

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月2日(02.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/061805 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 211/54 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07C 211/61 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076434
- (22) 国際出願日: 2012年10月12日(12.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-232794 2011年10月24日(24.10.2011) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 紀昌(YOKOYAMA, Norimasa); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 樺澤 直朗(KABASAWA, Naoaki); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 大熊 寛史(OOKUMA, Hiroshi);

〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 秀一(HAYASHI, Shuichi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 英治(TAKAHASHI, Eiji); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).

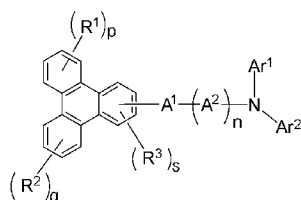
(74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

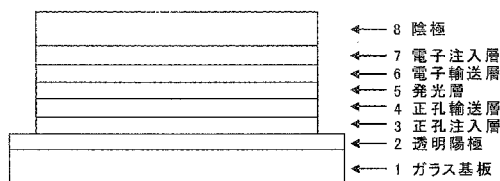
(54) Title: NEW TRIPHENYLENE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING SAID DERIVATIVE

(54) 発明の名称: 新規なトリフェニレン誘導体及び該誘導体を使用されている有機エレクトロルミネッセンス素子



(1)

[図17]



- 1... GLASS SUBSTRATE
- 2... TRANSPARENT ANODE
- 3... HOLE INJECTION LAYER
- 4... HOLE TRANSPORT LAYER
- 5... LIGHT-EMITTING LAYER
- 6... ELECTRON TRANSPORT LAYER
- 7... ELECTRON INJECTION LAYER
- 8... CATHODE

(57) Abstract: This triphenylene derivative is represented by general formula (1) below. In the formula, Ar¹ and Ar² are aromatic bases. This compound has a structure in which an aromatic tertiary amine has been introduced into a triphenylene ring. This structure gives the structure the following characteristics: (A) excellent hole injection properties; (B) high hole mobility; (C) outstanding electron stopping power; (D) stable thin film status; and (E) excellent heat resistance. The derivative is effective as a hole transport substance used in organic EL elements.

(57) 要約: 本発明のトリフェニレン誘導体は、下記一般式(1); 式中、Ar¹及びAr²は芳香族基である、で表される。この化合物は、トリフェニレン環に芳香族第三級アミンが導入された構造を有しており、このような構造に関連して、(A)正孔の注入特性が良い、(B)正孔の移動度が大きい、(C)電子阻止能力に優れている、(D)薄膜状態が安定である及び(E)耐熱性に優れているという特性を有しており、有機EL素子に使用される正孔輸送性物質として有用である。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 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))

明 細 書

発明の名称：

新規なトリフェニレン誘導体及び該誘導体が使用されている有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、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適した新規化合物（トリフェニレン誘導体）及び該化合物を含む有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

背景技術

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

[0003] 1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を実用的なものにした。彼ら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芳香族アミン化合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、有機エレクトロルミネッセンス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、各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、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、陰極を設けた構造の素子が知られており、このような素子によって高効率と耐久性が達成されている。

[0005] 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、燐光発光体の利用も検討されている。

[0006] 発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光体や燐光発光体をドーピングして作製することもできる。有機EL素子における各層を形成する有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性などの諸特性に大きな影響を与える。

[0007] 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するが、正孔、電子の両電荷を如何に効率良く発光層に受け渡すかが重要である。例えば、正孔注入性を高め且つ陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高めることによって、正孔と電子が再結合する確率を向上させ、更には発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高発光効率を得ることができる。そのため、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、さらには電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

[0008] また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

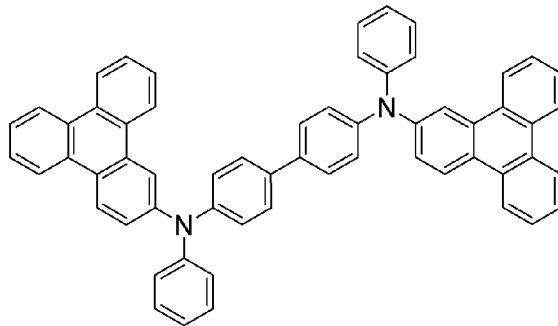
[0009] 有機EL素子に用いられる正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)ベンジジン（以後、NPDと略称する）や種々の芳香族アミン誘導体が知られている（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点(T_g)が96℃と低く、高温条件下では結晶化による素子特性の低下が起こってしまう。また、特許文献1や特許文献2に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上と優れた移動度を有するものがあるが、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなど、更なる高効率化のため、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求めら

れていた。

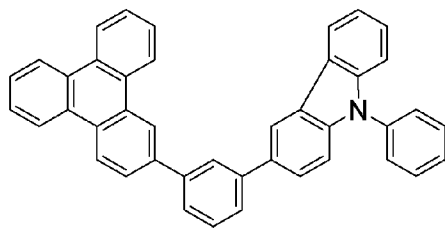
[0010] 耐熱性や正孔注入性などの特性を改良した化合物として、特許文献3及び4では、下記の式で表される置換トリフェニレン構造を有するアリールアミン化合物A及びBが提案されている。

[0011] [化1]



(化合物A)

[0012] [化2]



(化合物B)

[0013] しかしながら、これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、また、低駆動電圧化や電流効率も十分とはいえず、アモルファス性にも問題があった。そのため、アモルファス性を高めつつ、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化を可能とする化合物が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平8－48656号公報

特許文献2：特許第3194657号公報

特許文献3：WO2010／002850号公報

特許文献4：WO2011／081423号公報

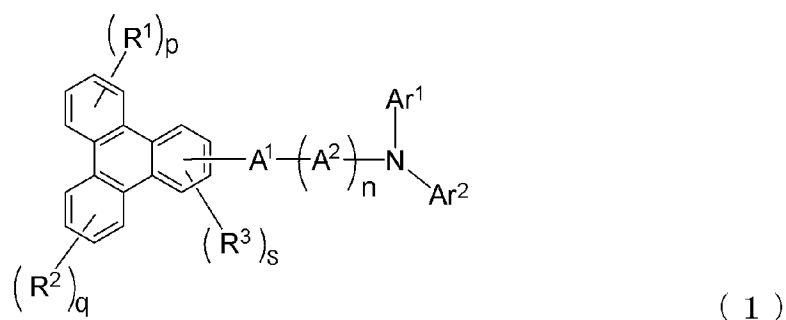
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明者らは上記の目的を達成するために、芳香族三級アミン構造が高い正孔注入・輸送能力を有していることと、トリフェニレン環構造が耐熱性及び薄膜安定性が良好であることに着目し、トリフェニレン環構造を有する種々の化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機エレクトロルミネッセンス素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行った結果、高い効率及び優れた耐久性が得られることを確認し、本発明を完成するに至った。

[0016] 本発明によれば、下記一般式（１）で表されるトリフェニレン誘導体が提供される。

[化3]



式中、

p 及び q は、それぞれ、0 または 1～4 の整数を表し、

s は、0 または 1～3 の整数を表し、

n は、0 または 1～2 の整数を表し、

Ar¹ 及び Ar² は、それぞれ、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表すが、Ar¹ と Ar² とは、単結合、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もよく、

R¹、R² 及び R³ は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、炭素原子数 1～6 のアルキルオキシ基、炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香

族複素環基またはアリールオキシ基を表し、

A^1 及び A^2 は、それぞれ、2 価の芳香族炭化水素基または 2 価の芳香族複素環基を表し、

n が 0 の場合、 A^1 と A^{r1} とは、単結合、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もよく、

n が 1 の場合、 A^1 または A^2 と A^{r1} とは、単結合、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もよく、

n が 2 の場合、複数個存在する A^2 は、互いに異なる基であってもよく、且つ、 A^1 または A^2 と A^{r1} とは、単結合、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もよい。

[0017] 本発明によれば、また、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機層の少なくとも一つの層は、前記トリフェニレン誘導体を含んでいることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

[0018] 本発明の有機 EL 素子は、前記トリフェニレン誘導体を含んでいる有機層として、例えば、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層或いは発光層を有する。

[0019] 前述した一般式 (1) で表される本発明のトリフェニレン誘導体は、新規化合物であり、トリフェニレン環に芳香族第三級アミンが導入された構造を有しており、このような構造に関連して、次のような特性を有している。

- (A) 正孔の注入特性が良いこと。
- (B) 正孔の移動度が大きいこと。
- (C) 電子阻止能力に優れること。
- (D) 薄膜状態が安定であること（優れたアモルファス性を示すこと）。
- (E) 耐熱性に優れていること。

[0020] 従って、本発明のトリフェニレン誘導体は、有機ＥＬ素子に使用される正孔輸送性物質として有用であり、薄膜状態が安定であることから、特に有機ＥＬ素子に設けられる有機層として利用され、有機ＥＬ素子に次のような特性を付与することができる。

(Ｆ) 発光効率や電力効率が高いこと。

(Ｇ) 発光開始電圧が低いこと。

(Ｈ) 実用駆動電圧が低いこと。

(Ｉ) 素子寿命が長いこと（高い耐久性を示す）。

[0021] 例えば、本発明のトリフェニレン誘導体を用いて正孔注入層および／または正孔輸送層が形成されている有機ＥＬ素子は、正孔の注入・移動速度が速く、電子阻止性が高く、しかも電子に対する安定性が高いことから、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができ、さらに正孔と電子とが再結合する確率を向上させ、高発光効率を示す。また、駆動電圧が低下して、耐久性の向上も実現できる。

[0022] また、本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成された電子阻止層を有する有機ＥＬ素子では、優れた電子の阻止能力と優れた正孔輸送性とにより、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低く、電流耐性が改善されており、最大発光輝度が向上している。

[0023] さらに、本発明のトリフェニレン誘導体は、従来の材料に比べて正孔輸送性に優れ、かつバンドギャップの広いという特性も有していることから、発光層のホスト材料として用いることができ、例えば、ドーパントと呼ばれている蛍光発光体や燐光発光体を担持させて、発光層として用いることにより、有機ＥＬ素子の駆動電圧を低下せしめ、発光効率を改善することができる。

[0024] このように、本発明のトリフェニレン誘導体は、有機ＥＬ素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層或いは発光層の構成材料として極めて有用であり、有機ＥＬ素子の発光効率および電力効率を向上させ、実用駆動電圧を低くさせ、耐久性を高めることができる。

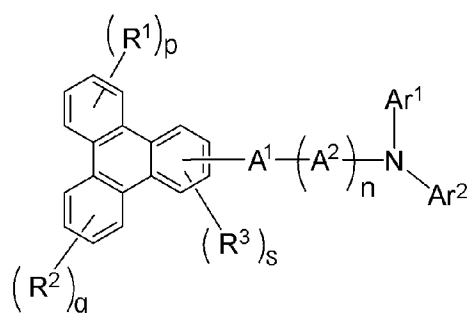
図面の簡単な説明

- [0025] [図1]実施例1の化合物（化合物66）の ^1H -NMRチャート図。
 [図2]実施例2の化合物（化合物15）の ^1H -NMRチャート図。
 [図3]実施例3の化合物（化合物67）の ^1H -NMRチャート図。
 [図4]実施例4の化合物（化合物79）の ^1H -NMRチャート図。
 [図5]実施例5の化合物（化合物80）の ^1H -NMRチャート図。
 [図6]実施例6の化合物（化合物81）の ^1H -NMRチャート図。
 [図7]実施例7の化合物（化合物82）の ^1H -NMRチャート図。
 [図8]実施例8の化合物（化合物83）の ^1H -NMRチャート図。
 [図9]実施例9の化合物（化合物84）の ^1H -NMRチャート図。
 [図10]実施例10の化合物（化合物85）の ^1H -NMRチャート図。
 [図11]実施例11の化合物（化合物86）の ^1H -NMRチャート図。
 [図12]実施例12の化合物（化合物87）の ^1H -NMRチャート図。
 [図13]実施例13の化合物（化合物46）の ^1H -NMRチャート図。
 [図14]実施例14の化合物（化合物88）の ^1H -NMRチャート図。
 [図15]実施例15の化合物（化合物89）の ^1H -NMRチャート図。
 [図16]実施例16の化合物（化合物90）の ^1H -NMRチャート図。
 [図17]有機EL素子の層構造の一例を示した図。

発明を実施するための形態

- [0026] 本発明のトリフェニレン誘導体は、下記一般式（1）で表されるものであり、トリフェニレン環に2価の基を介して芳香族第三級アミンが結合している構造を有している。

[化4]



(1)

[0027] 上記の一般式(1)において、トリフェニレン環に結合している置換基 R^1 及び R^2 の個数を示す p 及び q は、それぞれ、0または1～4の整数を表す。

また、トリフェニレン環に結合している置換基 R^3 の個数を示す s は、0または1～3の整数を表す。

さらに、芳香族アミンの窒素原子とトリフェニレン環との間に存在する2価の基 A^2 の個数を示す n は、0または1～2の整数を表す。

[0028] また、一般式(1)中、窒素原子に結合している A^{r1} 及び A^{r2} は、それぞれ、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。かかる芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、単環構造を有するものであってもよいし、縮合多環構造を有するものであってもよい。

これらの芳香族基の例としては、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、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、およびカルボリニル基などを挙げることができる。

[0029] 上記で例示した芳香族基(芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基)の中で、芳香族複素環基としては、フラニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基などの含酸素芳香族複素環基；チエニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、ジベンゾチエニル基などの含硫黄芳香族複素環基；が好ましく、特に含硫黄芳香族複素環基がより好ましく、ジベンゾチエニル基が特に好ましい。

また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましい。

[0030] さらに、上記の芳香族基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、重水素原子；シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素

原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；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*-ヘキシル基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；アリル基などのアルケニル基；ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基などのアラルキル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基；ピリジル基、フラニル基、ピラニル基、チエニル基、ピロリル基、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、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；をあげることができる。これらの置換基は、トリフルオロメチル基のように、さらに置換基を有していてもよい、 Ar^1 に結合している置換基同士、或いは Ar^2 に結合している置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

[0031] 本発明において、上記の芳香族基が有する置換基としては、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

[0032] また、上記の Ar^1 と Ar^2 とは、単結合、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もよい。

[0033] 前記一般式（1）において、トリフェニレン環に結合している R^1 、 R^2 及

び R^3 は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基、炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基またはアリアルオキシ基を表す。

[0034] 上記の $R^1 \sim R^3$ において、炭素原子数1～6のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、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*-ヘキシル基などを挙げることができる。

さらに、これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、重水素原子；フッ素原子、塩素原子、シアノ基、アリアル基（例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、スチル基など）、芳香族複素環基（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など）等を挙げることができる。例えば、上記アルキル基は、トリフルオロメチル基などの基であってもよい。

[0035] また、 $R^1 \sim R^3$ における炭素原子数5～10のシクロアルキル基、炭素原子数1～6のアルキルオキシ基及び炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基としは、何れも直鎖状であっても分岐状であってもよく、具体的には、以下のものを例示することができる。

シクロアルキル基の例；

シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など。

アルキルオキシ基の例；

メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基など。

シクロアルキルオキシ基の例；

シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基および2-アダマンチルオキシ基など。

また、これらシクロアルキル基、アルキルオキシ基及びシクロアルキルオキシ基も置換基を有してよく、このような置換基としては、前述した A_{r^1} 及び A_{r^2} における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有してよい置換基と同様のものを挙げることができる。

[0036] さらに $R^1 \sim R^3$ における芳香族炭化水素基や芳香族複素環基も、前述した A_{r^1} 及び A_{r^2} で例示したものと同様の基であり、置換基を有してよい点も同じである。

[0037] $R^1 \sim R^3$ におけるアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基、フェナントリルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができる。

勿論、これらのアリールオキシ基も置換基を有してよく、このような置換基としては、 A_{r^1} 及び A_{r^2} における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基と同じものを挙げることができる。

[0038] 一般式(1)において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、2価の芳香族炭化水素基または2価の芳香族複素環基を表し、これらの基を介して、芳香族アミノ基の窒素原子とトリフェニレン環が結合している。このような2価の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、単環に限らず、さらに炭化水素環や複素環が結合した多環構造を有するものであってよい。

[0039] 例えば、上記の2価の芳香族炭化水素基としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、テトラキスフェニル、スチレン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、フルオレン、フェナントレン、インダン、ピレン等の芳香族環構造を有するもの、特に好ましくは、ベンゼン、ビフェニル、フルオレンを有する芳香族環構造の2価の基が好ましい。

[0040] また、2価の芳香族複素環基としては、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、フラン、ピラン、チオフェン、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリン、カルバゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ナフチリジン、フェナントロリン、アクリジニン等の複素環を有するものを挙げることができ、特に、フラン、ベンゾフラン、ベンゾオキサゾール、ジベンゾフランなどの含酸素芳香族複素環や、チオフェン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、ジベンゾチオフェンなどの含硫黄芳香族複素環を有するものが好ましく、含硫黄芳香族複素環を有するものが特に好ましい。

[0041] さらに、上記の2価の芳香族炭化水素基及び2価の芳香族複素環基は、何れも置換基を有していてもよく、このような置換基としては、 A^1 及び A^2 における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基と同じものを挙げることができる。

[0042] 尚、上述した一般式(1)において、 A^2 の個数を表す n が0の場合(即ち、 A^2 が無い場合)、 A^1 と A^1 とは、単結合、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もよい。

また、 n が1の場合、 A^1 または A^2 と A^1 とは、単結合、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もよい。

さらに、 n が2の場合、複数個存在する A^2 は、互いに異なる基であってもよく、且つ、 A^1 または A^2 と A^1 とは、単結合、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もよい。

[0043] 上述したトリフェニレン誘導体は、新規な化合物であり、例えば、以下のようにして合成される。

まず、一般式(1)のトリフェニレン誘導体が有するトリフェニレン環に

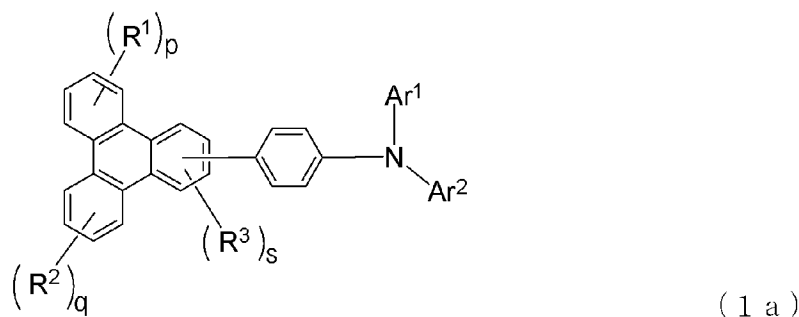
相当するトリフェニレンを使用し、このトリフェニレン環の基 A^1 が結合する部位（例えば 2 位）をブロモ化し、この臭素をボロン酸やボロン酸エステルに変換する（例えば、WO 2010/002850 号公報参照）。

このようにして得られたボロン酸エステル体と、一般式（1）のトリフェニレン誘導体が有する芳香族アミン部分に相当するアミンのブロモ体などを *Suzuki* カップリングなどのクロスカップリング反応（例えば、Chem. Rev., 95, 2457 (1995) 参照）を行うことによって、目的とするトリフェニレン誘導体を合成することができる。

尚、得られた化合物の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行うことができ、その同定は、NMR 分析による行われる。

[0044] 上述した本発明のトリフェニレン誘導体においては、一般式（1）における n がゼロであるものが好ましく、中でも前記一般式（1）における 2 価の基 A^1 が置換基を有していてもよいフェニレン基（特には無置換のもの）であることが特に好ましい。このような好ましいトリフェニレン誘導体は、具体的には、下記一般式（1a）で表される。

[0045] [化5]

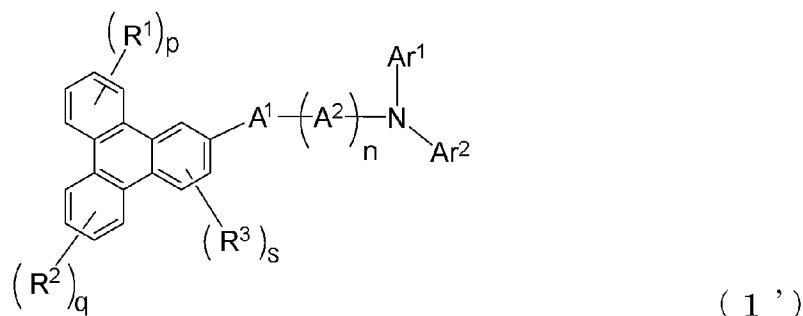


式中、

p , q , s , Ar^1 , Ar^2 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式（1）に記載したとおりの意味である。

[0046] また、本発明においては、前述した一般式（1）における 2 価の基 A^1 が、トリフェニレン環の 2 位に結合しているもの、具体的には、下記一般式（1'）で表されるものも好適である。

[化6]

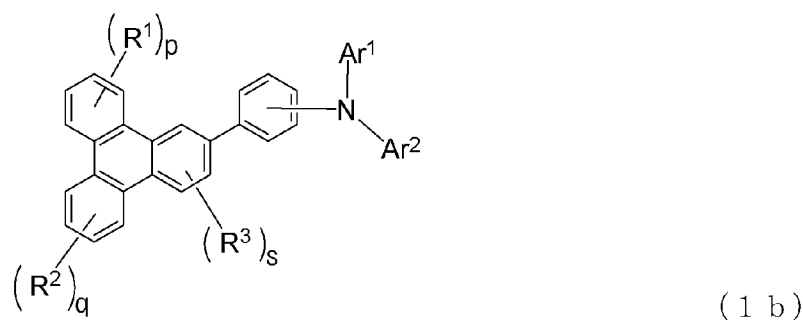


式中、

p , q , s , n , Ar^1 , Ar^2 , $R^1 \sim R^3$, A^1 及び A^2 は、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である。

[0047] さらに、2価の基 A^1 が、トリフェニレン環の2位に結合しているタイプの化合物においても、 $n=0$ であることが好ましく、2価の基 A^1 が置換基を有していてもよいフェニレン基（特には無置換のもの）であることが特に好ましい。この種の好適な化合物は、例えば下記一般式(b)で表される。

[化7]

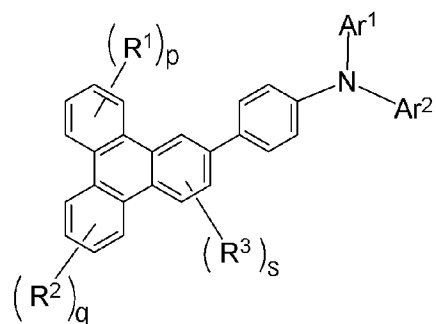


式中、

p , q , s , Ar^1 , Ar^2 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式(1)に記載したとおりの意味である。

[0048] さらに、上記のような一般式(1b)で表されるトリフェニレン誘導体の中でも、芳香族アミノ基($-NAr^1Ar^2$)が、トリフェニレン環の2位に結合しているフェニレン基(A^1 に相当)のp位に結合していること、具体的には、下記一般式(1b-1)で表される化合物が好ましい。

[化8]



(1b-1)

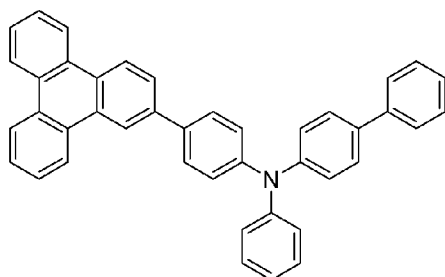
式中、

p , q , s , Ar^1 , Ar^2 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式 (1) に記載したとおりの意味である。

[0049] 上述した一般式 (1) で表されるトリフェニレン誘導体の中で好ましいものの具体例を以下に示す。

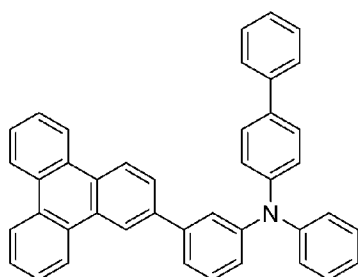
尚、以下に示した化合物において、化合物 No. 1 及び 2 は欠番となっている。

[0050] [化9]



(化合物 3)

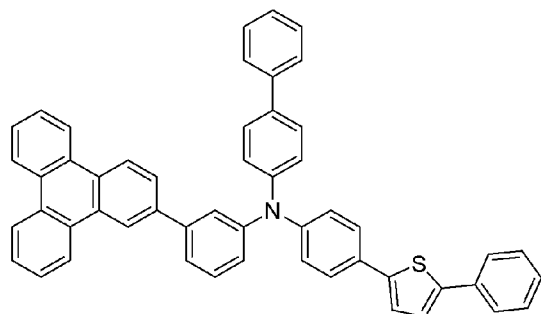
[0051] [化10]



(化合物 4)

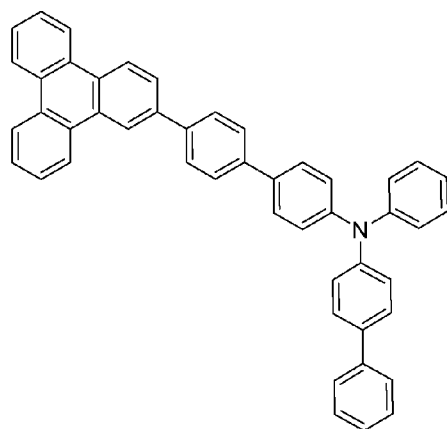
[0052]

[化11]



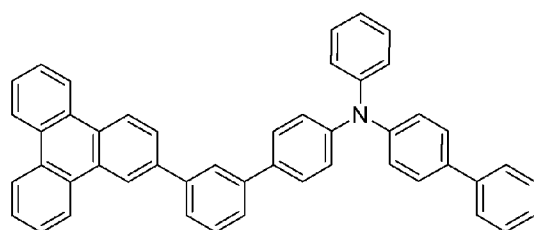
(化合物 5)

[0053] [化12]



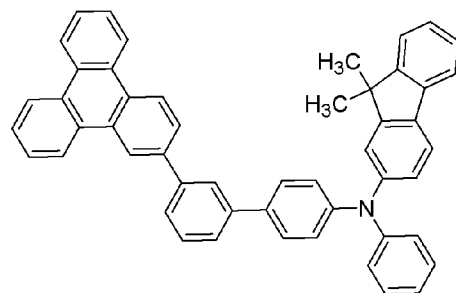
(化合物 6)

[0054] [化13]



(化合物 7)

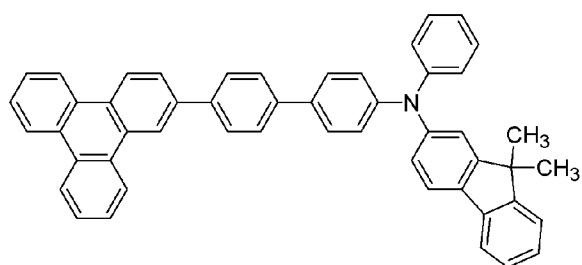
[0055] [化14]



(化合物 8)

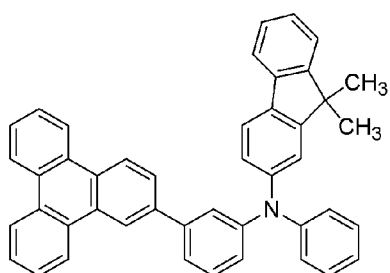
[0056]

[化15]



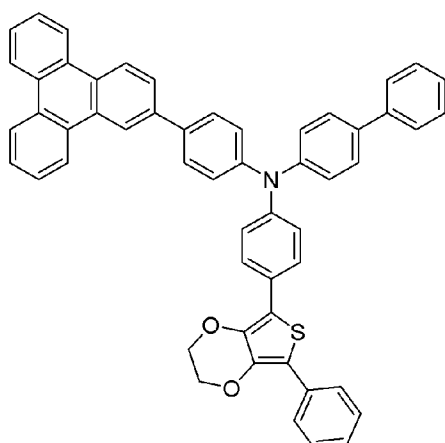
(化合物 9)

[0057] [化16]



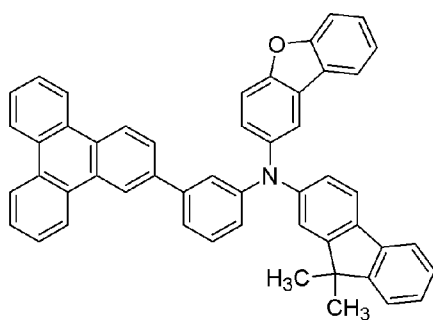
(化合物 1 0)

[0058] [化17]



(化合物 1 1)

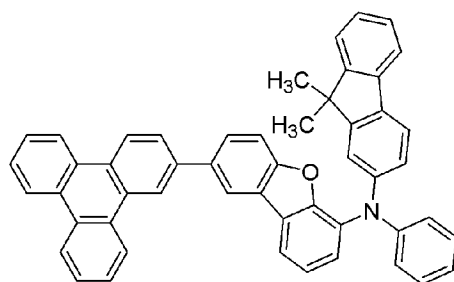
[0059] [化18]



(化合物 1 2)

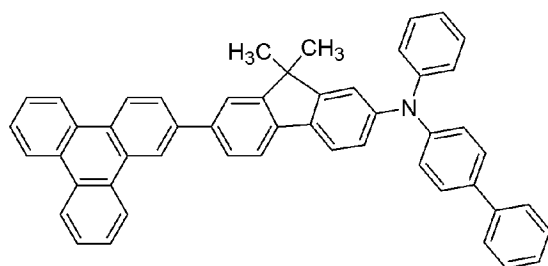
[0060]

[化19]



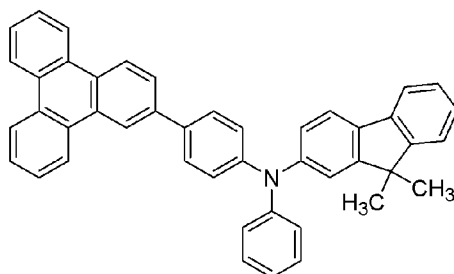
(化合物 1 3)

[0061] [化20]



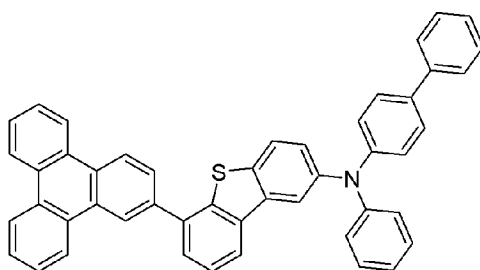
(化合物 1 4)

[0062] [化21]



(化合物 1 5)

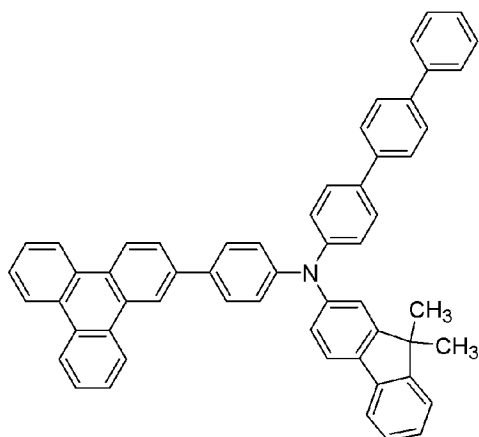
[0063] [化22]



(化合物 1 6)

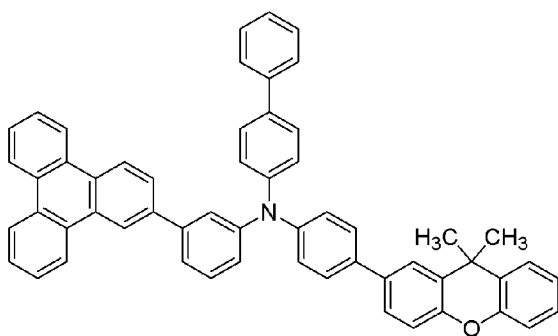
[0064]

[化23]



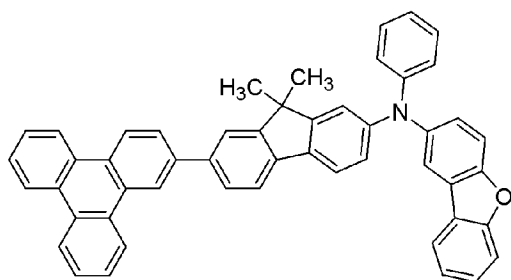
(化合物 17)

[0065] [化24]



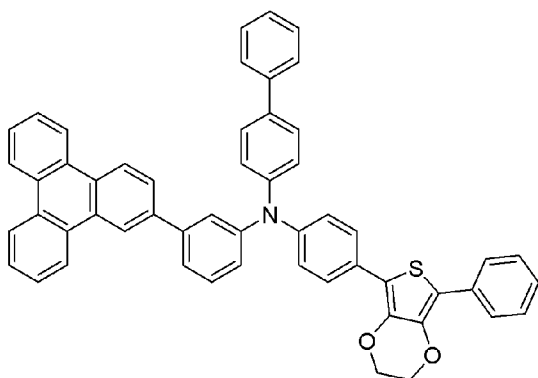
(化合物 18)

[0066] [化25]



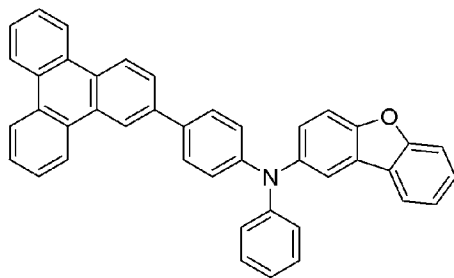
(化合物 19)

[0067] [化26]



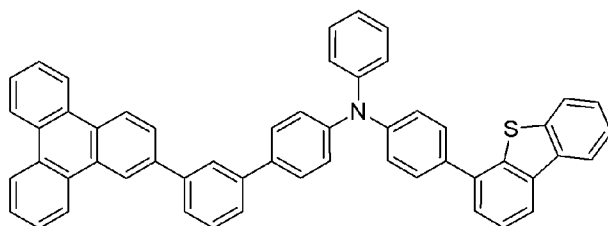
(化合物 20)

[0068] [化27]



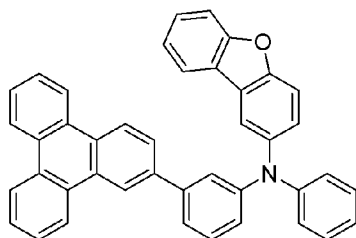
(化合物 2 1)

[0069] [化28]



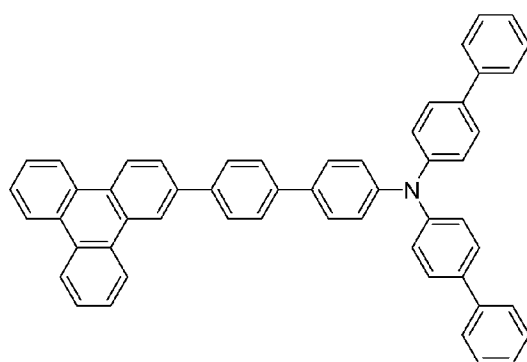
(化合物 2 2)

[0070] [化29]



(化合物 2 3)

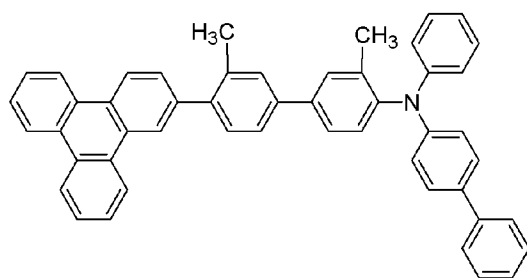
[0071] [化30]



(化合物 2 4)

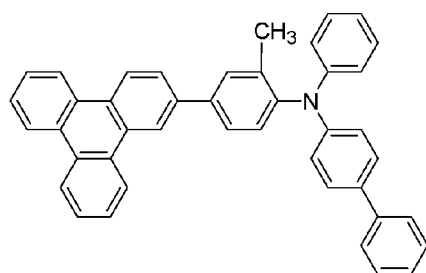
[0072]

[化31]



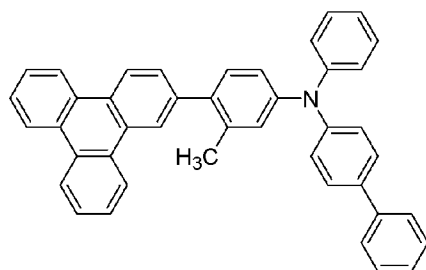
(化合物 2 5)

[0073] [化32]



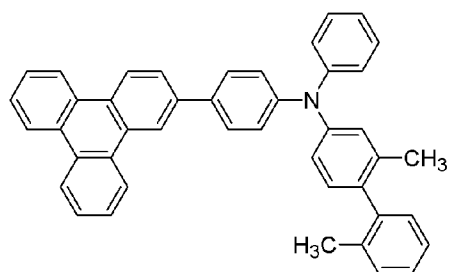
(化合物 2 6)

[0074] [化33]



(化合物 2 7)

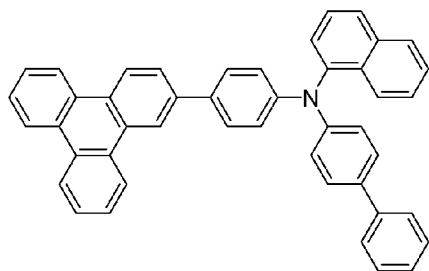
[0075] [化34]



(化合物 2 8)

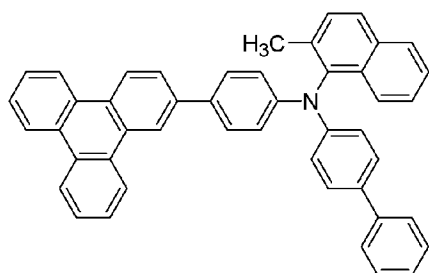
[0076]

[化35]



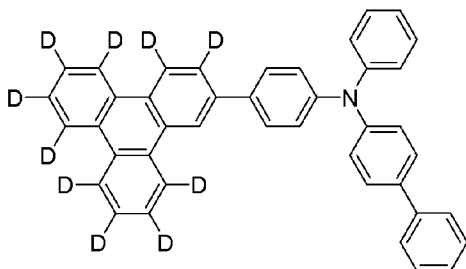
(化合物 29)

[0077] [化36]



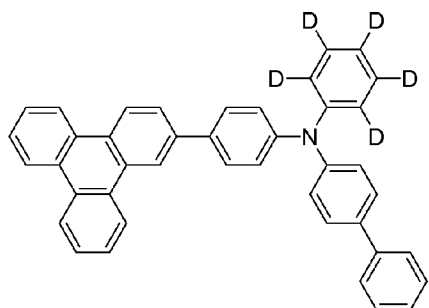
(化合物 30)

[0078] [化37]



(化合物 31)

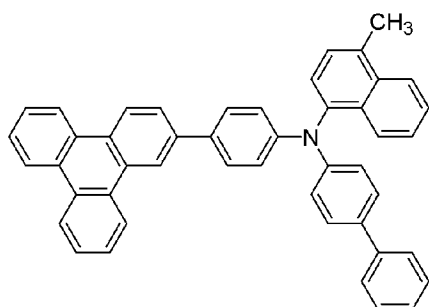
[0079] [化38]



(化合物 32)

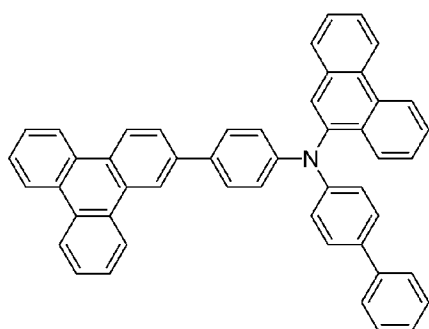
[0080]

[化39]



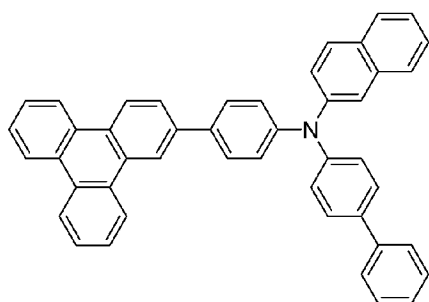
(化合物 3 3)

[0081] [化40]



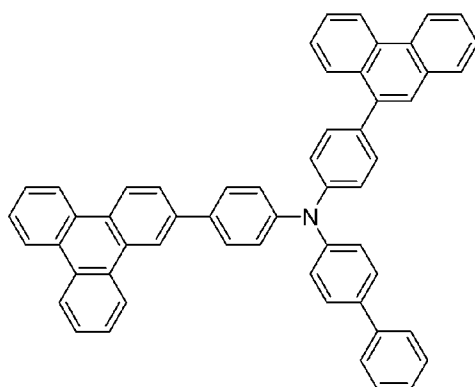
(化合物 3 4)

[0082] [化41]



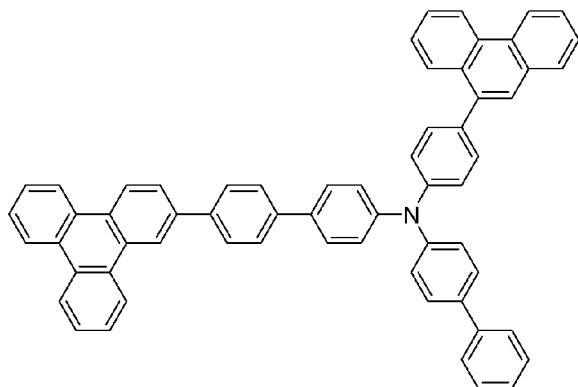
(化合物 3 5)

[0083] [化42]



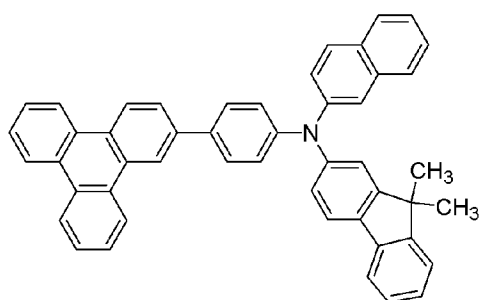
(化合物 3 6)

[0084] [化43]



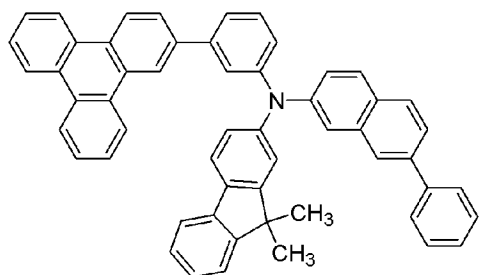
(化合物 37)

[0085] [化44]



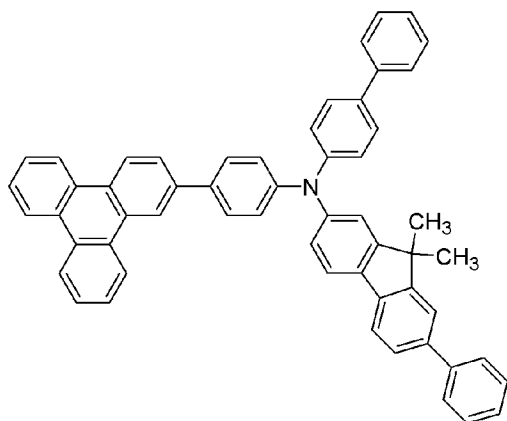
(化合物 38)

[0086] [化45]



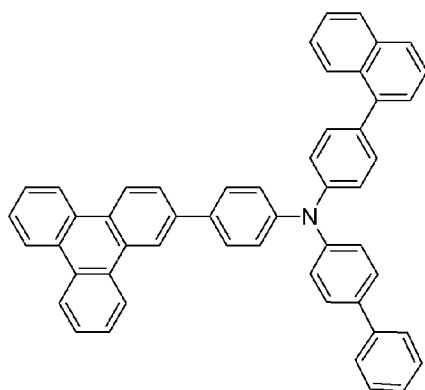
(化合物 39)

[0087] [化46]



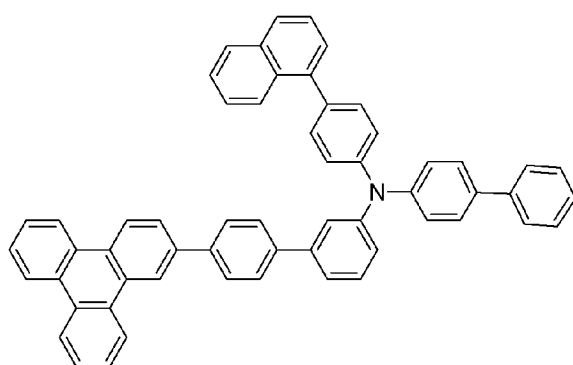
(化合物 40)

[0088] [化47]



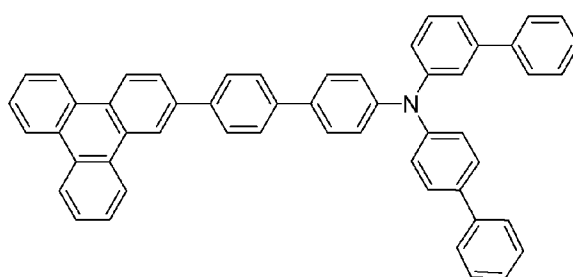
(化合物 4 1)

[0089] [化48]



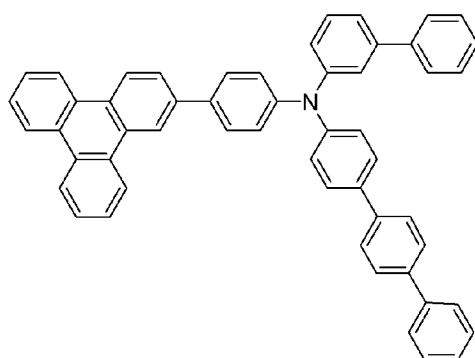
(化合物 4 2)

[0090] [化49]



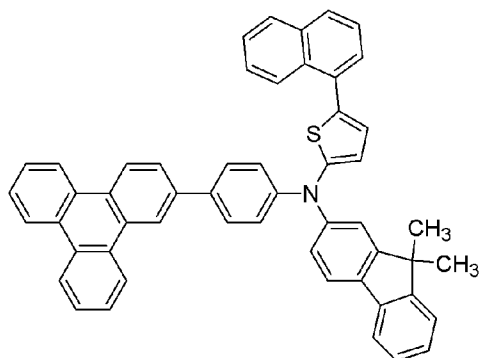
(化合物 4 3)

[0091] [化50]



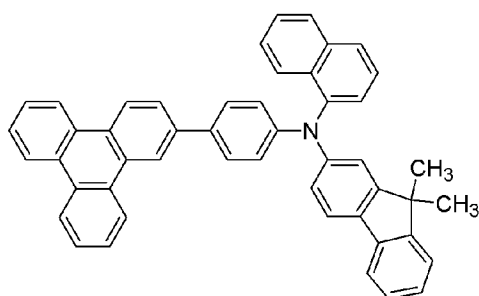
(化合物 4 4)

[0092] [化51]



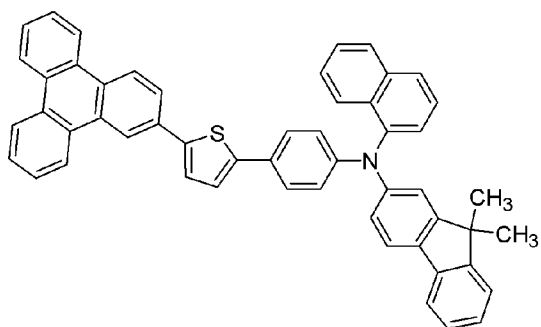
(化合物 4 5)

[0093] [化52]



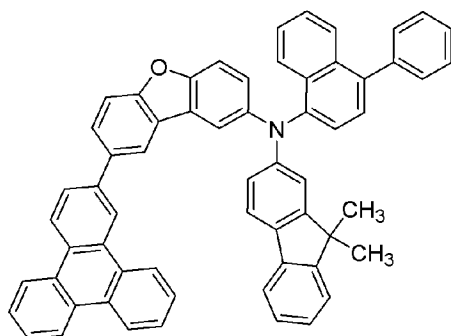
(化合物 4 6)

[0094] [化53]



(化合物 4 7)

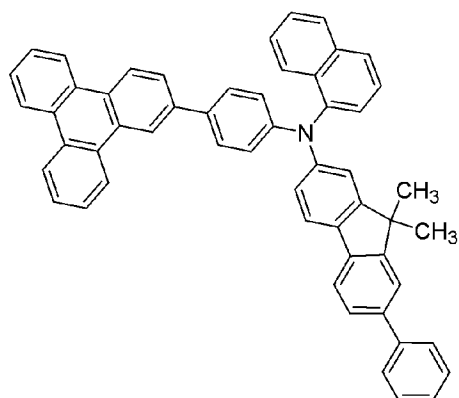
[0095] [化54]



(化合物 4 8)

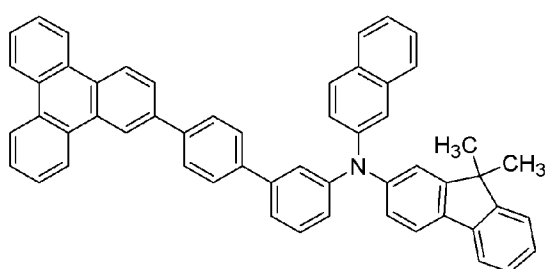
[0096]

[化55]



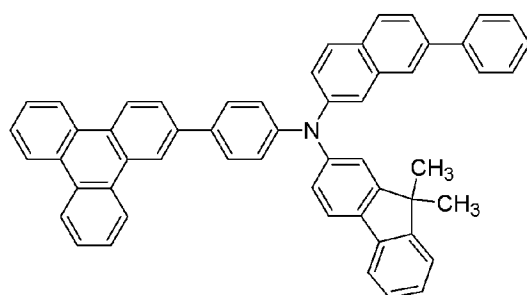
(化合物 49)

[0097] [化56]



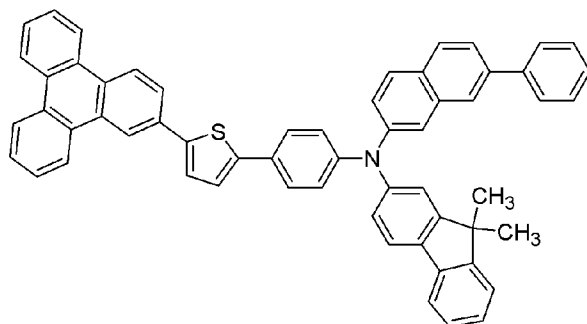
(化合物 50)

[0098] [化57]



(化合物 51)

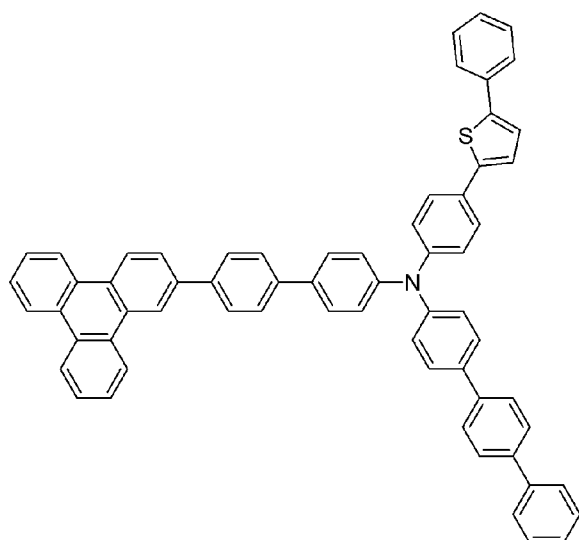
[0099] [化58]



(化合物 52)

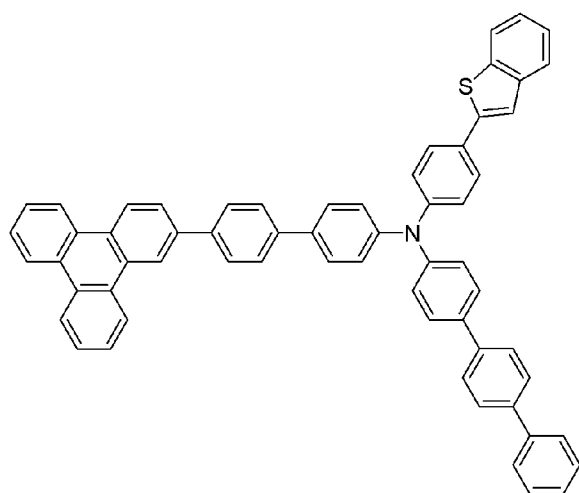
[0100]

[化59]



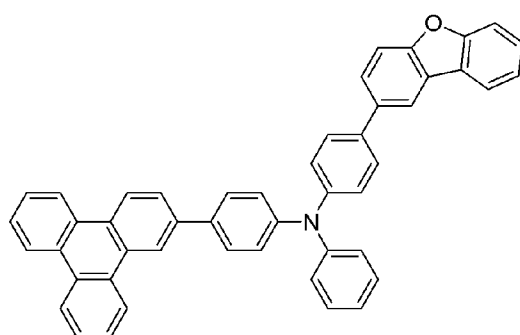
(化合物 5 3)

[0101] [化60]



(化合物 5 4)

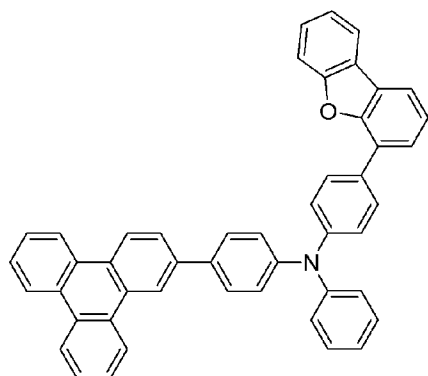
[0102] [化61]



(化合物 5 5)

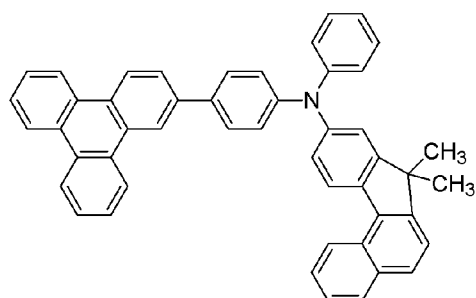
[0103]

[化62]



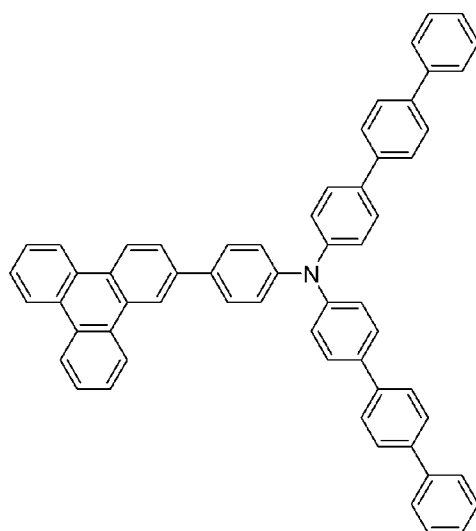
(化合物 5 6)

[0104] [化63]



(化合物 5 7)

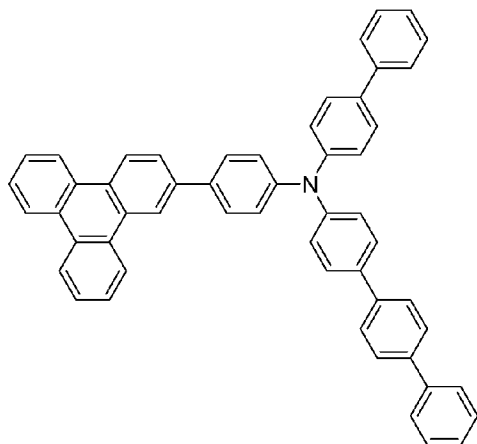
[0105] [化64]



(化合物 5 8)

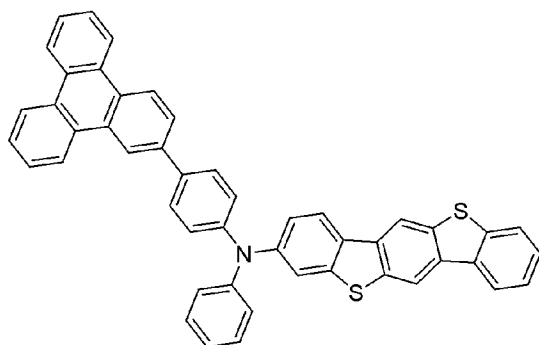
[0106]

[化65]



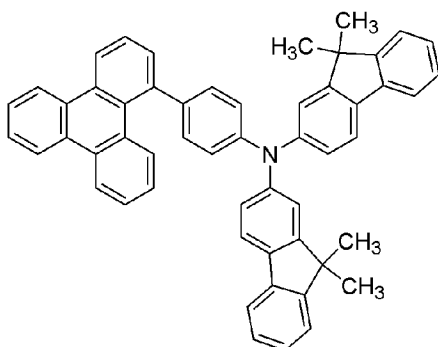
(化合物 59)

[0107] [化66]



(化合物 60)

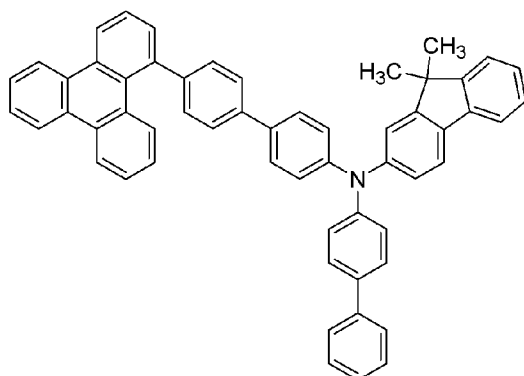
[0108] [化67]



(化合物 61)

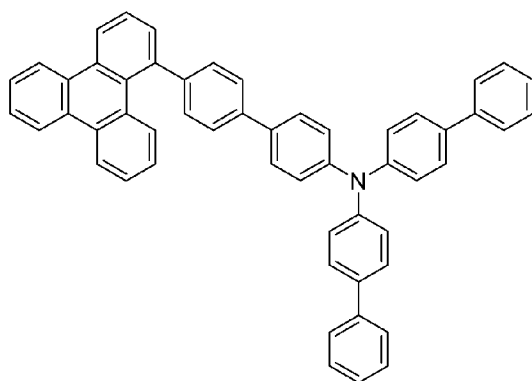
[0109]

[化68]



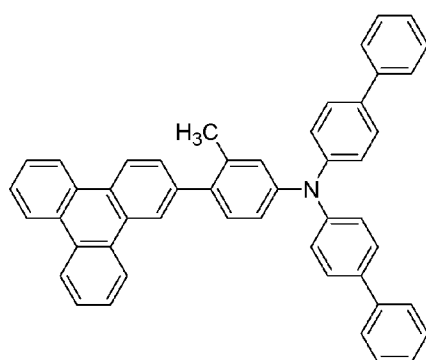
(化合物 6 2)

[0110] [化69]



(化合物 6 3)

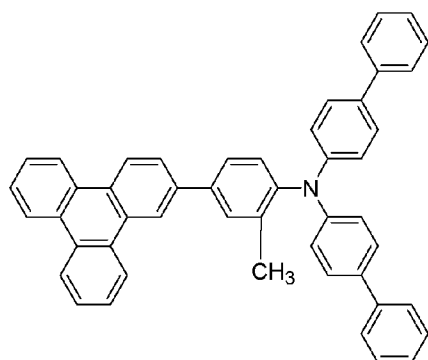
[0111] [化70]



(化合物 6 4)

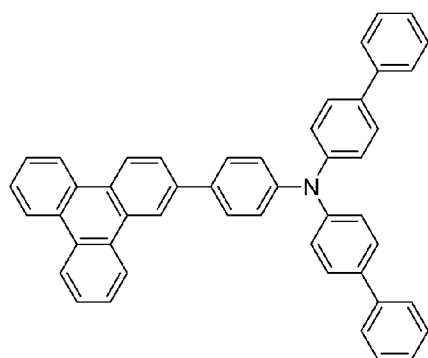
[0112]

[化71]



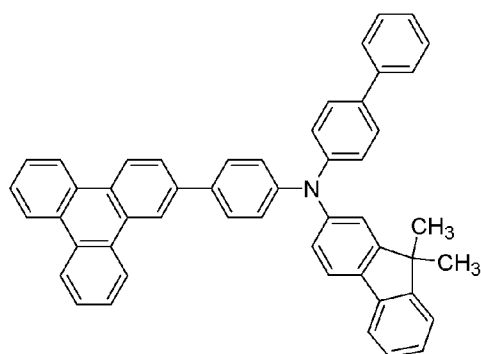
(化合物 6 5)

[0113] [化72]



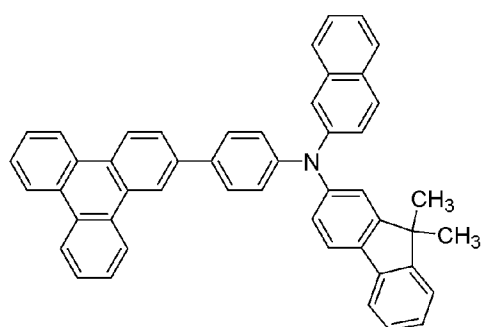
(化合物 6 6)

[0114] [化73]



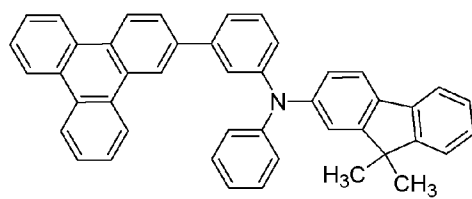
(化合物 6 7)

[0115] [化74]



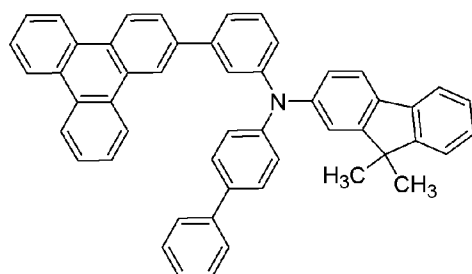
(化合物 6 8)

[0116] [化75]



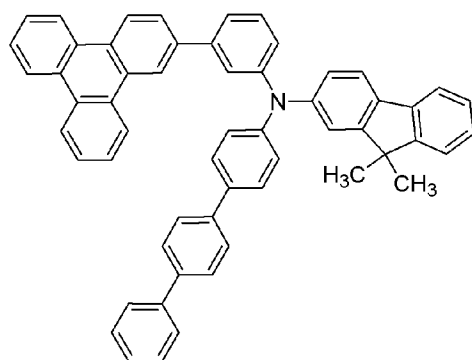
(化合物 69)

[0117] [化76]



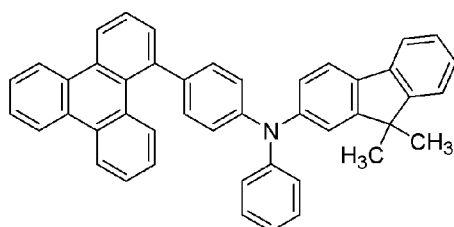
(化合物 70)

[0118] [化77]



(化合物 71)

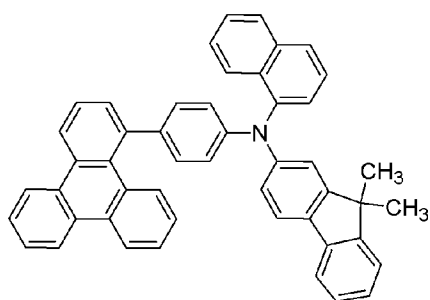
[0119] [化78]



(化合物 72)

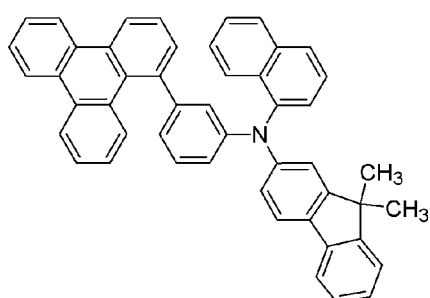
[0120]

[化79]



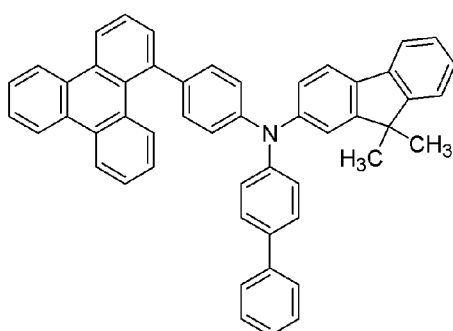
(化合物 7 3)

[0121] [化80]



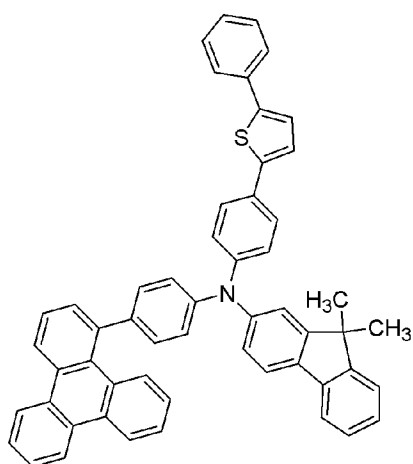
(化合物 7 4)

[0122] [化81]



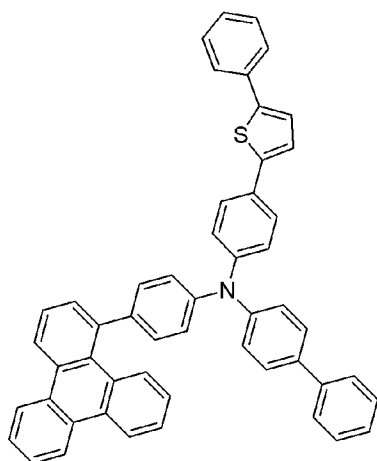
(化合物 7 5)

[0123] [化82]



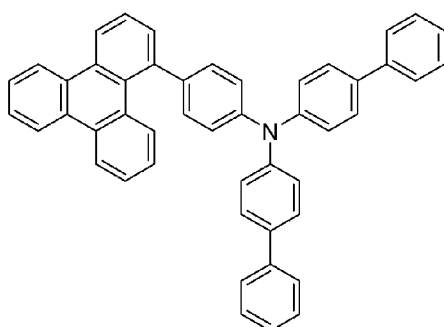
(化合物 7 6)

[0124] [化83]



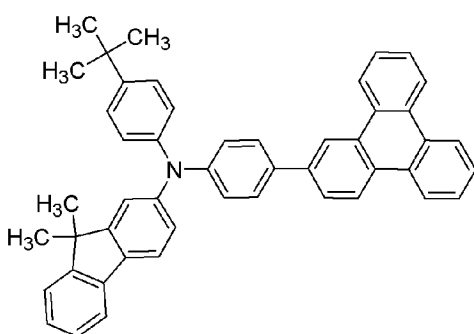
(化合物 7 7)

[0125] [化84]



(化合物 7 8)

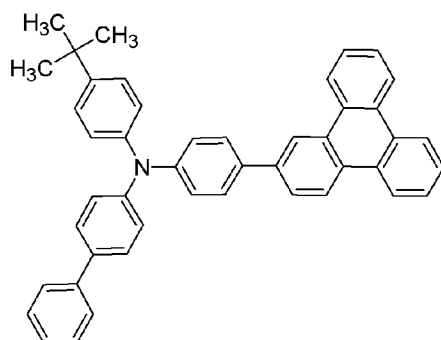
[0126] [化85]



(化合物 7 9)

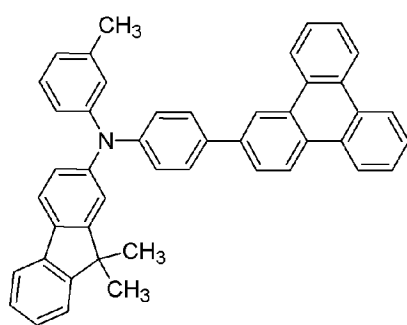
[0127]

[化86]



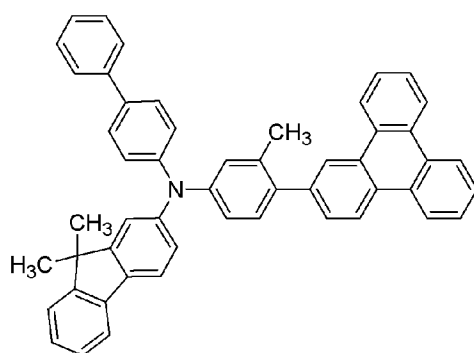
(化合物 8 0)

[0128] [化87]



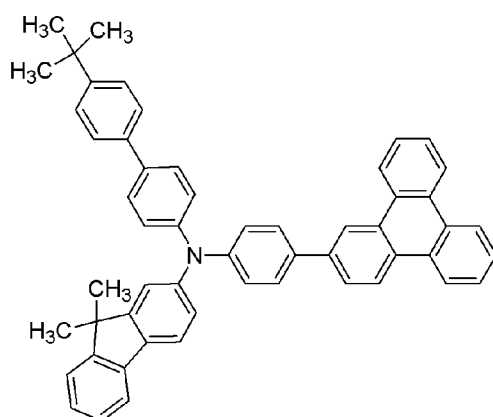
(化合物 8 1)

[0129] [化88]



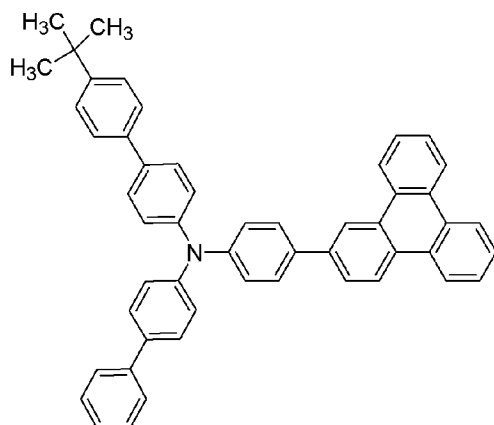
(化合物 8 2)

[0130] [化89]



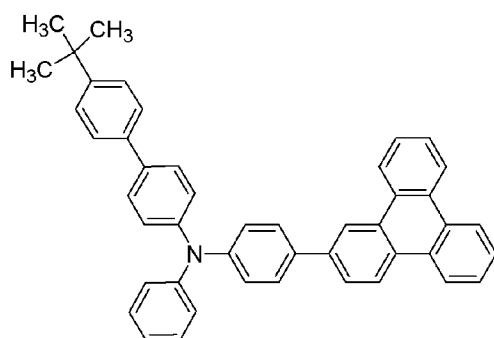
(化合物 8 3)

[0131] [化90]



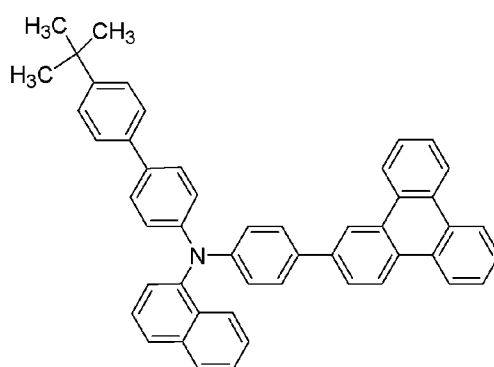
(化合物 8 4)

[0132] [化91]



(化合物 8 5)

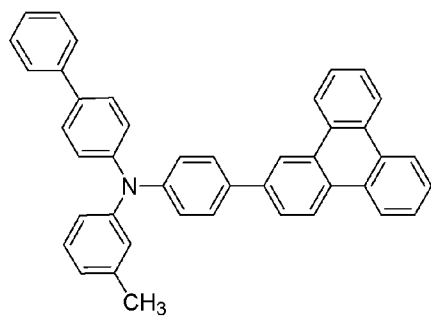
[0133] [化92]



(化合物 8 6)

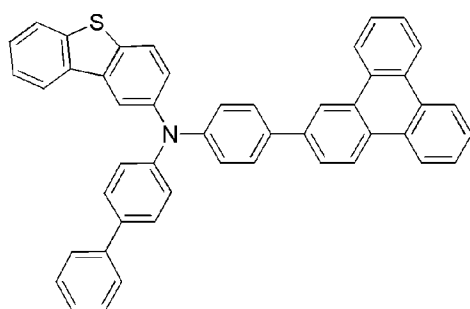
[0134]

[化93]



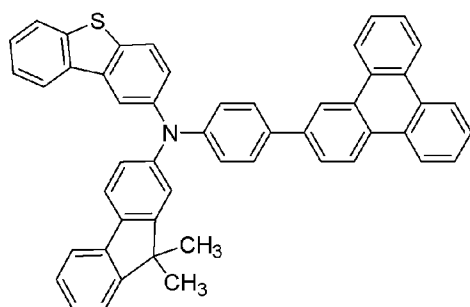
(化合物 8 7)

[0135] [化94]



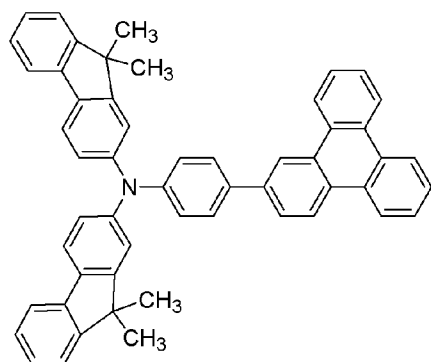
(化合物 8 8)

[0136] [化95]



(化合物 8 9)

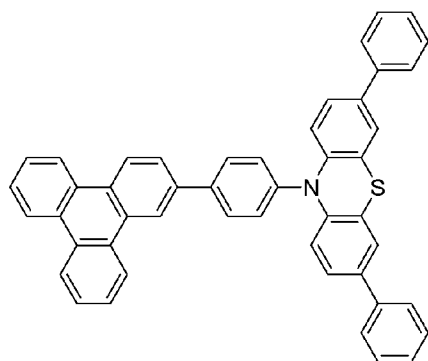
[0137] [化96]



(化合物 9 0)

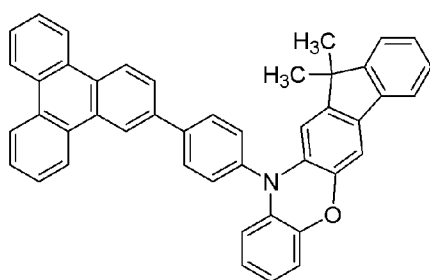
[0138]

[化97]



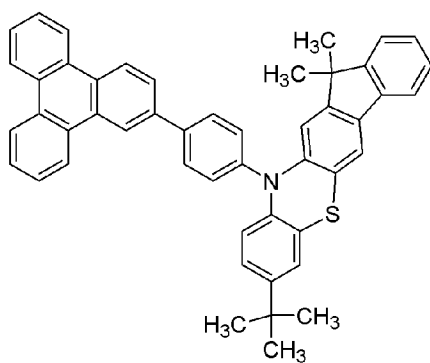
(化合物 9 1)

[0139] [化98]



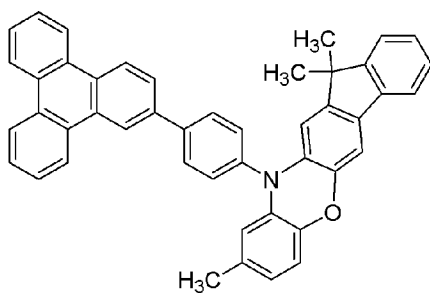
(化合物 9 2)

[0140] [化99]



(化合物 9 3)

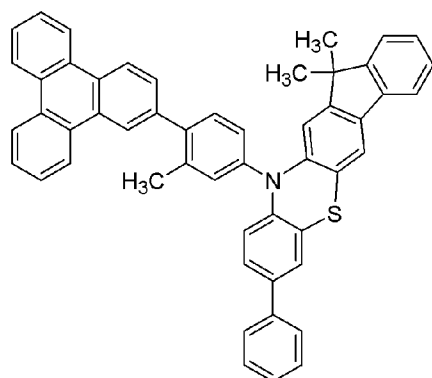
[0141] [化100]



(化合物 9 4)

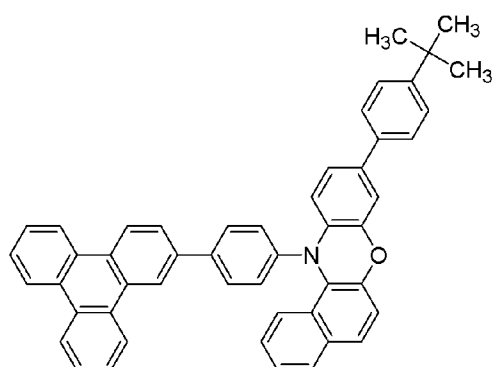
[0142]

[化101]



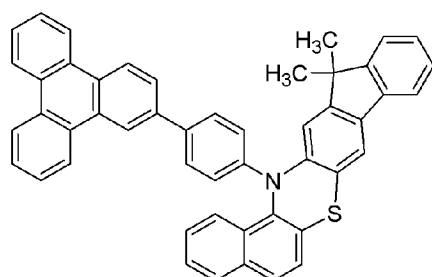
(化合物 9 5)

[0143] [化102]



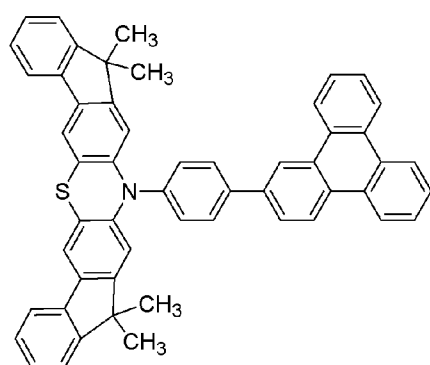
(化合物 9 6)

[0144] [化103]



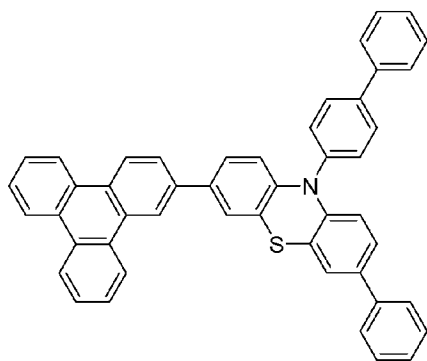
(化合物 9 7)

[0145] [化104]



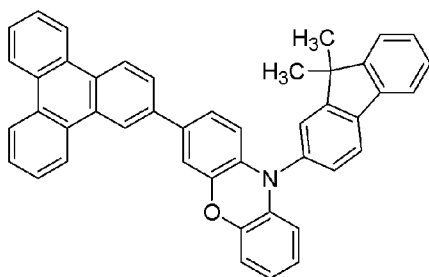
(化合物 9 8)

[0146] [化105]



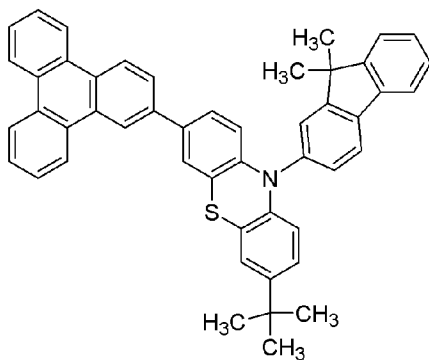
(化合物 99)

[0147] [化106]



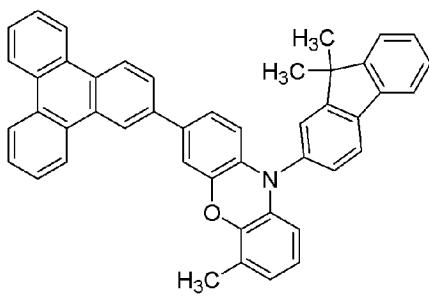
(化合物 100)

[0148] [化107]



(化合物 101)

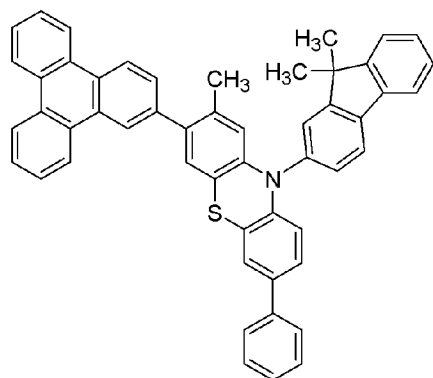
[0149] [化108]



(化合物 102)

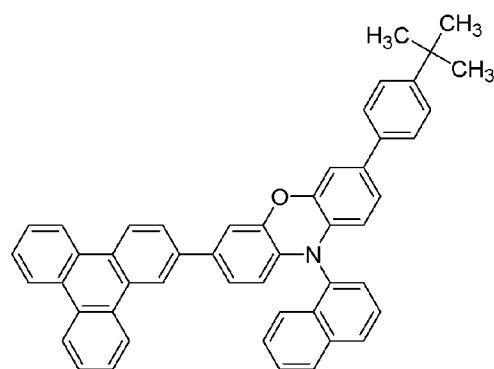
[0150]

[化109]



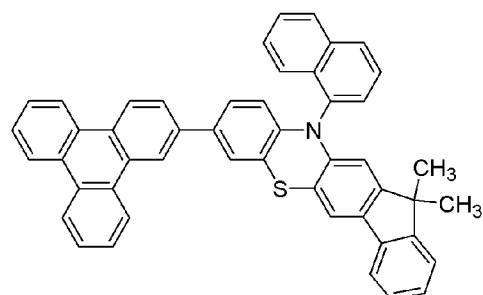
(化合物 103)

[0151] [化110]



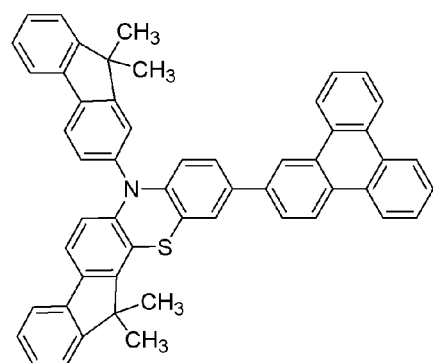
(化合物 104)

[0152] [化111]



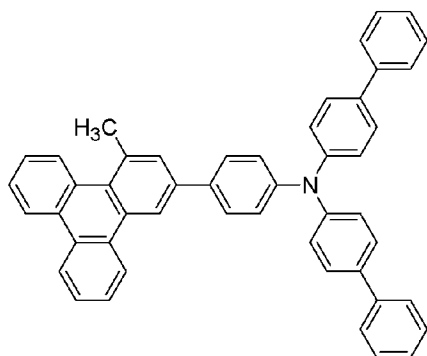
(化合物 105)

[0153] [化112]



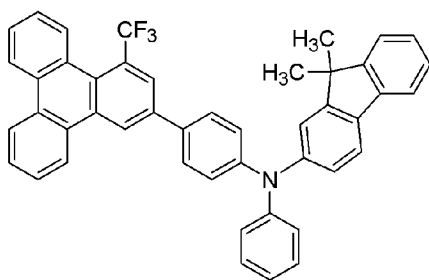
(化合物 106)

[0154] [化113]



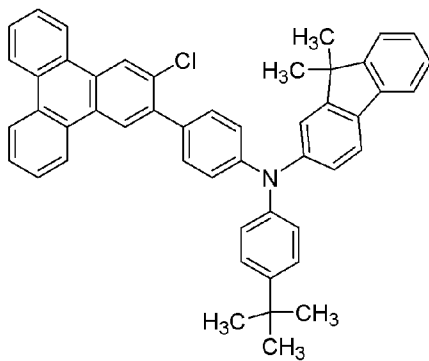
(化合物 1 0 7)

[0155] [化114]



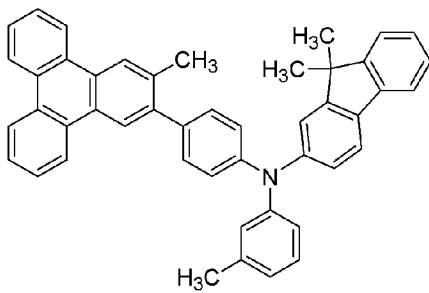
(化合物 1 0 8)

[0156] [化115]



(化合物 1 0 9)

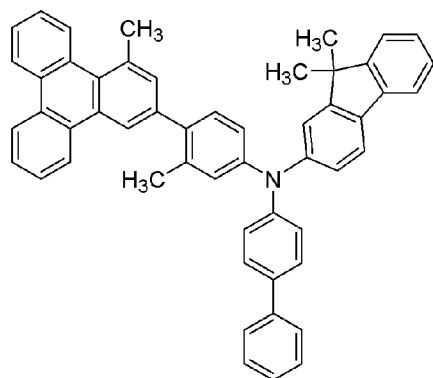
[0157] [化116]



(化合物 1 1 0)

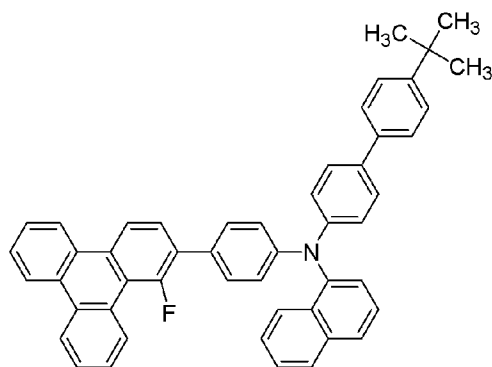
[0158]

[化117]



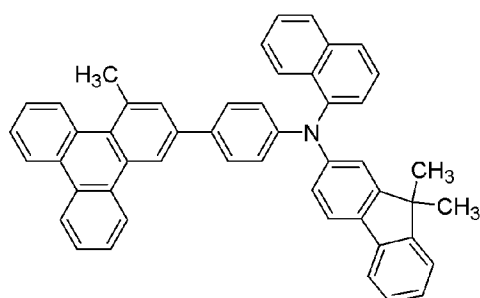
(化合物 1 1 1)

[0159] [化118]



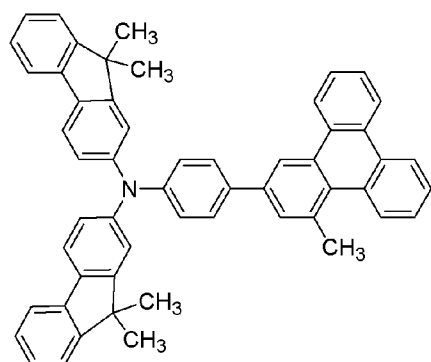
(化合物 1 1 2)

[0160] [化119]



(化合物 1 1 3)

[0161] [化120]



(化合物 1 1 4)

[0162] 上述した本発明のトリフェニレン誘導体は、従来公知の正孔輸送材料に比べてガラス転移点（ T_g ）や融点が高く、耐熱性優れた薄膜を形成することができ、しかもアモルファス状態が安定に維持される為、薄膜状態を安定に保持することができる。また、電子の阻止能力が高く、例えば、本発明のトリフェニレン誘導体を用いて $100\mu m$ 厚みの蒸着膜を形成し、その仕事関数を測定すると、極めて高い値を示す。

従って、本発明のトリフェニレン誘導体は、有機EL素子が有する有機層の形成材料として極めて有用である。

[0163] <有機EL素子>

上述した本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子は、例えば図17に示す層構造を有している。

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

勿論、本発明のトリフェニレン誘導体が適用される有機EL素子は、上記の層構造に限定されるものではなく、正孔輸送層4と発光層5との間に電子阻止層や、発光層5と電子輸送層6との間に正孔阻止層などを設けることができるし、また、電子注入層7や正孔注入層3などを省略したシンプルな層構造とすることができる。例えば、上記の多層構造において、いくつかの層を省略することもできる。例えば基板1上に、陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層6及び陰極8を設けたシンプルな層構造とすることもできる。

[0164] 即ち、本発明のベンゾトリアゾール誘導体は、上記の陽極2と陰極8との間に設けられる有機層（例えば正孔注入層3、正孔輸送層4、図示されていない電子阻止層、あるいは発光層4）の形成材料として好適に使用される。

[0165] 上記の有機EL素子において、透明陽極2は、それ自体公知の電極材料で形成されていてよく、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料を基板1（ガラス基板等の透明基板）上に蒸着することにより形成される。

[0166] また、透明電極 2 上に設けられる正孔注入層 3 としては、上述した本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成できるほか、従来公知の材料、例えば以下の材料を用いて形成することもできる。

銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；

スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体；

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

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

ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物；

[0167] 上記の材料を用いての層（薄膜）形成は、蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって行うことができる。以下に述べる各種の層も同様に、蒸着やスピンコート、インクジェットなどにより成膜することができる。

[0168] 上記の正孔注入層 3 上に設けられている正孔輸送層 4 も、前述した本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成することができるし、従来公知の正孔輸送材料を用いて形成することもできる。

このような従来公知の正孔材料として代表的なものは、次のとおりである。

ベンジジン誘導体、例えば、

N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（m-トリル）ベンジジン

（以下、TPDと略す）；

N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（ α -ナフチル）ベンジジン

（以下、NPDと略す）；

N，N，N'，N'-テトラビフェニルベンジジン；

アミン系誘導体、例えば、

1, 1-ビス [4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]

シクロヘキサン (以下、TAPCと略す) ;

種々のトリフェニルアミン3量体および4量体 ;

正孔注入層用としても使用される上記の塗布型高分子材料 ;

[0169] このような正孔輸送材料の化合物は、それぞれ単独で成膜しても良いが、2種以上を混合して成膜することもできるし、また、上記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を正孔輸送層とすることもできる。

[0170] また、正孔注入層3と正孔輸送層4とを兼ねた層とすることもでき、このような正孔注入・輸送層は、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン(以後、PEDOTと略称する)などの高分子材料を用いてのコーティングにより形成することができる。

[0171] 尚、正孔輸送層4(正孔注入層3も同様)において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスブROMフェニルアミンヘキサクロルアンチモンなどをPドーピングしたものを使用することができる。また、TPDの基本骨格を有する高分子化合物などを用いて正孔輸送層4(或いは正孔注入層3)を形成することもできる。

[0172] さらに、図示されていない電子阻止層(発光層4と正孔輸送層3との間に設けることができる)は、電子阻止作用を有する本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成することができるが、公知の電子阻止性化合物、例えば、カルバゾール誘導体や、トリフェニルシリル基を有し且つトリアリールアミン構造を有する化合物などを用いて形成することもできる。カルバゾール誘導体及びトリアリールアミン構造を有する化合物の具体例は、以下の通りである。

<カルバゾール誘導体>

4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン

(以後、TC TAと略称する) ;

9, 9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]

フルオレン；

1，3-ビス（カルバゾール-9-イル）ベンゼン

（以後、mCPと略称する）；

2，2-ビス（4-カルバゾール-9-イルフェニル）アダマンタン

（以後、Ad-Czと略称する）；

<トリアリールアミン構造を有する化合物>

9-〔4-（カルバゾール-9-イル）フェニル〕-9-〔4-（トリフェニルシリル）フェニル〕-9H-フルオレン；

[0173] 電子阻止層は、本発明のトリフェニレン化合物や上記のような公知の正孔輸送材料を1種単独或いは2種以上を用いて形成されるが、これらの正孔輸送材料の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を電子阻止層とすることもできる。

[0174] 有機EL素子の発光層5は、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などの発光材料を用いて形成することができる。

[0175] また、発光層5をホスト材料とドーパント材料とで構成することもできる。

この場合のホスト材料として、上記の発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを使用するができ、さらに、前述した本発明のトリフェニレン誘導体を用いることもできる。

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。

[0176] このような発光層5も、各発光材料の1種或いは2種以上を用いた単層構成とすることもできるし、複数の層を積層した多層構造とすることもできる

。

[0177] さらに、発光材料として燐光発光材料を使用して発光層4を形成することもできる。

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

[0178] 正孔注入・輸送性のホスト材料としては、本発明のトリフェニレン誘導体や、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)やTC TA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。

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

[0179] 尚、燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピングは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

[0180] 発光層5と電子輸送層6との間に設けることができる正孔阻止層(図17において図示せず)は、それ自体公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いて形成することができる。

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

を挙げることができる。

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

[0181] このような正孔阻止層も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した正孔阻止作用を有する化合物の 1 種或いは 2 種以上を用いて成膜される。

[0182] 電子輸送層 6 は、それ自体公知の電子輸送性の化合物、例えば、 Alq_3 、 $BAIq$ をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などを用いて形成される。

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

[0183] さらに、電子注入層 7 も、それ自体公知のもの、例えば、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いて形成することができる。

[0184] 有機 EL 素子の陰極 8 としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0185] 本発明のトリフェニレン誘導体を用いて有機層の少なくとも一つ（例えば正孔注入層 3、正孔輸送層 4、電子阻止層あるいは発光層 5）が形成されている有機 EL 素子は、発光効率および電力効率が高く、実用駆動電圧が低く、発光開始電圧も低く、極めて優れた耐久性を有している。

実施例

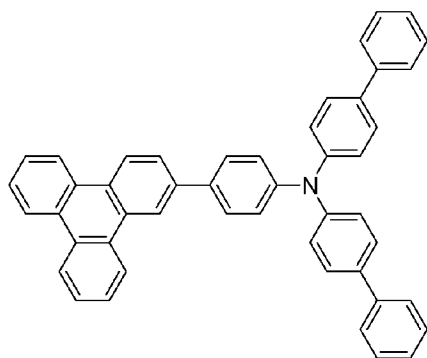
[0186] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0187] <実施例 1>

ビス（ビフェニル－４－イル）－{４－（トリフェニレン－２－イル）フェニル} アミンの合成；

（化合物 66 の合成）

[化121]



（化合物 66）

[0188] ビス（ビフェニル－４－イル）－（４－ブロモフェニル）アミン
3.85 g

4, 4, 5, 5－テトラメチル－２－（トリフェニレン－２－イル）
－[1, 3, 2] ジオキサボラン 2.83 g

トルエン 59 ml

エタノール 15 ml

2 M炭酸カリウム水溶液 6 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら 30 分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.19 g

を加えて加熱し、72℃で4.5時間攪拌した。室温まで放冷し、メタノール 50 ml を加え、析出する粗製物をろ過によって採取した。

この粗製物をトルエン 300 ml に溶解し、シリカゲル 7.5 g を用いた吸着精製を行い、減圧下で濃縮した後、1, 2－ジクロロベンゼン／トルエ

ンの混合溶媒によって結晶を析出させた。メタノールによる還流洗浄を行うことによって、ビス（ビフェニル-4-イル）- {4-（トリフェニレン-2-イル）フェニル} アミン（化合物66）の白色粉体3.30g（収率66%）を得た。

[0189] 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。¹H-NMR測定結果を図1に示した。

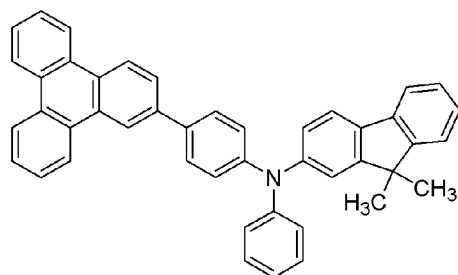
[0190] ¹H-NMR（THF-d₈）で以下の33個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.98 (1H)
 8.87 (1H)
 8.78-8.71 (4H)
 7.94 (1H)
 7.84 (2H)
 7.65-7.59 (12H)
 7.39 (4H)
 7.32-7.22 (8H)

[0191] <実施例2>

（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）-フェニル- {4-（トリフェニレン-2-イル）フェニル} アミンの合成；
 （化合物15の合成）

[化122]



（化合物15）

[0192] 4-ブロモフェニル-（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）-フェニルアミン 3.89g

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)
- [1, 3, 2] ジオキサボラン 3. 08 g

トルエン 59 ml

エタノール 15 ml

2 M炭酸カリウム水溶液 6. 5 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0. 21 g

を加えて加熱し、72℃で5. 5時間攪拌した。室温まで放冷し、水50 ml、トルエン30 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって褐色の粗製物を得た。

この粗製物をトルエン250 mlに溶解し、シリカゲル7. 5 gを用いた吸着精製を行い、減圧下で濃縮した後、さらにカラムクロマトグラフ(担体: シリカゲル、溶離液: ヘキサン/トルエン)によって精製し、トルエン/メタノールの混合溶媒によって結晶を析出させた。この結晶をメタノールを用いて還流洗浄することにより、(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-フェニル-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミン(化合物15)の白色粉体3. 34 g(収率65%)を得た。

[0193] 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。¹H-NMR測定結果を図2に示した。

[0194] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の33個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8. 98 (1H)

8. 88 (1H)

8. 79-8. 73 (4H)

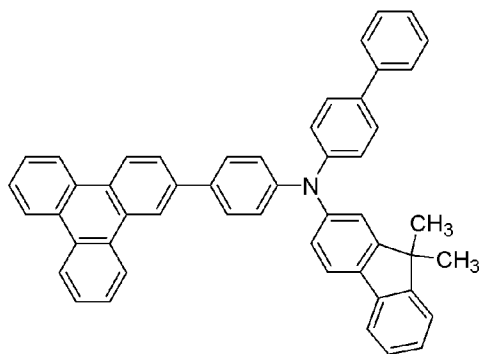
7. 95 (1H)

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

[0195] <実施例 3>

(ビフェニル-4-イル) – (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) – {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミンの合成;
 (化合物 67 の合成)

[化123]



(化合物 67)

[0196] (ビフェニル-4-イル) – (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン 17.9 g
 2-(4-ブロモフェニル)トリフェニレン 19.0 g
 tert-ブトキシナトリウム 5.72 g
 トルエン 200 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

酢酸パラジウム 0.22 g

トリス-*tert*-ブチルホスフィンのトルエン溶液

(50%、w/v) 1.9 ml

を加えて加熱し、80℃で1.5時間攪拌した。室温まで放冷し、水100 ml、トルエン100 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって褐色の粗製物を得た。

この粗製物をトルエン750 mlに溶解し、シリカゲル30 gを用いた吸着精製を行った後、トルエン/ヘキサンの混合溶媒による晶析、続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(ビフェニル-4-イル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミン(化合物67)の白色粉体28.2 g(収率83%)を得た。

[0197] 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。¹H-NMR測定結果を図3に示した。

[0198] ¹H-NMR (THF-d₈)で以下の37個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.98 (1H)
 8.88 (1H)
 8.79-8.73 (4H)
 7.95 (1H)
 7.87 (2H)
 7.75-7.62 (10H)
 7.44 (4H)
 7.37-7.28 (7H)
 7.18 (1H)
 1.49 (6H)

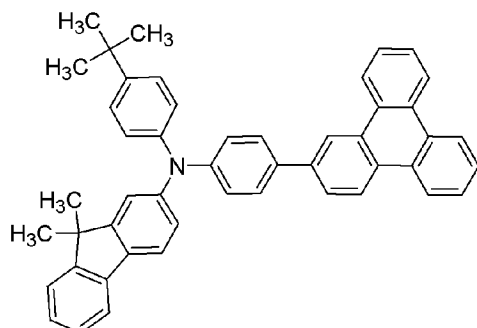
[0199] <実施例4>

(4-*tert*-ブチルフェニル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレ

ン-2-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミンの合成；

(化合物79の合成)

[化124]



(化合物79)

[0200] (4-ブロモフェニル)-(4-tert-ブチルフェニル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン 15.4 g
 4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)-[1,3,2]ジオキサボラン 11.0 g
 トルエン 88 ml
 エタノール 22 ml
 2M炭酸カリウム水溶液 31 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.62 g
 を加えて加熱し、72℃で3時間攪拌した。室温まで放冷し、水50 ml、トルエン100 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって橙色の粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:シクロヘキサン/トルエン)によって精製した後、トルエン/ヘキサンの混合溶媒による晶析、続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(4

—tert—ブチルフェニル)—(9,9—ジメチル—9H—フルオレン—2—イル)—{4—(トリフェニレン—2—イル)フェニル}アミン(化合物79)の白色粉体14.5g(収率73%)を得た。

[0201] 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。¹H—NMR測定結果を図4に示した。

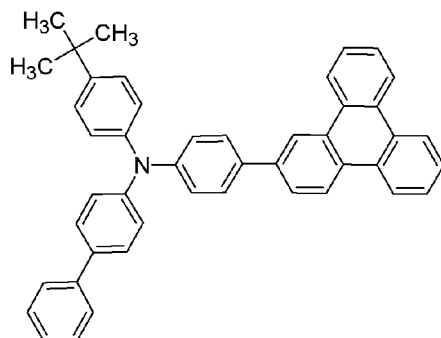
[0202] ¹H—NMR (THF—d₈)で以下の41個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.98 (1H)
8.87 (1H)
8.77 (4H)
7.95 (1H)
7.81 (2H)
7.68—7.64 (6H)
7.41 (1H)
7.36 (3H)
7.27—7.22 (4H)
7.13 (2H)
7.06 (1H)
1.44 (6H)
1.35 (9H)

[0203] <実施例5>

(ビフェニル—4—イル)—(4—tert—ブチルフェニル)—{4—(トリフェニレン—2—イル)フェニル}アミンの合成;
(化合物80の合成)

[化125]



(化合物 80)

[0204] (ビフェニル-4-イル) - (4-ブロモフェニル)
 - (4-tert-ブチルフェニル) アミン 15.1 g
 4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)
 - [1, 3, 2] ジオキサボラン 11.7 g
 トルエン 96 ml
 エタノール 24 ml
 2 M炭酸カリウム水溶液 33 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.77 g
 を加えて加熱し、72℃で4時間攪拌した。室温まで放冷し、水100 ml、トルエン150 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって灰色の粗製物を得た。

この粗製物をトルエン300 mlに溶解し、シリカゲル20 gを用いた吸着精製を行った後、トルエン/ヘキサンの混合溶媒による晶析、トルエン/メタノールの混合溶媒による晶析、さらに、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(ビフェニル-4-イル) - (4-tert-ブチルフェニル) - {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミン(化合物80)の白色粉体16.7 g(収率83%)を得た。

[0205] 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。 ^1H -NMR測定結果を図5に示した。

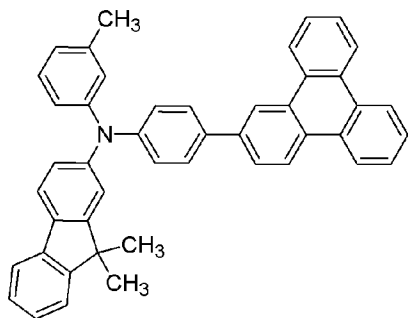
[0206] ^1H -NMR (THF- d_8) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.97 (1H)
 8.87 (1H)
 8.77 (4H)
 7.95 (1H)
 7.81 (2H)
 7.64 (6H)
 7.56 (2H)
 7.41–7.37 (4H)
 7.26 (3H)
 7.19 (2H)
 7.14 (2H)
 1.34 (9H)

[0207] <実施例6>

(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-(3-メチルフェニル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミンの合成;
 (化合物81の合成)

[化126]



(化合物81)

[0208] (4-ブロモフェニル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン

-2-イル)- (3-メチルフェニル) アミン 15.0 g
 4, 4, 5, 5-テトラメチル-2- (トリフェニレン-2-イル)
 - [1, 3, 2] ジオキサボラン 12.3 g
 トルエン 120 ml
 エタノール 30 ml
 2 M炭酸カリウム水溶液 33 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.76 g
 を加えて加熱し、72℃で20.5時間攪拌した。室温まで放冷し、水50 ml、トルエン50 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって褐色の粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: ヘキサン/トルエン) によって精製した後、トルエン/メタノールの混合溶媒による晶析、トルエン/ヘキサンの混合溶媒による晶析、さらに、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)- (3-メチルフェニル) - {4- (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミン (化合物81) の白色粉体13.1 g (収率66%) を得た。

[0209] 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。¹H-NMR測定結果を図6に示した。

[0210] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の35個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.98 (1H)
 8.88 (1H)
 8.79-8.73 (4H)

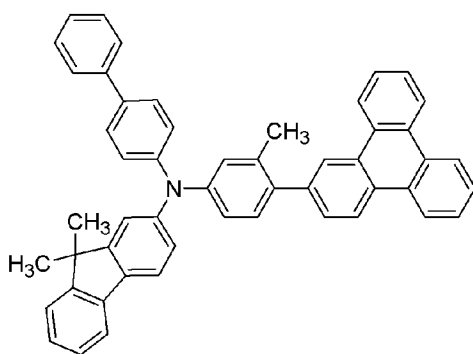
7.95 (1H)
 7.80 (2H)
 7.68–7.62 (6H)
 7.41 (1H)
 7.33–7.14 (6H)
 7.06 (2H)
 6.97 (1H)
 6.87 (1H)
 2.27 (3H)
 1.43 (6H)

[0211] <実施例 7>

(ビフェニル-4-イル) – (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) – {3-メチル-4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミンの合成；

(化合物 82 の合成)

[化127]



(化合物 82)

[0212] (ビフェニル-4-イル) – (4-ブロモ-3-メチルフェニル) – (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン

17.0 g

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)
 – [1, 3, 2] ジオキサボラン 11.4 g
 トルエン 136 ml

エタノール 34 ml

2 M炭酸カリウム水溶液 32 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.74 g

を加えて加熱し、72℃で6時間攪拌した。室温まで放冷し、水100 ml、トルエン100 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって茶色の粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／トルエン）によって精製した後、テトラヒドロフラン／メタノールの混合溶媒による晶析、続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、（ビフェニル-4-イル）-（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）- {3-メチル-4-（トリフェニレン-2-イル）フェニル} アミン（化合物82）の薄黄色粉体13.1 g（収率66%）を得た。

[0213] 得られた薄黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図7に示した。

[0214] ¹H-NMR（THF-d₈）で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

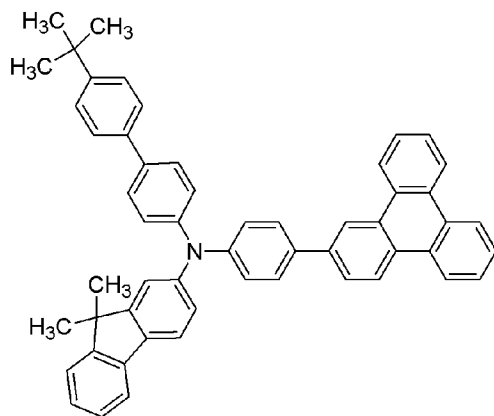
δ (ppm) = 8.98–8.73 (6H)
 7.66–7.67 (11H)
 7.43–7.35 (5H)
 7.28–7.20 (6H)
 7.14–7.09 (2H)
 2, 3.4 (3H)
 1.43 (6H)

[0215] <実施例8>

(4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル) - (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミンの合成；

(化合物83の合成)

[化128]



(化合物 83)

[0216] (4-ブロモフェニル) - (4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル) - (9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) アミン 17.5 g
 4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル) - [1,3,2] ジオキサボラン 8.9 g
 トルエン 314 ml
 エタノール 79 ml
 2M炭酸カリウム水溶液 19 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.57 g
 を加えて加熱し、68℃で8.5時間攪拌した。室温まで放冷し、水400 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって茶色の粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(担体：シリカゲル、溶離液：ヘキサ

ン／トルエン) によって精製した後、トルエン／ヘキサンの混合溶媒による晶析、続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル)-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミン(化合物83)の白色粉体12.8g(収率71%)を得た。

[0217] 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。¹H-NMR測定結果を図8に示した。

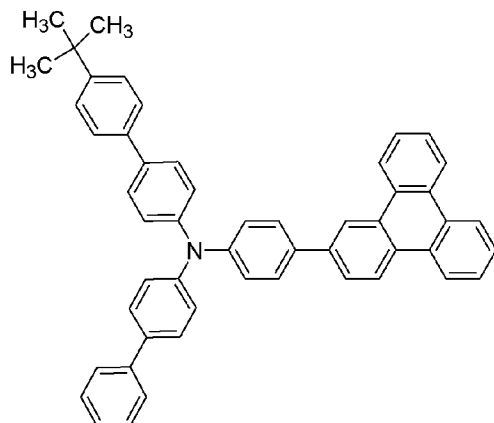
[0218] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の45個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.00 (1H)
8.88 (1H)
8.78-8.72 (4H)
7.96 (1H)
7.84 (2H)
7.69-7.68 (2H)
7.68-7.63 (4H)
7.58-7.55 (4H)
7.45-7.40 (4H)
7.32-7.23 (6H)
7.13 (1H)
1.45 (6H)
1.35 (9H)

[0219] <実施例9>

(ビフェニル-4-イル)-(4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミンの合成;
(化合物84の合成)

[化129]



(化合物 84)

[0220] (4-ブロモフェニル) - (ビフェニル-4-イル)
 - (4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル)アミン
 18.1 g
 4,4,5,5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)
 - [1,3,2] ジオキサボラン 10.4 g
 トルエン 360 ml
 エタノール 90 ml
 2M炭酸カリウム水溶液 22 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.68 g
 を加えて加熱し、74℃で6.5時間攪拌した。室温まで放冷し、メタノール360 mlを加え、析出する粗製物をろ過によって採取した。

この粗製物をトルエン400 mlに溶解し、シリカゲル30 gを用いた吸着精製を行い、減圧下で濃縮した後、トルエン/メタノールの混合溶媒による晶析、続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(ビフェニル-4-イル) - (4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル) - {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミン(化合物84)の黄色粉末17.4 g(収率83%)を得た。

[0221] 得られた黄色粉末についてNMRを使用して構造を同定した。 ^1H -NMR測定結果を図9に示した。

[0222] ^1H -NMR (THF- d_8) で以下の41個の水素のシグナルを検出した。

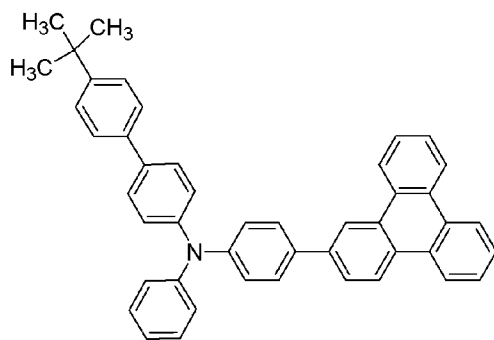
δ (ppm) = 8.99 (1H)
 8.88 (1H)
 8.78 (1H)
 7.76–7.72 (3H)
 7.95 (1H)
 7.84 (2H)
 7.66–7.60 (6H)
 7.59–7.54 (6H)
 7.45 (2H)
 7.40 (2H)
 7.30 (2H)
 7.29–7.24 (5H)
 1.35 (9H)

[0223] <実施例10>

(4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル)-フェニル- {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミンの合成；

(化合物85の合成)

[化130]



(化合物85)

[0224] (4-ブロモフェニル) - (4' - t e r t - ブチルビフェニル
 - 4 - イル) - フェニルアミン 15.5 g
 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 2 - (トリフェニレン - 2 - イル)
 - [1, 3, 2] ジオキサボラン 11.4 g
 トルエン 300 ml
 エタノール 75 ml
 2 M 炭酸カリウム水溶液 25 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.79 g
 を加えて加熱し、68℃で6時間攪拌した。室温まで放冷し、水300 ml
 を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層を無水硫酸マグネ
 シウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって黒色の粗製物を得た。
 粗製物をカラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: ヘキサン/
 トルエン) によって精製し、トルエン/メタノールの混合溶媒による晶析、
 続いて、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(4' - t e r t -
 ブチルビフェニル - 4 - イル) - フェニル - {4 - (トリフェニレン - 2
 - イル) フェニル} アミン (化合物85) の白色粉体12.8 g (収率66
 %) 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。¹H-NMR
 測定結果を図10に示した。

[0226] ¹H-NMR (THF-d₈) で以下の37個の水素のシグナルを検出した。
 。

δ (ppm) = 8.97 (1H)
 8.87 (1H)
 8.77 - 8.71 (4H)
 7.92 (1H)

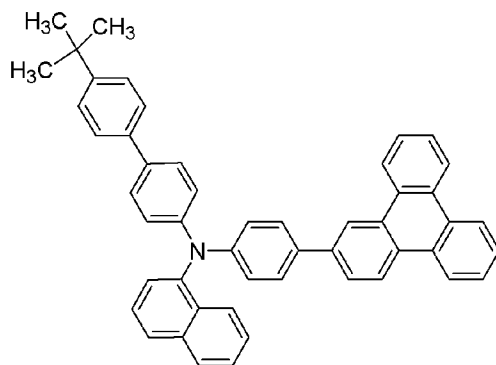
7. 8 1 (2 H)
 7. 6 5 – 7. 6 2 (4 H)
 7. 5 5 – 7. 5 2 (4 H)
 7. 4 4 (2 H)
 7. 2 9 (2 H)
 7. 2 5 (2 H)
 7. 2 0 – 7. 1 9 (4 H)
 7. 0 5 (1 H)
 1. 3 3 (9 H)

[0227] <実施例 1 1>

(4' – t e r t – ブチルビフェニル – 4 – イル) – (ナフタレン – 1 – イル) – {4 – (トリフェニレン – 2 – イル) フェニル} アミンの合成 ;

(化合物 8 6 の合成)

[化131]



(化合物 8 6)

[0228] (4 – ブロモフェニル) – (4' – t e r t – ブチルビフェニル
 – 4 – イル) – (ナフタレン – 1 – イル) アミン 1 7. 8 g
 4, 4, 5, 5 – テトラメチル – 2 – (トリフェニレン – 2 – イル)
 – [1, 3, 2] ジオキサボラン 1 0. 8 g
 トルエン 2 6 7 m l
 エタノール 6 7 m l
 2 M炭酸カリウム水溶液 2 3 m l

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら 3 0 分間窒素ガ

スを通気した。

次いで、

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.71 g
を加えて加熱し、68℃で3時間攪拌した。室温まで放冷し、水50 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって黒色の粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：ヘキサン／トルエン）によって精製し、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、（4'-tert-ブチルビフェニル-4-イル）-（ナフタレン-1-イル）- {4-（トリフェニレン-2-イル）フェニル} アミン（化合物86）の白色粉体11.9 g（収率60%）を得た。

[0229] 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。¹H-NMR測定結果を図11に示した。

[0230] ¹H-NMR（THF-d₈）で以下の39個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）= 8.94（1H）
8.85（1H）
8.76-8.71（4H）
8.04（1H）
7.95（1H）
7.90（1H）
7.85（1H）
7.75（2H）
7.64-7.62（4H）
7.54（1H）
7.51-7.46（5H）
7.43-7.40（3H）

7.39 (1H)

7.19 (2H)

7.15 (2H)

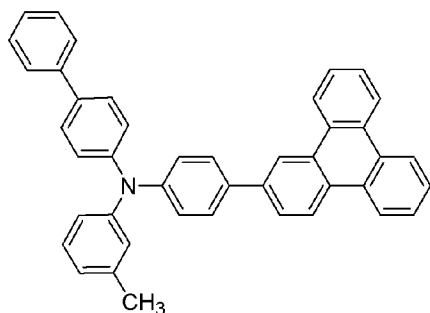
1.34 (9H)

[0231] <実施例 1 2>

(ビフェニル-4-イル) - (2-メチルフェニル) - {4 - (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミンの合成；

(化合物 8 7 の合成)

[化132]



(化合物 8 7)

[0232] (4-ブロモフェニル) - (ビフェニル-4-イル)

- (2-メチルフェニル) アミン 17.0 g

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)

- [1, 3, 2] ジオキサボラン 12.5 g

トルエン 255 ml

エタノール 64 ml

2 M炭酸カリウム水溶液 27 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.82 g

を加えて加熱し、69℃で4時間攪拌した。室温まで放冷し、水250 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって黒色の粗製物を

得た。

この粗製物をトルエン400mlに溶解し、シリカゲル40gを用いた吸着精製を行った。減圧下で濃縮した後、トルエン／メタノールの混合溶媒による晶析、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、（ビフェニルー4-イル）－（2-メチルフェニル）－{4-（トリフェニレン-2-イル）フェニル} アミン（化合物87）の赤白色粉体11.6g（収率59%）を得た。

[0233] 得られた赤白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図12に示した。

[0234] ¹H-NMR（THF-d₈）で以下の31個の水素のシグナルを検出した。

δ（ppm）＝8.97（1H）
8.87（1H）
8.76（1H）
8.74－8.72（3H）
7.93（1H）
7.81（2H）
7.65－7.62（6H）
7.56（2H）
7.39（2H）
7.38－7.23（3H）
7.20－7.18（3H）
7.06（1H）
6.98（1H）
6.90（1H）
2.28（3H）

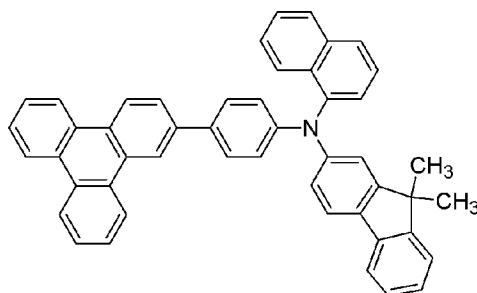
[0235] <実施例13>

（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）－（ナフタレン-1-イ

ル) - {4 - (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミンの合成 ;

(化合物 4 6 の合成)

[化133]



(化合物 4 6)

[0236] (4-ブロモフェニル) - (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - (ナフタレン-1-イル) アミン 18.5 g
 4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル) - [1, 3, 2] ジオキサボラン 11.1 g
 トルエン 275 ml
 エタノール 69 ml
 2M炭酸カリウム水溶液 24 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.72 g
 を加えて加熱し、69℃で5時間攪拌した。室温まで放冷し、水270 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって黒色の粗製物を得た。

この粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:ヘキサン/トルエン)によって精製し、トルエン/ヘキサンの混合溶媒による晶析、メタノールで還流洗浄を行うことによって、(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - (ナフタレン-1-イル) - {4 - (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミン(化合物 4 6)の黄白色粉体7.05 g (

収率 35%) を得た。

[0237] 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。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を図 13 に示した。

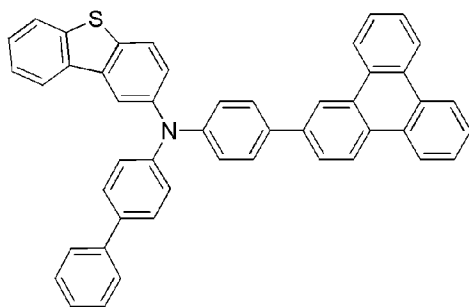
[0238] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8) で以下の 35 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.95 (1H)
 8.73 (1H)
 8.71–8.65 (4H)
 8.02 (1H)
 7.94 (2H)
 7.90 (1H)
 7.87 (2H)
 7.82–7.36 (12H)
 7.28–7.15 (4H)
 7.01 (1H)
 1.40 (6H)

[0239] <実施例 14>

(ビフェニル-4-イル) – (ジベンゾチオフェン-2-イル) – {4 – (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミンの合成；
 (化合物 88 の合成)

[化134]



(化合物 88)

[0240] (ビフェニル-4-イル) – (4-ブロモフェニル)
 – (ジベンゾチオフェン-2-イル) アミン 14.3 g

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)
- [1, 3, 2] ジオキサボラン 10.0 g
トルエン 80 ml
エタノール 20 ml
2 M炭酸カリウム水溶液 7.8 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら60分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.65 g
を加えて加熱し、10時間還流撹拌した。室温まで放冷し、水、トルエンを加え、析出する粗製物をろ過によって採取した。粗製物を1, 2-ジクロロベンゼンによる再結晶、トルエン/1, 2-ジクロロベンゼンの混合溶媒による再結晶を行うことによって、(ビフェニル-4-イル)-(ジベンゾチオフェン-2-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミン(化合物88)の淡黄色粉体12.1 g(収率65%)を得た。

[0241] 得られた淡黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図14に示した。

[0242] ¹H-NMR (THF-d₈)で以下の31個の水素のシグナルを検出した。

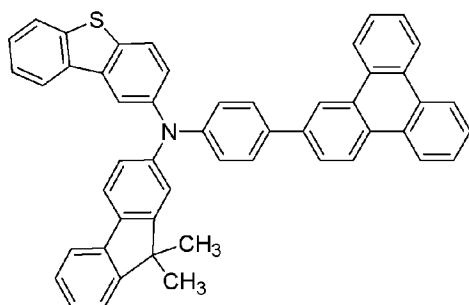
δ (ppm) = 8.99 (1H)
8.87 (1H)
8.79-8.74 (4H)
8.14 (2H)
7.96 (1H)
7.88-7.85 (4H)
7.65-7.58 (7H)
7.50 (1H)
7.43-7.26 (10H)

[0243] <実施例 15>

(ジベンゾチオフェン-2-イル) - (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - {4 - (トリフェニレン-2-イル) フェニル} アミンの合成;

(化合物 89 の合成)

[化135]



(化合物 89)

[0244] (4-ブロモフェニル) - (ジベンゾチオフェン-2-イル)

- (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン

15.6 g

4, 4, 5, 5-テトラメチル-2-(トリフェニレン-2-イル)

- [1, 3, 2] ジオキサボラン 10.2 g

トルエン 80 ml

エタノール 20 ml

2 M炭酸カリウム水溶液 8 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら60分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.67 g

を加えて加熱し、4時間還流攪拌した。室温まで放冷し、水、トルエンを加え、析出する粗製物をろ過によって採取した。粗製物をトルエン/1, 2-ジクロロベンゼン/酢酸エチルの混合溶媒による再結晶、メタノールによる還流洗浄を行うことによって、(ジベンゾチオフェン-2-イル) - (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - {4 - (トリフェニレン-

2-イル)フェニル}アミン(化合物89)の淡黄色粉体10.6g(収率53%)を得た。

[0245] 得られた淡黄色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。¹H-NMR測定結果を図15に示した。

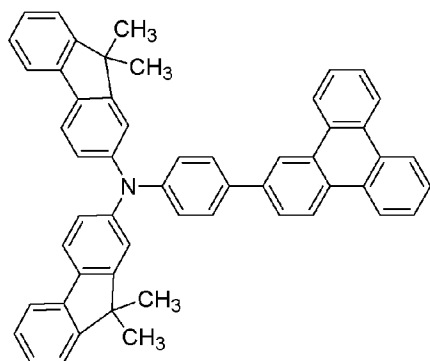
[0246] ¹H-NMR (THF-d₈)で以下の35個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 9.00 (1H)
8.89 (1H)
8.80 (1H)
7.78-7.74 (3H)
8.13-8.11 (2H)
7.99 (1H)
7.88-7.84 (4H)
7.69-7.63 (6H)
7.44-7.42 (3H)
7.41-7.38 (4H)
7.27 (1H)
7.23 (1H)
7.14 (1H)
1.42 (6H)

[0247] <実施例16>

ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-{4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル}アミンの合成;
(化合物90の合成)

[化136]



(化合物 90)

- [0248] ビス（9，9－ジメチル－9H－フルオレン－2－イル）
 －（4－ブロモフェニル）アミン 15.8 g
 4，4，5，5－テトラメチル－2－（トリフェニレン－2－イル）
 －[1，3，2]ジオキサボラン 9.6 g
 トルエン 800 ml
 エタノール 20 ml
 2 M炭酸カリウム水溶液 7.9 ml

を、窒素雰囲気下、反応容器に加え、超音波を照射しながら30分間窒素ガスを通気した。

次いで、

テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 0.66 g
 を加えて加熱し、4時間還流撹拌した。室温まで放冷し、水300 mlを加えた後、分液操作によって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、減圧下で濃縮することによって褐色の粗製物を得た。

この粗製物をトルエンに溶解し、シリカゲル60 gを用いた吸着精製、続いて、活性炭10 gを用いた吸着精製を行い、さらに、トルエン／アセトン／メタノールの混合溶媒による晶析、トルエン／ヘキサンの混合溶媒による晶析を行った。その後、70℃に加熱したトルエンを用いた洗浄を行った後、1，2－ジクロロメタンに溶解し、NHシリカゲルを用いた吸着精製を行い、さらに、ヘキサンによる晶析を行うことによって、ビス（9，9－ジメ

チル-9H-フルオレン-2-イル) - {4-(トリフェニレン-2-イル)フェニル} アミン (化合物90) の淡黄色粉体 10.2 g (収率 51%) を得た。

[0249] 得られた淡黄色粉体について NMR を使用して構造を同定した。¹H-NMR 測定結果を図 16 に示した。

[0250] ¹H-NMR (CDCl₃) で以下の 41 個の水素のシグナルを検出した。

δ (ppm) = 8.92 (1H)
 8.82-8.65 (5H)
 7.95 (1H)
 7.81-7.62 (10H)
 7.49-7.16 (12H)
 1.43 (12H)

[0251] <実施例 17>

実施例 1 ~ 16 で得られた化合物 (トリフェニレン誘導体) について、高感度示差走査熱量計 (ブルカー・エイエックスエス製、DSC 3100S) によって融点とガラス転移点を求めた。その結果は、以下のとおりであった。

	融点	ガラス転移点
実施例 1 の化合物	257℃	116℃
実施例 2 の化合物	236℃	115℃
実施例 3 の化合物	160℃	131℃
実施例 4 の化合物	測定されず。	129℃
実施例 5 の化合物	236℃	116℃
実施例 6 の化合物	測定されず。	115℃
実施例 7 の化合物	測定されず。	134℃
実施例 8 の化合物	245℃	145℃
実施例 9 の化合物	160℃	133℃
実施例 10 の化合物	145℃	117℃

実施例 1 1 の化合物	1 7 2 °C	1 3 9 °C
実施例 1 2 の化合物	1 2 9 °C	9 8 °C
実施例 1 3 の化合物	測定されず。	1 3 6 °C
実施例 1 4 の化合物	1 6 6 °C	1 3 3 °C
実施例 1 5 の化合物	3 2 0 °C	1 4 9 °C
実施例 1 6 の化合物	2 7 2 °C	1 4 7 °C

[0252] 実施例 1 ～ 1 6 で得られた本発明の化合物は、ガラス転移点が 9 5 °C 以上と高く、このことから、本発明の化合物により形成される薄膜は、安定に維持されることが判る。

[0253] <実施例 1 8>

実施例 1 ～ 5、8 ～ 1 2、1 4 ～ 1 6 で得られた本発明の化合物を用いて、ITO 基板の上に膜厚 1 0 0 n m の蒸着膜を作製して、大気中光電子分光装置（理研計器製、AC-3 型）で仕事関数を測定した。その結果は、以下のとおりであった。

	仕事関数
実施例 1 の化合物	5. 6 2 e V
実施例 2 の化合物	5. 5 7 e V
実施例 3 の化合物	5. 6 1 e V
実施例 4 の化合物	5. 3 7 e V
実施例 5 の化合物	5. 5 6 e V
実施例 8 の化合物	5. 4 6 e V
実施例 9 の化合物	5. 5 6 e V
実施例 1 0 の化合物	5. 6 3 e V
実施例 1 1 の化合物	5. 6 3 e V
実施例 1 2 の化合物	5. 6 0 e V
実施例 1 4 の化合物	5. 6 1 e V
実施例 1 5 の化合物	5. 5 6 e V
実施例 1 6 の化合物	5. 4 6 e V

[0254] 実施例 6, 7 及び 13 で得られた本発明の化合物を用いて、ITO 基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社、PYS-202）を用いて仕事関数を測定した。その結果は、以下のとおりであった。

	仕事関数
実施例 6 の化合物	5.57 eV
実施例 7 の化合物	5.62 eV
実施例 13 の化合物	5.63 eV

[0255] 上記の結果から、本発明のトリフェニレン誘導体は、NPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5.4 eV と比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

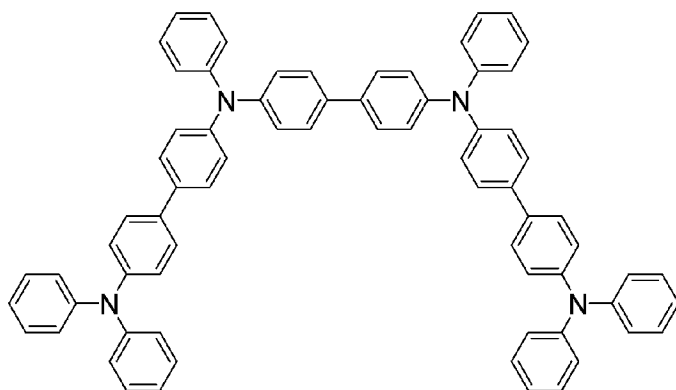
[0256] <実施例 19>

ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として ITO 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6、電子注入層 7、陰極（アルミニウム電極）8 の順に蒸着して、図 17 に示す層構造の有機 EL 素子を作製した。

[0257] 具体的には、膜厚 150 nm の ITO を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒で洗浄した後に、酸素プラズマ処理にて表面を洗浄した。その後、この ITO 電極付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。

続いて、透明陽極 2 を覆うように、正孔注入層 3 として、下記構造式で表される化合物 115 を膜厚 20 nm となるように形成した。

[化137]

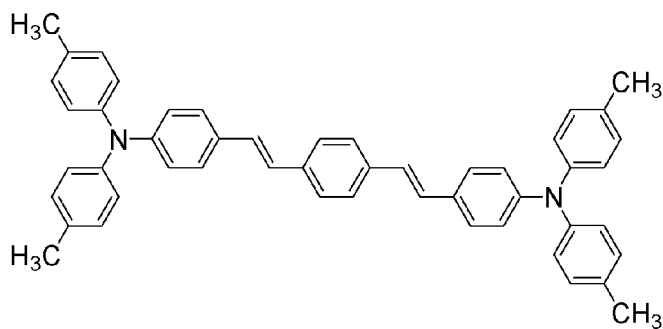


(化合物 1 1 5)

[0258] この正孔注入層 3 の上に、正孔輸送層 4 として実施例 2 の化合物（化合物 1 5）を膜厚 4 0 n m となるように形成した。

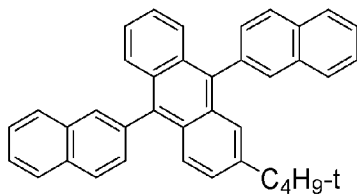
[0259] この正孔輸送層 4 の上に、発光層 5 として、下記構造式の化合物 1 1 6 と下記構造式の化合物 1 1 7 を、蒸着速度比が化合物 1 1 6 : 化合物 1 1 7 = 5 : 9 5 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 3 0 n m となるように形成した。この発光層 5 の上に、電子輸送層 6 として A l q₃ を膜厚 3 0 n m となるように形成した。

[化138]



(化合物 1 1 6)

[化139]



(化合物 1 1 7)

[0260] 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 . 5 n m となるように形成した。

最後に、アルミニウムを膜厚 150 nm となるように蒸着して陰極 8 を形成した。

[0261] このようにして本発明の実施例 2 の化合物（化合物 15）を使用して作製された有機 EL 素子について、大気中、常温で各種特性の測定を行なった。

具体的には、この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定し、その結果を表 1 に示した。

[0262] <実施例 20>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 1 の化合物（化合物 66）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0263] <実施例 21>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 3 の化合物（化合物 67）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0264] <実施例 22>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 4 の化合物（化合物 79）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0265] <実施例 23>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 5 の化合物（化合物 80）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例19と同様に測定し、その結果を表1に示した。

[0266] <実施例24>

正孔輸送層4の材料として実施例6の化合物（化合物81）を使用し、膜厚40nmとなるように正孔輸送層4を形成した以外は、実施例19と同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例19と同様に測定し、その結果を表1に示した。

[0267] <実施例25>

正孔輸送層4の材料として実施例7の化合物（化合物82）を使用し、膜厚40nmとなるように正孔輸送層4を形成した以外は、実施例19と同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例19と同様に測定し、その結果を表1に示した。

[0268] <実施例26>

正孔輸送層4の材料として実施例8の化合物（化合物83）を使用し、膜厚40nmとなるように正孔輸送層4を形成した以外は、実施例19と同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例19と同様に測定し、その結果を表1に示した。

[0269] <実施例27>

正孔輸送層4の材料として実施例9の化合物（化合物84）を使用し、膜厚40nmとなるように正孔輸送層4を形成した以外は、実施例19と同様に有機EL素子を作製した。

この有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例19と同様に測定し、その結果を表1に示した。

[0270] <実施例28>

正孔輸送層4の材料として実施例10の化合物（化合物85）を使用し、

膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0271] <実施例 29>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 11 の化合物（化合物 86）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0272] <実施例 30>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 12 化合物（化合物 87）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0273] <実施例 31>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 13 の化合物（化合物 46）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0274] <実施例 32>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 14 の化合物（化合物 88）を使用し、膜厚 40 nm となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 19 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 19 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0275] <実施例 3 3>

正孔輸送層 4 の材料として実施例 1 5 の化合物（化合物 8 9）を使用し、膜厚 4 0 n m となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 9 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

この有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 1 9 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0276] <実施例 3 4>

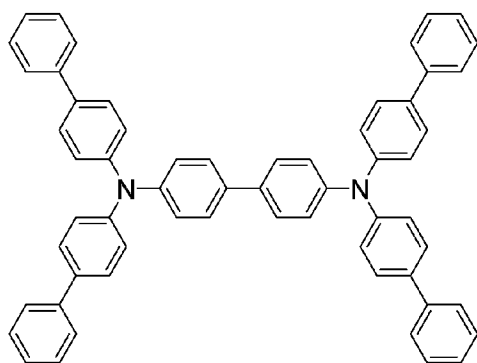
正孔輸送層 4 の材料として実施例 1 6 の化合物（化合物 9 0）を使用し、膜厚 4 0 n m となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 9 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

この有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 1 9 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0277] <比較例 1>

比較のため、正孔輸送層 4 の材料として、実施例 2 の化合物の代わりに下記構造式の化合物 1 1 8 を使用し、膜厚 4 0 n m となるように正孔輸送層 4 を形成した以外は、実施例 1 9 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

[化140]



（化合物 1 1 8）

この有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性を実施例 1 9 と同様にして測定し、その結果を表 1 に示した。

[0278]

[表1]

	化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率[lm/W] (@10mA/cm ²)
実施例 1 9	化合物 1 5	4.73	1028	10.3	6.84
実施例 2 0	化合物 6 6	4.97	963	9.63	6.09
実施例 2 1	化合物 6 7	5.08	963	9.64	5.97
実施例 2 2	化合物 7 9	4.82	959	9.60	6.26
実施例 2 3	化合物 8 0	4.96	909	9.10	5.76
実施例 2 4	化合物 8 1	4.77	962	9.63	6.34
実施例 2 5	化合物 8 2	4.78	959	9.60	6.33
実施例 2 6	化合物 8 3	4.88	923	9.23	5.95
実施例 2 7	化合物 8 4	5.15	916	9.16	5.59
実施例 2 8	化合物 8 5	5.11	903	9.03	5.55
実施例 2 9	化合物 8 6	5.01	957	9.57	6.00
実施例 3 0	化合物 8 7	5.15	923	9.24	5.64
実施例 3 1	化合物 4 6	4.99	962	9.63	6.07
実施例 3 2	化合物 8 8	5.10	938	9.38	5.78
実施例 3 3	化合物 8 9	4.95	928	9.28	5.89
実施例 3 4	化合物 9 0	4.83	949	9.50	6.18
比較例 1	化合物 1 1 8	5.17	902	9.03	5.49

[0279] 表 1 に示す様に、電流密度 10 mA/cm² の電流を流したときの駆動電圧は、化合物 1 1 8（比較例 1）の 5.17 V に対して、実施例 1～16 の化合物では 4.73～5.15 V といずれも低電圧化した。

また、電力効率においても、比較例 1 の 5.49 lm/W に対して、実施例 1～16 では 5.55～6.84 lm/W といずれも大きく向上した。

[0280] 以上の結果から明らかなように、本発明のトリフェニレン誘導体を用いて形成された有機層を有する有機 EL 素子は、既知の前記化合物 1 1 8 を用いた有機 EL 素子と比較しても、発光効率や電力効率の向上や、実用駆動電圧の低下を達成できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0281] 本発明のトリフェニレン誘導体は、正孔輸送能力が高く、アモルファス性に優れており、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて有機EL素子を作製することにより、高い発光効率および電力効率を得ることができると共に、実用駆動電圧を低下させることができ、耐久性を改善させることができる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

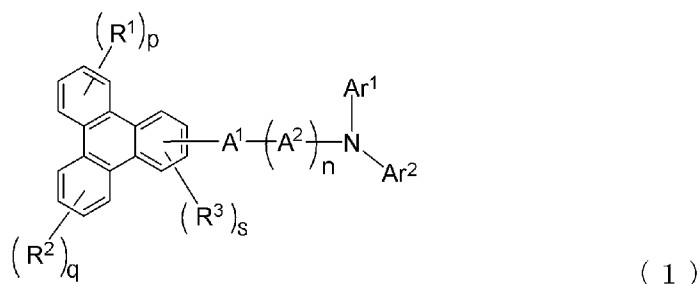
符号の説明

- [0282] 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] 下記一般式（１）で表されるトリフェニレン誘導体；

[化1]



式中、

p 及び q は、それぞれ、0 または 1 ～ 4 の整数を表し、

s は、0 または 1 ～ 3 の整数を表し、

n は、0 または 1 ～ 2 の整数を表し、

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表すが、 Ar^1 と Ar^2 とは、単結合、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もよく、

R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキルオキシ基、炭素原子数 5 ～ 10 のシクロアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基またはアリアルオキシ基を表し、

A^1 及び A^2 は、それぞれ、2 価の芳香族炭化水素基または 2 価の芳香族複素環基を表し、

n が 0 の場合、 A^1 と Ar^1 とは、単結合、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もよく、

n が 1 の場合、 A^1 または A^2 と Ar^1 とは、単結合、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もよく、

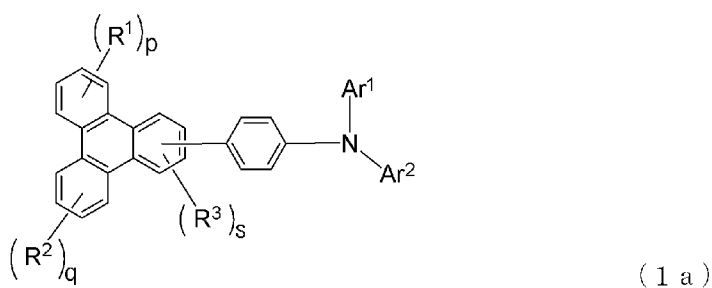
n が 2 の場合、複数個存在する A^2 は、互いに異なる基であってもよく、且つ、 A^1 または A^2 と A^{r1} とは、単結合、置換基を有していてもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項2] 前記一般式 (1) において、 n が 0 である請求項 1 に記載のトリフェニレン誘導体。

[請求項3] 前記一般式 (1) において、2 価の基 A^1 が置換基を有していてもよいフェニレン基である請求項 1 に記載のトリフェニレン誘導体。

[請求項4] 下記一般式 (1 a) ;

[化2]



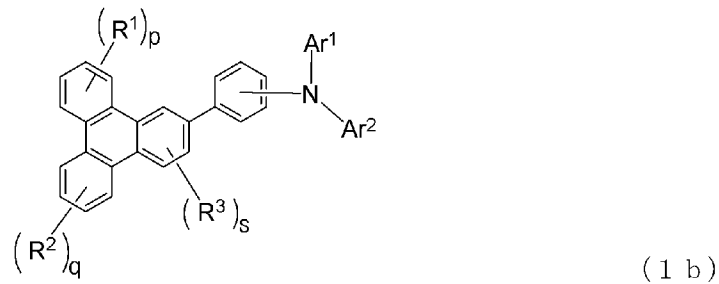
式中、

p , q , s , A^{r1} , A^{r2} 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式 (1) に記載したとおりの意味である、
で表される請求項 1 に記載のトリフェニレン誘導体。

[請求項5] 前記 2 価の基 A^1 がトリフェニレン環の 2 位に結合している請求項 1 に記載のトリフェニレン誘導体。

[請求項6] 下記一般式 (1 b) ;

[化3]

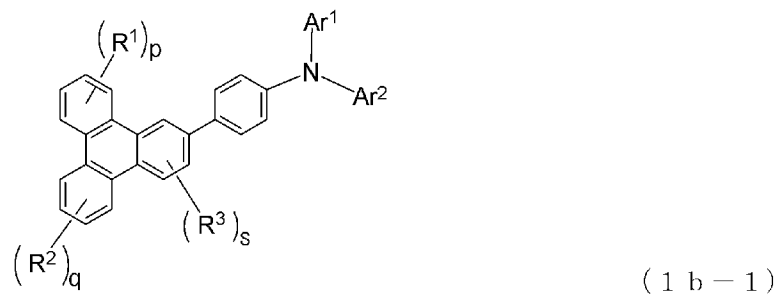


式中、

p , q , s , Ar^1 , Ar^2 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式
(1) に記載したとおりの意味である、
で表される請求項 5 記載のトリフェニレン誘導体。

[請求項 7] 下記一般式 (1 b - 1) ;

[化 4]



式中、

p , q , s , Ar^1 , Ar^2 及び $R^1 \sim R^3$ は、前記一般式
(1) に記載したとおりの意味である、
で表される請求項 6 記載のトリフェニレン誘導体。

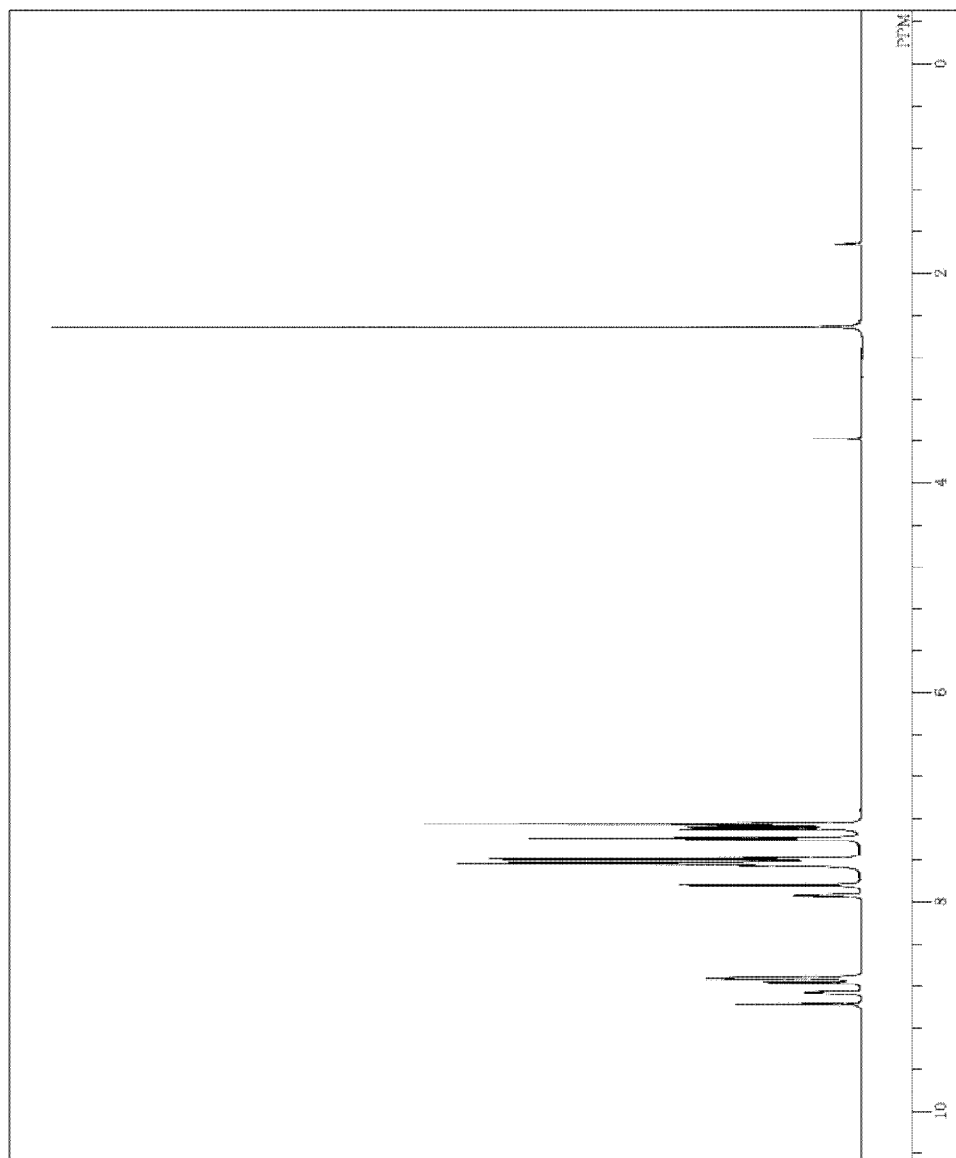
[請求項 8] 一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機層の少なくとも一つの層は、請求項 1 に記載のトリフェニレン誘導体を含んでいることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

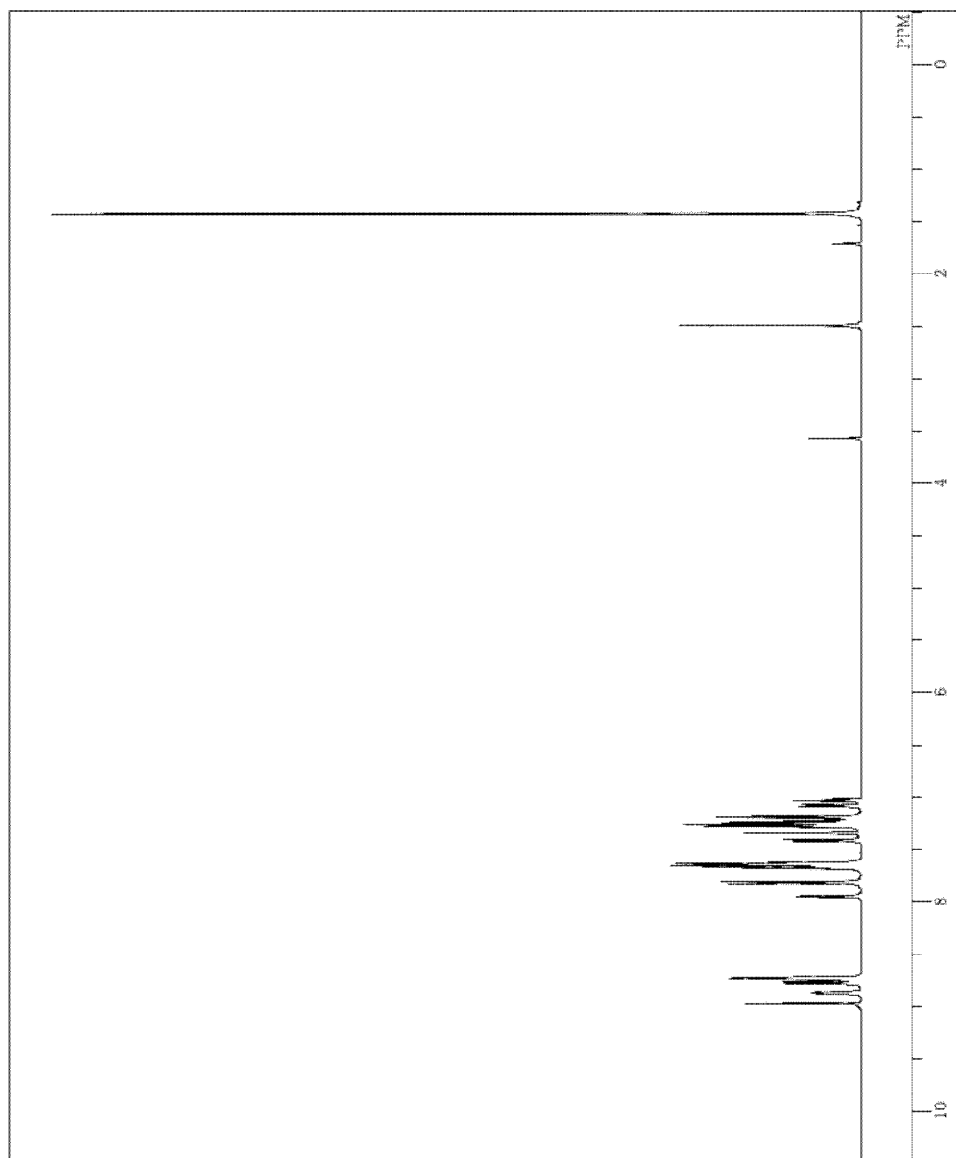
[請求項 9] 前記トリフェニレン誘導体を含む有機層が正孔輸送層である請求項 8 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [請求項10] 前記トリフェニレン誘導体を含む有機層が電子阻止層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 前記トリフェニレン誘導体を含む有機層が正孔注入層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項12] 前記トリフェニレン誘導体を含む有機層が発光層である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

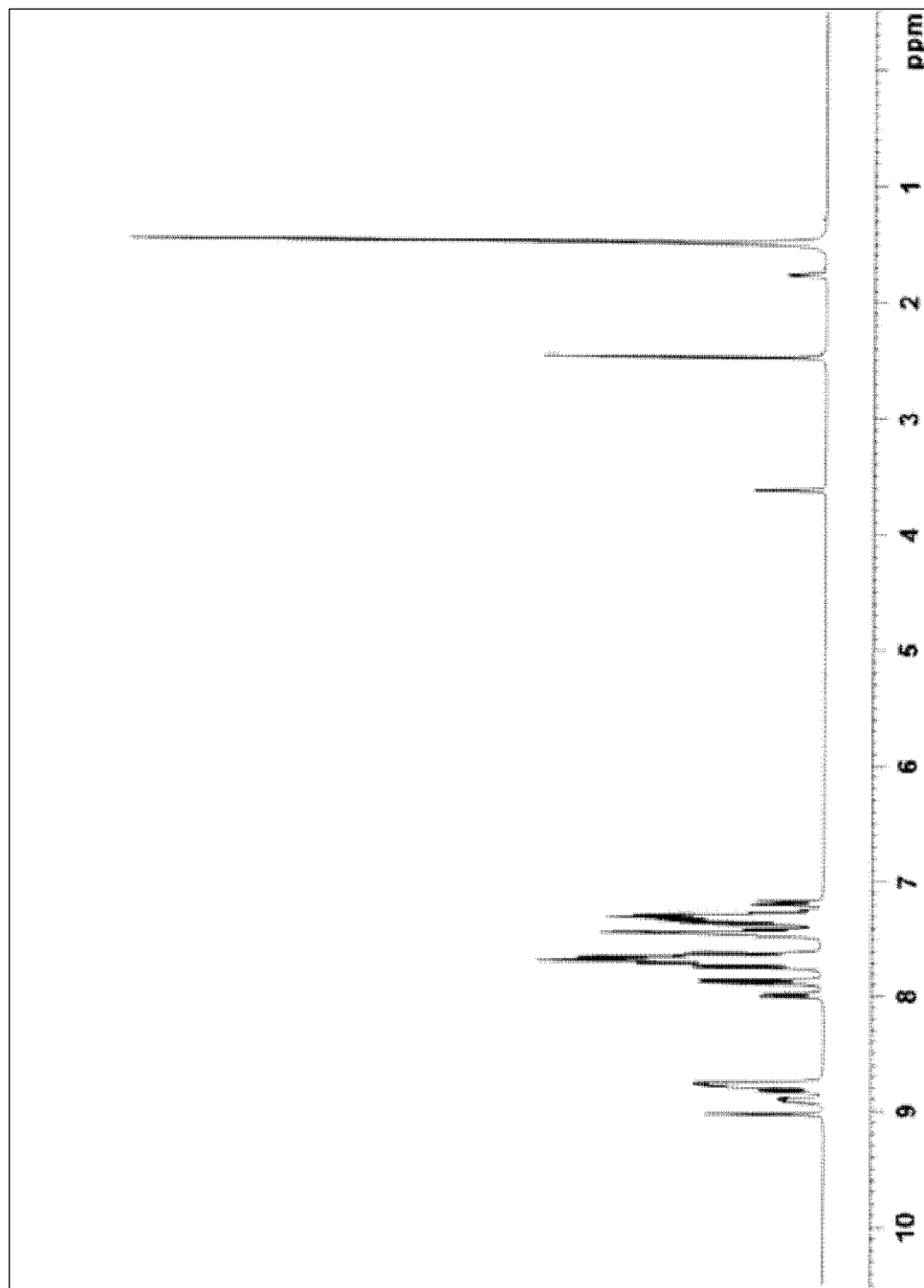
[図1]



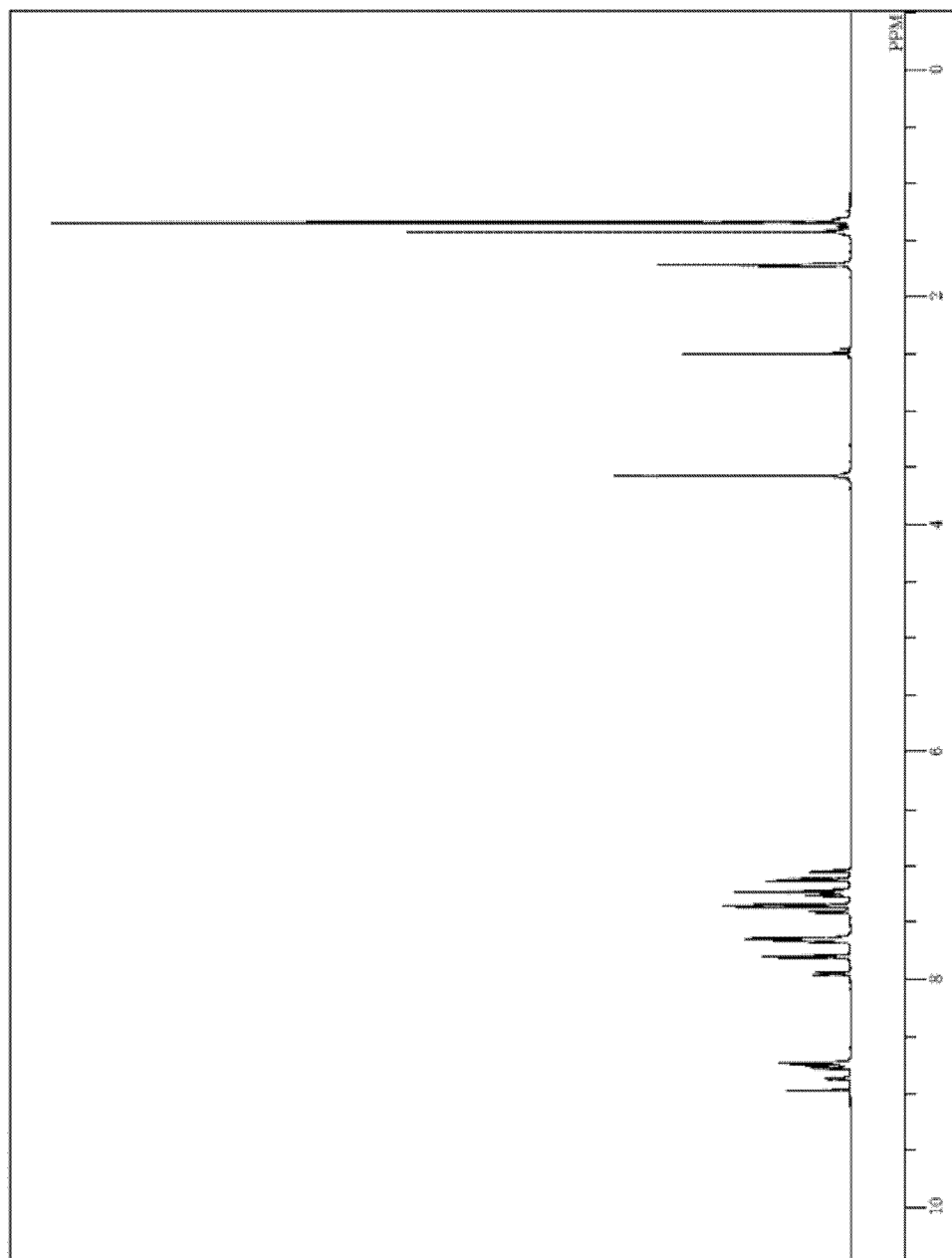
[図2]



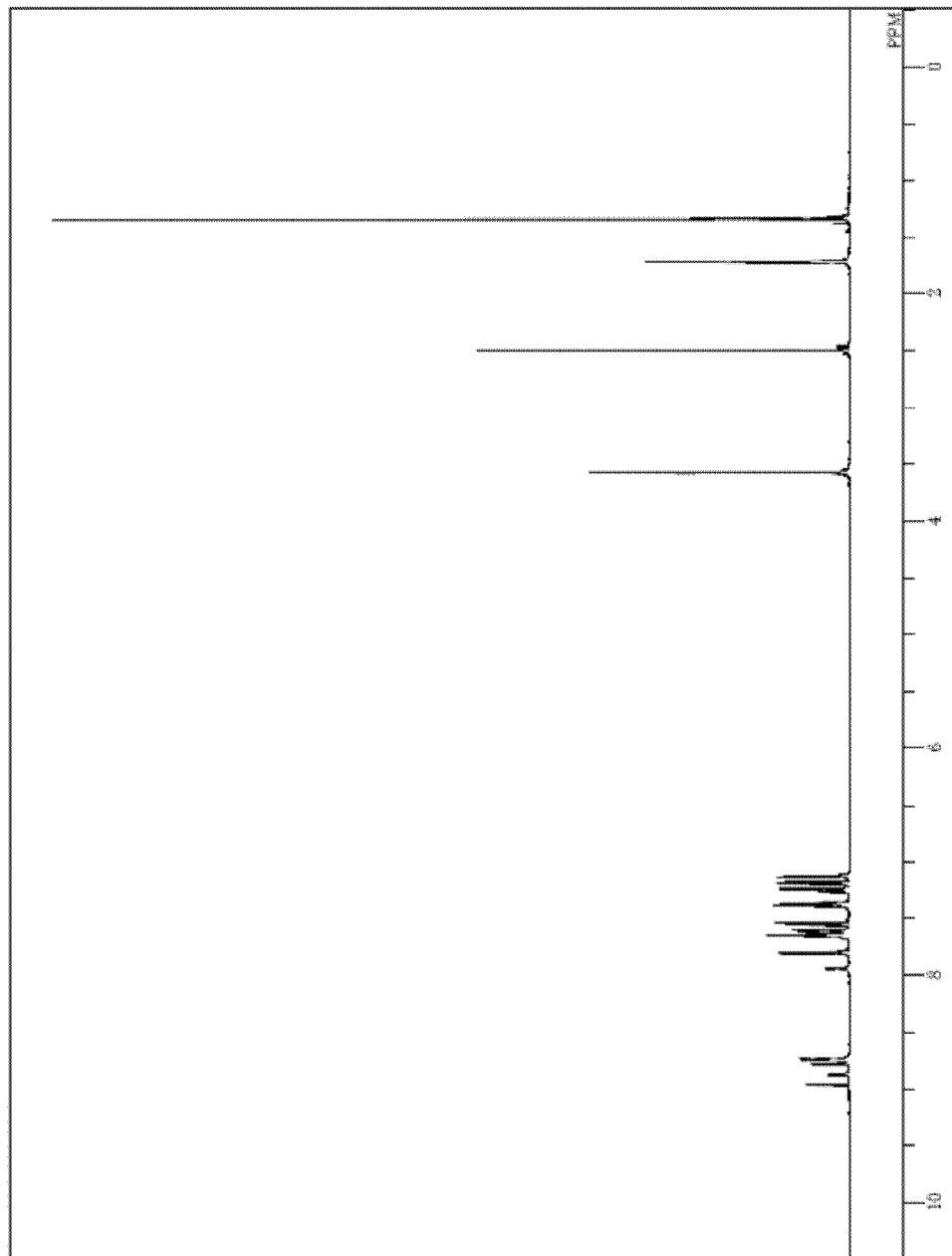
[図3]



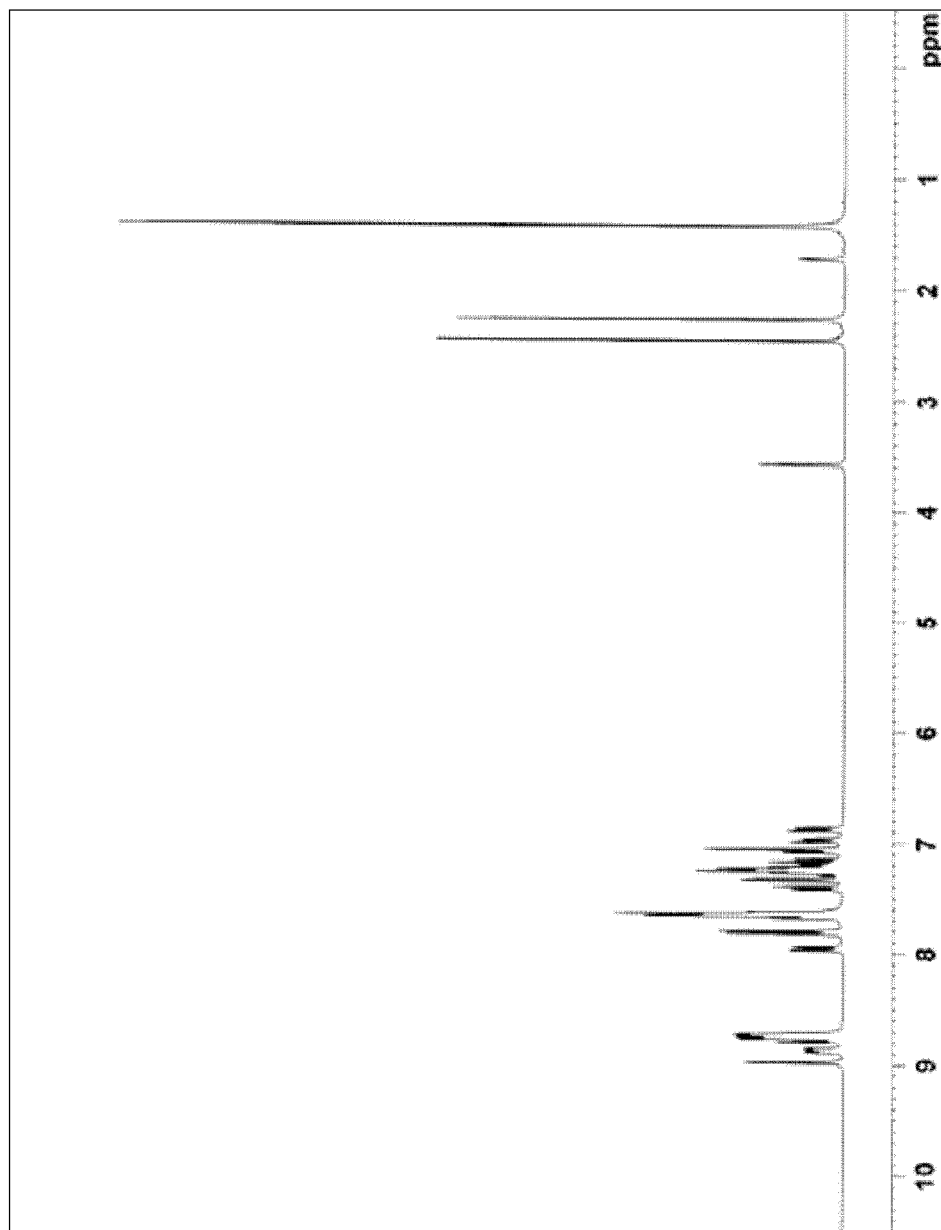
[図4]



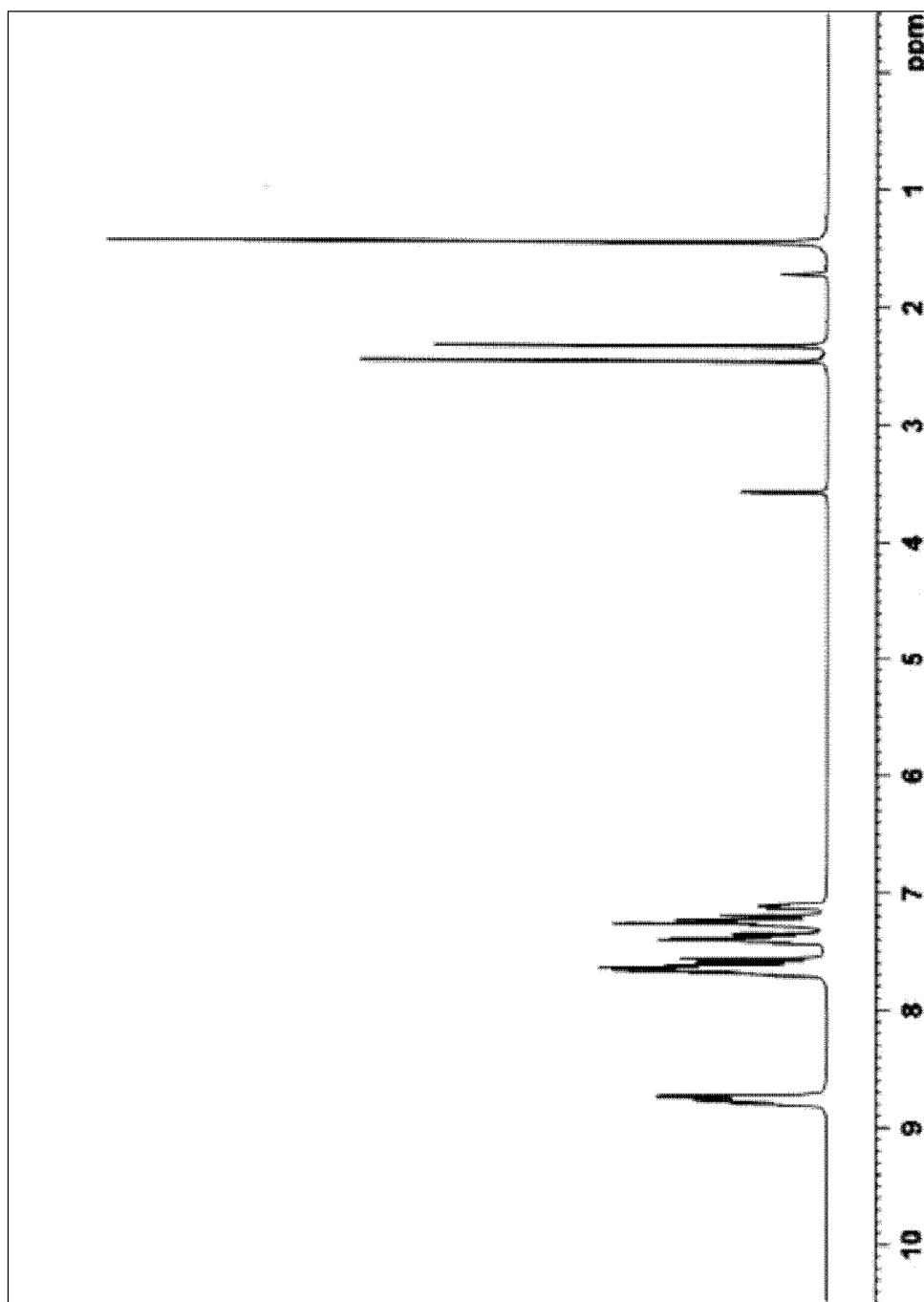
[図5]



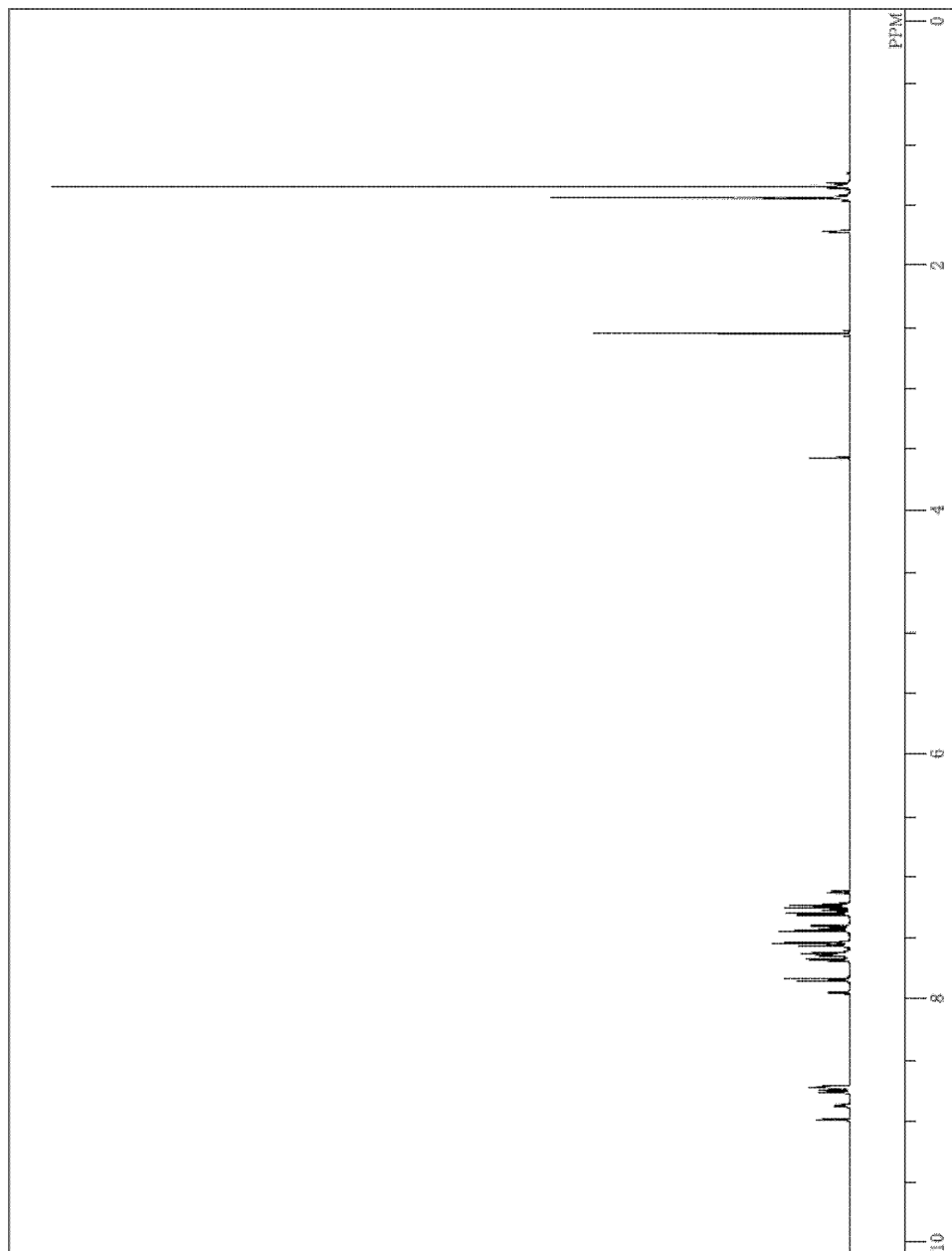
[図6]



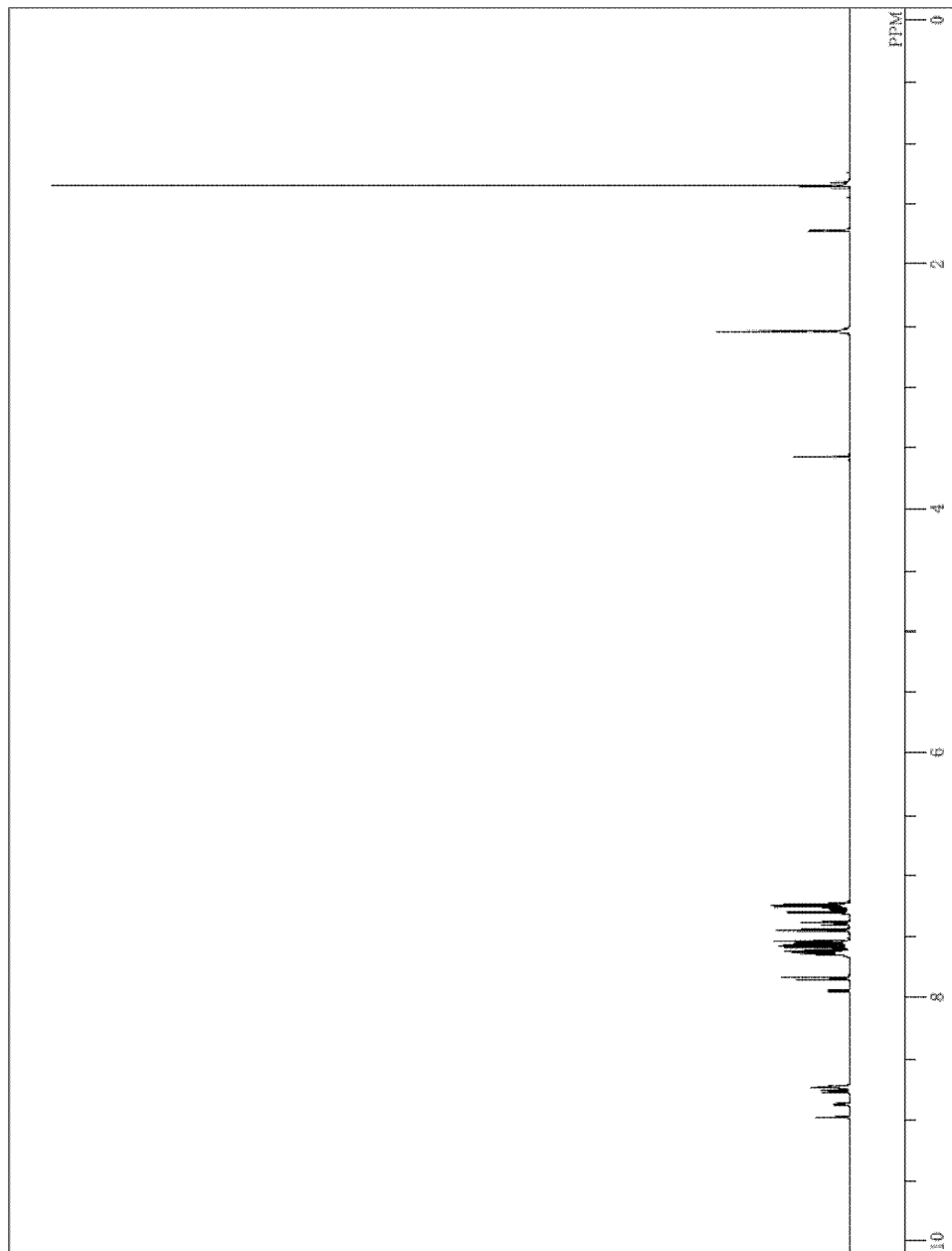
[図7]



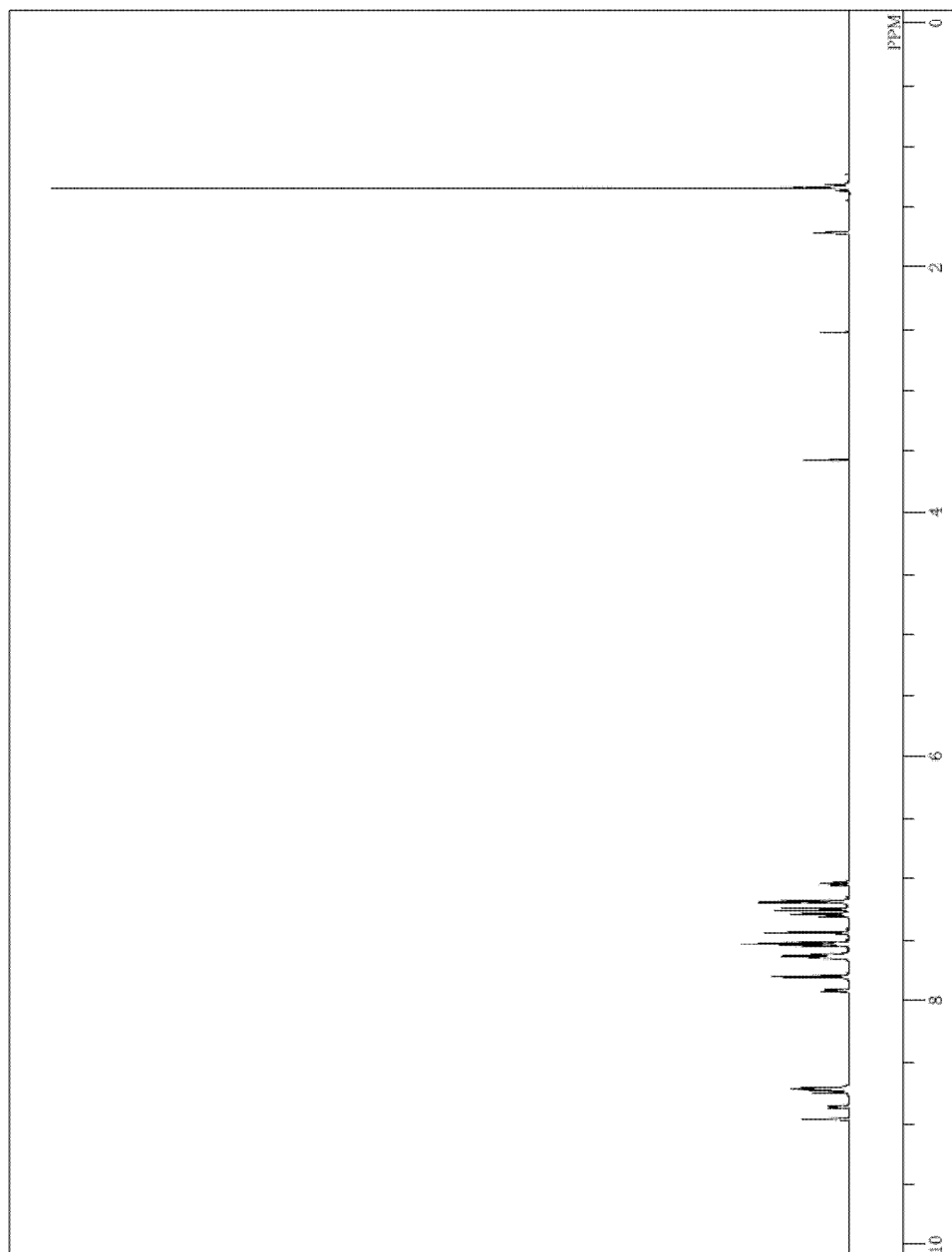
[図8]



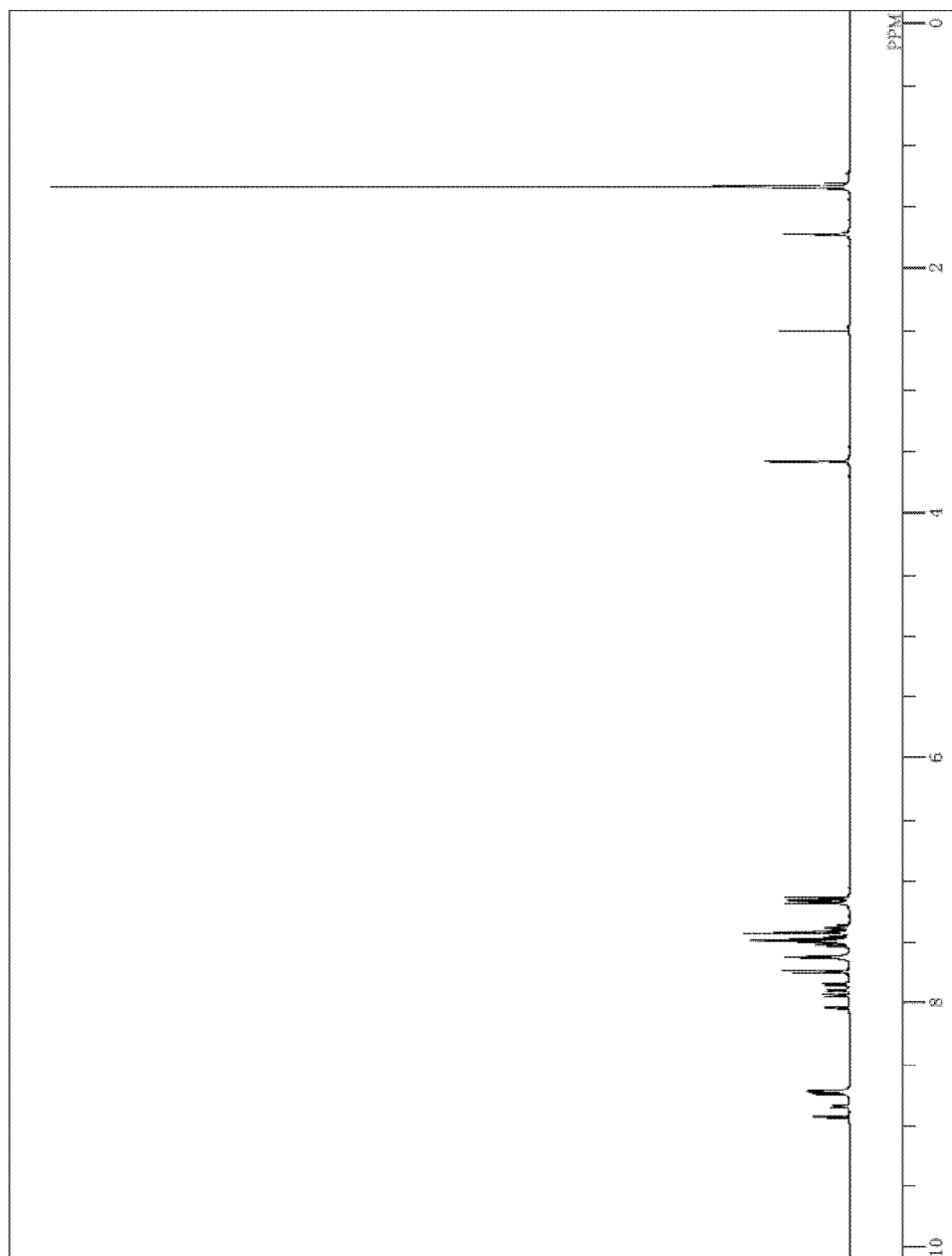
[図9]



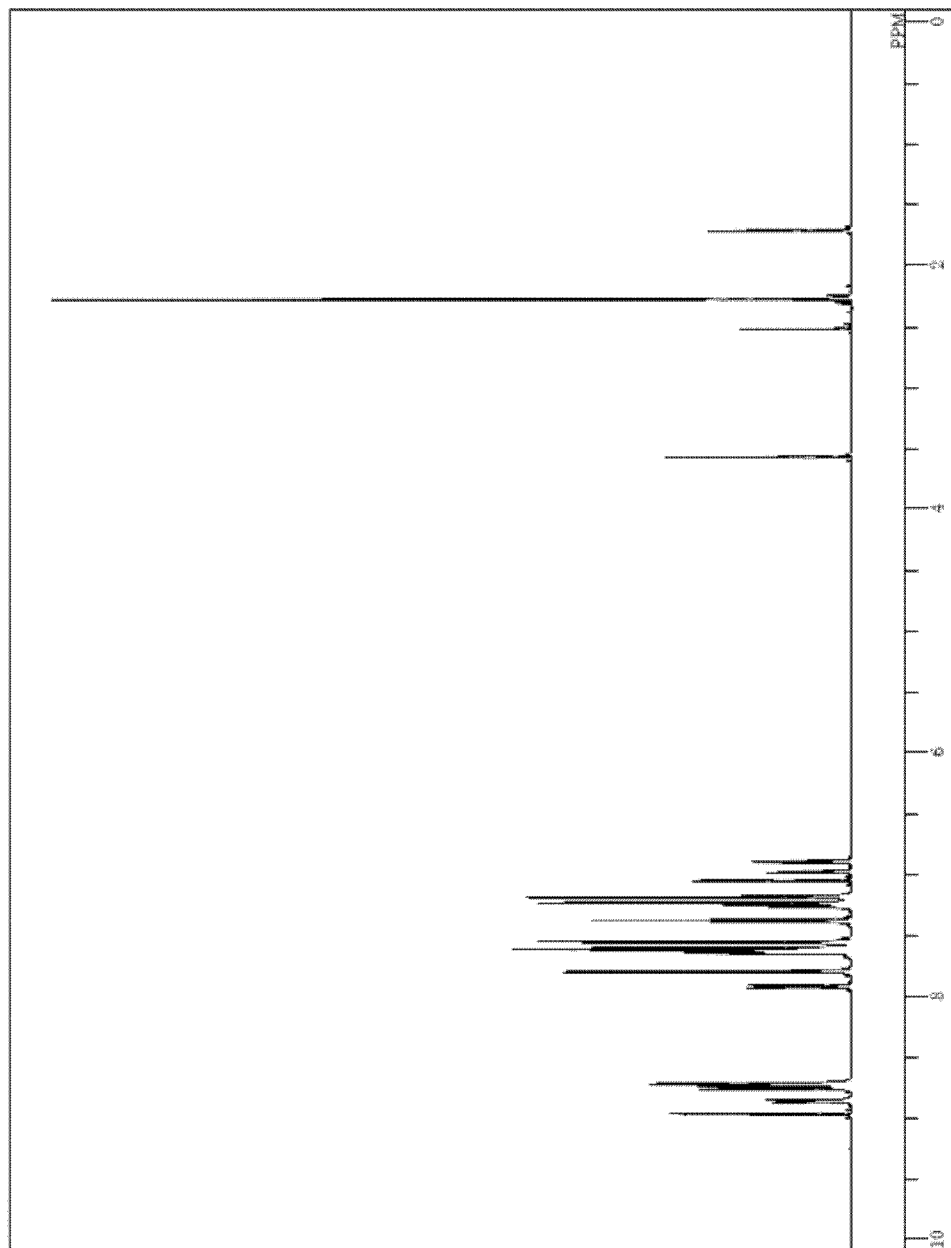
[図10]



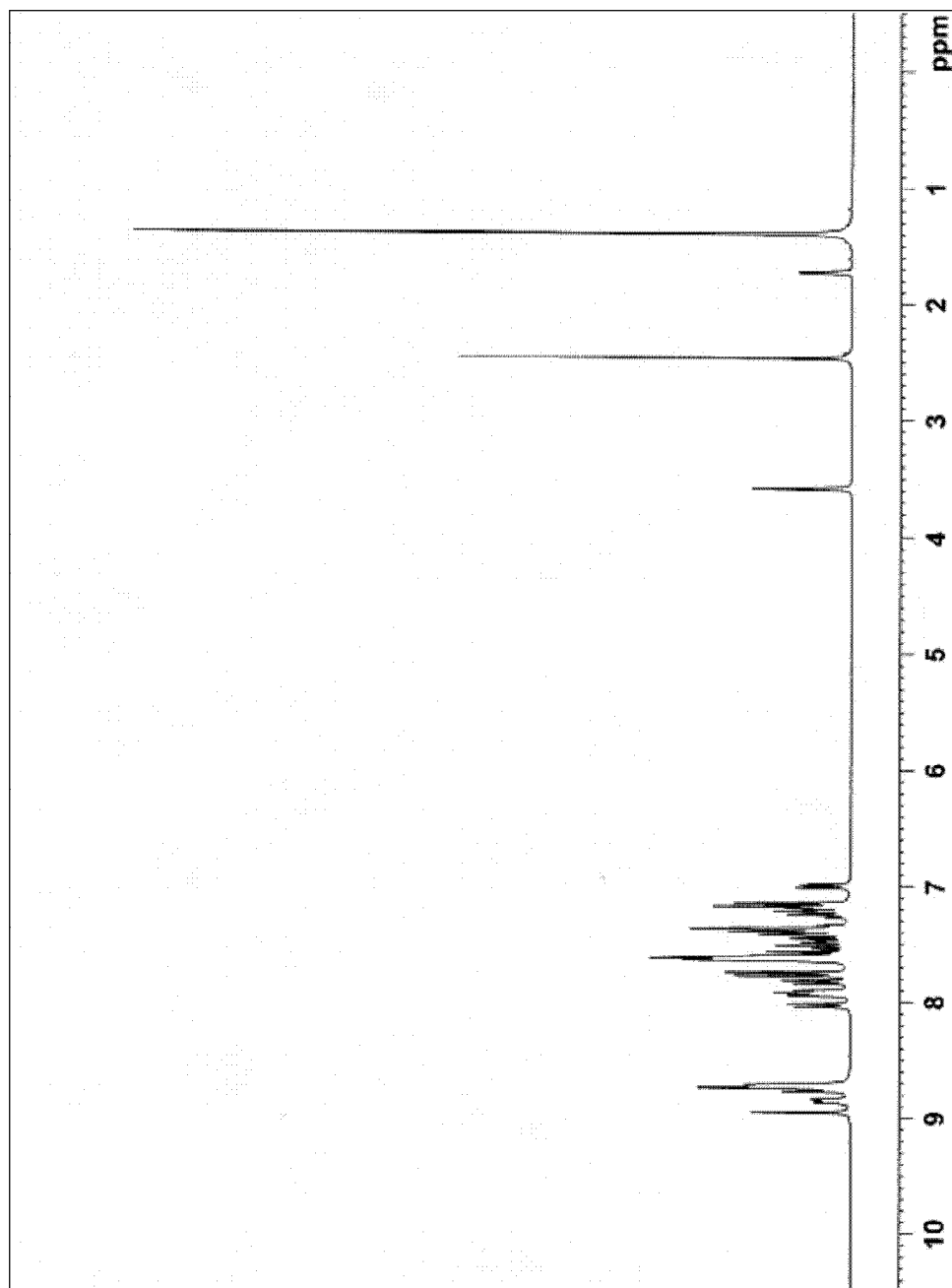
[図11]



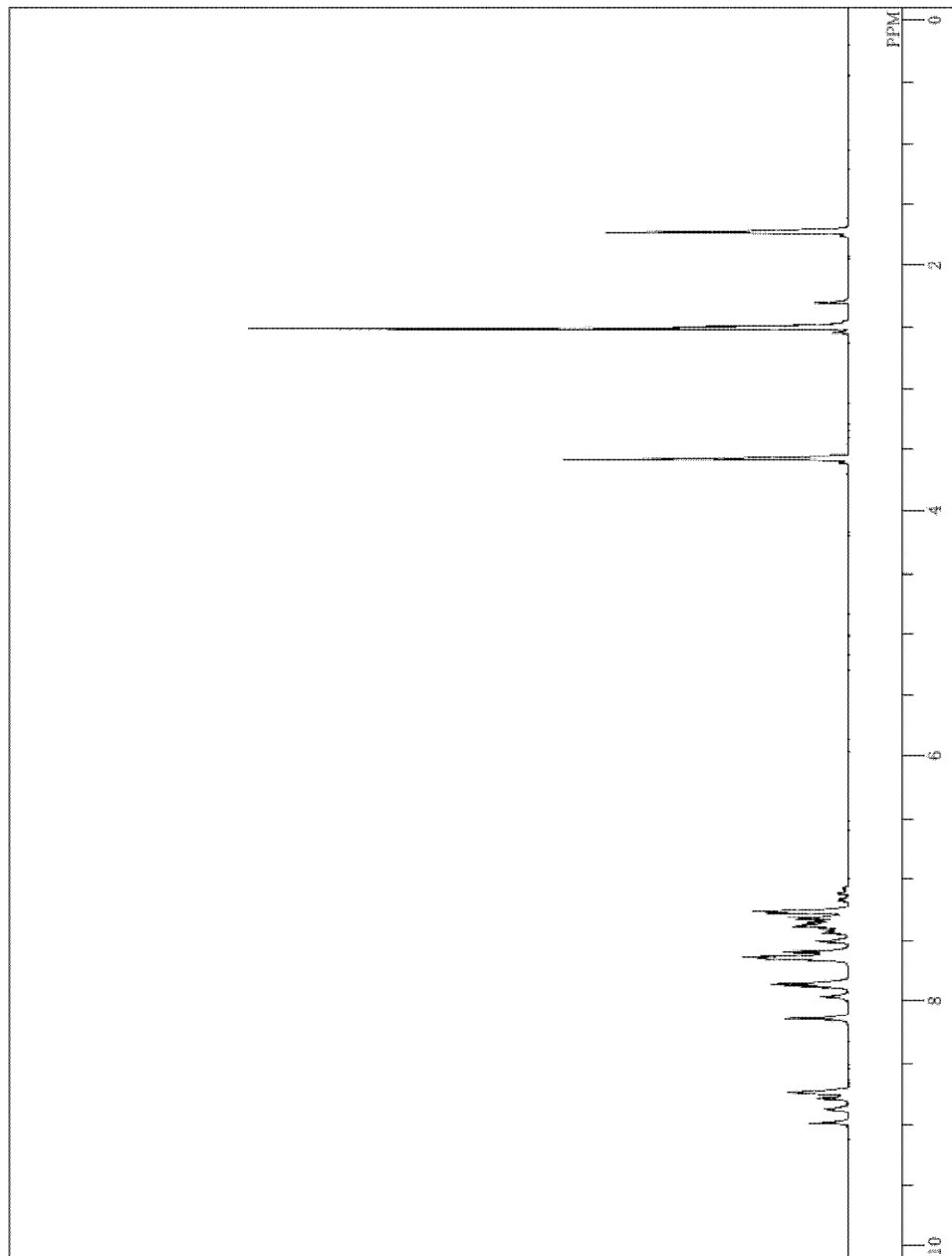
[図12]



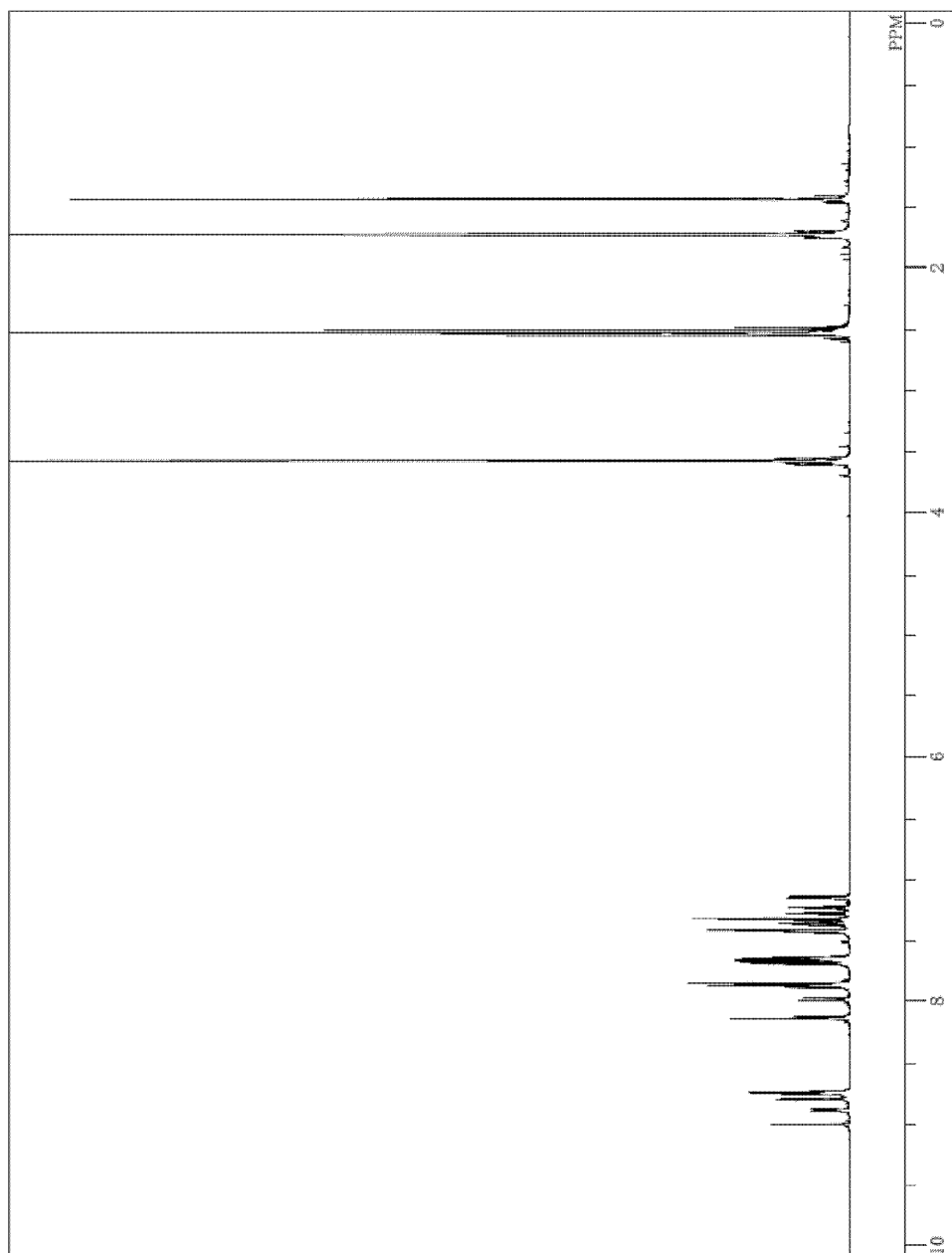
[図13]



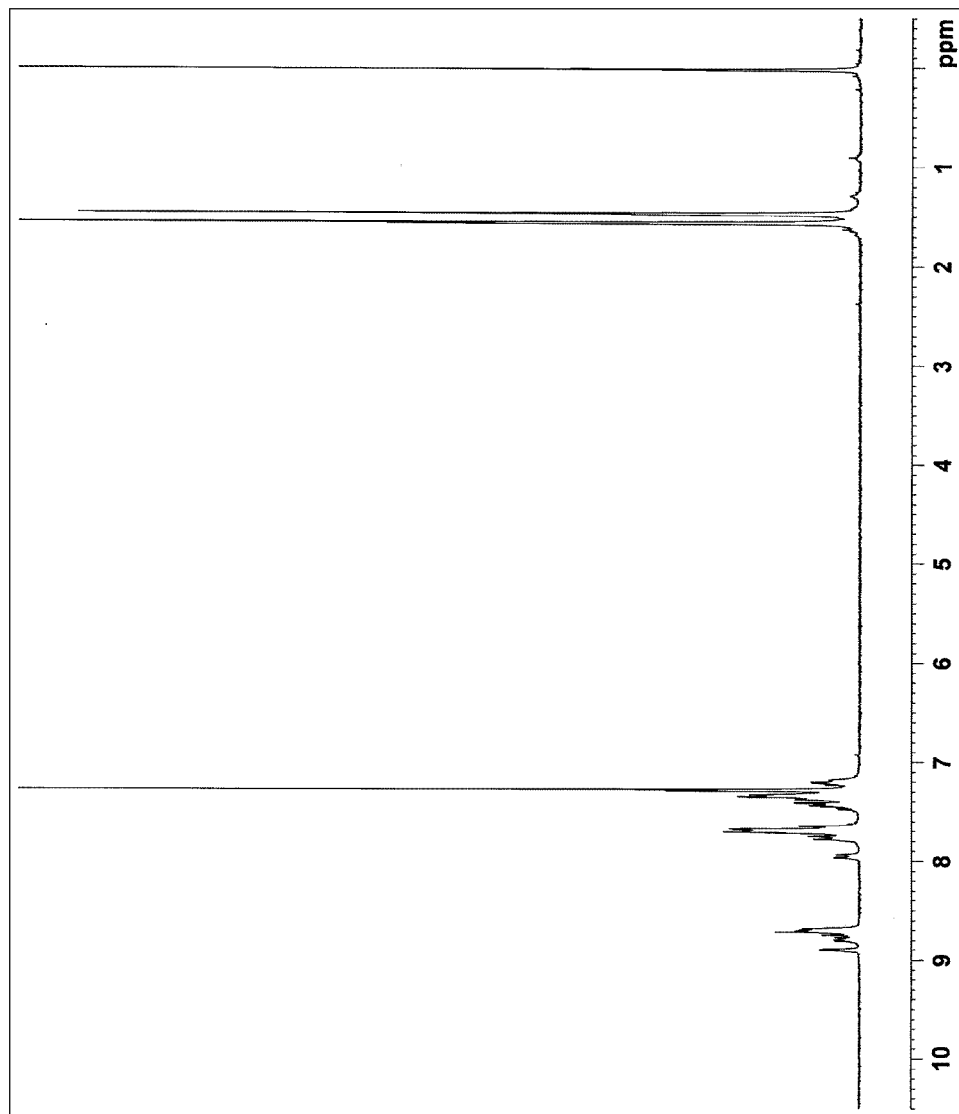
[図14]



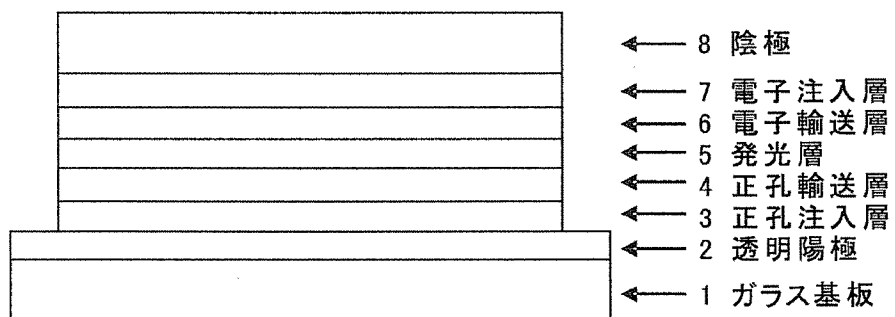
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/54(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C211/54, C07C211/61, C09K11/06, H01L51/50

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

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

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/081449 A2 (DOOSAN CORP., KR), 07 July 2011 (07.07.2011), examples; paragraphs [143] to [154] & KR 2011-077821 A	1-12
X	WO 2011/081423 A2 (DOOSAN CORP., KR), 07 July 2011 (07.07.2011), examples; paragraph [129] & KR 2011-077909 A	1-12
X	JP 2010-132638 A (GRACEL DISPLAY INC., KR), 17 June 2010 (17.06.2010), examples; paragraph [0012] & EP 2175005 A1 & US 2010/108997 A1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 December, 2012 (11.12.12)

Date of mailing of the international search report
22 January, 2013 (22.01.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076434

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 2009-292760 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), examples; paragraphs [0049], [0135] (Family: none)	1-12
X	JP 2011-526914 A (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 20 October 2011 (20.10.2011), examples; paragraphs [0050], [0070] & WO 2010/002850 A1 & EP 2313362 A1 & US 2011/180786 A1	1-12
X	JP 2009-114068 A (Canon Inc.), 28 May 2009 (28.05.2009), examples; paragraphs [0102] to [0110] (Family: none)	1-2, 8-12
X	WO 2010/083359 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 22 July 2010 (22.07.2010), examples 6, 7 & US 2010/187984 A1 & EP 2387576 A2	1-2, 8-12
P, X	WO 2011/145876 A2 (DOOSAN CORP., KR), 24 November 2011 (24.11.2011), examples; paragraph [508] to [518] & KR 2011-127784 A	1, 8-12
P, X	WO 2011/152596 A1 (CHEIL IND. INC., KR), 08 December 2011 (08.12.2011), examples; paragraphs [508] to [529]; tables 1, 2 & KR 2011-132157 A	1, 8-12
P, X	WO 2012/077902 A2 (CHEIL IND. INC., KR), 14 June 2012 (14.06.2012), examples; paragraph [310] & KR 2012-013173 A	1-12
P, X	WO 2012/039561 A1 (ROHM&HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA), 29 March 2012 (29.03.2012), examples; paragraphs [129], [142] & KR 2012-030941 A	1-12
P, X	WO 2012/015274 A2 (ROHM&HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA), 02 February 2012 (02.02.2012), examples; paragraph [313] & KR 2012-012431 A	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076434

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:
See extra sheet.

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076434

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions described in claim 1 share a common technical feature "a triphenylene derivative represented by general formula (1)".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document (WO 2011/081423 A2 (DOOSAN CORP., KR), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [166] to [179]) and so on which are suggested by the applicant.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Therefore, any same or corresponding special technical feature cannot be found between the invention of claim 1 and the inventions of claims 2-12, since there is no special technical feature in the invention of claim 1.

Accordingly, at least two inventions indicated below are involved in claims.

(Invention 1) the parts of the inventions of claims 1-12

In general formula (1), n is 0.

(Invention 2) the parts of the inventions of claims 1, 3, 5, and 8-12

In general formula (1), n is an integer of 1 or 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C211/54(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C211/54, C07C211/61, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/081449 A2 (DOOSAN CORP., KR) 2011.07.07, 実施例, 段落【1 4 3】 - 【1 5 4】 & KR 2011-077821 A	1-12
X	WO 2011/081423 A2 (DOOSAN CORP., KR) 2011.07.07, 実施例, 段落【1 2 9】等 & KR 2011-077909 A	1-12

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

1 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

安藤 倫世

4 H

5 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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
X	JP 2010-132638 A (GRACEL DISPLAY INC., KR) 2010.06.17, 実施例, 段落【0012】等 & EP 2175005 A1 & US 2010/108997 A1	1-12
X	JP 2009-292760 A (三菱化学株式会社) 2009.12.17, 実施例, 段落【0049】、【0135】等 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2011-526914 A (UNIVERSAL DISPLAY CORP.) 2011.10.20, 実施例, 段落【0050】、【0070】等 & WO 2010/002850 A1 & EP 2313362 A1 & US 2011/180786 A1	1-12
X	JP 2009-114068 A (キャノン株式会社) 2009.05.28, 実施例, 段落【0102】－【0110】等 (ファミリーなし)	1-2, 8-12
X	WO 2010/083359 A2 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.) 2010.07.22, 実施例, 実施例6、7等 & US 2010/187984 A1 & EP 2387576 A2	1-2, 8-12
P, X	WO 2011/145876 A2 (DOOSAN CORP., KR) 2011.11.24, 実施例, 段落【508】－【518】等 & KR 2011-127784 A	1, 8-12
P, X	WO 2011/152596 A1 (CHEIL IND. INC., KR) 2011.12.08, 実施例, 段落【508】－【529】、表1、2等 & KR 2011-132157 A	1, 8-12
P, X	WO 2012/077902 A2 (CHEIL IND. INC., KR) 2012.06.14, 実施例, 段落【310】等 & KR 2012-013173 A	1-12
P, X	WO 2012/039561 A1 (ROHM&HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA) 2012.03.29, 実施例, 段落【129】、【142】等 & KR 2012-030941 A	1-12
P, X	WO 2012/015274 A2 (ROHM&HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA) 2012.02.02, 実施例, 段落【313】等 & KR 2012-012431 A	1-12

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（P C T 17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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T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ろの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立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あったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1 に係る発明は、「一般式 (1) で表されるトリフェニレン誘導体」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、出願人が提示した (W0 2011/081423 A2 (DOOSAN CORP, KR) 2011.07.07, 段落[166]-[179]) 等の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、請求項 1 に係る発明に特別な技術的特徴がないから、請求項 1 に係る発明と、請求項 2 - 1 2 に係る発明との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴を見いだすことができない。

そして、請求の範囲には、以下に示す少なくとも 2 つの発明が含まれる。

(発明 1) 請求項 1 - 1 2 に係る発明の一部
一般式 (1) の n は 0 である。

(発明 2) 請求項 1、3、5、8 - 1 2 に係る発明の一部
一般式 (1) の n は 1 又は 2 の整数である。