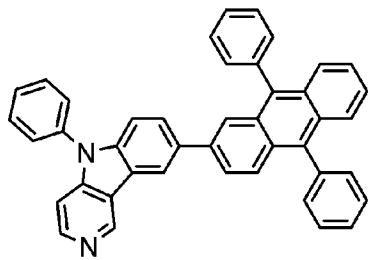
[0086] 尚、上記の式中、 $Ar^3 \sim Ar^5$ 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、前記一般式(2)で記載したとおりである。

[0087] 一般式(2)の電子輸送性化合物の具体例；

上述した一般式(2)で表される電子輸送性化合物の具体例としては、これに限定されるものではないが、以下のものを例示することができる。

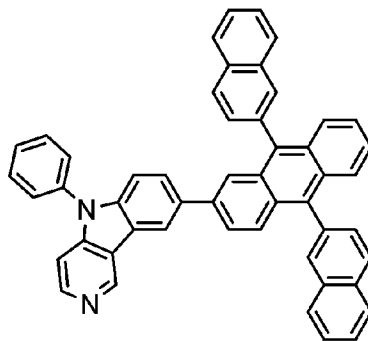
[0088]

[化61]



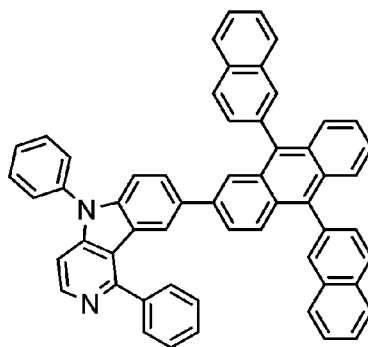
(2-1)

[0089] [化62]



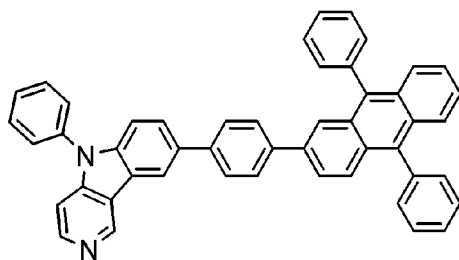
(2-2)

[0090] [化63]



(2-3)

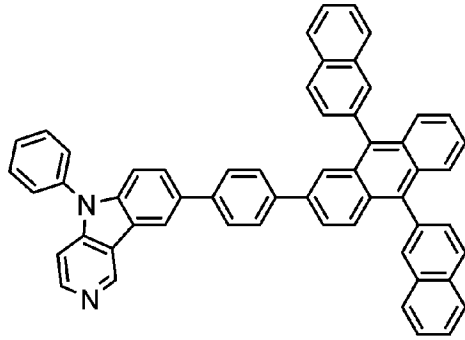
[0091] [化64]



(2-4)

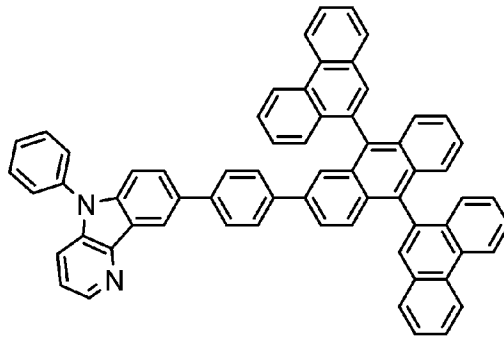
[0092]

[化65]



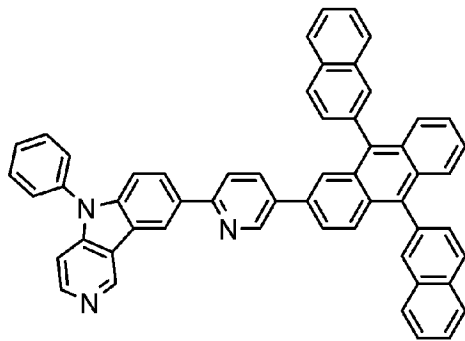
(2 - 5)

[0093] [化66]



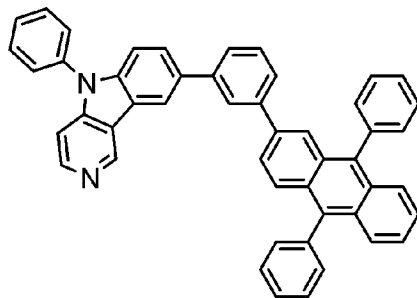
(2 - 6)

[0094] [化67]



(2 - 7)

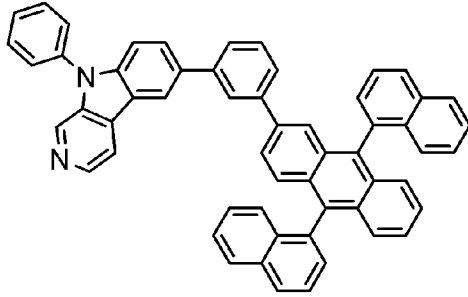
[0095] [化68]



(2 - 8)

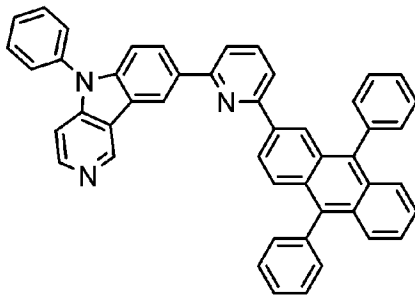
[0096]

[化69]



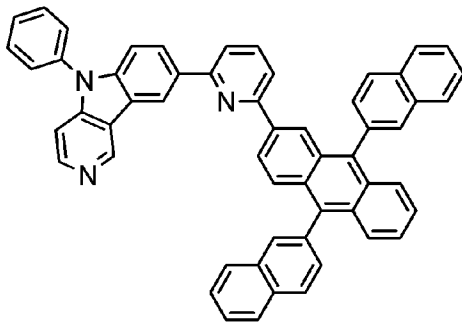
(2 - 9)

[0097] [化70]



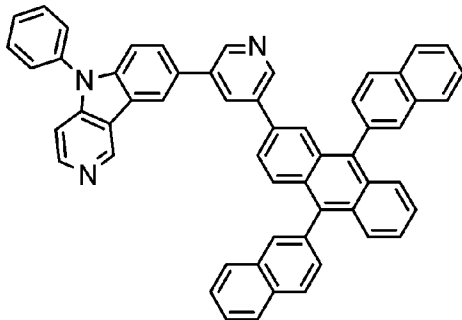
(2 - 1 0)

[0098] [化71]



(2 - 1 1)

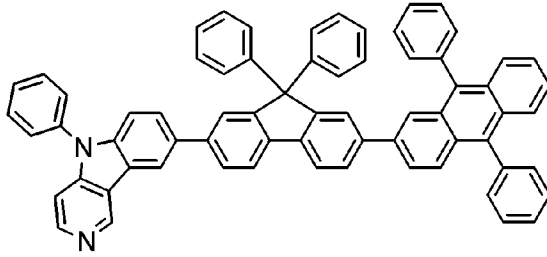
[0099] [化72]



(2 - 1 2)

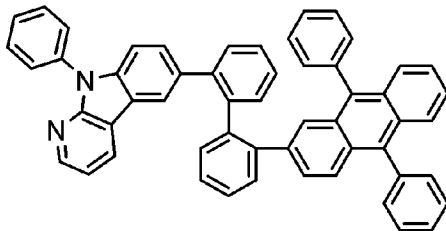
[0100]

[化73]



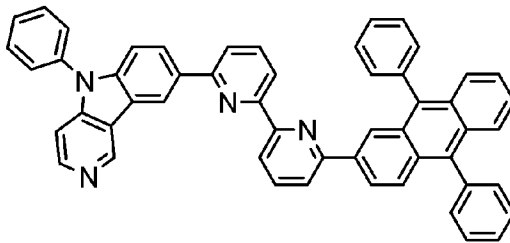
(2-13)

[0101] [化74]



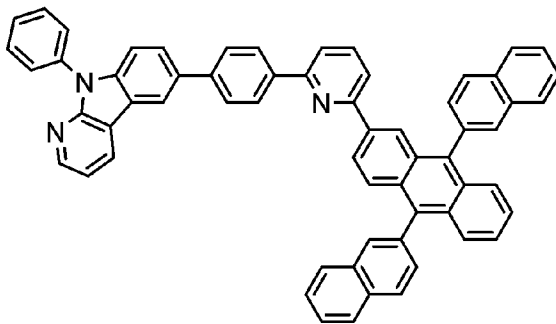
(2-14)

[0102] [化75]



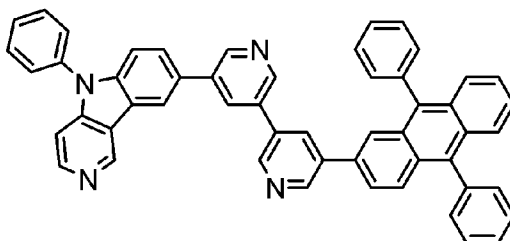
(2-15)

[0103] [化76]



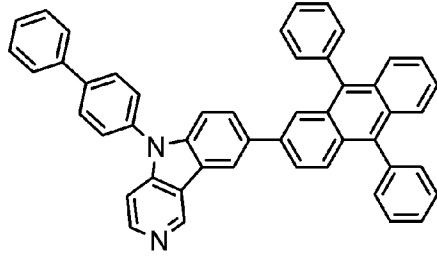
(2-16)

[0104] [化77]



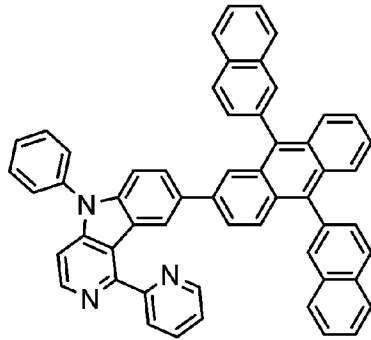
(2-17)

[0105] [化78]



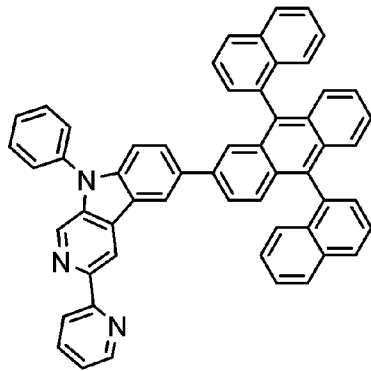
(2 - 1 8)

[0106] [化79]



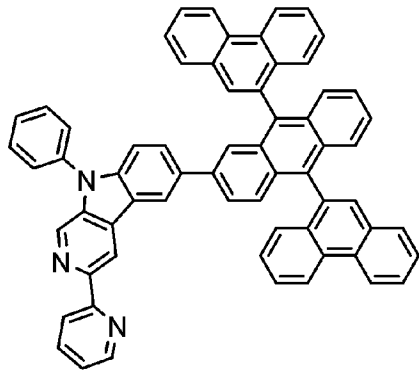
(2 - 1 9)

[0107] [化80]



(2 - 2 0)

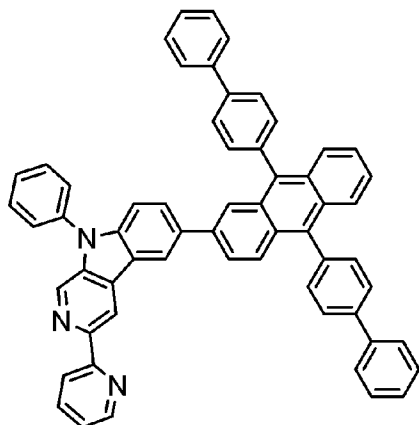
[0108] [化81]



(2 - 2 1)

[0109]

[化82]



(2-22)

[0110] (電子輸送性化合物の製造)

上述した一般式(1)或いは(2)で表される電子輸送性化合物は、新規な化合物であり、これらの化合物は例えば、以下のように合成できる。

まず、相当するハロゲノアニリノピリジンを経由して相当するピリドインドール誘導体を合成し(例えば、*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1505 (1999)参照)、さらに、種々の芳香族炭化水素化合物もしくは芳香族複素環化合物のハライドとのUllmann反応やBuchwald-Hartwig反応などの縮合反応を行うことによって、相当する5位にアリール基(Ar^1 、 Ar^3)が導入されたピリドインドール誘導体を合成することができる。

このようにして合成されたピリドインドール誘導体を、N-ブロモスクシンイミドなどを用いてブロモ化し、相当するブロモ体を合成することができる。

このようなピリドインドール誘導体のブロモ体と、既知の方法によって合成したアントラセン環構造を有するボロン酸またはボロン酸エステル(例えば、*J. Org. Chem.*, 60, 7508 (1995)参照)を、Suzukiカップリングなどのクロスカップリング反応を行うことによって(例えば、非特許文献5参照)、アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する前述した電子輸送性化合物を合成することができる。

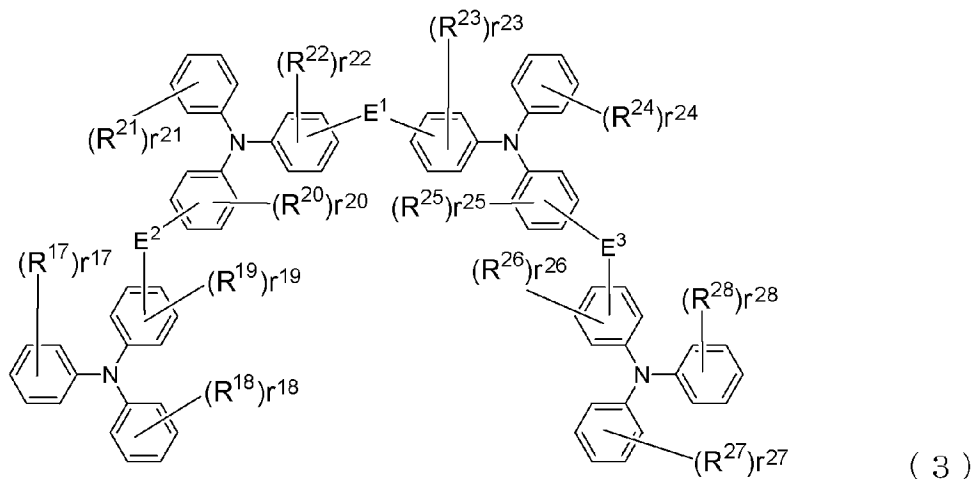
また、上記ピリドインドール誘導体のプロモ体から対応するボロン酸またはボロン酸エステルを合成し、これに芳香族炭化水素もしくは芳香族複素環のジハロゲン化物を反応させることによって、ハロゲン化アリアル基が結合したピリドインドール誘導体とした後に、上記アントラセン環構造を有するボロン酸またはボロン酸エステルを、Suzukiカップリングなどのクロスカップリング反応を行うことによって、アントラセン環骨格とピリドインドール環骨格とを有する前述した電子輸送性化合物を合成することができる。

[0111] <アリアルアミン化合物 (α)>

本発明においては、3個以上のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基（即ち、ヘテロ原子を含まない2価の基）で結合されている分子構造を有するアリアルアミン化合物 (α) を用いて正孔注入層を形成する。このアリアルアミン化合物 (α) は、後述するアリアルアミン化合物 (β) と比較しても正孔移動度が高い。

[0112] このようなアリアルアミン化合物 (α) は、例えば種々のトリフェニルアミンの3量体あるいは4量体などであり、特に正孔移動度が高いという点で、トリフェニルアミン骨格を4個有しているものが好ましい。このような4個のトリフェニルアミン骨格を有するアリアルアミンとしては、下記の一般式 (3) で表されるものを挙げることができる。

[0113] [化83]



[0114] ($R^{17} \sim R^{28}$ 及び $r^{17} \sim r^{28}$)

前記一般式(3)において、 $r^{17} \sim r^{28}$ は、それぞれ分子中の各ベンゼン環に結合し得る基 $R^{17} \sim R^{28}$ の数を示すものであり、これらの内、 r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{24} 、 r^{27} 及び r^{28} は、0~5の整数を表す。また、 r^{19} 、 r^{20} 、 r^{22} 、 r^{23} 、 r^{25} 及び r^{26} は、0~4の整数を表す。即ち、 $r^{17} \sim r^{28}$ の値が0であることは、当該ベンゼン環には基 $R^{17} \sim R^{28}$ が結合していないことを意味する。

[0115] $R^{17} \sim R^{28}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、炭素原子数2ないし6の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であり、これらの基の中で同一のベンゼン環に結合しているもの同士は($r^{17} \sim r^{28}$ が2以上の場合)、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0116] 上記の $R^{17} \sim R^{28}$ において、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基等を挙げることができる。

[0117] 炭素原子数2ないし6の無置換アルケニル基も、直鎖状でも分岐状でもよく、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基等を例示することができる。

[0118] 芳香族炭化水素基の例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントリル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

[0119] 芳香族複素環基としては、インデニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピリミジル基、フラニル基、ピロニル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル

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

[0120] また、上記のアルケニル基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、何れも置換基を有していてもよい。このような置換基は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラキスフェニル基、スチリル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基を例示することができ、これらの置換基はさらに置換基を有しても良い。

[0121] さらに、 $R^{17} \sim R^{28}$ の中で複数存在するものが互いに結合して環を形成する場合、単結合を介して互いに結合して環を形成していてもよいし、或いは置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。特に、ジメチルメチレン基を介して互いに結合して環を形成していることが好ましい。

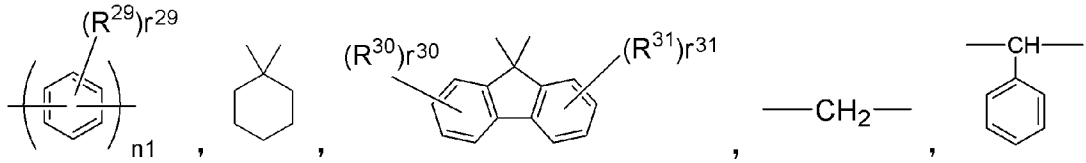
[0122] 本発明においては、 $R^{17} \sim R^{28}$ の少なくとも一つが、重水素原子であるか、或いは重水素原子を含む基、例えば重水素原子を置換基として有するアルケニル基、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であることが好ましい。

[0123] ($E^1 \sim E^3$)

また、一般式(3)において、 $E^1 \sim E^3$ は、トリフェニルアミン骨格同士の結合部分に相当するものであり、単結合或いは2価の炭化水素基を示す。

この2価の炭化水素基、即ち、ヘテロ原子を含まない2価の基としては、下記式；

[化84]



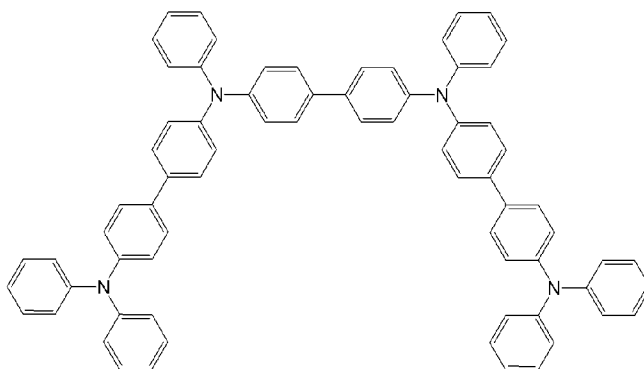
[0124] 尚、上記の2価の基を示す式中、 $n1$ は、1～3の整数を表し、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} の数を示す r^{29} 、 r^{30} 、 r^{31} は、それぞれ、0～4の整数を表す。

また、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ、前記 R^{17} ～ R^{28} と同様の原子もしくは基を示すものである。

[0125] 一般式(3)のアリールアミン化合物(α)の具体例；

上述した一般式(3)で表されるアリールアミン化合物(α)の具体例としては、これに限定されるものではないが、以下の(3-1)～(3-23)の化合物を挙げることができるが、これらの中でも、上述した一般式(3)で表されるトリアリールアミン(トリフェニルアミン骨格を4個有するもの)が特に好ましい。

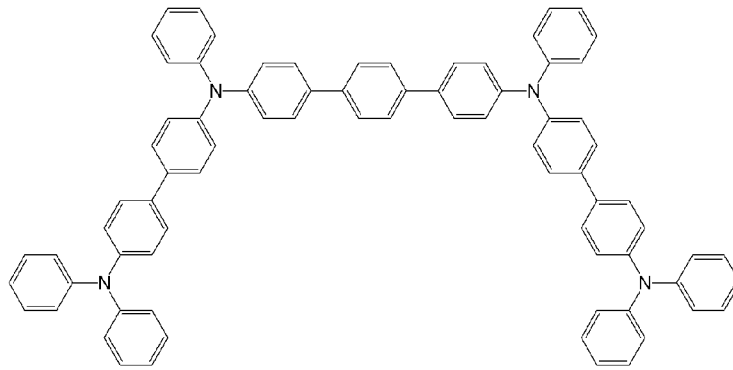
[0126] [化85]



(3-1)

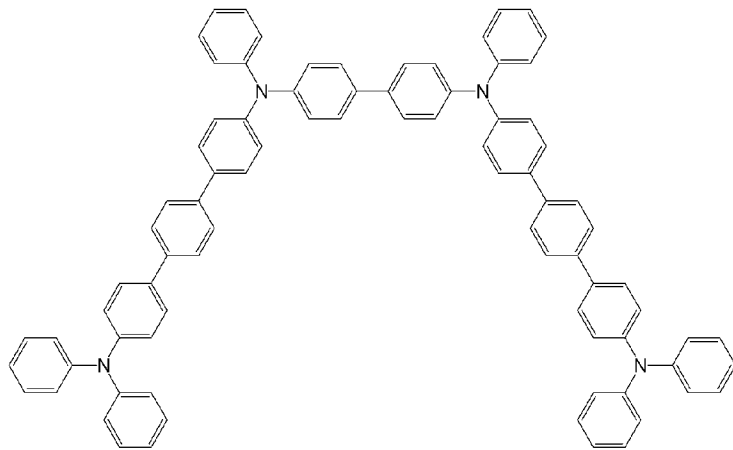
[0127]

[化86]



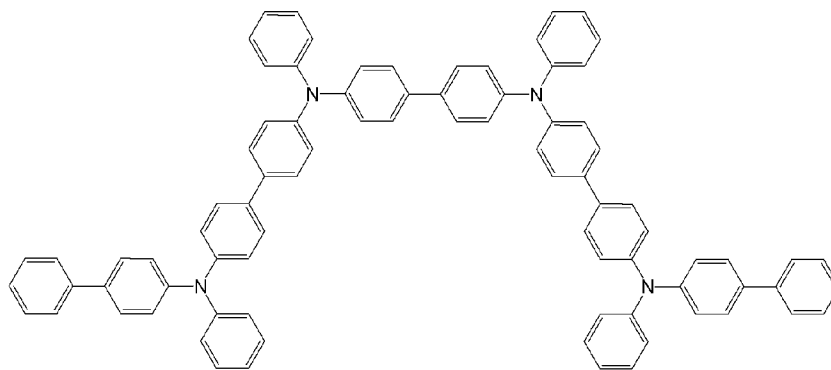
(3 - 2)

[0128] [化87]



(3 - 3)

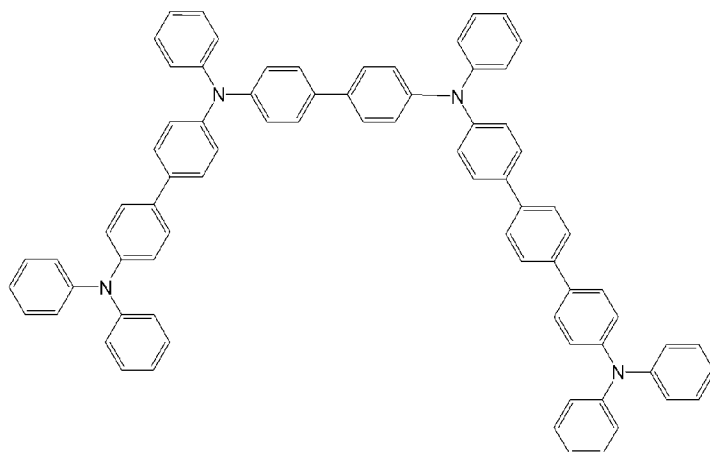
[0129] [化88]



(3 - 4)

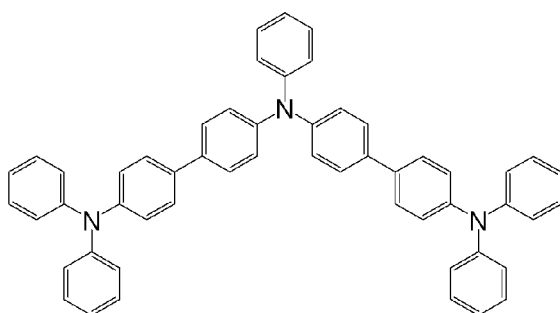
[0130]

[化89]



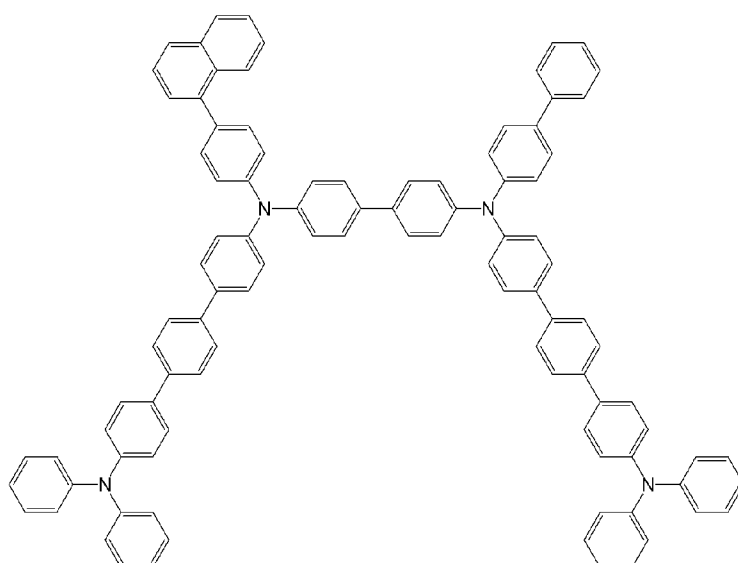
(3-5)

[0131] [化90]



(3-6)

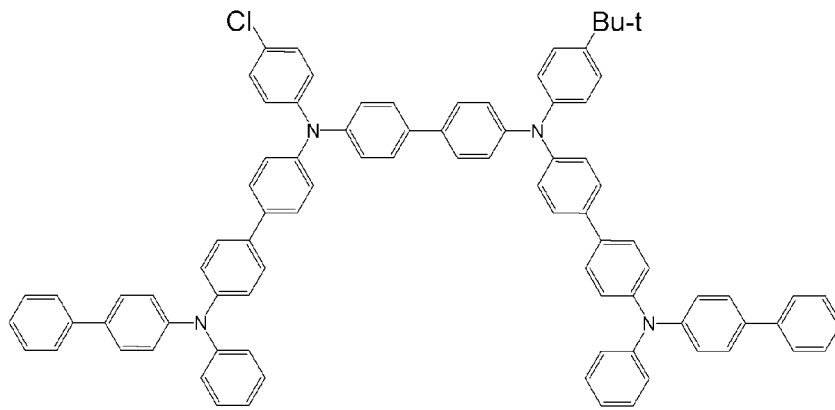
[0132] [化91]



(3-7)

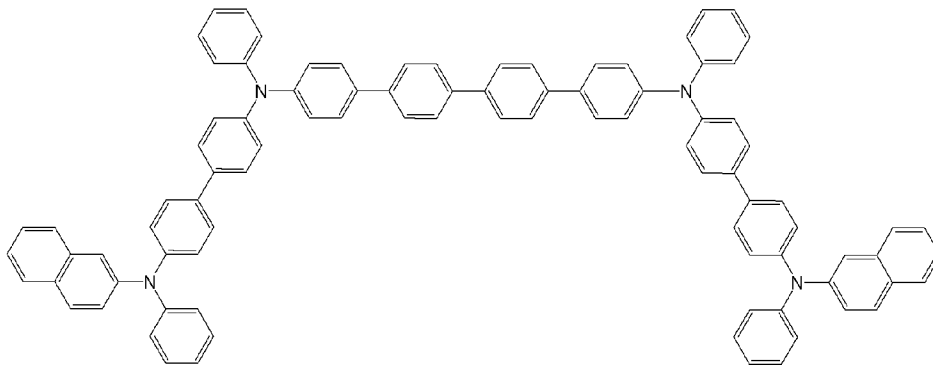
[0133]

[化92]



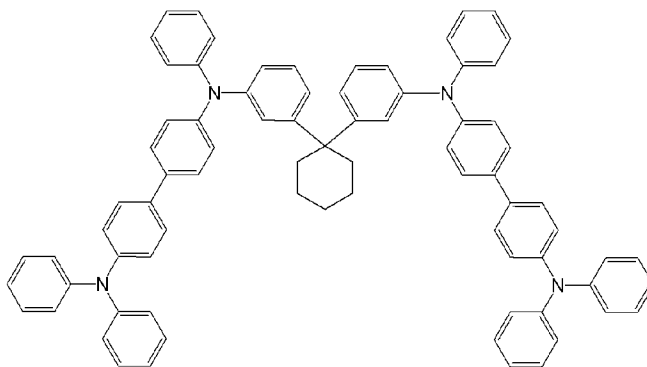
(3 - 8)

[0134] [化93]



(3 - 9)

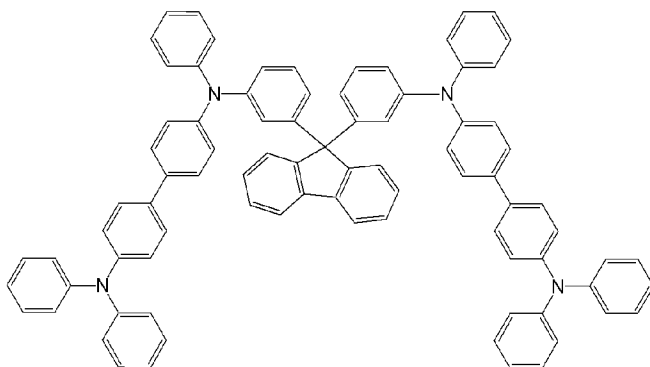
[0135] [化94]



(3 - 1 0)

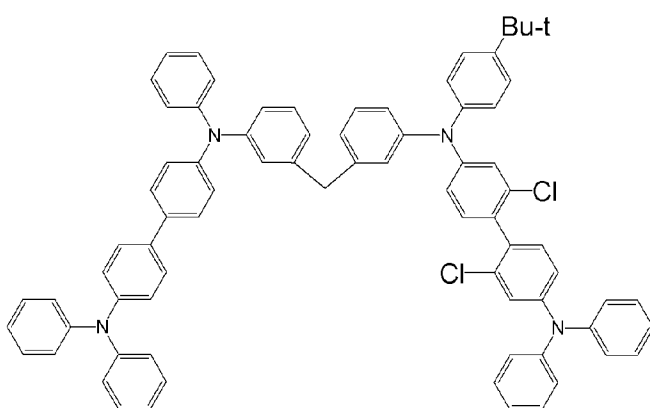
[0136]

[化95]



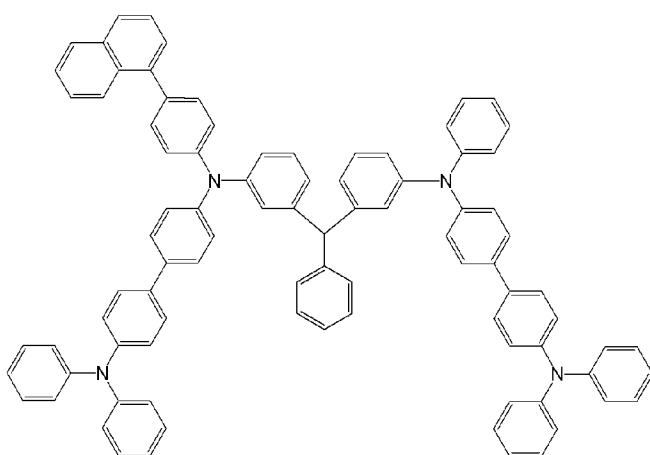
(3 - 1 1)

[0137] [化96]



(3 - 1 2)

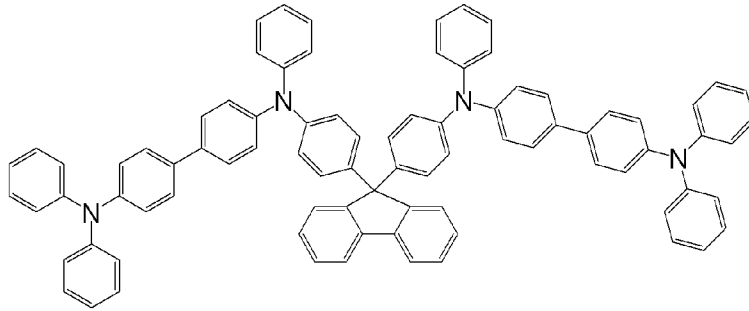
[0138] [化97]



(3 - 1 3)

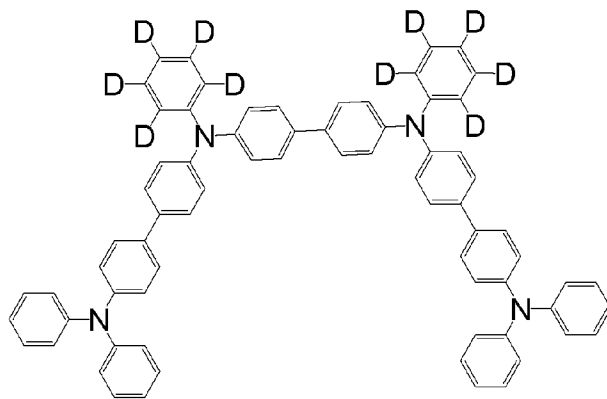
[0139]

[化98]



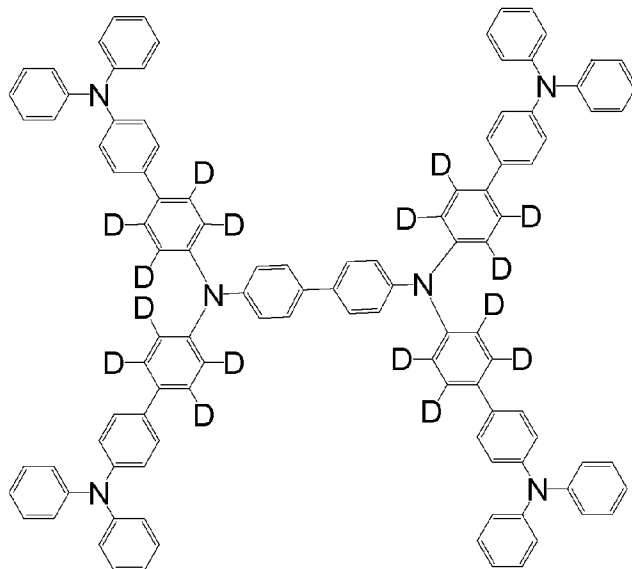
(3 - 1 4)

[0140] [化99]



(3 - 1 5)

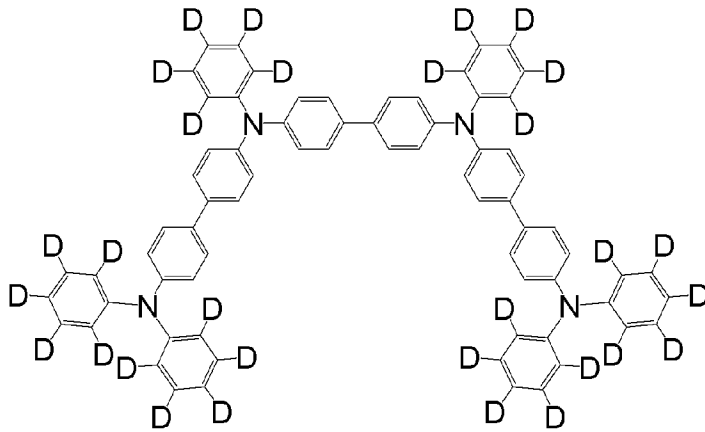
[0141] [化100]



(3 - 1 6)

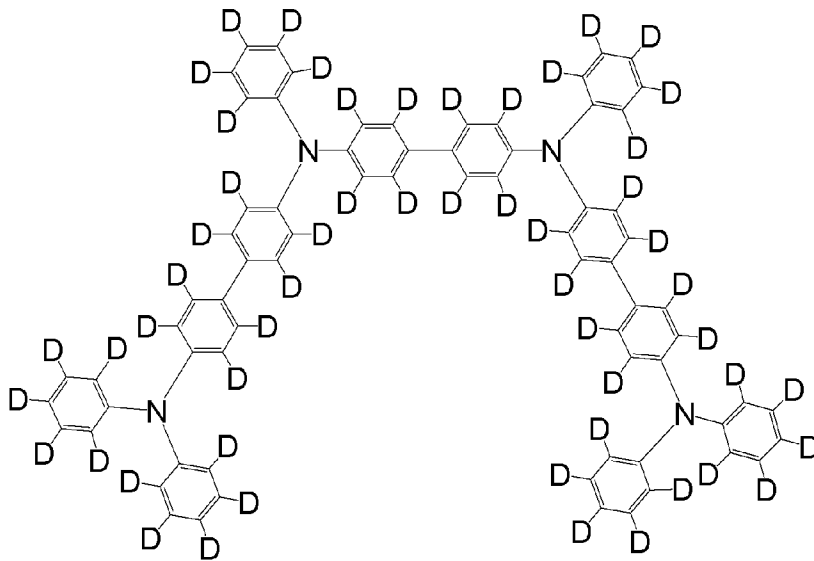
[0142]

[化101]



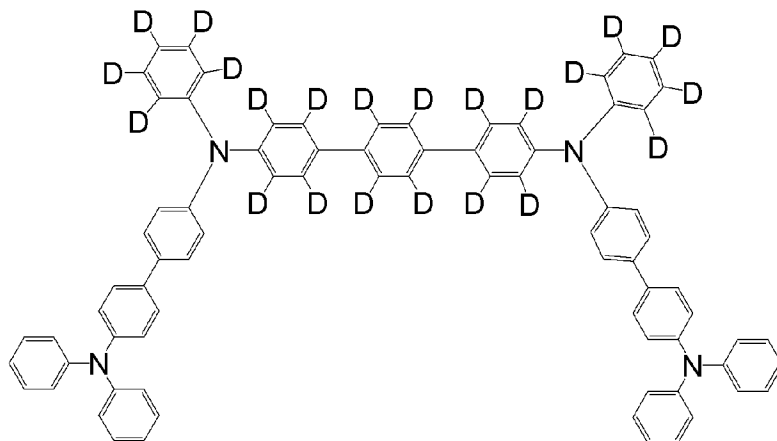
(3 - 1 7)

[0143] [化102]



(3 - 1 8)

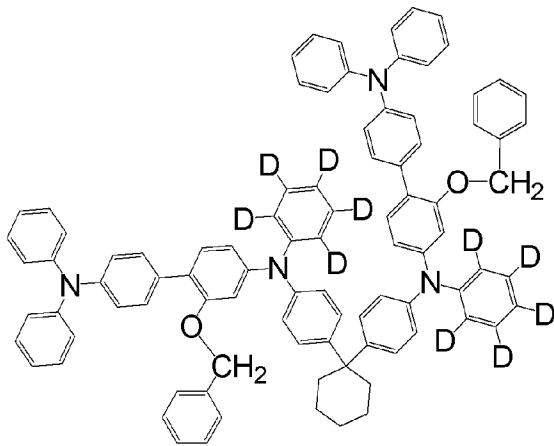
[0144] [化103]



(3 - 1 9)

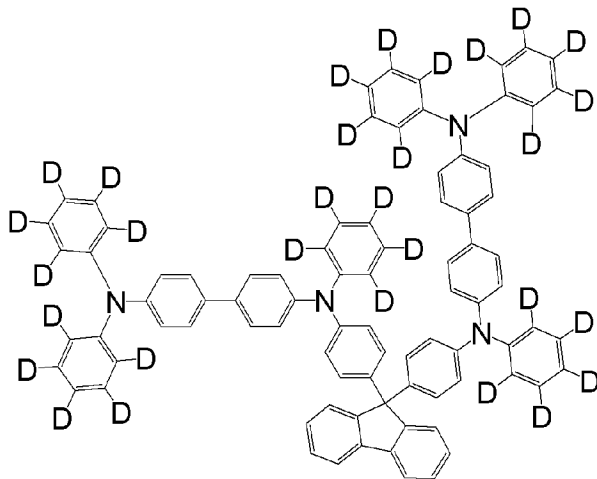
[0145]

[化104]



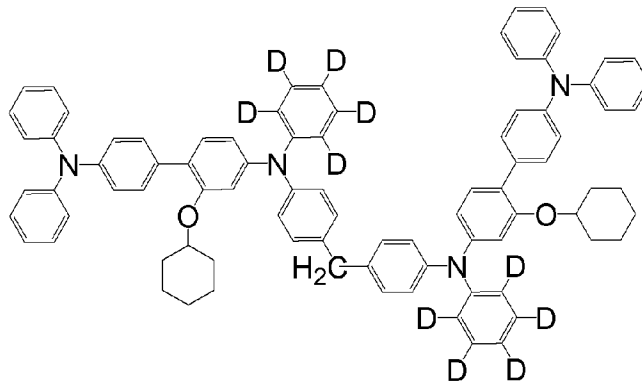
(3 - 2 0)

[0146] [化105]



(3 - 2 1)

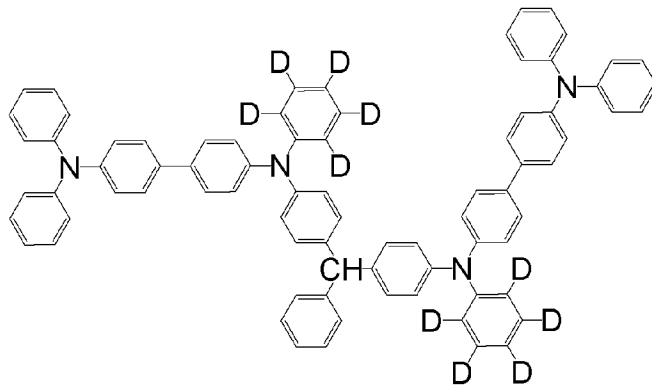
[0147] [化106]



(3 - 2 2)

[0148]

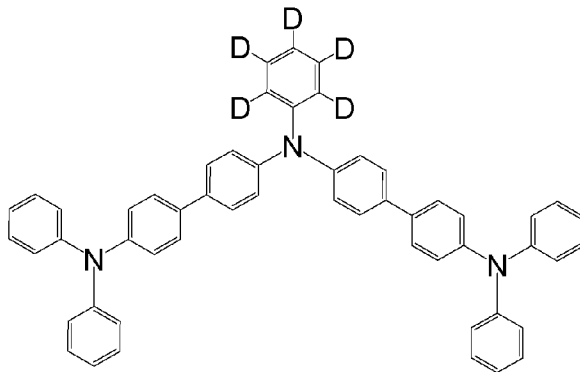
[化107]



(3 - 2 3)

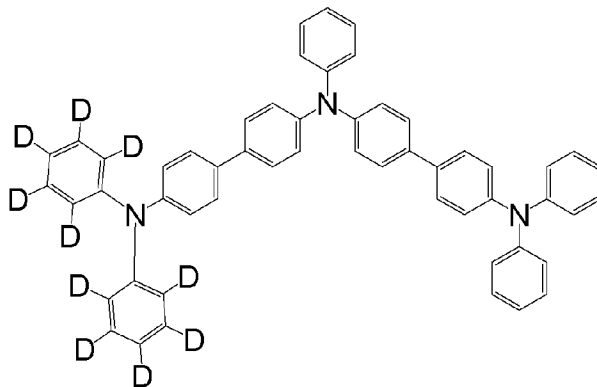
[0149] また、前述した一般式 (3) で表されるようなトリフェニルアミン骨格を 4 個有するものではないが、下記 (3' - 1) ~ (3' - 7) で示すようなトリフェニルアミン骨格を 3 個有する化合物もアリアルアミン化合物 (α) として、正孔注入層の形成に好適に使用することができる。

[0150] [化108]



(3 ' - 1)

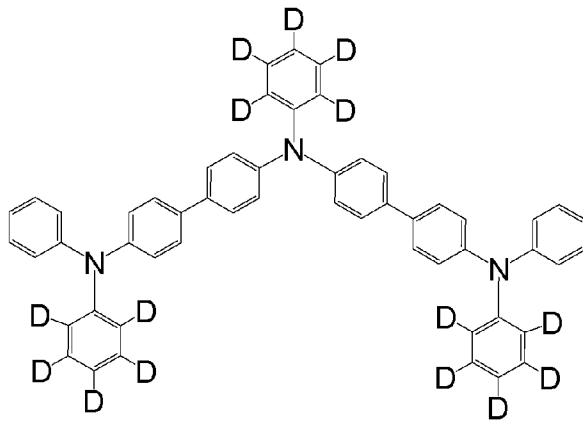
[0151] [化109]



(3 ' - 2)

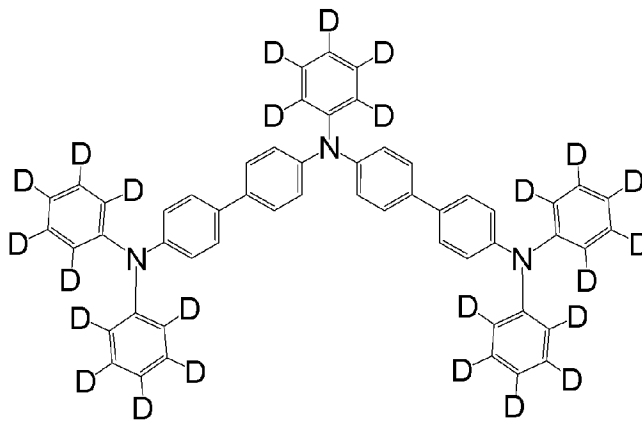
[0152]

[化110]



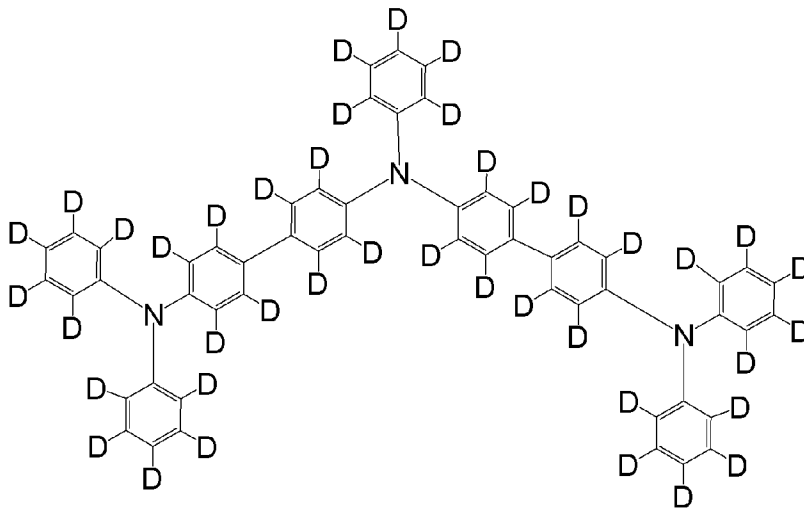
(3 ' - 3)

[0153] [化111]



(3 ' - 4)

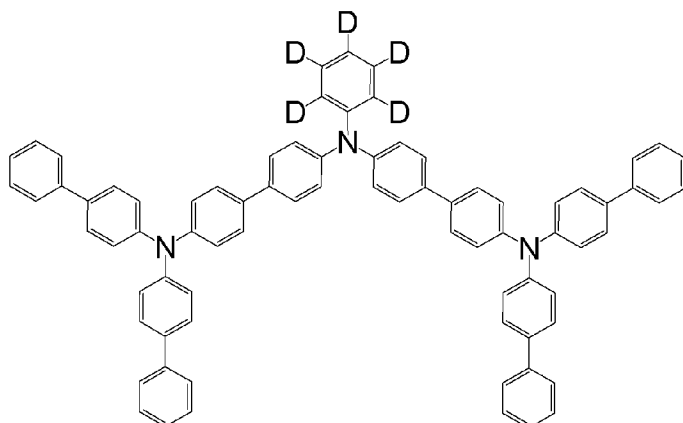
[0154] [化112]



(3 ' - 5)

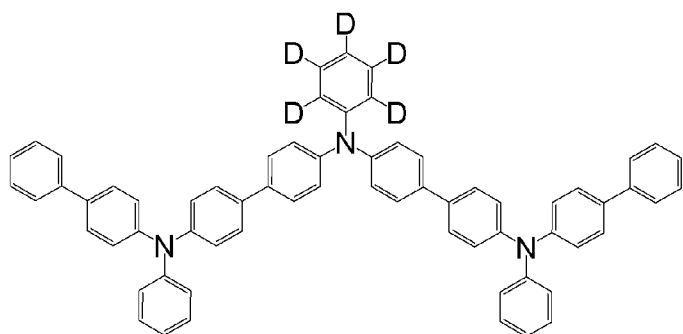
[0155]

[化113]



(3' - 6)

[0156] [化114]



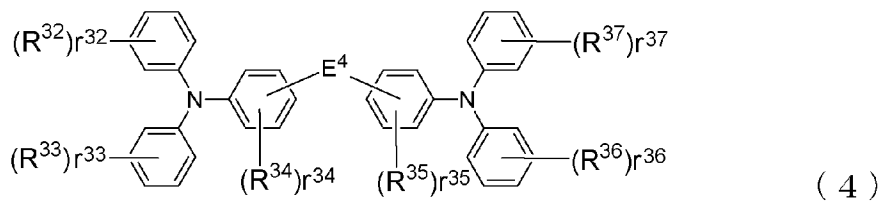
(3' - 7)

[0157] <アリールアミン化合物 (β)>

本発明においては、正孔輸送層を形成する化合物として、2個のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基（即ち、ヘテロ原子を含まない2価の基）で結合されている分子構造を有するアリールアミン化合物（β）が使用される。

このようなアリールアミン化合物（β）は、例えば下記の一般式（4）で表わされる。

[化115]



(4)

[0158] (R³²~R³⁷及びr³²~r³⁷)

上記一般式（４）において、 $r^{32} \sim r^{37}$ は、分子中のベンゼン環に結合し得る基 $R^{32} \sim R^{37}$ の数を示すものであり、 r^{32} 、 r^{33} 、 r^{36} 、 r^{37} は、 $0 \sim 5$ の整数であり、 r^{34} 、 r^{35} は、 $0 \sim 4$ の整数を表す。即ち、 $r^{32} \sim r^{37}$ の値が 0 であるときは、当該ベンゼン環には基 $R^{32} \sim R^{37}$ が結合していないことを意味する。

[0159] $R^{32} \sim R^{37}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換もしくは置換芳香族炭化水素基または無置換もしくは置換芳香族複素環基を示す。また、 $R^{32} \sim R^{37}$ が複数存在するものは（ $r^{32} \sim r^{37}$ が 2 以上の場合）、互いに結合して環を形成していても良い。

[0160] 上記の $R^{32} \sim R^{37}$ において、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基または炭素原子数 2 ないし 6 の無置換アルケニル基は、直鎖状若しくは分岐状でもよく、具体的には、一般式（３）の $R^{17} \sim R^{28}$ について例示したものと同一アルキル基及びアルケニル基を挙げることができる。

芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の具体例としては、 $R^{17} \sim R^{28}$ の場合と同様な基をあげることができる。

[0161] さらに、上記のアルケニル基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は置換基を有していてもよく、このような置換基としても、 $R^{17} \sim R^{28}$ について挙げた置換基と同じ基を挙げることができる。

[0162] また、基 $R^{32} \sim R^{37}$ の中で複数存在するものが互いに結合して環を形成する場合、単結合を介して互いに結合して環を形成していてもよいし、或いは置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。特に、ジメチルメチレン基を介して互いに結合して環を形成していることが好ましい。

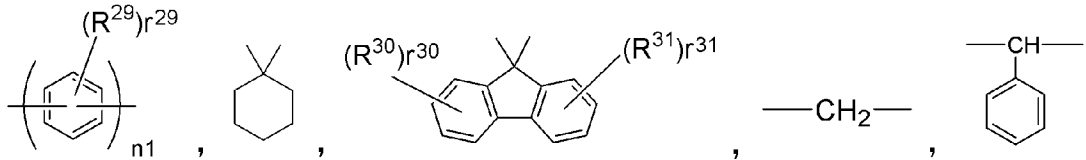
[0163] 本発明において、 $R^{32} \sim R^{37}$ の少なくとも一つが、重水素原子若しくは重水素原子を含む置換基（例えば、置換基として重水素原子を有するアルケニル基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基）であることが好ましい。

[0164] (E⁴)

また、一般式(4)において、E⁴は、前述した一般式(3)中のE¹~E³と同じであり、単結合或いは2価の炭化水素基を示す。

この2価の炭化水素基は、先のE¹~E³について述べたとおり、下記式；

[化116]



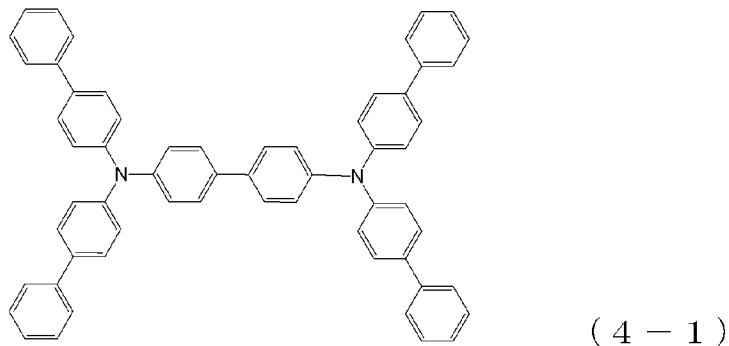
で表される。

[0165] 上記の式において、n₁は、1~3の整数を表し、R²⁹、R³⁰及びR³¹の数を示すr²⁹、r³⁰、r³¹は、それぞれ、0~4の整数を表す。また、R²⁹、R³⁰及びR³¹は、それぞれ、前記R¹⁷~R²⁸と同様の原子もしくは基を示すものである。

[0166] 一般式(4)のアリールアミン化合物(β)の具体例；

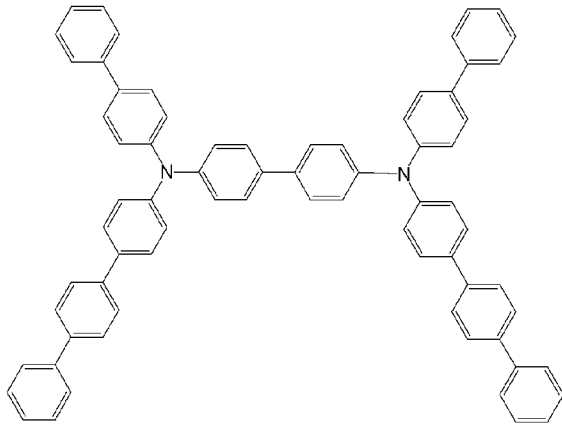
上述した一般式(4)で表されるアリールアミン化合物(β)の具体例としては、これに限定されるものではないが、例えば、以下の(4-1)~(4-23)の化合物を挙げることができる。

[0167] [化117]



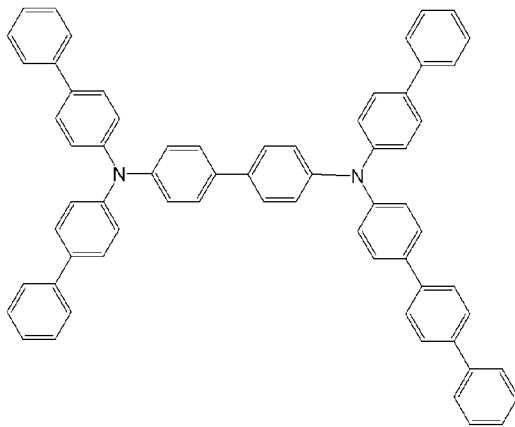
[0168]

[化118]



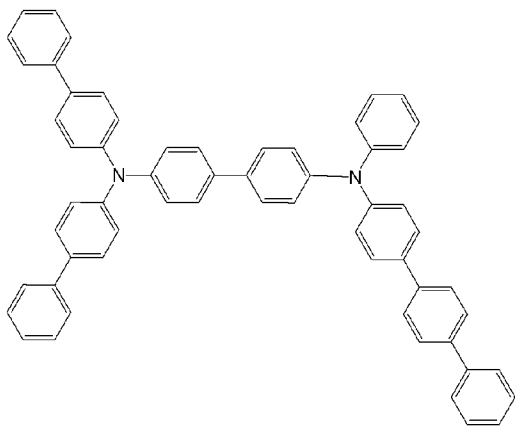
(4 - 2)

[0169] [化119]



(4 - 3)

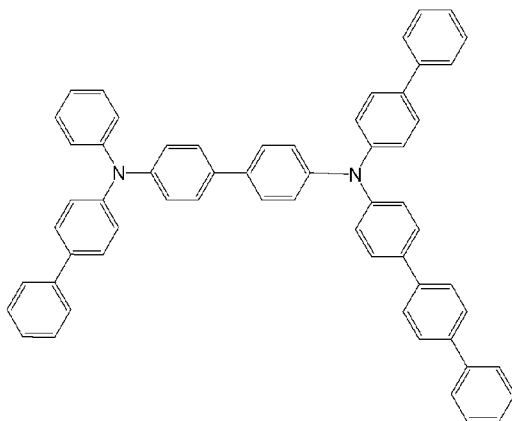
[0170] [化120]



(4 - 4)

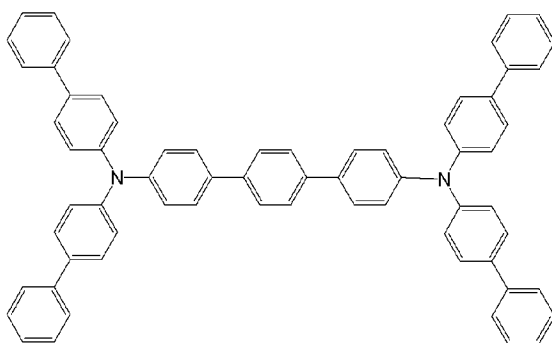
[0171]

[化121]



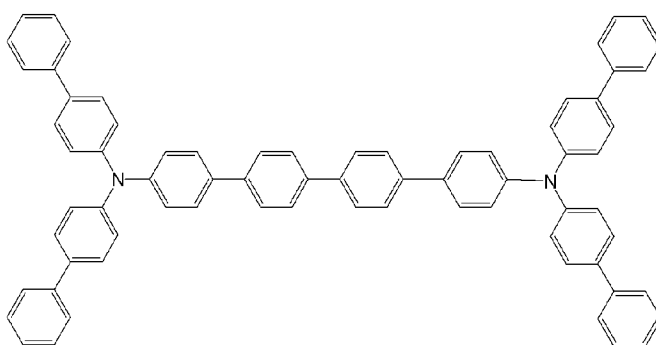
(4 - 5)

[0172] [化122]



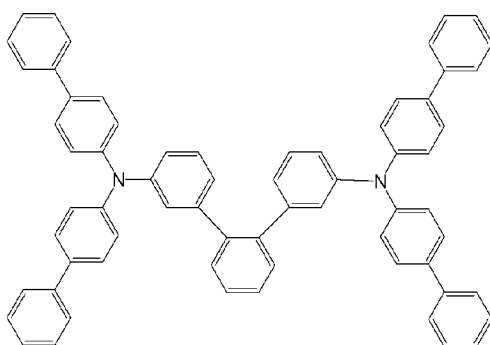
(4 - 6)

[0173] [化123]



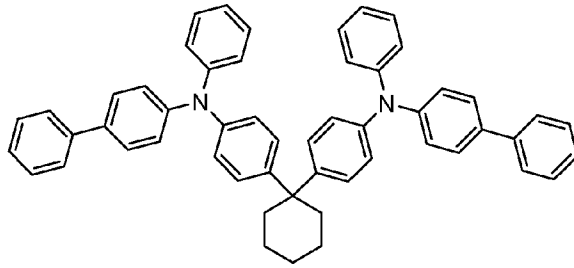
(4 - 7)

[0174] [化124]



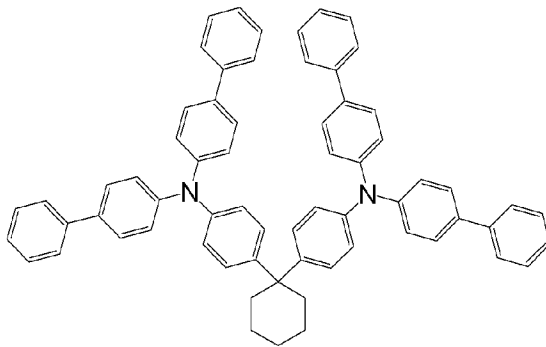
(4 - 8)

[0175] [化125]



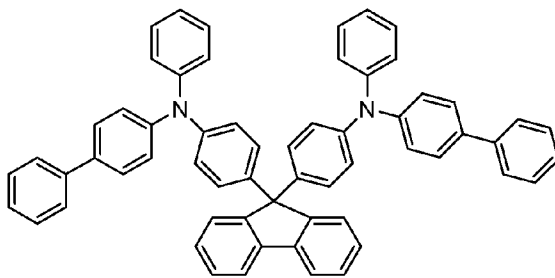
(4 - 9)

[0176] [化126]



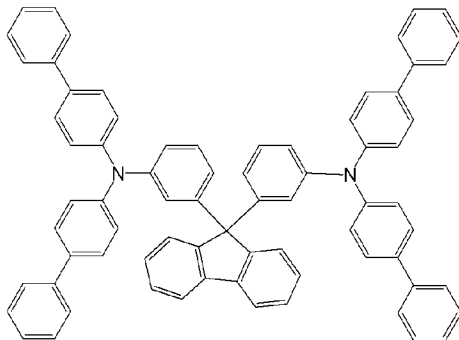
(4 - 1 0)

[0177] [化127]



(4 - 1 1)

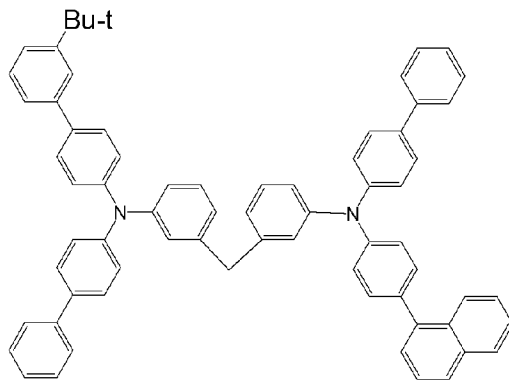
[0178] [化128]



(4 - 1 2)

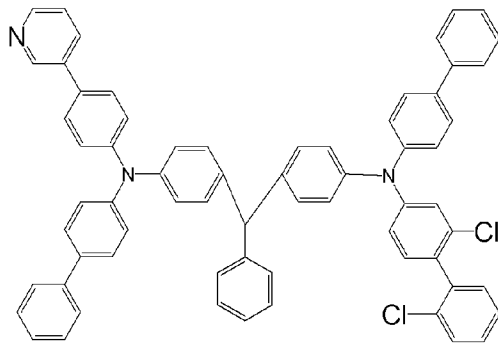
[0179]

[化129]



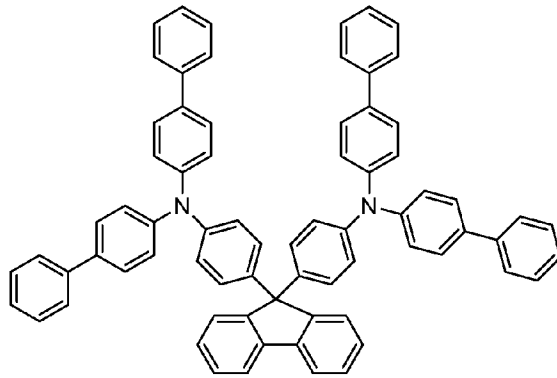
(4 - 1 3)

[0180] [化130]



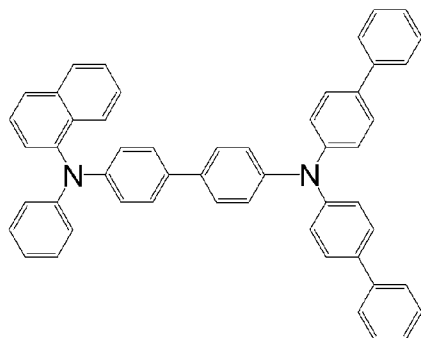
(4 - 1 4)

[0181] [化131]



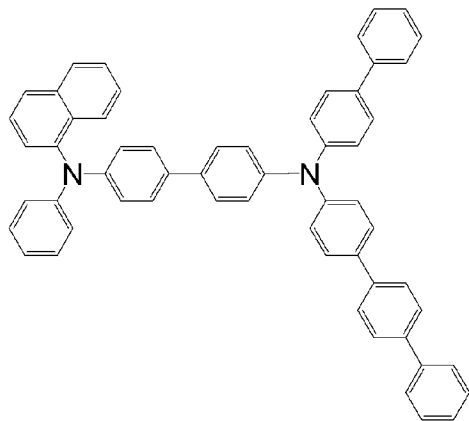
(4 - 1 5)

[0182] [化132]



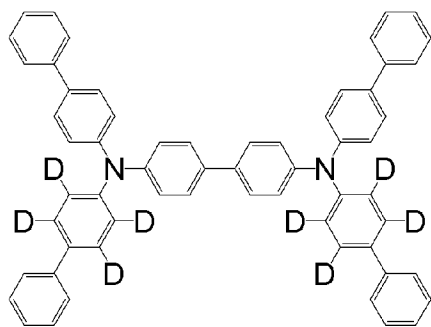
(4 - 1 6)

[0183] [化133]



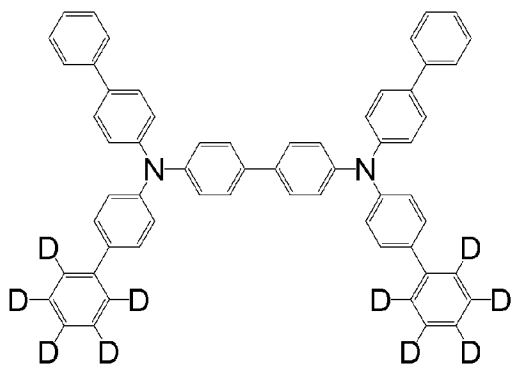
(4-17)

[0184] [化134]



(4-18)

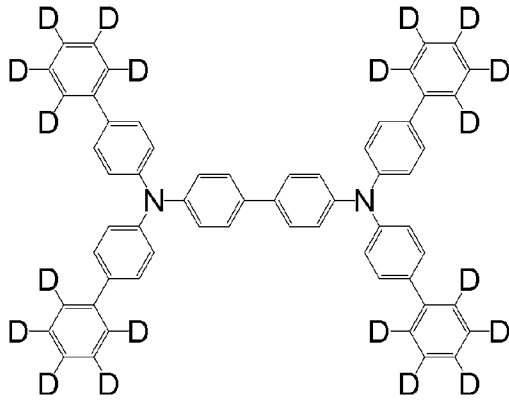
[0185] [化135]



(4-19)

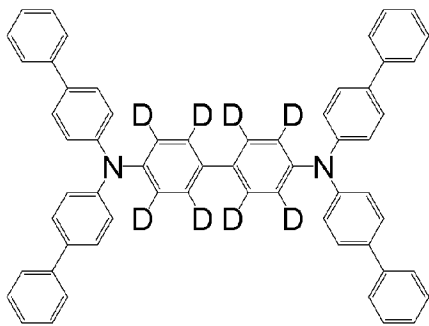
[0186]

[化136]



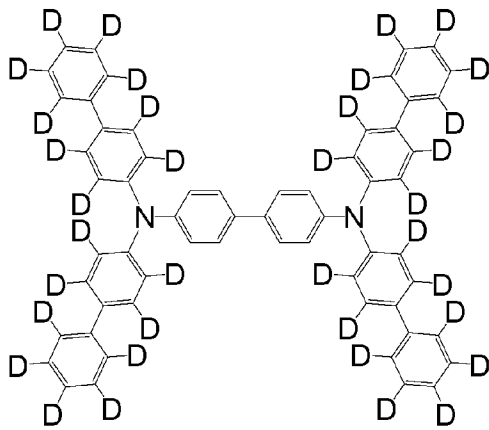
(4 - 2 0)

[0187] [化137]



(4 - 2 1)

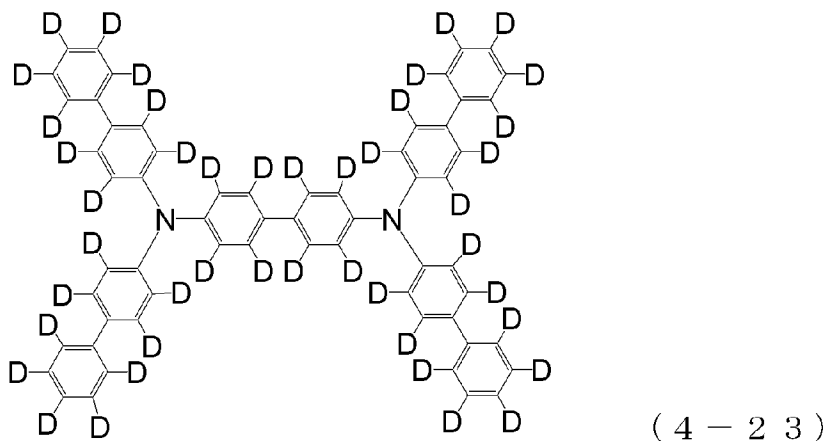
[0188] [化138]



(4 - 2 2)

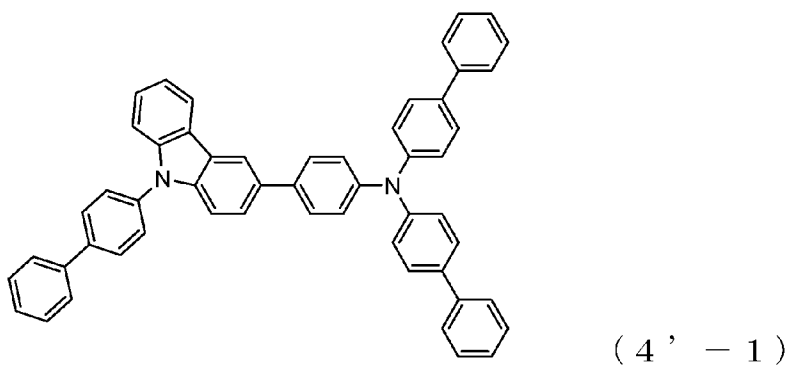
[0189]

[化139]

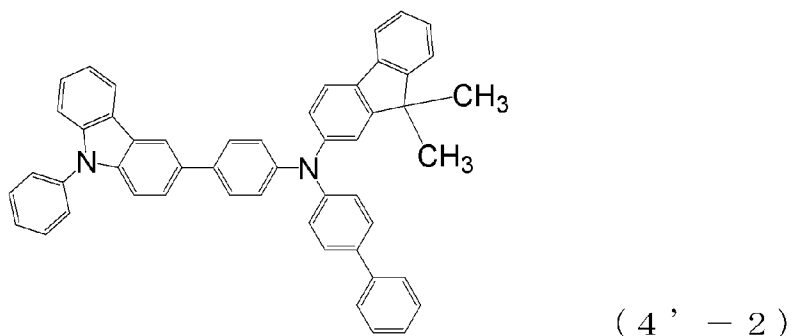


[0190] また、前述した一般式(4)で表されるものではないが、下記(4'-1)及び(4'-2)で示すようなトリフェニルアミン骨格を2個有する化合物もアリアルアミン化合物(β)として、正孔輸送層の形成に好適に使用することができる。

[0191] [化140]



[0192] [化141]



[0193] <有機EL素子の構造>

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層

、発光層及び電子輸送層がこの順に形成されているという基本構造を有しているものであり、特に、正孔注入層が、トリフェニルアミン骨格を有するアリールアミン化合物 (α) により形成され、正孔輸送層は、トリフェニルアミン骨格を有するアリールアミン化合物 (β) により形成され、さらに、電子輸送層が、前述した一般式 (1) 或いは (2) の電子輸送性化合物により形成されているという構造を有している。

以下、この有機EL素子を構成する各層について説明する。

[0194] <陽極及び陰極>

本発明の有機EL素子において、陽極は、透明プラスチック基板（例えばポリエチレンテレフタレート基板）やガラス基板などの透明基板上への蒸着により設けられるものであり、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料により形成される。

[0195] また、陰極としては、アルミニウムのような仕事関数の低い金属や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0196] <正孔注入層>

正孔注入層は、前述したアリールアミン化合物 (α)、即ち、トリフェニルアミン骨格を分子中に3個以上有する化合物により形成される。即ち、このアリールアミン化合物 (α) は、正孔移動度が極めて大きく、しかも薄膜状態が安定に維持できる。従って、このような化合物を用いて正孔注入層を形成することにより、発光効率の向上、駆動電圧の低減及び長寿命化を実現できるのである。

[0197] また、本発明においては、発光効率、駆動電圧、耐久性等の性能が損なわれない限りにおいて、正孔注入層形成用材料として知られている他の化合物、例えば、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物；その他の塗布型（有機溶剤可溶性）の高分子材料などを、上記のアリールアミン化合物 (α) と併用することもできる。このような他の化合物は、アリールアミン

化合物 (α) との混合物の形で正孔注入層を形成することができ、この場合、アリアルアミン化合物 (α) 当り 50 重量%以下の少量とすべきである。また、アリアルアミン化合物 (α) により形成された層に積層する形で、他の化合物の層を 1 層或いは複数層設けることもできる。

[0198] <正孔輸送層>

正孔注入層に隣接して設けられる正孔輸送層は、前述したアリアルアミン化合物 (β)、トリフェニルアミン骨格を分子中に 2 個有する化合物により形成される。

この正孔輸送層も、上述した正孔注入層と同様、アリアルアミン化合物 (β) 以外の他の正孔輸送性化合物が併用されていてもよい。このような他の化合物は、アリアルアミン化合物 (β) との混合物の形で正孔輸送層を形成することができ、この場合、本発明の有機 EL 素子の性能が損なわれない範囲の量で (例えばアリアルアミン化合物 (β) 当り 50 重量%以下)、併用すべきである。また、アリアルアミン化合物 (β) により形成された層に積層する形で、他の正孔輸送性化合物の層を 1 層或いは複数層設けることもできる。

[0199] <発光層>

発光層は、従来公知の有機 EL 素子に使用されているものと同じであり、例えば、Alq₃等のキノリノール誘導体の金属錯体のほか、亜鉛、ベリリウム、アルミニウムなどの各種金属の錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などの発光材料を用いて発光層を形成することができる。さらには、前述した一般式 (1) 或いは一般式 (2) で表されるアントラセン骨格とピリドインドール骨格を有する化合物を用いて発光層を形成することもできる。

[0200] また、ホスト材料及びドーパント材料 (ゲスト材料) を用いて発光層を形成することもできる。この場合、ホスト材料としては、上記の前記発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフ

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

[0201] 更に、ゲスト材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体、 FIrpic 、 FIr6 などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などが用いられる。

このときのホスト材料としては、4,4'-ジ(N-カルbazolil)ビフェニル(CBP)、TC TA、mCPなどのカルbazolil誘導体などの正孔注入・輸送性のホスト材料を用いることができ、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(TPBI)などの電子輸送性のホスト材料も使用することができる。このようなホスト材料を使用することにより高性能の有機EL素子を作製することができる。

[0202] 尚、燐光発光体のホスト材料へのドーブは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーブすることが好ましい。

[0203] 尚、かかる発光層は、単層構造に限定されるものではなく、上述した各種の化合物を用いて形成された層が積層された積層構造を有するものであってもよい。

[0204] <電子輸送層>

本発明の有機EL素子において、電子輸送層は、前述した一般式(1)或いは一般式(2)で表される電子輸送性化合物を用いて形成される。即ち、この電子輸送性化合物は、アントラセン骨格とピリドインドール骨格とを有しており、このような構造の電子輸送性化合物を用いて電子輸送層を形成することにより、前述した正孔注入層及び正孔輸送層が有する正孔注入・輸送

特性とのバランスを確保でき、発光効率、駆動電圧、耐久性（長寿命）に関して優れた性能を発揮する有機EL素子が得られるのである。

[0205] また、かかる電子輸送層においても、前述した電子輸送性化合物以外のもの、例えば、 Alq_3 等のキノリノール誘導体の金属錯体のほか、亜鉛、ベリリウム、アルミニウムなどの各種の金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などの公知の電子輸送性材料を、併用することができる。このような他の電子輸送性材料は、一般式（1）或いは一般式（2）の電子輸送性化合物との混合物の形で電子輸送層を形成することができ、この場合、このような他の電子輸送性材料の使用量も、本発明で得られる優れた特性を損なわない範囲の少量とすべきであり、一般式（1）或いは一般式（2）の電子輸送性化合物当り50重量%以下とするのがよい。また、一般式（1）或いは一般式（2）の電子輸送性化合物により形成された層に積層する形で、他の電子輸送性材料の層を1層或いは複数層設けることもできる。

[0206] <その他の層>

本発明の有機EL素子においては、上述した特定の化合物を用いて正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層が形成されている限りにおいて、必要に応じて、他の層を設けることができる。例えば、正孔輸送層と発光層との間には電子阻止層を設けることができ、発光層と電子輸送層との間には正孔阻止層を設けることができ、さらに、電子輸送層と陰極との間には電子注入層を設けることができる。

[0207] 電子阻止層；

電子阻止層は、注入された電子が発光層を通過してしまうことを阻止するために設けられるものである。電子阻止層を形成するための材料としては、電子阻止性を有する種々の化合物を使用することができ、下記のカルバゾール誘導体が代表的である。

4, 4', 4''-トリ（N-カルバゾリル）トリフェニルアミン

(TCTA) ;

9, 9-ビス [4- (カルバゾール-9-イル) フェニル] フルオレン ;

1, 3-ビス (カルバゾール-9-イル) ベンゼン (mCP) ;

2, 2-ビス (4-カルバゾール-9-イルフェニル) アダマンタン

(Ad-Cz) ;

また、上記のカルバゾール誘導体以外にも、9- [4- (カルバゾール-9-イル) フェニル] -9- [4- (トリフェニルシリル) フェニル] -9-Hフルオレンに代表されるトリフェニルシリル基を有しており且つトリアリールアミン骨格を分子中に有している化合物なども、電子阻止層形成用の材料として使用することができる。

[0208] 正孔阻止層 ;

正孔阻止層は、注入された正孔が発光層を通過してしまうことを阻止するために設けられるものであり、バソクプロイン (BCP) などのフェナントロリン誘導体、アルミニウム (III) ビス (2-メチル-8-キノリナート) -4-フェニルフェノレート (BAIq) などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の希土類錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物により形成される。

[0209] 電子注入層 ;

電子注入層は、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いて形成することができる。

[0210] <有機EL素子の製造>

上述した構造を有する本発明の有機EL素子は、例えば陽極、陰極、及び陽極と陰極の間の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、及び適宜設けられる電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層などを、その材料の種類に応じて、蒸着法、スピンコート法、インクジェット法等の公知の方法によって透明基板上に成膜することによって製造することができる。

実施例

[0211] 以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0212] <実施例 1>

8-(9, 10-ジフェニルアントラセン-2-イル)-5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドール [化合物(2-1)] の合成；

窒素置換した反応容器に、

ヨードベンゼン 43.0 ml、

5H-ピリド[4, 3-b]インドール 50.0 g、

銅粉 1.9 g、

炭酸カリウム 82.2 g、

ジメチルスルホキシド 2.1 ml、

を加えて加熱し、170℃で3時間攪拌した。100℃まで冷却し、さらにトルエン500 mlを加えて、100℃で1時間攪拌した。不溶物をろ過によって除き、ろ液を減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：NHシリカゲル、溶離液：トルエン）によって精製し、5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドールの黄色液体69.9 g（収率96%）を得た。

[0213] 上記で得られたインドール化合物の黄色液体 27.2 g

ジメチルホルムアミド 150 ml

を窒素置換した反応容器に加え、攪拌しながら、

N-ブロモスクシンイミド 23.8 g

を加えて加熱し、50℃で10時間攪拌した。室温まで冷却し、クロロホルム300 ml、水300 mlを加えた後に攪拌し、その後有機相を分液した。有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：NHシリカゲル、溶離液：トルエン/ヘキサン）によって精製し、8-ブロモ-5-フェニル-5H-ピ

リド[4, 3-b]インドールの黄色液体 18.0 g (収率 50%) を得た。

[0214] 上記で得られたピリドインドールのブロモ化物 2.8 g、
9, 10-ジフェニルアントラセン-2-ボロン酸 3.6 g、
テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.1 g、
2 M炭酸カリウム水溶液 22 ml、
トルエン 60 ml、
エタノール 15 ml、

を窒素置換した反応容器に加えて加熱し、攪拌しながら 16 時間還流した。
室温まで冷却し、トルエン 100 ml、飽和食塩水 100 ml を加えた後に
攪拌し、その後有機相を分液した。

この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮すること
によって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ(担体: NHシリカゲル、溶離液: トルエン/ヘキサン)によって精製し、8-(9, 10-ジフェニルアントラセン-2-イル)-5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドール[化合物(2-1)]の黄色粉体 3.0 g (収率 61%) を得た。

[0215] 尚、得られた黄色粉体については NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 28 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.39 (1H)
= 8.52 (1H)
= 8.36 (1H)
= 7.98 (1H)
= 7.84 (1H)
= 7.74 (3H)
= 7.50-7.67 (16H)
= 7.45 (1H)
= 7.35 (2H)
= 7.29 (1H)

[0216] <実施例 2>

8-[9, 10-ジ(ナフタレン-2-イル)-アントラセン-2-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドール [化合物(2-2)] の合成;

実施例 1 で得られたピリドインドールのブロモ化物(8-ブロモ-5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドール)を用いて、次のようにして合成を行った。

上記のピリドインドールのブロモ化物 2.0 g

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

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.4 g

2M炭酸カリウム水溶液 10 ml

トルエン 20 ml

エタノール 5 ml

を窒素置換した反応容器に加えて加熱し、攪拌しながら 5.5 時間還流した。室温まで冷却し、トルエン 50 ml、水 30 ml を加えた後に攪拌し、その後、有機相を分液した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ(担体: NHシリカゲル、溶離液: トルエン)によって精製し、8-[9, 10-ジ(ナフタレン-2-イル)-アントラセン-2-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4, 3-b]インドール [化合物(2-2)] の黄色粉体 2.2 g (収率 53%) を得た。

[0217] 尚、得られた黄色粉体については NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 32 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.32 (1H)

= 8.48 (1H)

= 8.32 (1H)

= 8.11 (2H)

= 8.02 – 8.07 (5 H)

= 7.95 (2 H)

= 7.88 (1 H)

= 7.68 – 7.78 (5 H)

= 7.58 – 7.64 (7 H)

= 7.49 (3 H)

= 7.37 (1 H)

= 7.33 (2 H)

= 7.24 (1 H)

[0218] <実施例 3>

8 – [4 – [10 – (ナフタレン – 2 – イル) アントラセン – 9 – イル] フェニル] – 5 – フェニル – 5 H – ピリド[4, 3 – b]インドール [化合物 (1 – 6)] の合成 ;

8 – (4 – ブロモフェニル) – 5 – フェニル – 5 H – ピリド[4, 3 – b]インドールを合成し、このピリドインドール誘導体を原料として用いた。

窒素置換した反応容器に、

上記ピリドインドール誘導体 4.0 g

10 – (ナフタレン – 2 – イル) アントラセン – 9 – ボロン酸
4.1 g

テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.3 g

2 M炭酸カリウム水溶液 15 ml

トルエン 32 ml

エタノール 8 ml

を加えて加熱し、攪拌しながら 18 時間還流した。室温まで冷却し、ろ過により析出物を採取した。析出物を 1, 2 – ジクロロベンゼンに加熱しながら溶解し、不溶物をろ過によって除いた後、ろ液を減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物を 1, 2 – ジクロロベンゼンによる再結晶によって精製し、8 – [

4 - (10 - ナフタレン - 2 - イル - アントラセン - 9 - イル) - フェニル] - 5 - フェニル - 5H - ピリド [4, 3 - b] インドール [化合物 (1 - 6)] の黄色粉体 2.5 g (収率 40%) を得た。

[0219] 得られた黄色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 30 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.50 (1H)
= 8.62 (1H)
= 8.57 (1H)
= 8.09 (1H)
= 8.04 (1H)
= 7.99 (3H)
= 7.92 (2H)
= 7.87 (2H)
= 7.75 (2H)
= 7.66 - 7.72 (2H)
= 7.55 - 7.66 (9H)
= 7.30 - 7.40 (5H)

[0220] <実施例 4>

8 - [3 - [10 - (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン - 9 - イル] フェニル] - 5 - フェニル - 5H - ピリド [4, 3 - b] インドール [化合物 (1 - 11)] の合成 ;

実施例 3 と同様、8 - (3 - クロロフェニル) - 5 - フェニル - 5H - ピリド [4, 3 - b] インドール を合成し、このピリドインドール誘導体を原料として用いた。

窒素置換した反応容器に、

上記のピリドインドール誘導体 2.85 g

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

3.35 g

酢酸パラジウム 0.05 g
ブチルジアダマンチルホスフィン 0.17 g
りん酸三カリウム 5.11 g
キシレン 29 ml

を加えて加熱し、攪拌しながら26時間還流した。室温まで冷却し、トルエン50ml、水100mlを加えた後に攪拌し、その後有機相を分液した。有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：NHシリカゲル、溶離液：トルエン／ヘキサン）によって精製し、8-[3-[10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル]フェニル]-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール[化合物(1-11)]の黄白色粉体1.81g（収率36.2%）を得た。

[0221] 得られた黄白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.41 (1H)
= 8.52 (2H)
= 8.08 (1H)
= 8.02 (1H)
= 8.00 (1H)
= 7.93 (2H)
= 7.90 (1H)
= 7.87 (2H)
= 7.83 (1H)
= 7.76-7.73 (3H)
= 7.62 (5H)
= 7.56 (2H)
= 7.54-7.49 (3H)

$$= 7.37 (2H)$$

$$= 7.31 (3H)$$

[0222] <実施例5>

8-[4-[10-フェニルアントラセン-9-イル]ナフタレン-1-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール[化合物(1-15)]の合成;

実施例3と同様、8-(4-ブロモナフタレン-1-イル)-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)を合成し、このピリドインドール誘導体を原料として用いた。

窒素置換した反応容器に、

上記のピリドインドール誘導体 4.00 g

10-フェニルアントラセン-9-ボロン酸 2.92 g

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.51 g

2M炭酸カリウム水溶液 8 ml

ジオキサン 32 ml

を加えて加熱し、攪拌しながら20時間還流した。室温まで冷却し、トルエン、水を加えた後に攪拌し、その後有機相を分液した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ(担体: NHシリカゲル、溶離液: トルエン)によって精製した後、アセトンとメタノールの混合溶媒による晶析、オージクロロベンゼンとヘキサンの混合溶媒による晶析を繰り返すことによって、8-[4-[10-フェニルアントラセン-9-イル]ナフタレン-1-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール[化合物(1-15)]の黄白色粉体3.20 g(収率58%)を得た。

[0223] 得られた黄白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の30個の水素のシグナルを検出した。

$$\delta (\text{ppm}) = 9.47 (1H)$$

= 8.59 (1H)
= 8.54 (1H)
= 8.16 (1H)
= 7.84 – 7.55 (18H)
= 7.46 (1H)
= 7.39 – 7.34 (3H)
= 7.30 – 7.26 (4H)

[0224] <実施例6>

8-[4-[10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-イル]ナフタレン-1-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール [化合物(1-17)] の合成;

実施例5と同様、ピリドインドール誘導体(8-(4-ブロモナフタレン-1-イル)-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール)を使用し、次の合成反応を行った。

窒素置換した反応容器に、

上記のピリドインドール誘導体 3.50 g

10-(ナフタレン-1-イル)アントラセン-9-ボロン酸
3.26 g

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.45 g

2M炭酸カリウム水溶液 7 ml

ジオキサン 30 ml

を加えて加熱し、攪拌しながら20時間還流した。室温まで冷却し、トルエン、水を加えた後に攪拌し、その後有機相を分液した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をトルエンとヘキサンの混合溶媒による晶析、シリカゲルによる吸着精製、メタノール洗浄、トルエンとヘキサンの混合溶媒による晶析、トルエンとメタノールの混合溶媒による晶析を繰り返すことによって、8-[4

— [10—(ナフタレン—1—イル)アントラセン—9—イル]ナフタレン—1—イル]—5—フェニル—5H—ピリド[4, 3—b]インドール [化合物(1—17)]の白色粉体1.60g(収率31%)を得た。

[0225] 得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の32個の水素のシグナルを検出した。

$$\begin{aligned}\delta(\text{ppm}) &= 9.48 (1\text{H}) \\ &= 8.59 - 8.56 (2\text{H}) \\ &= 8.19 - 8.04 (3\text{H}) \\ &= 7.85 - 7.46 (17\text{H}) \\ &= 7.40 - 7.25 (9\text{H})\end{aligned}$$

[0226] <実施例7>

8—[4—[10—(ナフタレン—2—イル)アントラセン—9—イル]ナフタレン—1—イル]—5—フェニル—5H—ピリド[4, 3—b]インドール [化合物(1—18)]の合成;

実施例5と同様、ピリドインドール誘導体(8—(4—ブロモナフタレン—1—イル)—5—フェニル—5H—ピリド[4, 3—b]インドール)を使用し、次の合成反応を行った。

窒素置換した反応容器に、

上記のピリドインドール誘導体 2.30g

10—(ナフタレン—2—イル)アントラセン—9—ボロン酸
2.31g

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.30g

2M炭酸カリウム水溶液 5ml

ジオキサン 18ml

を加えて加熱し、攪拌しながら20時間還流した。室温まで冷却し、トルエン、水を加えた後に攪拌し、その後有機相を分液した。この有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。

粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：NHシリカゲル、溶離液：トルエン／ヘキサン）によって精製した後、トルエンとヘキサンの混合溶媒による晶析、メタノール洗浄、アセトンとメタノールの混合溶媒による晶析を繰り返すことによって、8-[4-[10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル]ナフタレン-1-イル]-5-フェニル-5H-ピリド[4,3-b]インドール[化合物(1-18)]の黄色固体0.95g（収率28%）を得た。

[0227] 得られた黄色固体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の32個の水素のシグナルを検出した。

$$\begin{aligned}\delta \text{ (ppm)} &= 9.47 \text{ (1H)} \\ &= 8.59 \text{ (1H)} \\ &= 8.55 \text{ (1H)} \\ &= 8.17 - 8.05 \text{ (4H)} \\ &= 7.96 \text{ (1H)} \\ &= 7.83 - 7.78 \text{ (4H)} \\ &= 7.74 - 7.58 \text{ (12H)} \\ &= 7.45 \text{ (1H)} \\ &= 7.38 \text{ (1H)} \\ &= 7.34 - 7.27 \text{ (6H)}\end{aligned}$$

[0228] <実施例8>

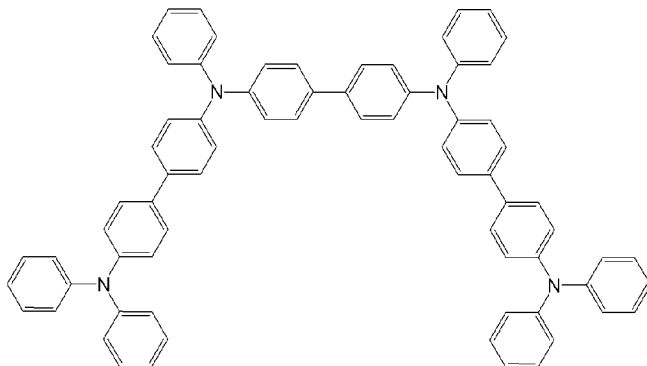
下記の手順で、図1に示す構造の有機EL素子を作製した。即ち、この有機EL素子は、ガラス基板1上に透明陽極2（ITO電極）、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、電子注入層7、陰極（アルミニウム電極）8が順に蒸着により設けられた構造を有している。

[0229] 先ず、膜厚150nmのITO（Indium Tin Oxide）を成膜したガラス基板1をイソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を20分間行った後、200℃に加熱したホットプレート上にて10分間乾燥を行った。その後、UVオゾン処理を5分間行った後、このITO付きガラス基板を真空蒸着機内

に取り付け、0.001 Pa以下まで減圧した。

続いて、下記化合物(3-1)を用いての蒸着により、透明陽極2を覆うように膜厚20 nmの正孔注入層3を形成した。

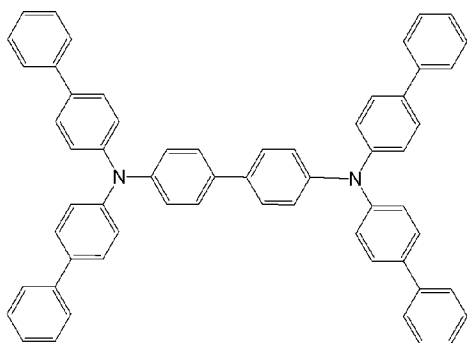
[化142]



(3-1)

[0230] この正孔注入層3の上に、下記化合物(4-1)を用いての蒸着により膜厚40 nmの正孔輸送層4を形成した。

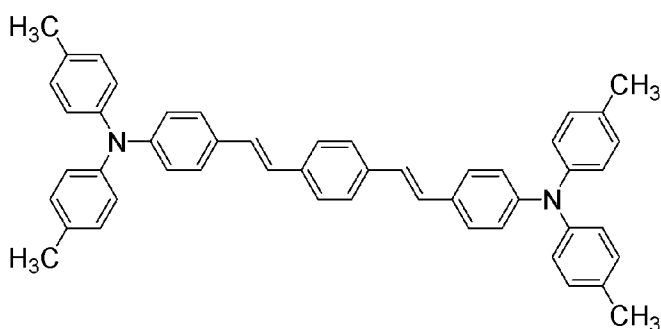
[化143]



(4-1)

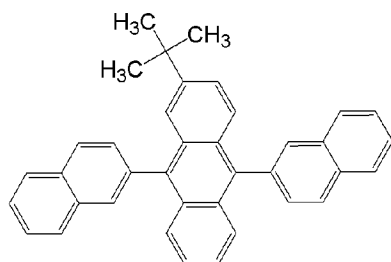
[0231] この正孔輸送層4の上に、下記化合物(5)と下記化合物(6)とを、重量比が5:95となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚30 nmの発光層5を形成した。

[化144]



(5)

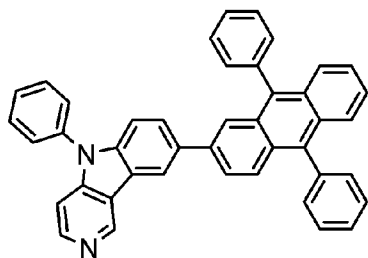
[化145]



(6)

[0232] この発光層5の上に、下記の化合物(2-1)を用いての蒸着により、30nmの厚みの電子輸送層6を形成した。

[化146]



(2-1)

[0233] この電子輸送層6の上に、電子注入層7としてフッ化リチウムを膜厚0.5nmとなるように蒸着した。

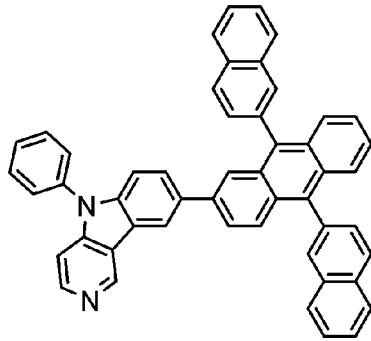
最後に、アルミニウムを150nm蒸着して陰極8を形成した。

[0234] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0235] <実施例9>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物2-2を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化147]



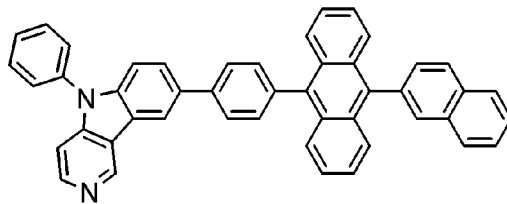
(2 - 2)

[0236] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0237] <実施例10>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物1-6を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化148]



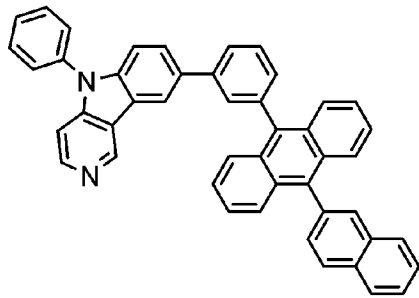
(1 - 6)

[0238] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0239] <実施例11>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物1-11を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化149]



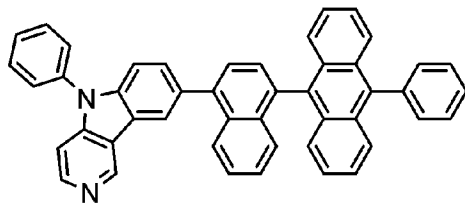
(1 - 1 1)

[0240] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0241] <実施例12>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物1-15を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化150]



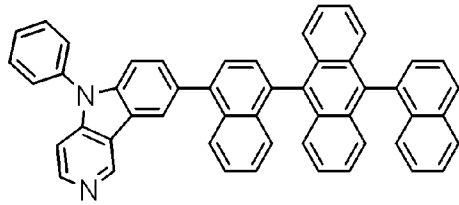
(1 - 1 5)

[0242] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0243] <実施例13>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物1-17を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化151]



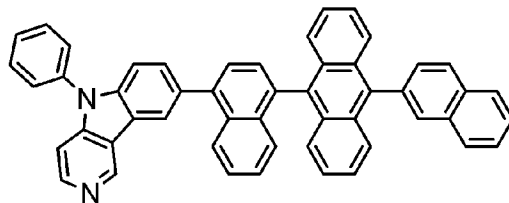
(1 - 1 7)

[0244] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0245] <実施例14>

化合物2-1に代えて下記構造式の化合物1-18を用いて膜厚30nmの電子輸送層6を形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

[化152]



(1 - 1 8)

[0246] 作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0247] <比較例1>

比較のために、化合物2-1に代えてAlq₃を用いて膜厚30nmの電子輸送層6形成した以外は、実施例8と同様の条件で有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表1にまとめて示した。

[0248] <比較例2>

比較のために、化合物 3-1 に代えて CuPc を使用して膜厚 20 nm の正孔注入層 3 を形成した以外は、実施例 8 と同様の条件で有機 EL 素子を作製した。

作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で各種の特性を測定した。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

[0249] [表1]

| | 電圧 [V] (@ 10 mA / cm ²) | 発光効率 [cd / A] (@ 10 mA / cm ²) | 電力効率 [lm / W] (@ 10 mA / cm ²) |
|--------|--|---|---|
| 実施例 8 | 3.94 | 9.32 | 7.43 |
| 実施例 9 | 4.15 | 9.72 | 7.36 |
| 実施例 10 | 4.18 | 9.64 | 7.24 |
| 実施例 11 | 4.37 | 8.34 | 5.99 |
| 実施例 12 | 4.31 | 10.14 | 7.39 |
| 実施例 13 | 4.78 | 8.51 | 5.59 |
| 実施例 14 | 4.17 | 9.06 | 6.82 |
| 比較例 1 | 4.87 | 7.84 | 5.06 |
| 比較例 2 | 5.40 | 8.51 | 4.95 |

[0250] 比較例 1 と比較例 2 より、正孔注入層の化合物を CuPc から、化合物 3-1 に代えた場合、駆動電圧は低下するが、発光効率が低下することが確認された。これは、化合物 3-1 の正孔の移動度が高すぎるため、正孔キャリアが増大し、キャリアバランスが崩れ、再結合確率が低下したためと考えられた。

そこで、電子輸送層の化合物を、電子キャリアの輸送速度が速い材料であるアントラセン環構造とピリドインドール環構造を有する化合物（化合物 2-1、化合物 2-2、化合物 1-6、化合物 1-11、化合物 1-15、化合物 1-17、化合物 1-18）に代えたところ、実施例 8~14 に示すように、駆動電圧のさらなる低下と電流効率および電力効率の大幅な向上が確認できた。これは、正孔の移動度が高い材料と電子キャリアの輸送速度が速い材料を組み合わせることにより、正孔キャリアと電子キャリアのキャリアバランスが改善されたことを示している。

産業上の利用可能性

[0251] 本発明の有機EL素子は、発光効率が向上すると共に、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性を改善させることができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

符号の説明

- [0252]
- 1 : ガラス基板
 - 2 : 透明陽極
 - 3 : 正孔注入層
 - 4 : 正孔輸送層
 - 5 : 発光層
 - 6 : 電子輸送層
 - 7 : 電子注入層
 - 8 : 陰極

請求の範囲

[請求項1]

陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層が設けられている有機エレクトロルミネッセンス素子において、

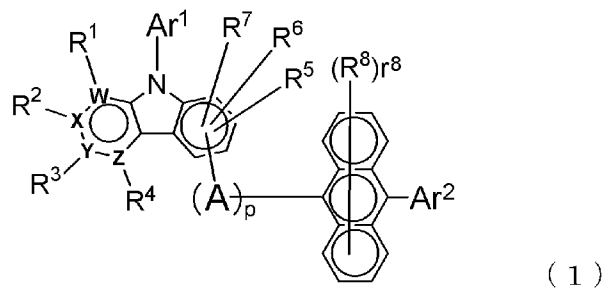
前記正孔注入層が、3個以上のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリアルアミン化合物 (α) を含み、

前記正孔輸送層が、2個のトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で結合されている分子構造を有するアリアルアミン化合物 (β) を含み、

前記電子輸送層が、下記一般式 (1) または下記一般式 (2) で表されるアントラセン環骨格とピリドインドール環骨格を有する電子輸送性化合物を含有すること、

を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子；

[化1]



一般式 (1) において、

p は、2価の基Aの数を示し、0～4の整数であり、

Aは、2価の無置換または置換芳香族炭化水素環基もしくは芳香族複素環基を示し、但し、 p が2以上であるとき、複数のAは互いに異なってよく、 p が0であるときは、Aは存在せず、アントラセン環とピリドインドール環とが単結合を介して結合しているものとし、

Ar^1 は、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、

Ar^2 は、無置換または置換芳香族炭化水素基を示し、

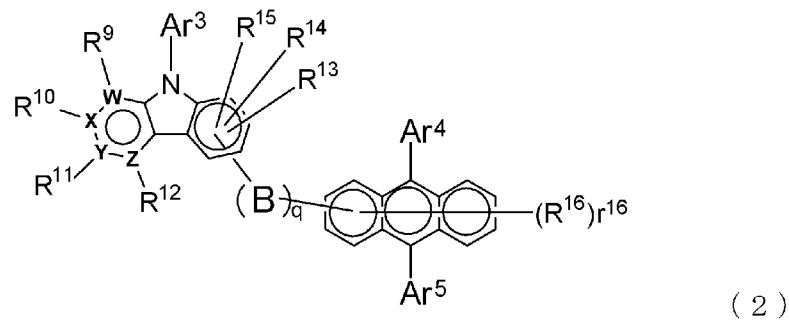
$R^1 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表し、

R^8 の数を示す r^8 は、0～8の整数を表し、

R^8 は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、または炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基を表し、 r^8 が2以上の数であるとき複数の R^8 は互いに同一でも異なってもよく、

W、X、Y及びZは、それぞれ、炭素原子または窒素原子を表すが、そのいずれか1つのみが窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子には $R^1 \sim R^4$ が結合していないものとする、

[化2]



一般式(2)において、

q は、2価の基Bの数を示し、0～4の整数であり、

Bは、2価の無置換または置換芳香族炭化水素環基もしくは芳香族複素環基を示し、但し、 q が2以上であるとき、複数のBは互いに異なってもよく、 q が0であるときは、Bは存在せず、アントラセン環とピリドインドール環とが単結合を介して結合しているものとし、

Ar^3 は、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、

$A r^4$ 及び $A r^5$ は、無置換または置換芳香族炭化水素基を示し、

$R^9 \sim R^{15}$ は、それぞれ、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を表し、

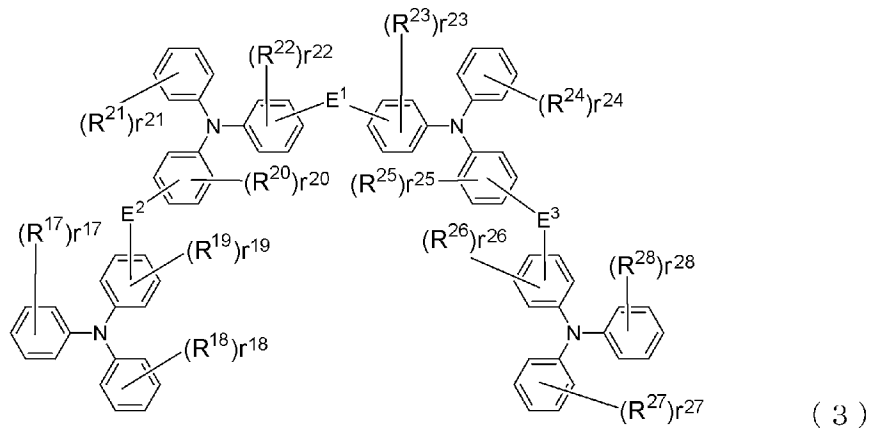
R^{16} の数を示す r^{16} は、0～7 の整数を表し、

R^{16} は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、または炭素原子数 1 ないし 6 の無置換アルキル基を表し、 r^{16} が 2 以上の数であるとき、複数の R^{16} は互いに同一でも異なってもよく、

W、X、Y 及び Z は、それぞれ、炭素原子または窒素原子を表すが、そのいずれか 1 つのみが窒素原子であるものとし、この場合の窒素原子には $R^9 \sim R^{12}$ が結合していないものとする。

[請求項2] 前記アリールアミン化合物 (α) が、下記一般式 (3) で表される請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[化3]



式中、

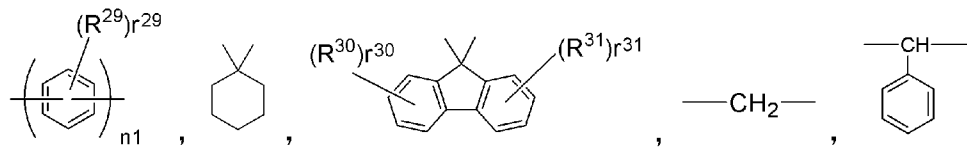
$r^{17} \sim r^{28}$ は、それぞれ $R^{17} \sim R^{28}$ の数を示すものであり、これらの内、 r^{17} 、 r^{18} 、 r^{21} 、 r^{24} 、 r^{27} 及び r^{28} は、0～5 の整数を表し、 r^{19} 、 r^{20} 、 r^{22} 、

r^{23} 、 r^{25} 及び r^{26} は、0～4の整数を表し、

$R^{17} \sim R^{28}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、炭素原子数2ないし6の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であり、これらの基の中で同一のベンゼン環に結合しているもの同士は、互いに結合して環を形成していてもよく、

$E^1 \sim E^3$ は、それぞれ、単結合或いは下記式；

[化4]



式中、

n_1 は、1～3の整数を表し、

R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} の数を示す r^{29} 、 r^{30} 、 r^{31}

は、それぞれ、0～4の整数を表し、

R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ、前記 $R^{17} \sim R^{28}$

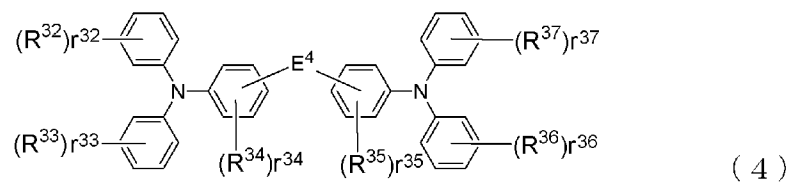
と同様の原子もしくは基を示す、

の何れかで表される2価の基を表す。

[請求項3]

前記アリアルアミン化合物(β)が、下記一般式(4)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子；

[化5]



式中、

$R^{32} \sim R^{37}$ の数を示す $r^{32} \sim r^{37}$ において、 r_{32} 、

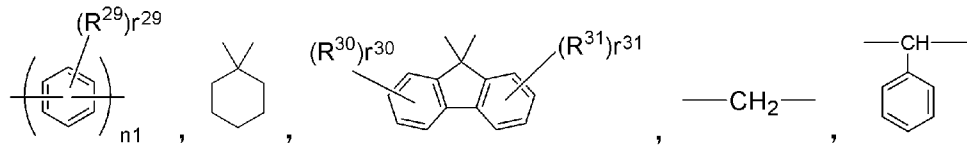
r_{33} 、 r_{36} 、 r_{37} は、0～5の整数を表し、 r_{34} 、

r_{35} は0～4の整数を表し、

$R^{32} \sim R^{37}$ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の無置換アルキル基、炭素原子数2ないし6の無置換もしくは置換アルケニル基、無置換または置換芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基であり、これらの基の中で同一のベンゼン環に結合しているもの同士は、互いに結合して環を形成していてもよく、

E^4 は、単結合或いは下記式；

[化6]



式中、

n_1 は、1～3の整数を表し、

R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} の数を示す r^{29} 、 r^{30} 、 r^{31}

は、それぞれ、0～4の整数を表し、

R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ、前記 $R^{17} \sim R^{28}$

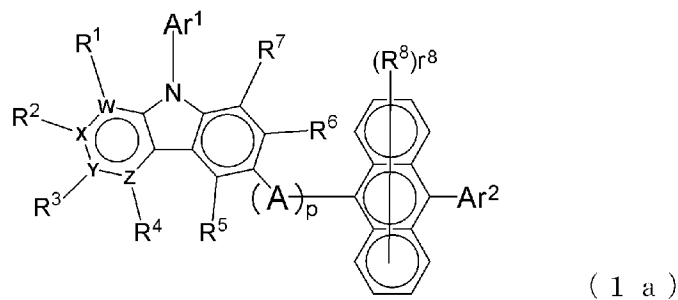
と同様の原子もしくは基を示す、

の何れかで表される2価の基を表す。

[請求項4]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1a)：

[化7]



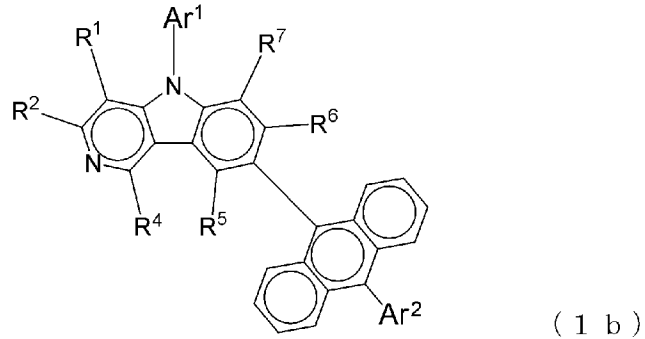
式中、

A、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^8$ 、 p 及び r^8 、W、X、Y及

びZは、前記一般式(1)で記載したとおりである、
で表される請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項5] 前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1b)：

[化8]

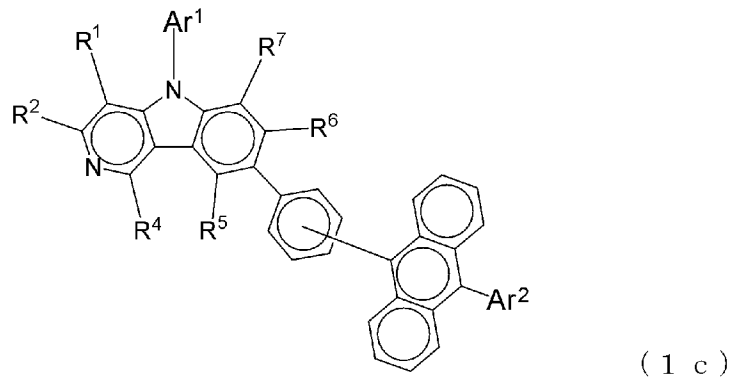


式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴~R⁷は、前記一般式
(1)で記載したとおりである、
で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6] 前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1c)：

[化9]

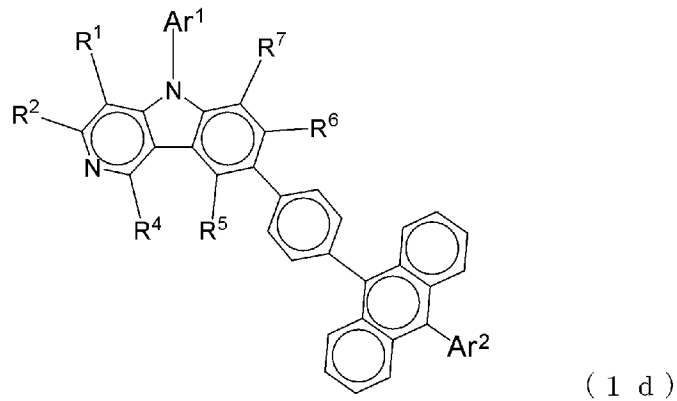


式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴~R⁷は、前記一般式
(1)で記載したとおりである、
で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項7] 前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1d)：

[化10]



式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴～R⁷は、前記一般式

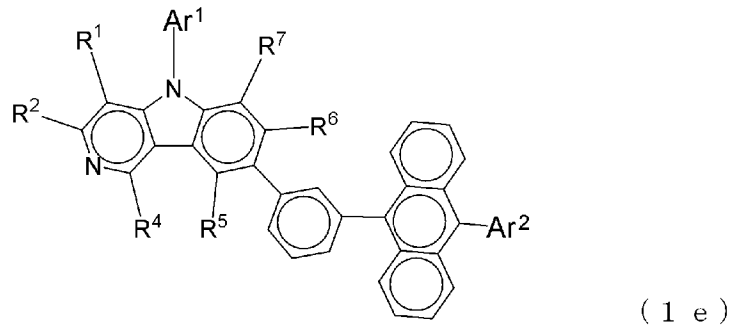
(1) で記載したとおりである、

で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1e)：

[化11]



式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴～R⁷は、前記一般式

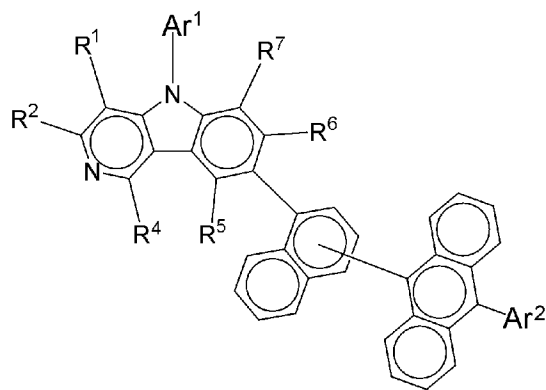
(1) で記載したとおりである、

で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1f)：

[化12]



(1 f)

式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴~R⁷は、前記一般式

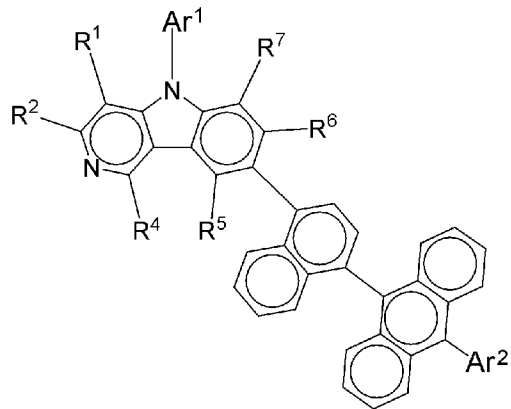
(1) で記載したとおりである、

で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(1g)：

[化13]



(1 g)

式中、

Ar¹、Ar²、R¹、R²、R⁴~R⁷は、前記一般式

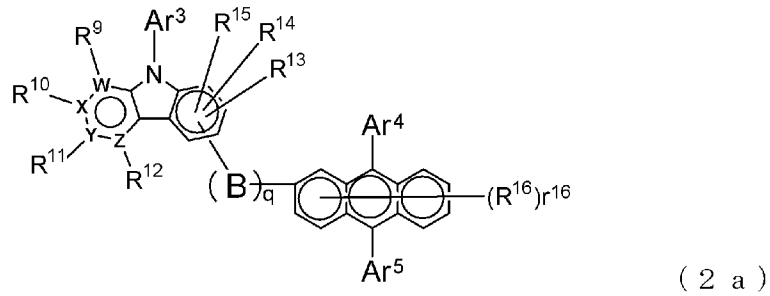
(1) で記載したとおりである、

で表される請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(2a)：

[化14]



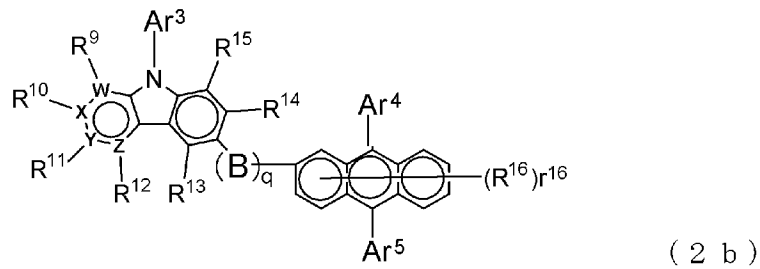
式中、

B、Ar³~Ar⁵、R⁹~R¹⁶、q及びr¹⁶、W、X、
Y及びZは、前記一般式(2)で記載したとおりである、
で表される請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項12]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(2b)：

[化15]



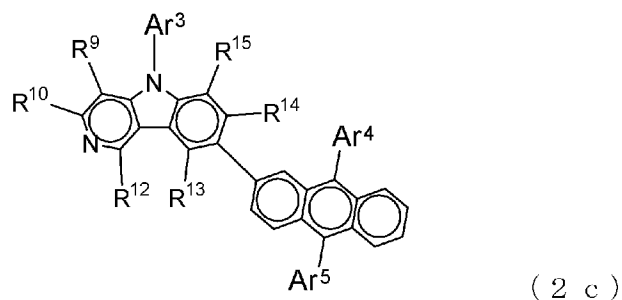
式中、

B、Ar³~Ar⁵、R⁹~R¹⁶、q及びr¹⁶、W、X、
Y及びZは、前記一般式(2)で記載したとおりである、
で表される請求項11記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(2c)：

[化16]



式中、

$Ar^3 \sim Ar^5$ 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、前記一般

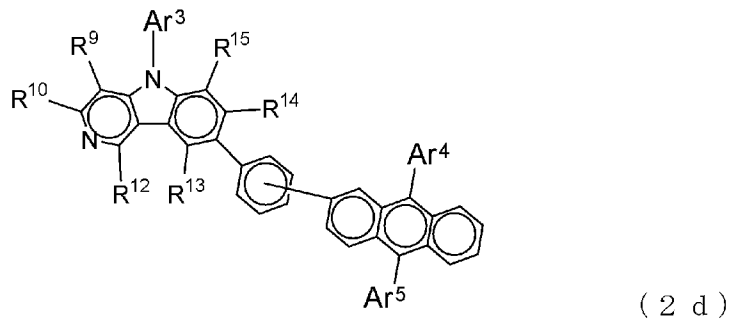
式(2)で記載したとおりである、

で表される請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項14]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(2d)：

[化17]



式中、

$Ar^3 \sim Ar^5$ 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、前記一般

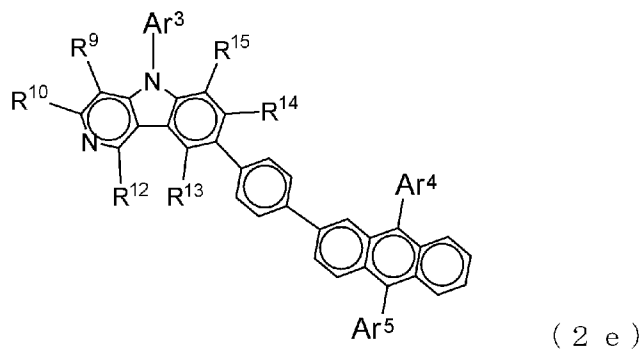
式(2)で記載したとおりである、

で表される請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項15]

前記電子輸送性化合物が、下記一般式(2e)：

[化18]



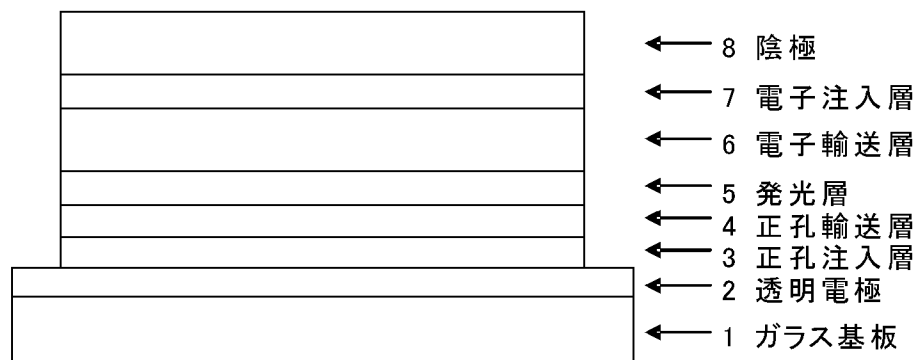
式中、

$Ar^3 \sim Ar^5$ 、 R^9 、 R^{10} 、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、前記一般

式(2)で記載したとおりである、

で表される請求項12記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i,
C09K11/06(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)n

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)

H01L51/50, C07D471/04, C07D519/00, C09K11/06, C07C211/54

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

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

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|---|-----------------------|
| X Y A | US 2009/0230857 A1 (Choi Byoung-ki, et al.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0062] to [0065]; compounds 3 to 5, 16; example 1 & KR 10-2009-0098646 A | 1 2, 3 4-15 |
| Y | WO 2009/139475 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), entire text; all drawings & US 2011/0073852 A1 & EP 2299509 A1 & CN 102027613 A & KR 10-2011-0018311 A | 2, 3 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2012 (13.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | WO 2010/035723 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 01 April 2010 (01.04.2010), entire text; all drawings & EP 2336130 A1 & CN 102164923 A & KR 10-2011-0076892 A | 2, 3 |
| A | WO 2010/114256 A2 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraph [52]; compound 43 & KR 10-2010-0109050 A | 1-15 |
| P, X | WO 2011/059000 A1 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text; all drawings (Family: none) | 1-15 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D471/04(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)n

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. H01L51/50, C07D471/04, C07D519/00, C09K11/06, C07C211/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2012年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2012年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2012年 |

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

CAplus(STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| X | US 2009/0230857 A1 (Choi Byoung-ki, et al.) 2009.09.17, [0062]-[0065], Compound 3-5, 16, Eample 1 & KR 10-2009-0098646 | 1 |
| Y | | 2, 3 |
| A | | 4-15 |
| Y | WO 2009/139475 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2009.11.19, 全文、 全図 & US 2011/0073852 A1 & EP 2299509 A1 & CN 102027613 A & KR 10-2011-0018311 A | 2, 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、一般的な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

13.06.2012

国際調査報告の発送日

26.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 洋平

20

3210

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| Y | WO 2010/035723 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2010. 04. 01, 全文、 全図 & EP 2336130 A1 & CN 102164923 A & KR 10-2011-0076892 A | 2, 3 |
| A | WO 2010/114256 A2 (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 2010. 10. 07, [52], compound 43 & KR 10-2010-0109050 A | 1-15 |
| P, X | WO 2011/059000 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2011. 05. 19, 全文、 全図 (ファミリーなし) | 1-15 |