

(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069602 A1

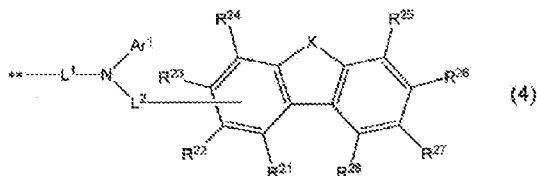
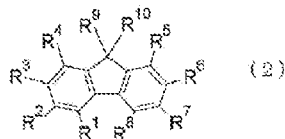
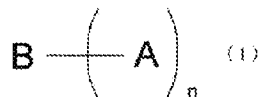
- (51) 国際特許分類:
C07D 307/91 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079632
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-243076 2012 年 11 月 2 日(02.11.2012) JP
特願 2013-196192 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 伊藤 裕勝(ITO, Hirokatsu); 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 池田剛(IKEDA, Takeshi); 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 河村 昌宏(KAWAMURA, Masahiro); 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 水木 由美子(MIZUKI, Yumiko); 〒2990205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番地 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: The present invention provides an amine compound represented by formula (1) and furnished with a benzo-fluorene structure, the amine compound further having a dibenzofuran structure and/or a dibenzothiophene structure. The present invention also provides an organic electroluminescence element having an organic thin-film layer comprising one or more layers that include at least a light-emitting layer, the organic thin-film layer being held between an anode and a cathode, wherein at least one layer in the organic thin-film layer contains the amine compound either alone or as a component of a mixture (in formula (1), n is an integer of 1-4, B is a structure represented by formula (2), and A is an amino site represented by formula (4)). The organic electroluminescence element has high efficiency and a long service life.

(57) 要約: 下記式 (1) で表される、ベンゾフルオレン構造を有する化合物であって、さらにジベンゾフラン構造及び／又はジベンゾチオフェン構造を有するアミン化合物、及び陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、該アミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、長寿命かつ高効率な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。〔式 (1) において、 n は 1 ～ 4 の整数であり、 B は下記式 (2) で表される構造であり、 A は下記式 (4) で表されるアミン部位である。〕



(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, KM, 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：有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、ベンゾフルオレン骨格を有する芳香族アミン誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

[0002] 一般に有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は陽極、陰極、及び陽極と陰極に挟まれた1層以上の有機薄膜層から構成されている。両電極間に電圧が印加されると、陰極側から電子、陽極側から正孔が発光領域に注入され、注入された電子と正孔は発光領域において再結合して励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際に光を放出する。

また、有機EL素子は、発光層に種々の発光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。特に赤色、緑色、青色の三原色の発光材料の研究が最も活発であり、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

[0003] 有機EL素子における最大の課題の一つは、高発光効率と低駆動電圧の両立である。高効率な発光素子を得る手段としては、ホスト材料にドーパント材料を数%ドーピングすることにより発光層を形成する方法が知られている。ホスト材料には高いキャリア移動度、均一な成膜性などが要求され、ドーパント材料には高い蛍光量子収率、均一な分散性などが要求される。

[0004] このような発光層用の材料として、特許文献1～5には、ベンゾフルオレン化合物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007／148660号パンフレット

特許文献2：国際公開第2008／062636号パンフレット

特許文献3：米国特許公開2007-0215889号公報

特許文献4：特開2005-290000号公報

特許文献5：国際公開第2011/021520号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら本願発明者らは、特許文献1～5に開示されたベンゾフルオレンを用いた場合であっても、長寿命化に関して改善が十分であるとはいえず、さらなる改善が求められていることを見出した。

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、長寿命かつ高効率な有機EL素子を提供すること目的とする。

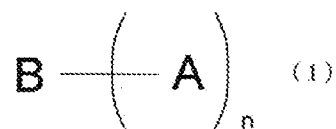
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、ベンゾフルオレン構造を有する化合物であって、さらにジベンゾフラン構造及び／又はジベンゾチオフエン構造を有するアミン化合物を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は以下に示す発明を提供する。

[1] 下記式(1)で表されるアミン化合物。

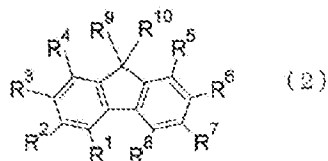
[化1]



[式(1)において、nは1～4の整数であり、Bは下記式(2)で表される構造であり、Aは下記式(4)で表されるアミン部位である。

nが2以上の場合、それぞれのAは同一でも異なってもよい。

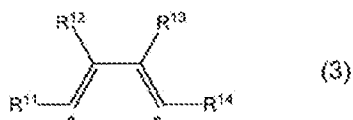
[化2]



式(2)において、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 の組みのうち、少なくとも一組は下記式(3)で示される2価の基への結合手を示し、

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基を示す。

[化3]



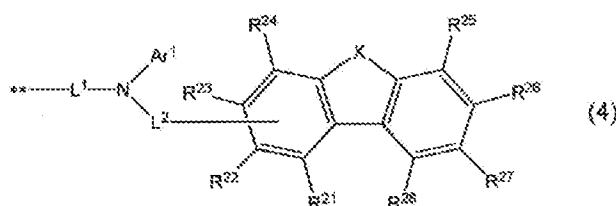
式(3)において、*は、前記式(2)において、式(3)で示される2価の基への結合手を示す一組との結合部位を示す。

式(2)及び(3)において、 R^1 ～ R^8 及び R^{11} ～ R^{14} のうちn個は、Aとの結合手を示し、

R^1 ～ R^8 及び R^{11} ～ R^{14} のうち、上記したもの以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基を示す。

[化4]



式（４）において、 Ar^1 は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 5～30 のヘテロアリール基を示し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、環形成炭素数 6～30 のアリーレン基、環形成原子数 5～30 のヘテロアリーレン基、又はそれらが 2～4 個結合して形成される 2 価の連結基を示し、

$R^{21} \sim R^{28}$ のうち、いずれか一つは L^2 との結合手を示し、それ以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3～20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 3～50 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、又は

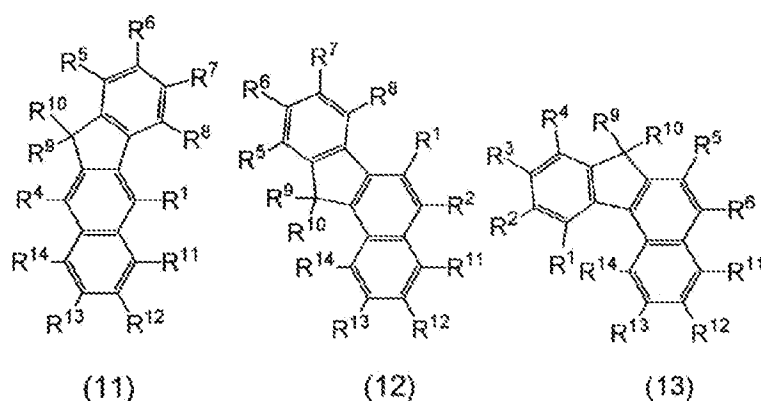
置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 のヘテロアリール基を示すか、
 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、及び R^{27} と R^{28} から
 選択される 1 以上の組み合わせが、互いに結合して飽和又は不飽和の環構造
 を形成してもよく、

X は酸素原子または硫黄原子を示し、

＊＊は B との結合部位を示す。]

[2] 前記式 (1) において、B が下記式 (11) ～ (13) のいずれかで
 表される [1] に記載のアミン化合物。

[化5]

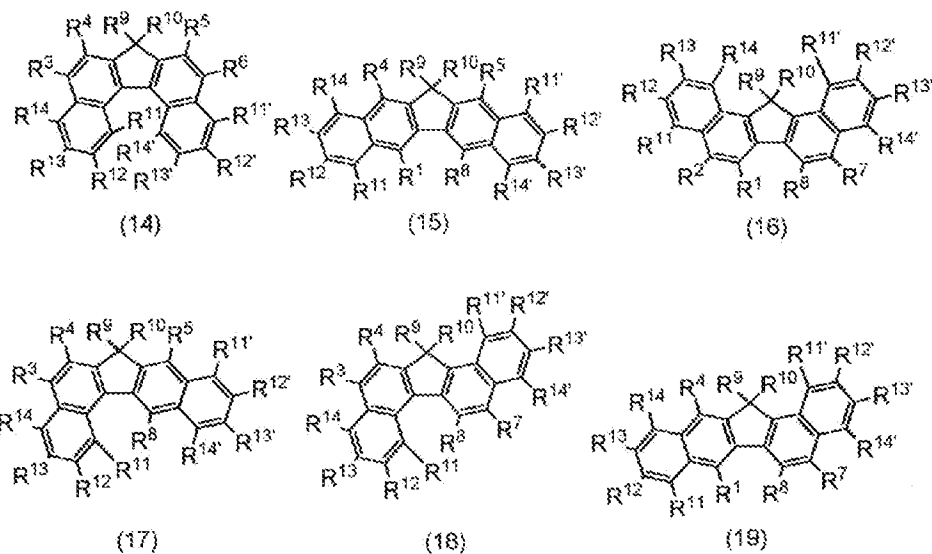


[式 (11) ～ (13) において、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ前記式 (2) 及び (3) におけるものと同様である。]

[3] 前記式 (2) において、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 の組のうち、二組が前記式 (3) で示される 2 価の基への結合手
 を示す [1] 又は [2] に記載のアミン化合物。

[4] 前記式 (1) において、B が下記式 (14) ～ (19) のいずれかで
 表される [1] ～ [3] のいずれかに記載のアミン化合物。

[化6]



[式(14)～(19)において、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ前記式(2)及び(3)におけるものと同様であり、 $R^{11'} \sim R^{14'}$ は、それぞれ前記 $R^{11} \sim R^{14}$ と同様である。]

[5] 前記式(1)において、Bが前記式(14)～(16)で表される[4]に記載のアミン化合物。

[6] 前記式(1)において、Xが酸素原子である[1]～[5]のいずれかに記載のアミン化合物。

[7] 前記式(4)において、 L^1 が単結合である[1]～[6]のいずれかに記載のアミン化合物。

[8] 前記式(4)において、 L^2 が単結合である[1]～[7]のいずれかに記載のアミン化合物。

[9] 前記式(4)において、 R^{24} または R^{25} が L^2 との結合手を示す[1]～[8]のいずれかに記載のアミン化合物。

[10] 前記式(1)において、nが1または2である[1]～[9]のい

いずれかに記載のアミン化合物。

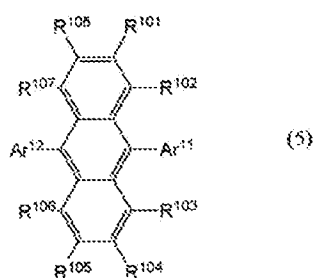
[11] 前記式(4)における Ar^1 が、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基又はビフェニリル基である[1]～[10]いずれかに記載のアミン化合物。

[12] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、[1]～[11]のいずれかに記載のアミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[13] 前記発光層が前記アミン化合物を含有する[12]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[14] 前記少なくとも一層が[1]～[11]のいずれかに記載のアミン化合物と、下記式(5)で表されるアントラセン誘導体とを含有する[12]又は[13]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]



(式(5)において、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基であり、 $R^{101} \sim R^{108}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基、及び、単環基と縮合環基組合せから構成される基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基と縮合環基

と基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3～50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 7～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリアルオキシ、置換もしくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、シアノ基から選ばれる基である。)

[15] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ がそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 8～50 の縮合環基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[16] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ の一方が置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 の単環基であり、他方が置換もしくは無置換の環形成原子数 8～50 の縮合環基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[17] 前記式 (5) において、 $A r^{12}$ がナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、又はジベンゾフラニル基であり、 $A r^{11}$ が無置換又は、単環基又は縮合環基が置換されたフェニル基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[18] 前記式 (5) において、 $A r^{12}$ が置換もしくは無置換の環形成原子数 8～50 の縮合環基であり、 $A r^{11}$ が無置換のフェニル基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[19] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 の単環基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[20] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基である [1] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[21] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ が無置換のフェニル基であり、 $A r^{12}$ が単環基又は縮合環基を置換基として持つフェニル基である [14] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[22] 前記式(5)において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、単環基又は縮合環基を置換基として持つフェニル基である[14]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0009] 本発明の有機EL素子は、長寿命かつ高効率なものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と略記することがある。）の一例の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明において、「置換もしくは無置換の炭素数 $a \sim b$ のX基」という表現における「炭素数 $a \sim b$ 」は、X基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

[0012] また、「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素（protium）、重水素（deuterium）及び三重水素（tritium）を包含する。

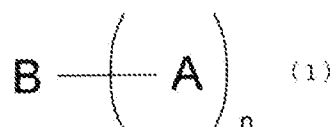
[0013] 更に、“置換もしくは無置換”というときの任意の置換基は、炭素数1～50（好ましくは1～10、より好ましくは1～5）のアルキル基；環形成炭素数3～50（好ましくは3～6、より好ましくは5又は6）のシクロアルキル基；環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～12）のアリール基；環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～12）のアリール基を有する炭素数1～50（好ましくは1～10、より好ましくは1～5）のアラルキル基；アミノ基；炭素数1～50（好ましくは1～10、より好ましくは1～5）のアルキル基を有するモノー又はジアルキルアミノ基；環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～12）のアリール基を有するモノー又はジアリールアミノ基；炭素数1～50（好ましくは1～10、より好ましくは1～5）のアルキル基を有するアルコキシ基；環形成炭素数6～50（好ましくは6～

24、より好ましくは6～12)のアリール基を有するアリールオキシ基；炭素数1～50(好ましくは1～10、より好ましくは1～5)のアルキル基及び環形成炭素数6～50(好ましくは6～24、より好ましくは6～12)のアリール基から選ばれる基を有するモノー、ジー又はトリ置換シリル基；環原子数5～50(好ましくは5～24、より好ましくは5～12)でありヘテロ原子(窒素原子、酸素原子、硫黄原子)を1～5個(好ましくは1～3個、より好ましくは1～2個)含むヘテロアリール基；炭素数1～50(好ましくは1～10、より好ましくは1～5)のハロアルキル基；ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)；シアノ基；ニトロ基からなる群より選ばれるものが好ましい。

上記置換基の中でも、とりわけ、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5又は6のシクロアルキル基、及び環形成炭素数6～12のアリール基からなる群より選ばれるものが好ましい。

[0014] 本発明のアミン化合物は、下記式(1)で表される。

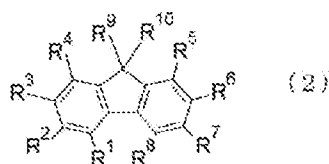
[0015] [化8]



[式(1)において、nは1～4の整数であり、Bは下記式(2)で表される構造であり、Aは下記式(4)で表されるアミン部位である。

nが2以上の場合、それぞれのAは同一でも異なってもよい。

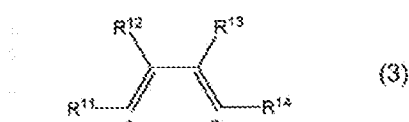
[化9]



式(2)において、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 の組みのうち、少なくとも一組は下記式(3)で示される2価の基への結合手を示し、

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基を示す。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基又はトリフェニルシリル基が好ましい。

[化10]



式(3)において、*は、前記式(2)において、式(3)で示される2価の基への結合手を示す一組との結合部位を示す。

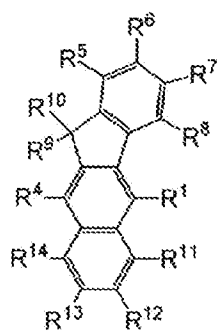
式(2)及び(3)において、 R^1 ～ R^8 及び R^{11} ～ R^{14} のうち n 個は、Aとの結合手を示し、

R^1 ～ R^8 及び R^{11} ～ R^{14} のうち、上記したもの以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールシリル基、置換も

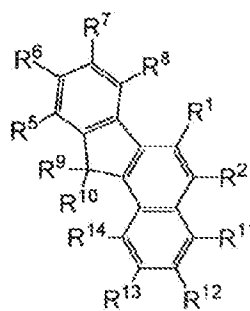
しくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 のヘテロアリール基を示す。

前記式 (1) において、B は好ましくは、下記式 (11) ～ (19) のいずれかで表される。

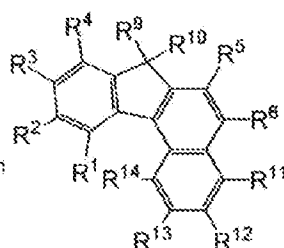
[0016] [化11]



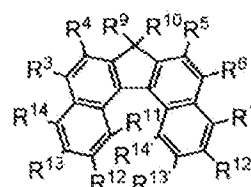
(11)



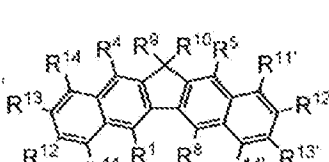
(12)



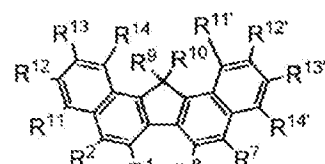
(13)



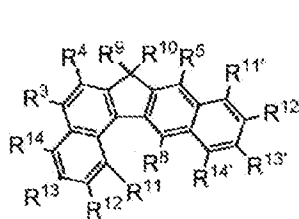
(14)



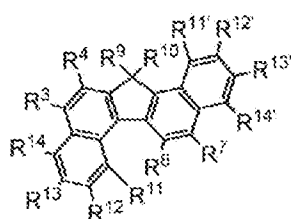
(15)



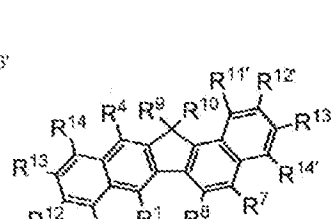
(16)



(17)



(18)

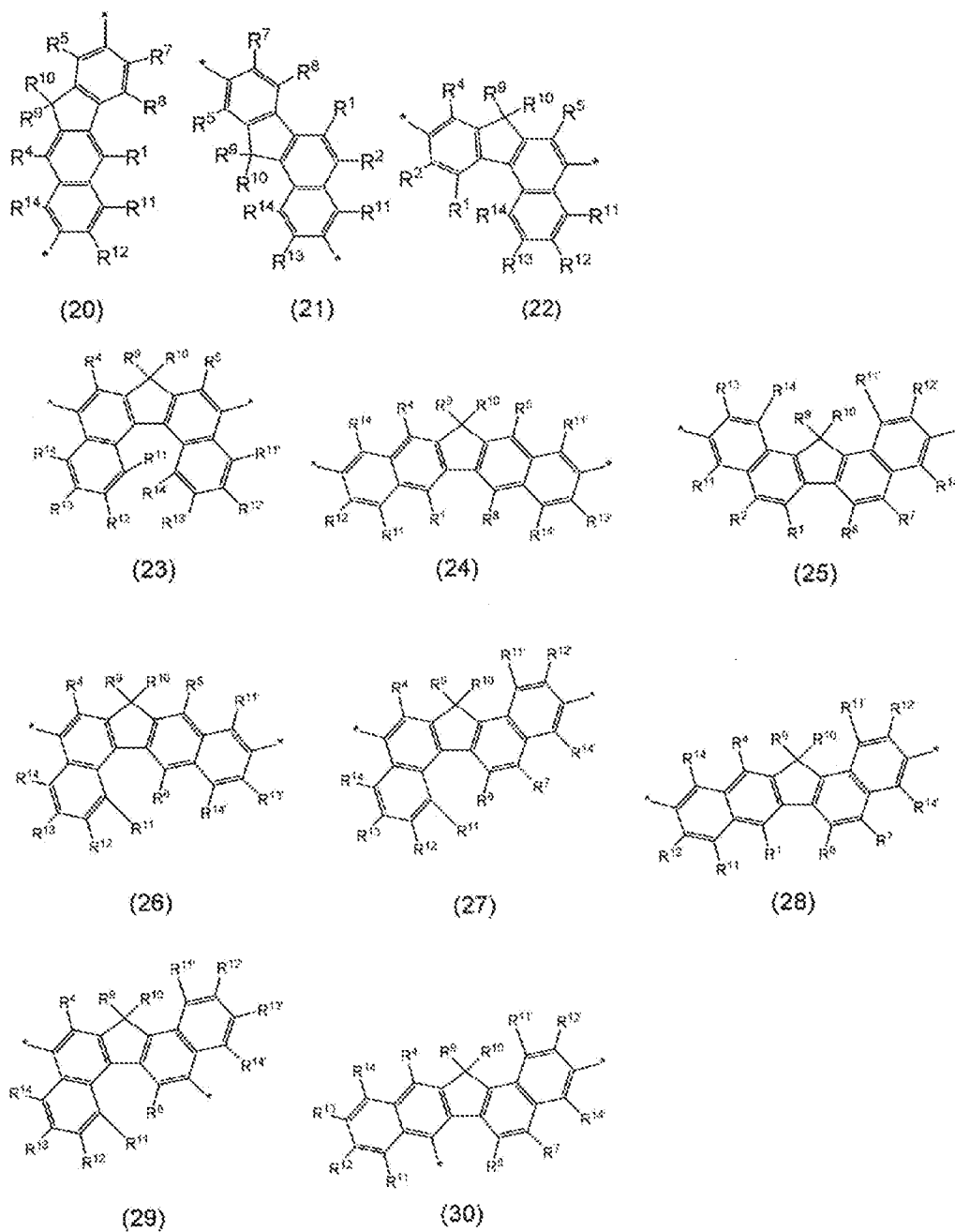


(19)

[式(11)～(19)において、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ前記式(2)及び(3)におけるものと同様であり、 $R^{11'} \sim R^{14'}$ は、それぞれ前記 $R^{11} \sim R^{14}$ と同様である。]

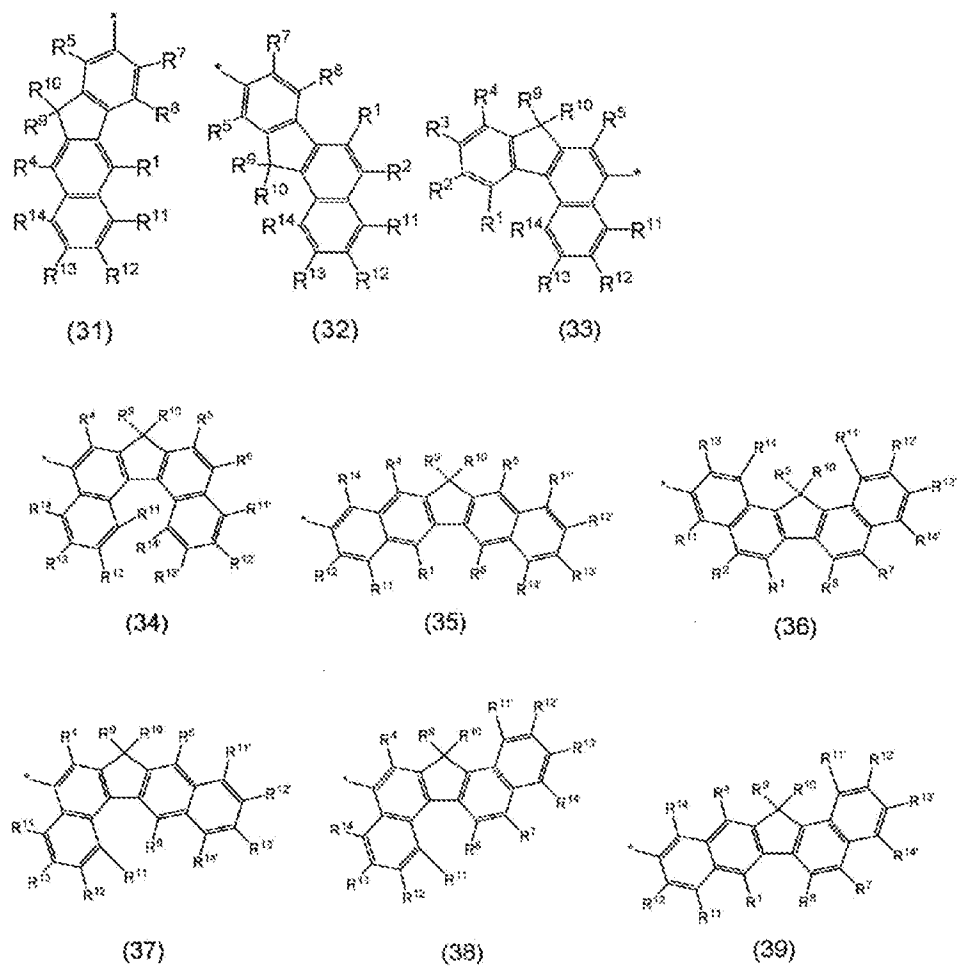
[0017] 前記式(11)～(19)で表されるBは、好ましくは、下記式(20)～(46)で表されるものである。

[化12]



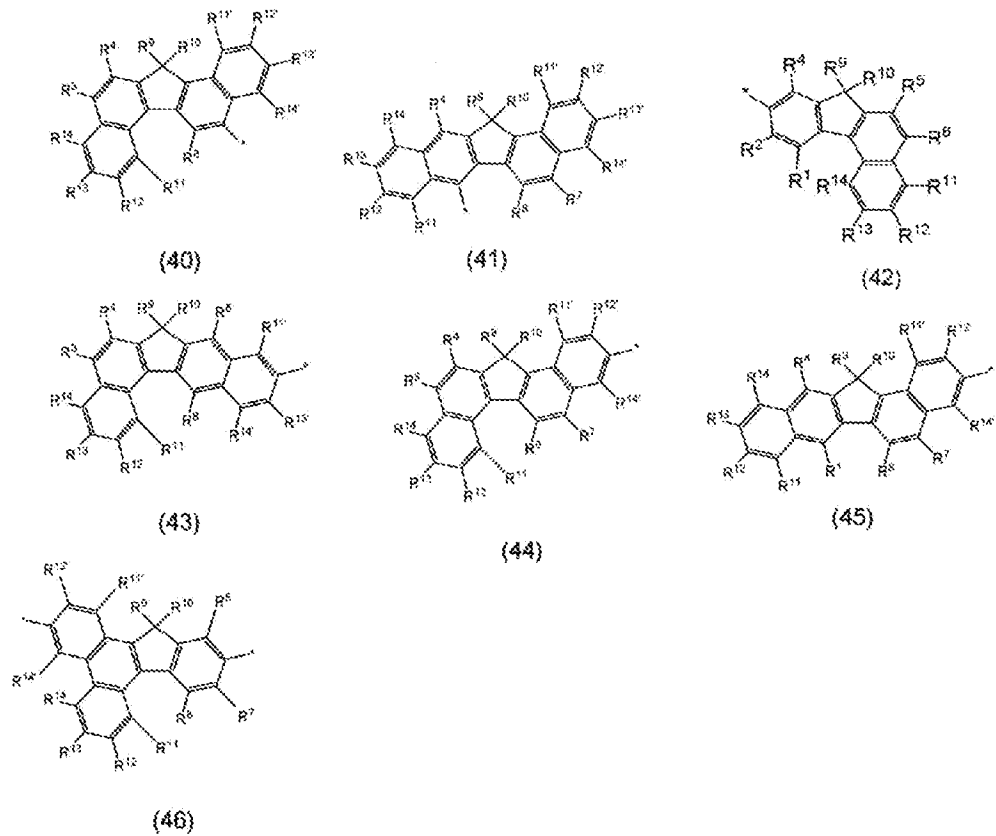
[0018]

[化13]



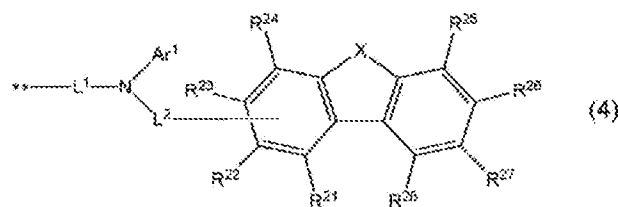
[0019]

[化14]



[式(20)～(46)において $R^1 \sim R^{14}$ および $R^{11'} \sim R^{14'}$ は、式(11)～(19)におけるものと同様であり、*はそれぞれAとの結合手を表す。]

[化15]



[式(4)において、 Ar^1 は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数5～30のヘテロアリ

ール基を示し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、環形成炭素数6～30のアリーレン基、環形成原子数5～30のヘテロアリーレン基、又はそれらが2～4個結合して形成される2価の連結基を示し、

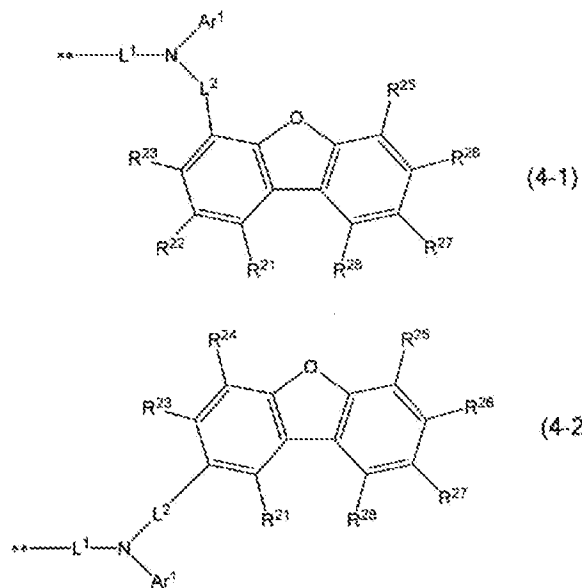
$R^{21} \sim R^{28}$ のうち、いずれか一つは L^2 との結合手を示し、それ以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基を示すか、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、及び R^{27} と R^{28} から選択される1以上の組み合わせが、互いに結合して飽和又は不飽和の環構造を形成してもよく、

Xは酸素原子または硫黄原子を示し、

＊＊はBとの結合部位を示す。]

[0020] 上記式(4)で表されるアミン部位としては、下記式(4-1)又は(4-2)で表されるものが好ましい。

[化16]



式(4-1)及び(4-2)において、 $R^{21} \sim R^{28}$ 、 Ar^1 、 L^1 及び L^2 は、いずれも上記式(4)におけるものと同様である。

[0021] 上記式(1)で表される本発明のアミン化合物としては、Aが上記式(4-1)又は(4-2)で表されるものであり、かつ、Bが上記式(20)～(45)のいずれかで表されるものが好ましく、さらにnが2のものが特に好ましい。

[0022] 上記式(1)において、nは1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

上記式(4)において、Xは好ましくは酸素原子であり、上記 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} または R^{27} が L^2 との結合手であることが好ましく、 R^{24} または R^{25} が L^2 との結合手であることがより好ましい。 R^{24} または R^{25} が L^2 との結合手である場合、より短波長での発光が得られ、これらの材料を用いた際に高い青色純度で発光する有機EL素子を得られる。

[0023] 前記炭素数1～20(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5)のアルキル基としては、例えば、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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基（異性体を含む）、ヘキシル基（異性体を含む）、ヘプチル基（異性体を含む）、オクチル基（異性体を含む）、ノニル基（異性体を含む）、デシル基（異性体を含む）、ウンデシル基（異性体を含む）、及びドデシル基（異性体を含む）等が挙げられ、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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、及びペンチル基（異性体を含む）が好ましく、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、*s*-ブチル基、及び*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基及び*t*-ブチル基が特に好ましい。

前記環形成炭素数3～20（好ましくは3～6、より好ましくは5又は6）のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基などが挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0024] 前記炭素数3～50のアルキルシリル基としては、モノアルキルシリル基、ジアルキルシリル基、及びトリアルキルシリル基が挙げられ、各アルキル基の具体例は、上述のアルキル基と同様である。

前記環形成炭素数6～50のアリールシリル基としては、モノアリールシリル基、ジアリールシリル基、及びトリアリールシリル基が挙げられ、各アリール基の具体例は、後述するアリール基と同様である。

前記炭素数1～20のアルコキシ基の具体例としては、上述のアルキル基と同様である。

前記環形成炭素数6～30のアリールオキシ基の具体例としては、後述するアリール基と同様である。

前記炭素数1～20のアルキルチオ基の具体例としては、上述のアルキル基と同様である。

前記炭素数6～30のアリールチオ基の具体例としては、後述するアリー

ル基と同様である。

- [0025] 前記環形成炭素数 6～30（好ましくは環形成炭素数 6～24、より好ましくは環形成炭素数 6～18）のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチルフェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、フェナントリル基、ベンゾ[c]フェナントリル基、フェナレニル基、フルオレニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾ[g]クリセニル基、s-インダセニル基、a s-インダセニル基、フルオランテニル基、ベンゾ[k]フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ベンゾ[b]トリフェニレニル基及びペリレニル基等が挙げられ、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。

置換基を有するアリール基としては、フェニルナフチル基、ナフチルフェニル基、トリル基、キシリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、9,9-ジフェニルフルオレニル基等が挙げられる。

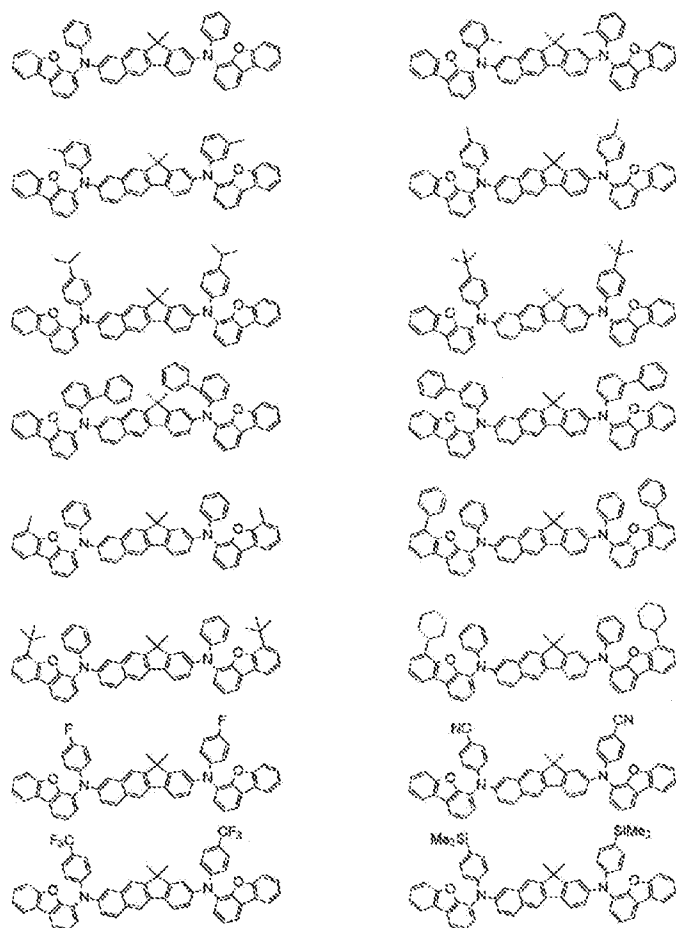
- [0026] 環形成原子数 5～30（好ましくは環形成原子数 6～24、より好ましくは環形成原子数 6～18）のヘテロアリール基は少なくとも 1 個、好ましくは 1～5 個のヘテロ原子、例えば、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子、を含む。該ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、イソベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズ

チアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサントニル基などが挙げられ、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基が好ましく、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基がより好ましい。

[0027] 以下に式（１）で表されるアミン化合物の具体例を示すが、下記化合物に限定されるものではない。

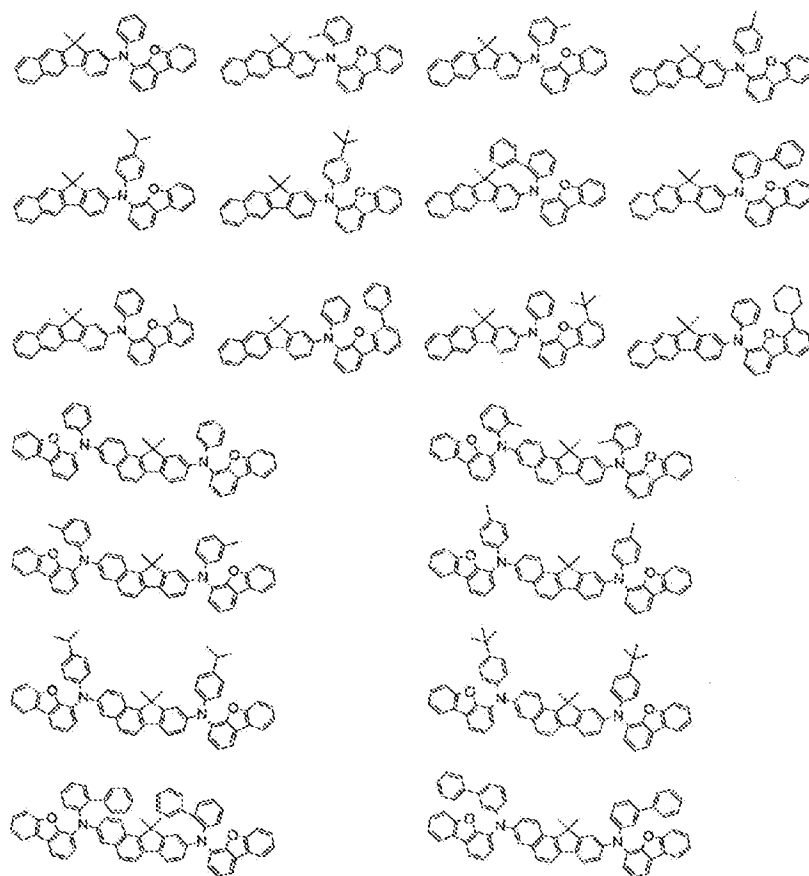
[0028]

[化17]



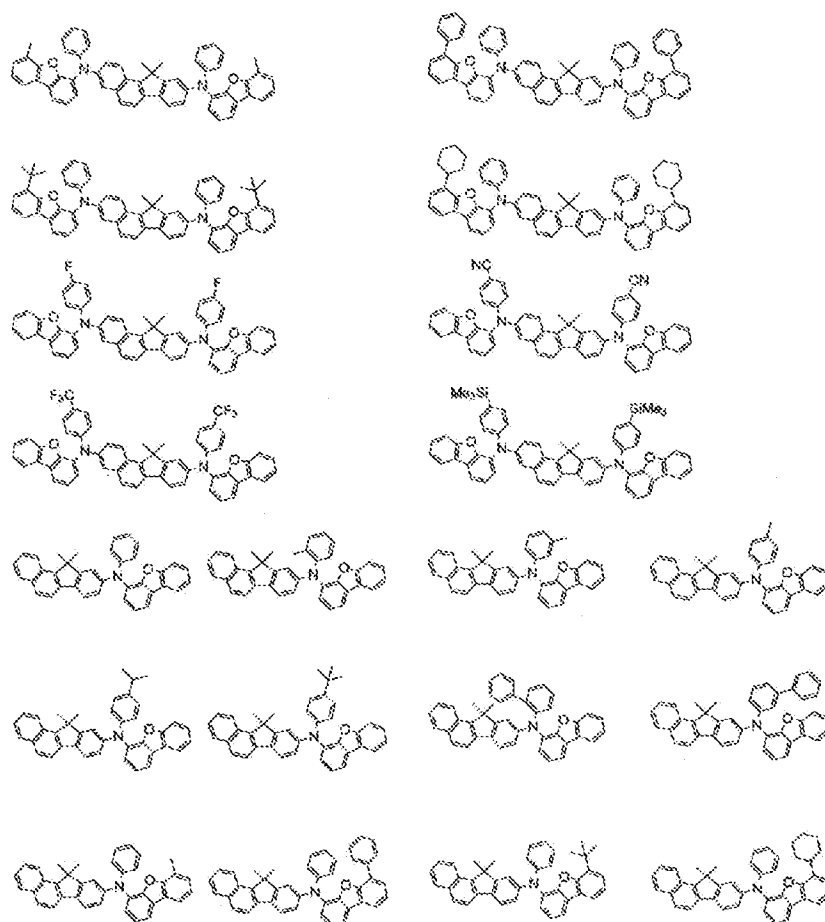
[0029]

[化18]



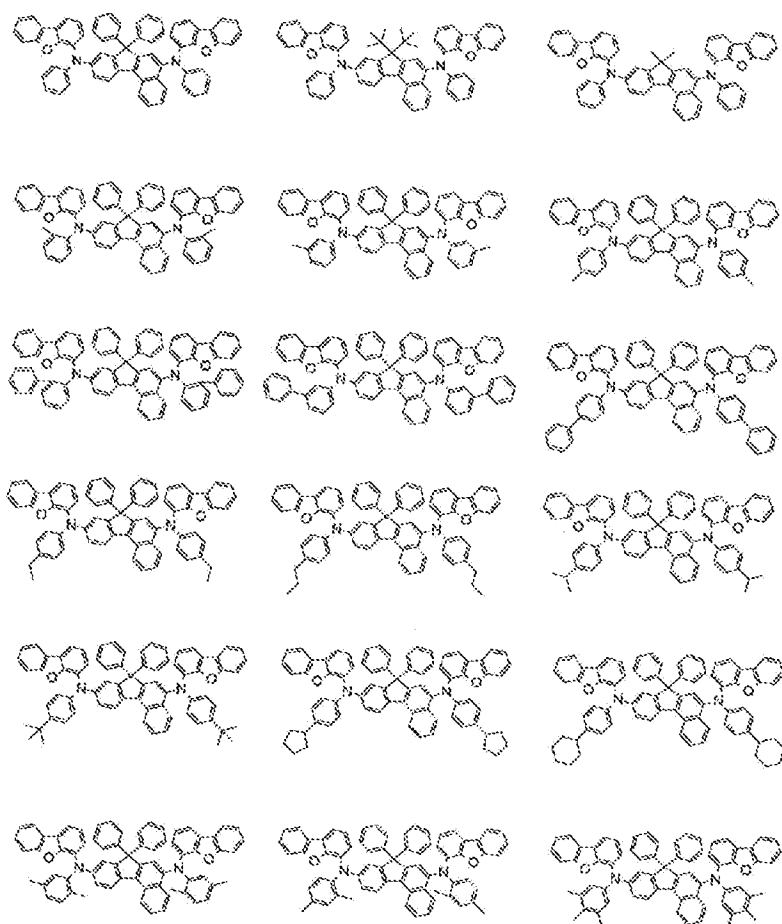
[0030]

[化19]



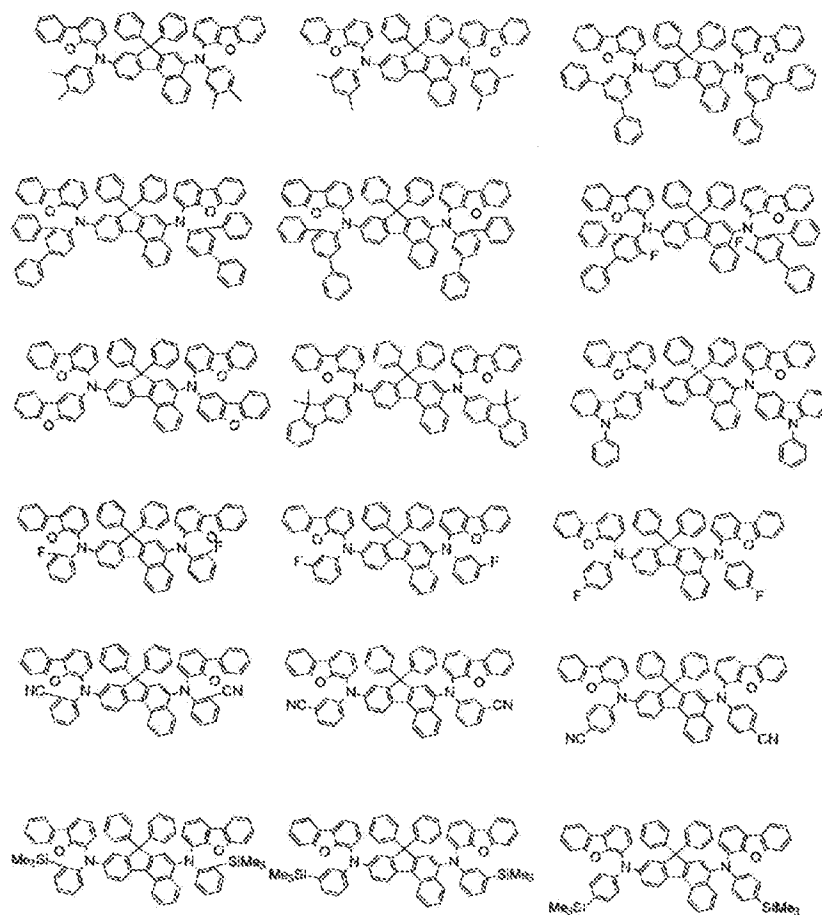
[0031]

[化20]



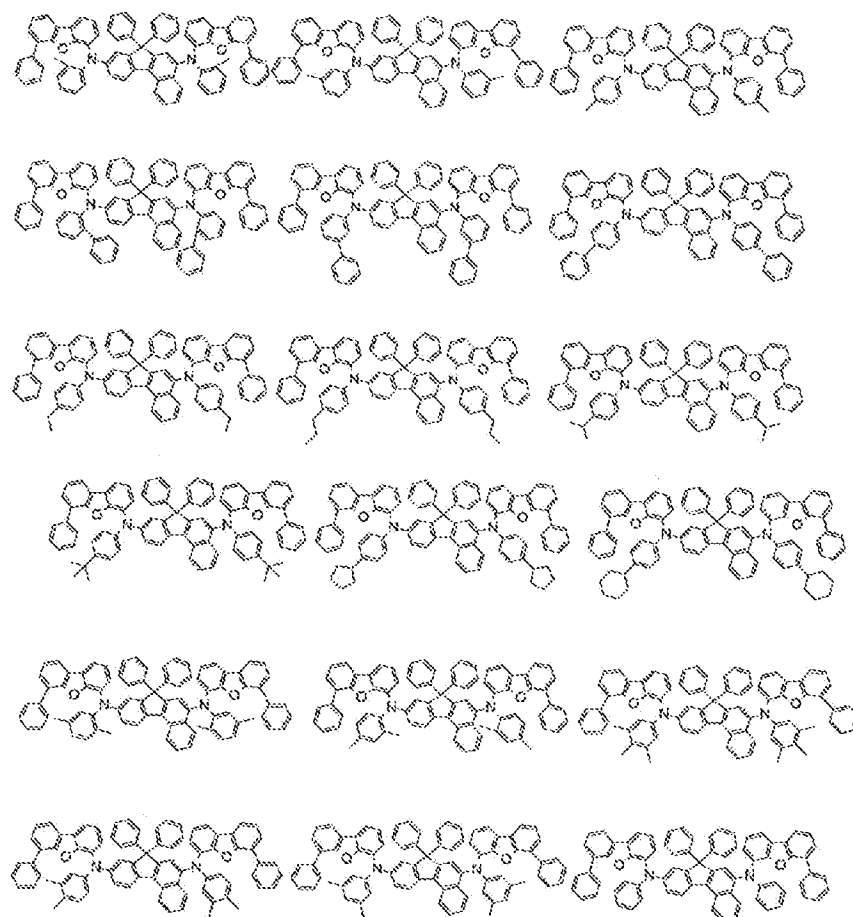
[0032]

[化21]



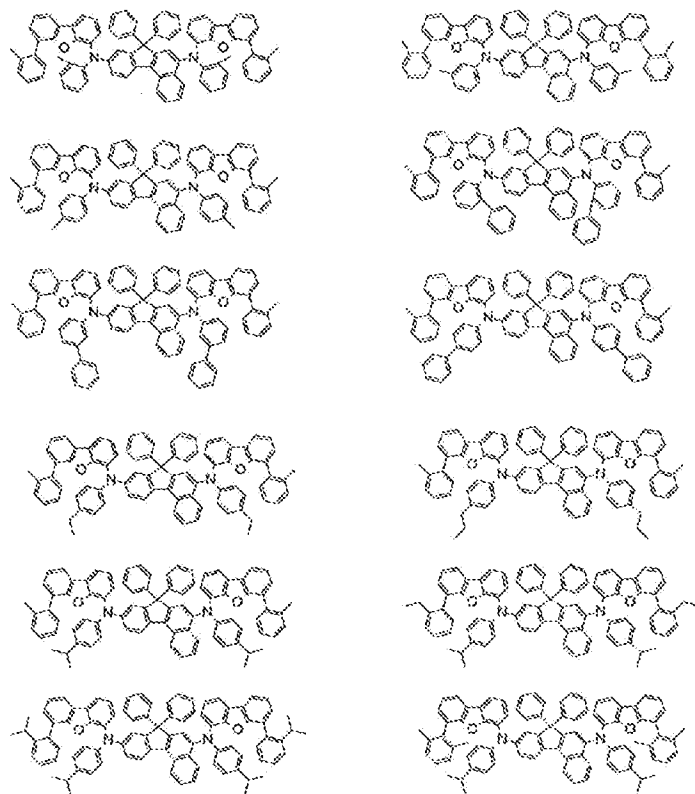
[0033]

[化22]



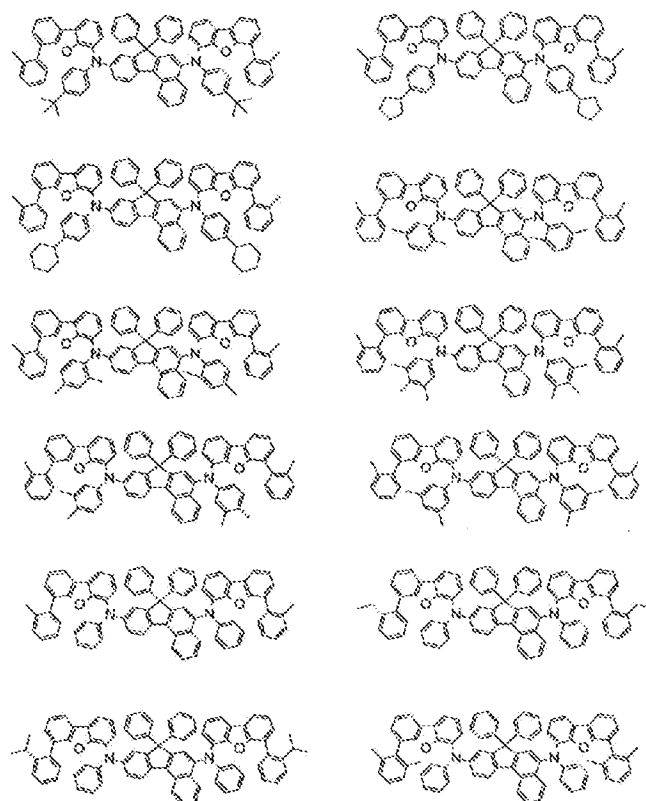
[0034]

[化23]



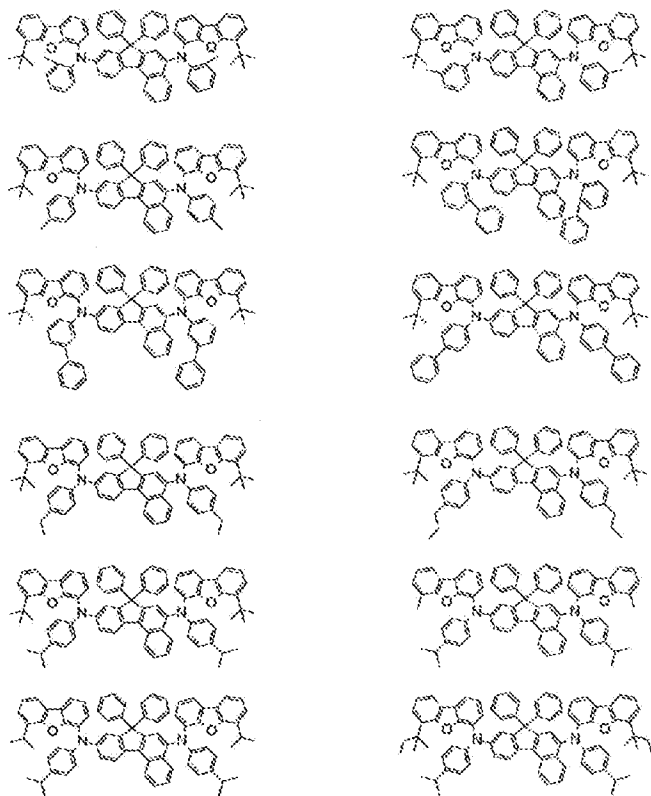
[0035]

[化24]



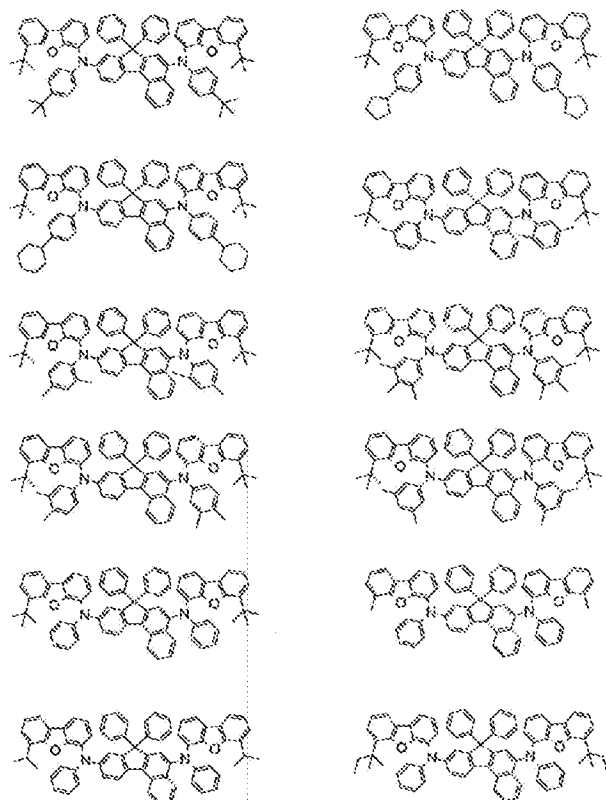
[0036]

[化25]



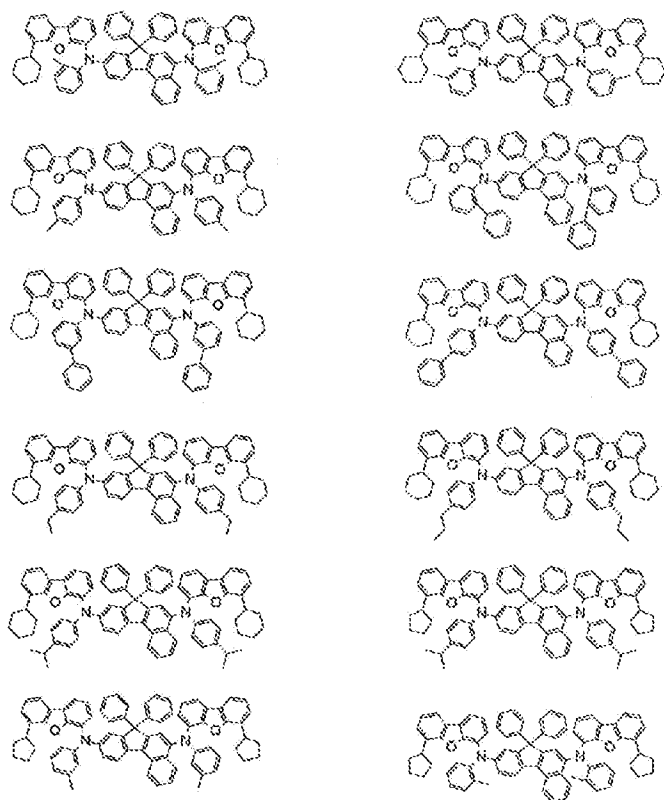
[0037]

[化26]



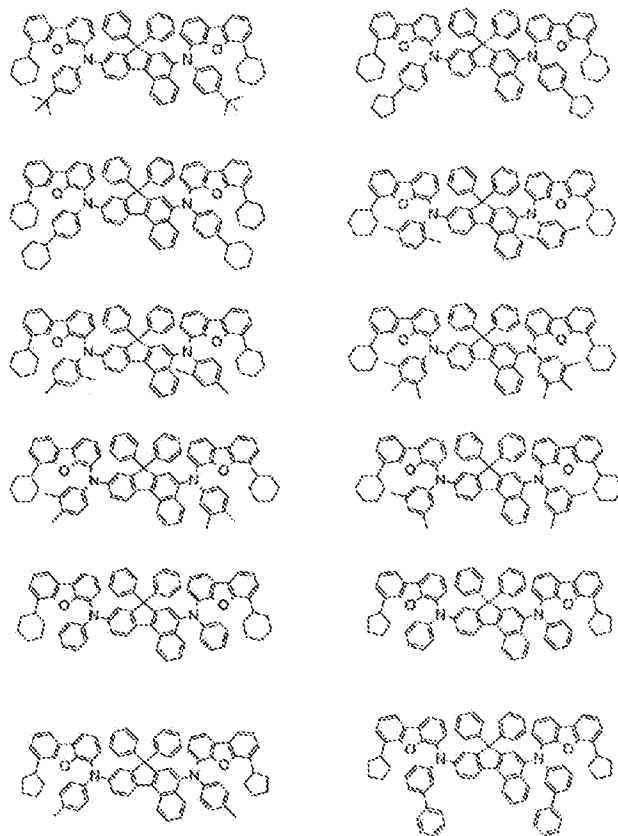
[0038]

[化27]



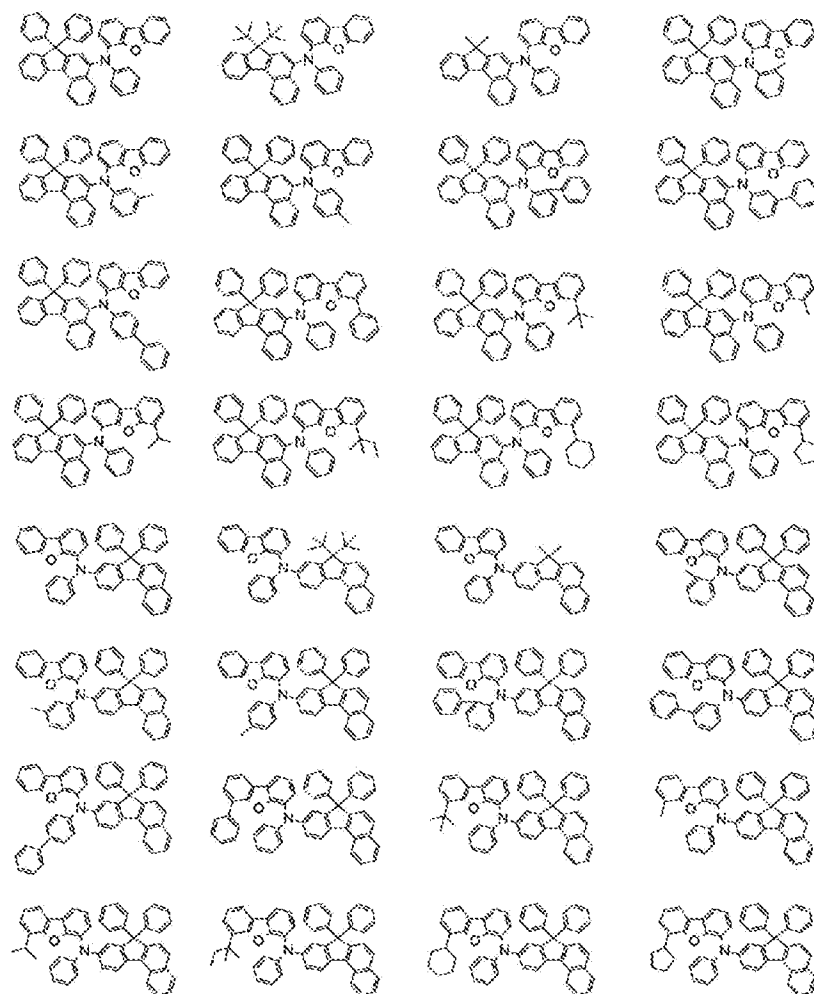
[0039]

[化28]



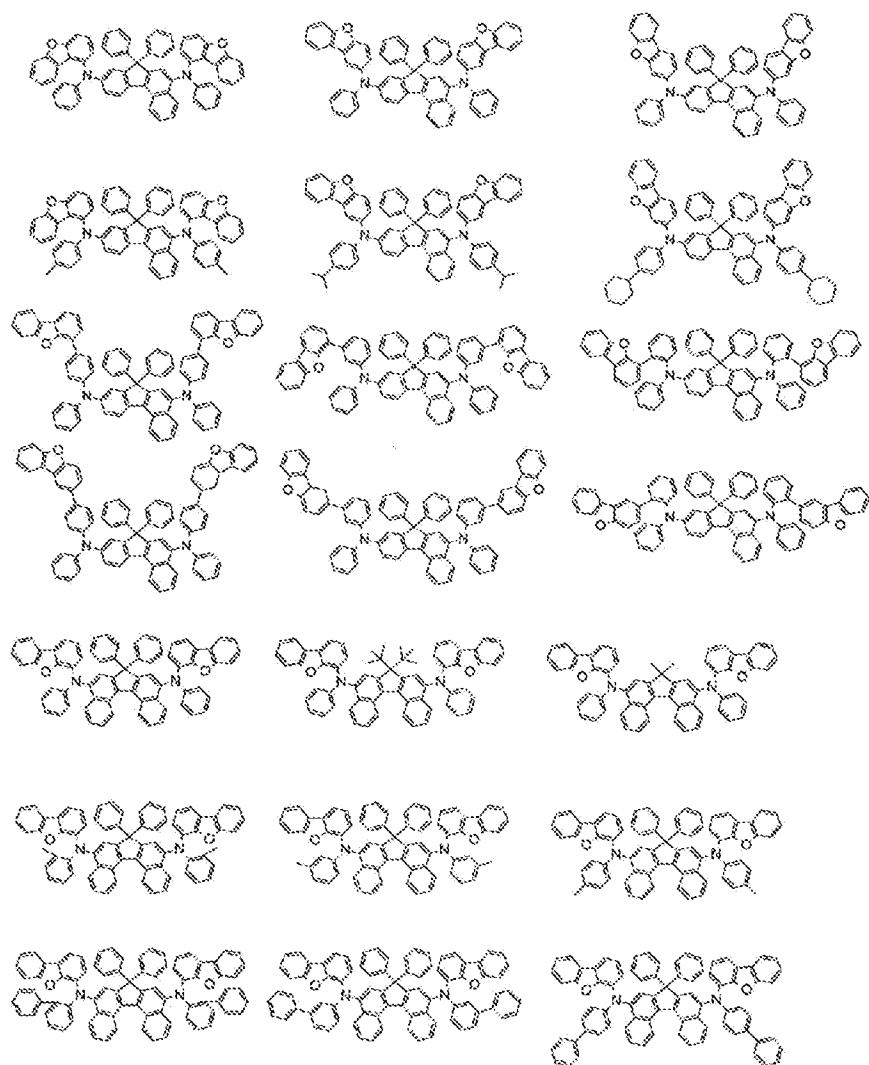
[0040]

[化29]



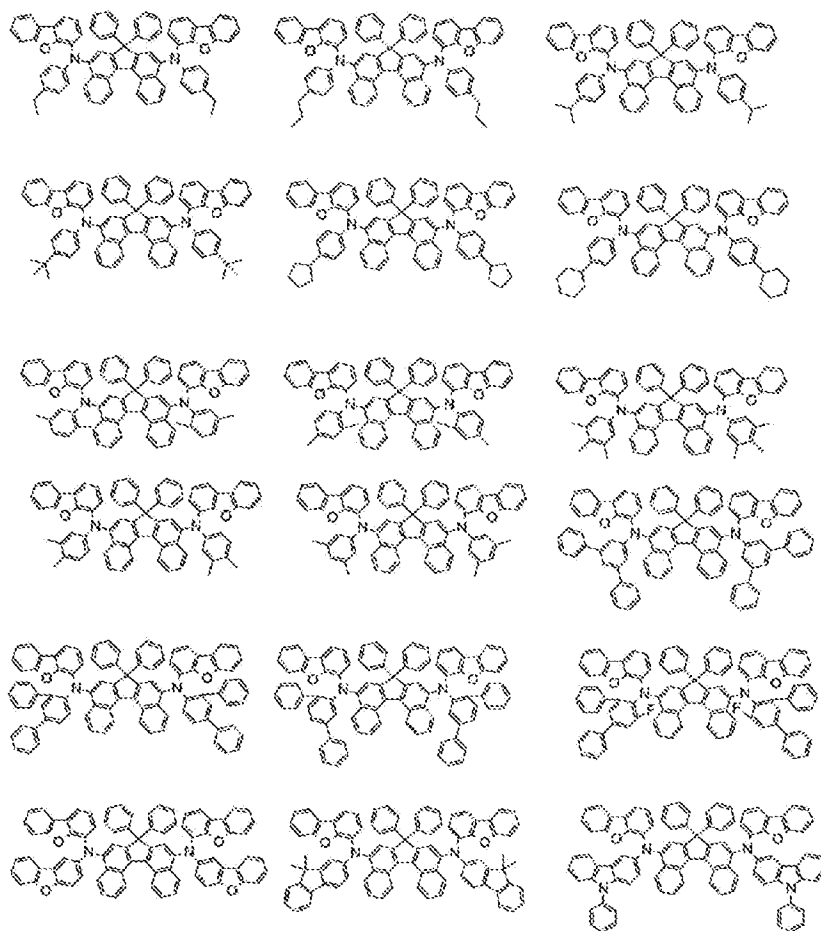
[0041]

[化30]



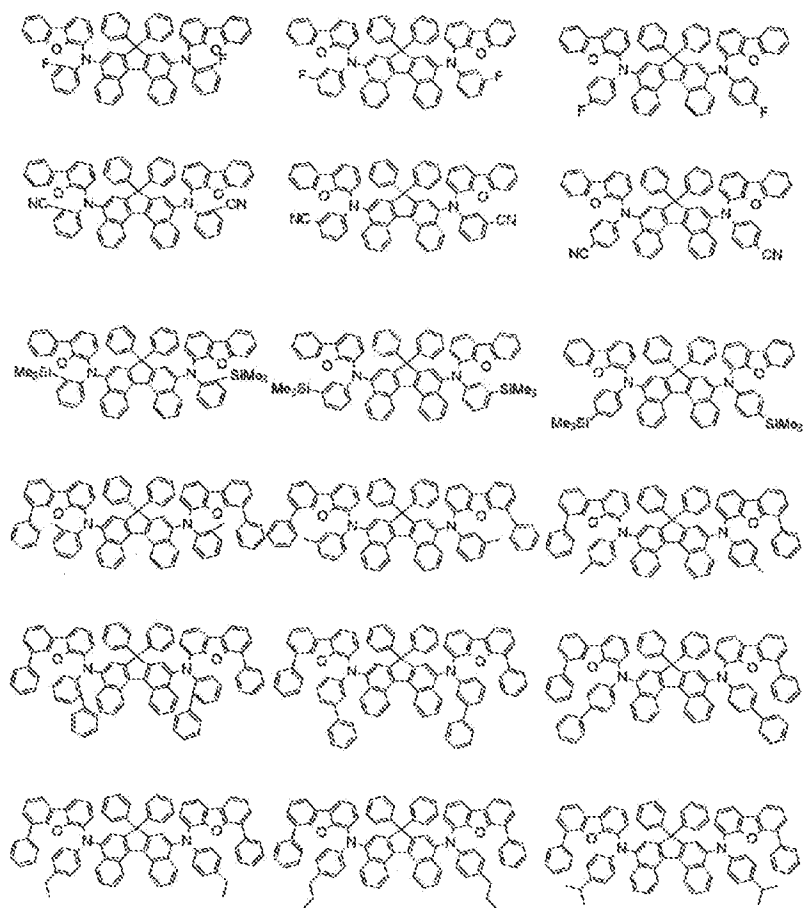
[0042]

[化31]



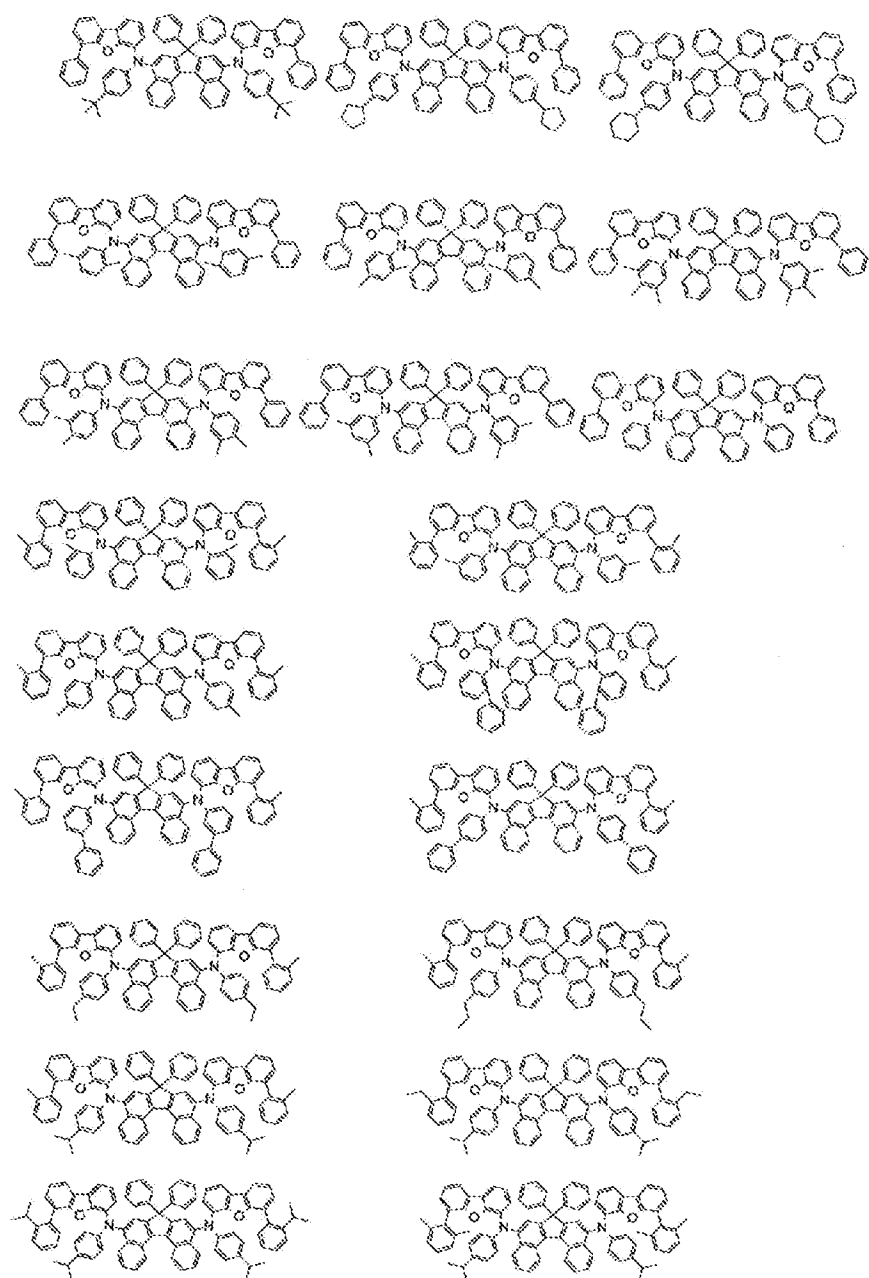
[0043]

[化32]



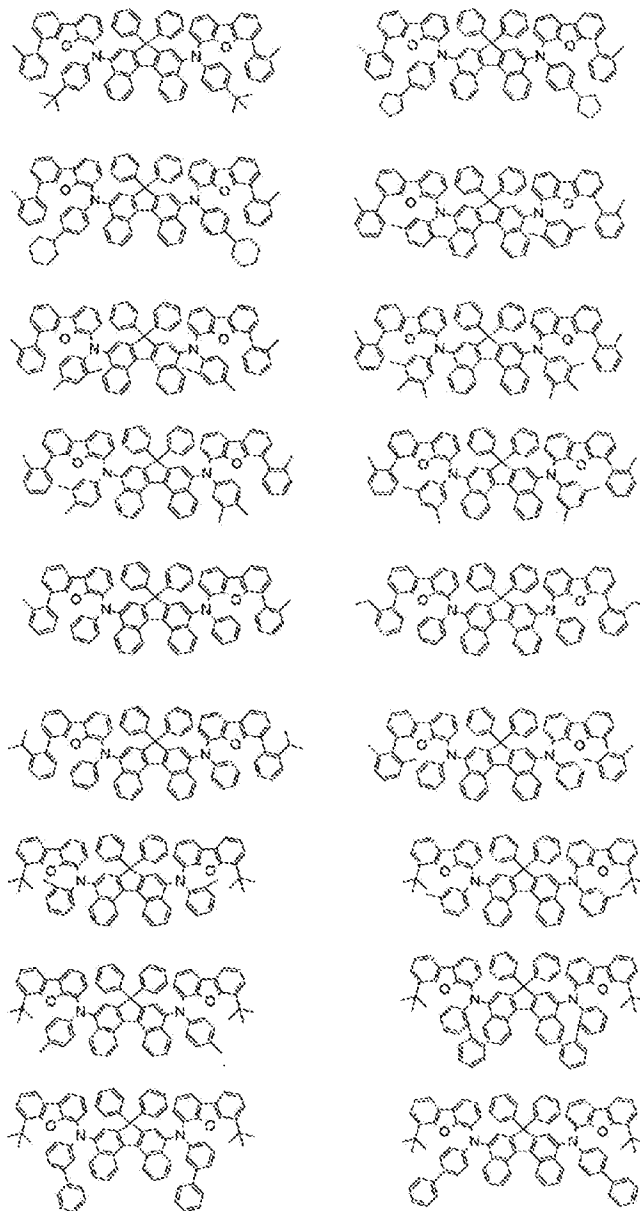
[0044]

[化33]



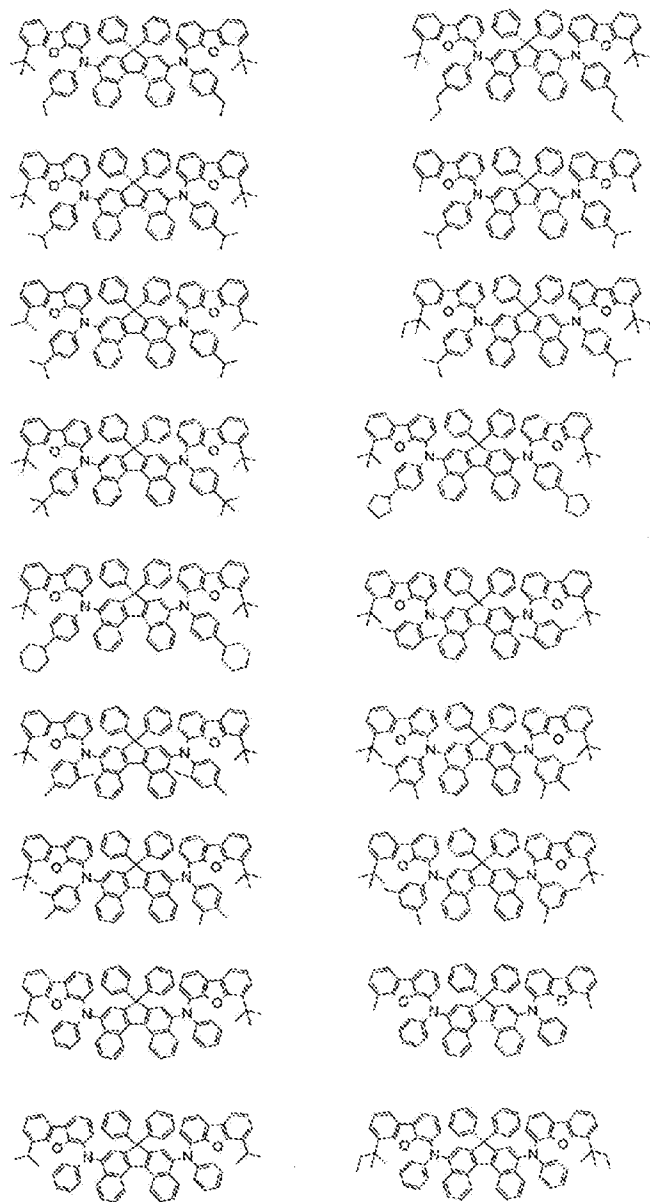
[0045]

[化34]



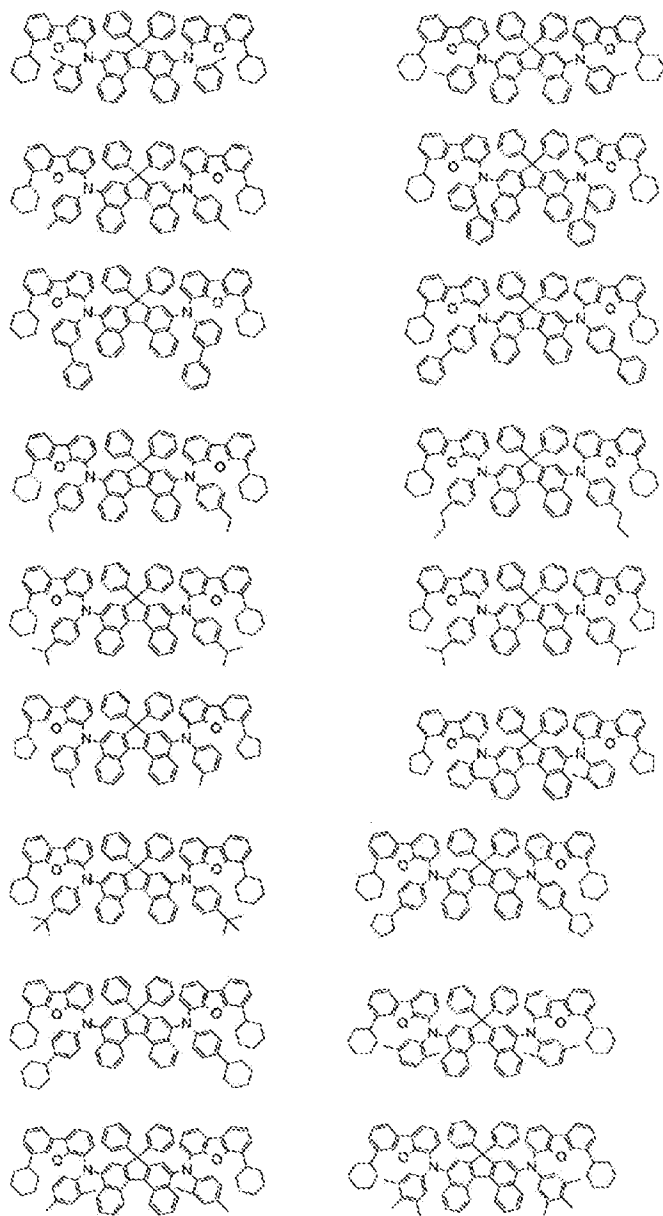
[0046]

[化35]



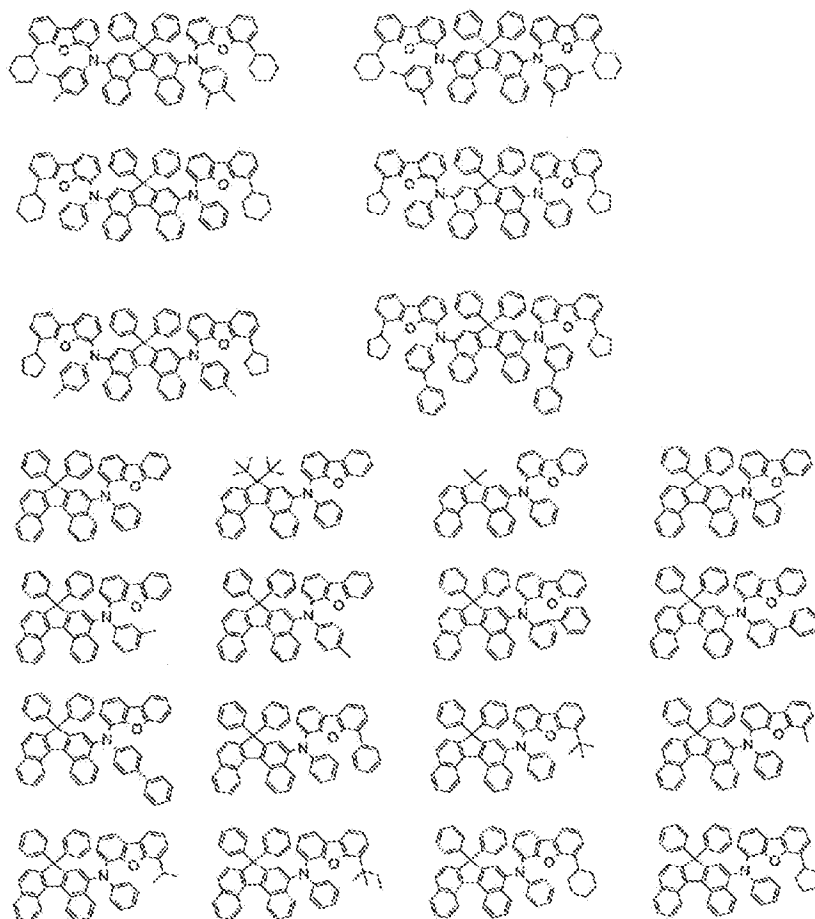
[0047]

[化36]



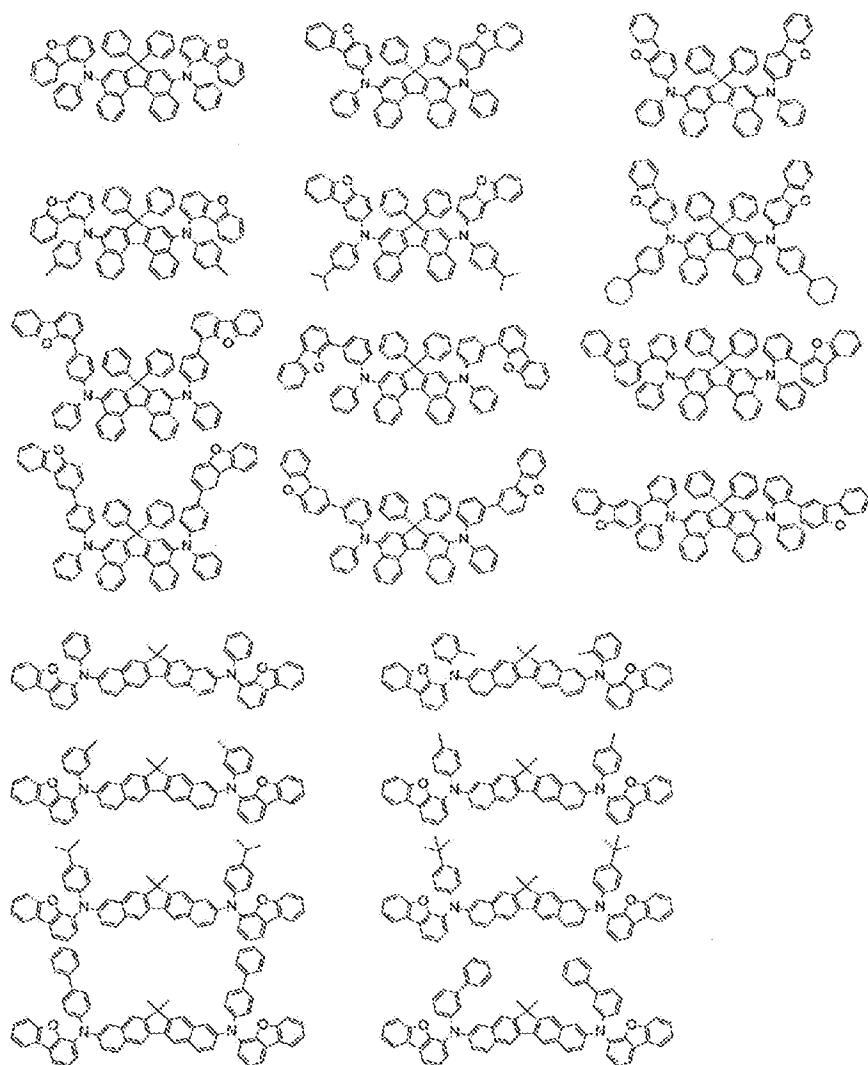
[0048]

[化37]



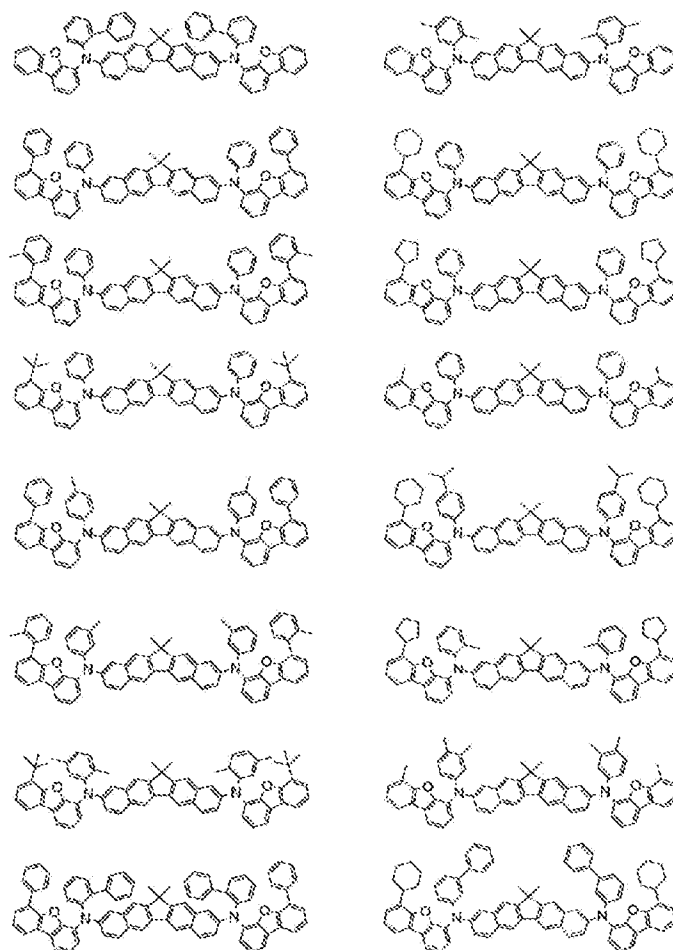
[0049]

[化38]



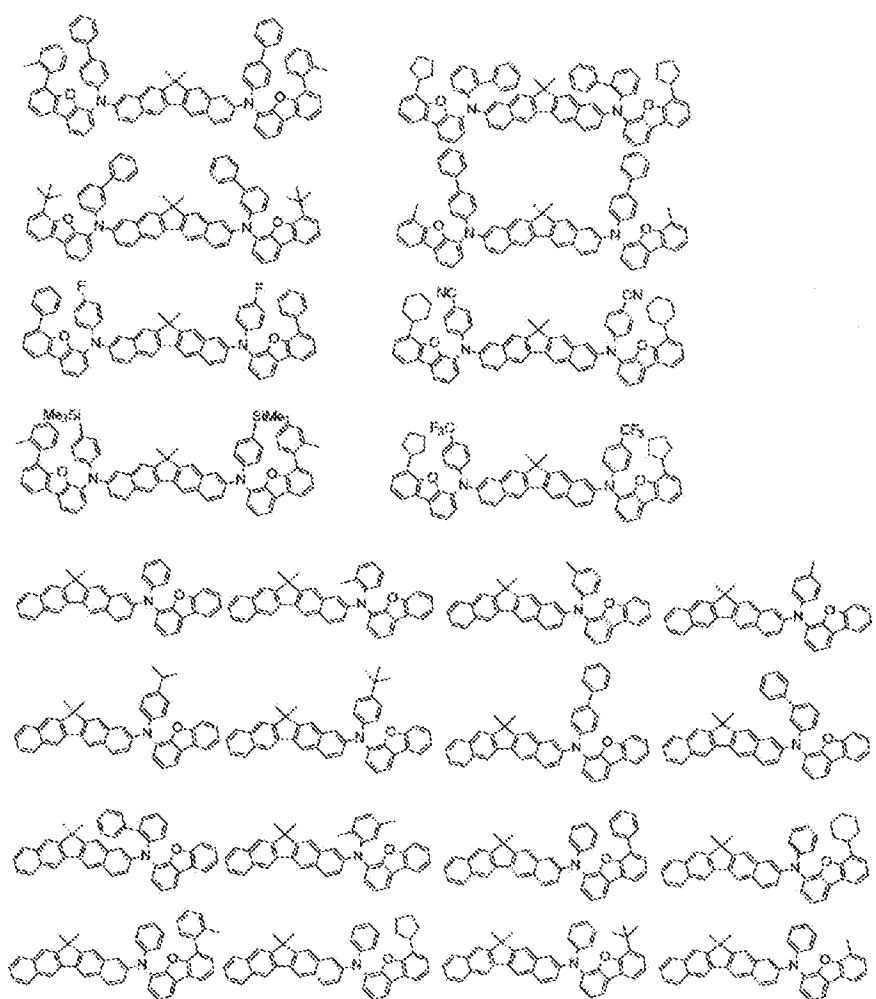
[0050]

[化39]



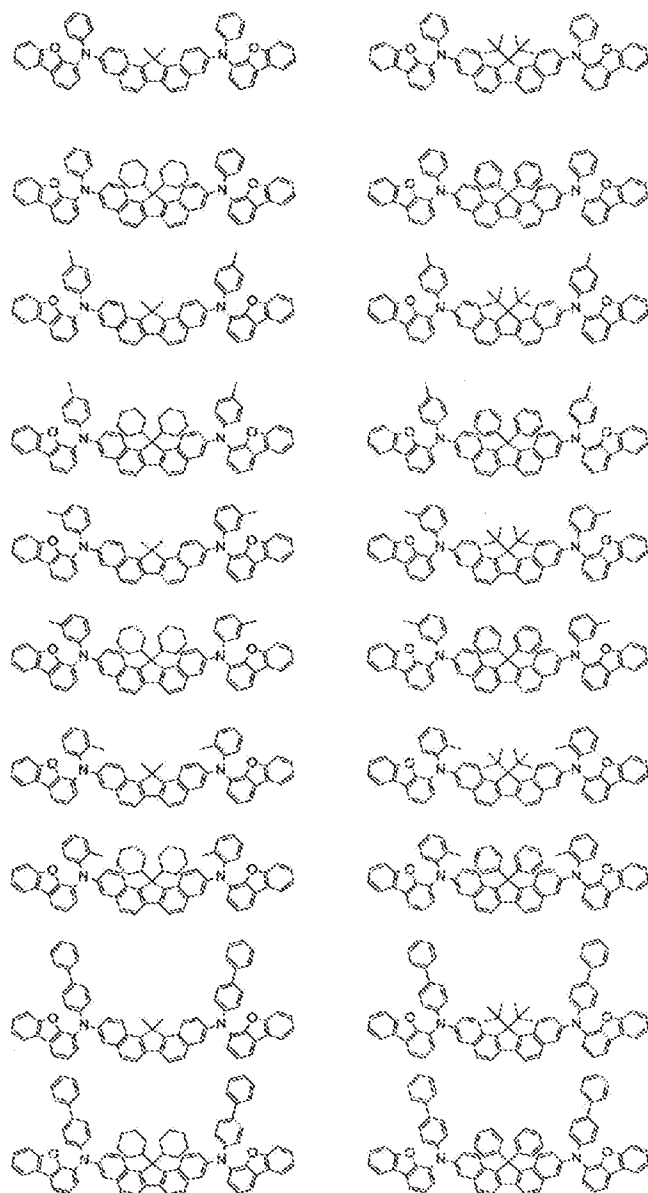
[0051]

[化40]



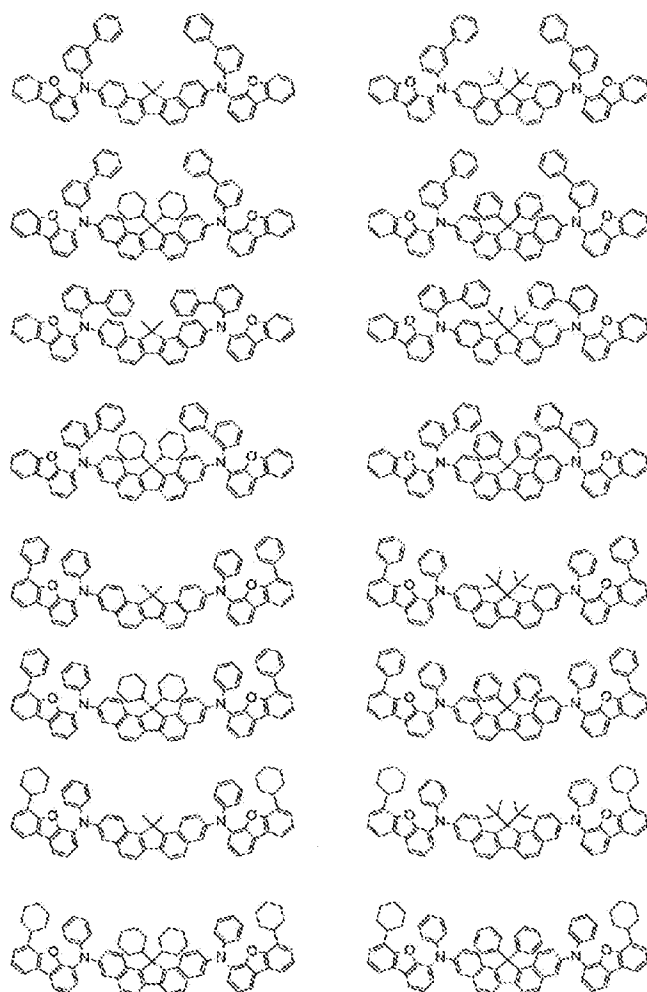
[0052]

[化41]



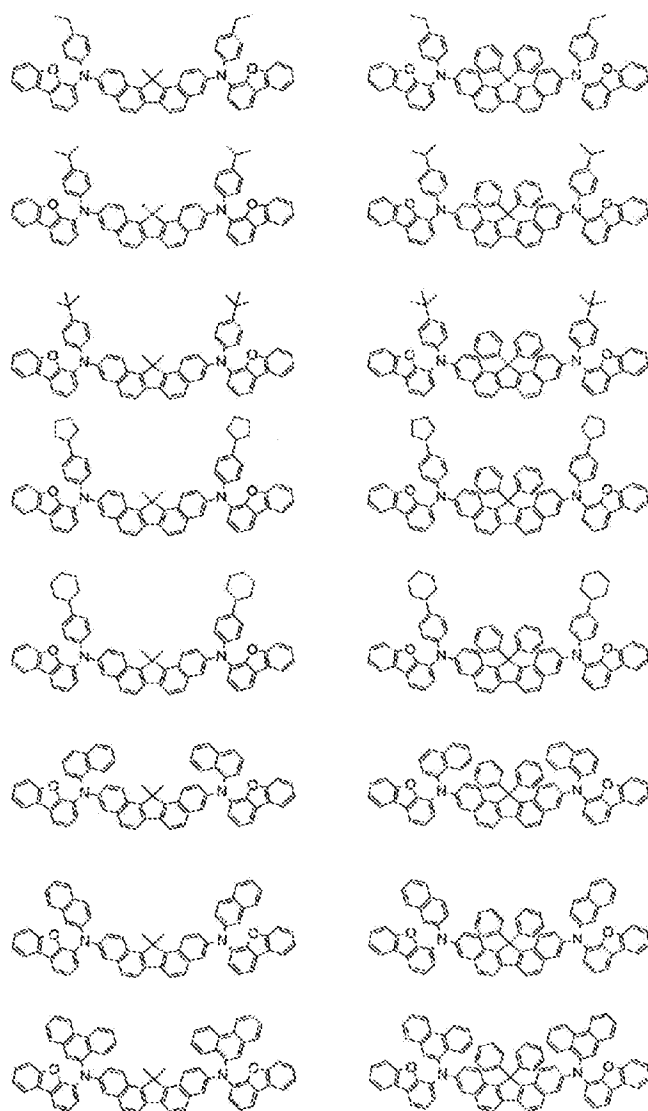
[0053]

[化42]



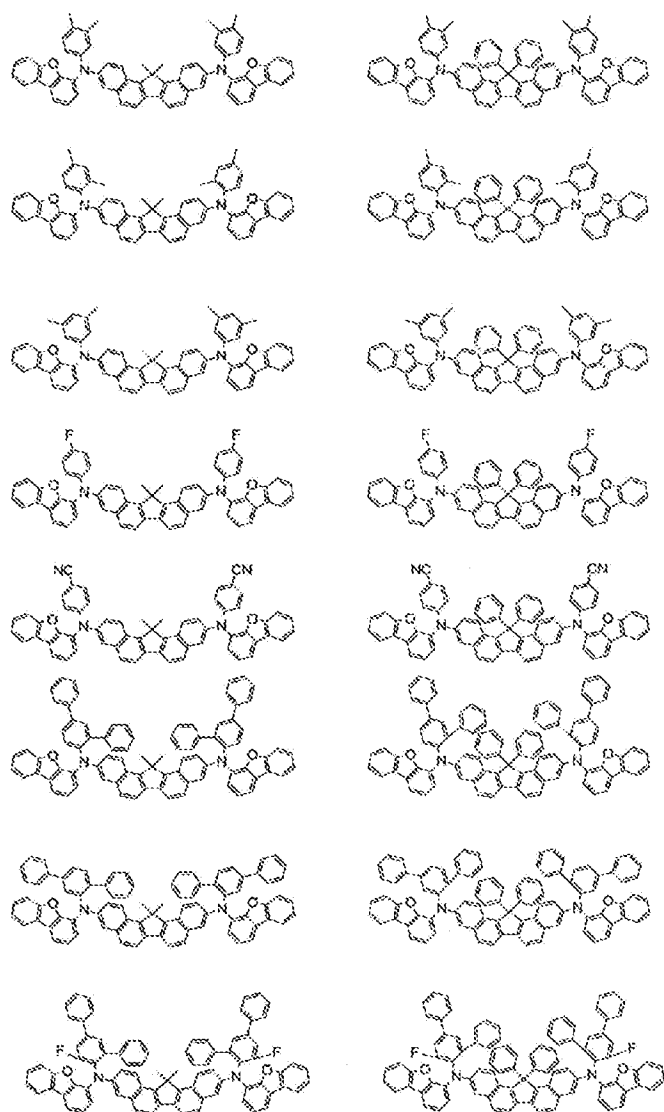
[0054]

[化43]



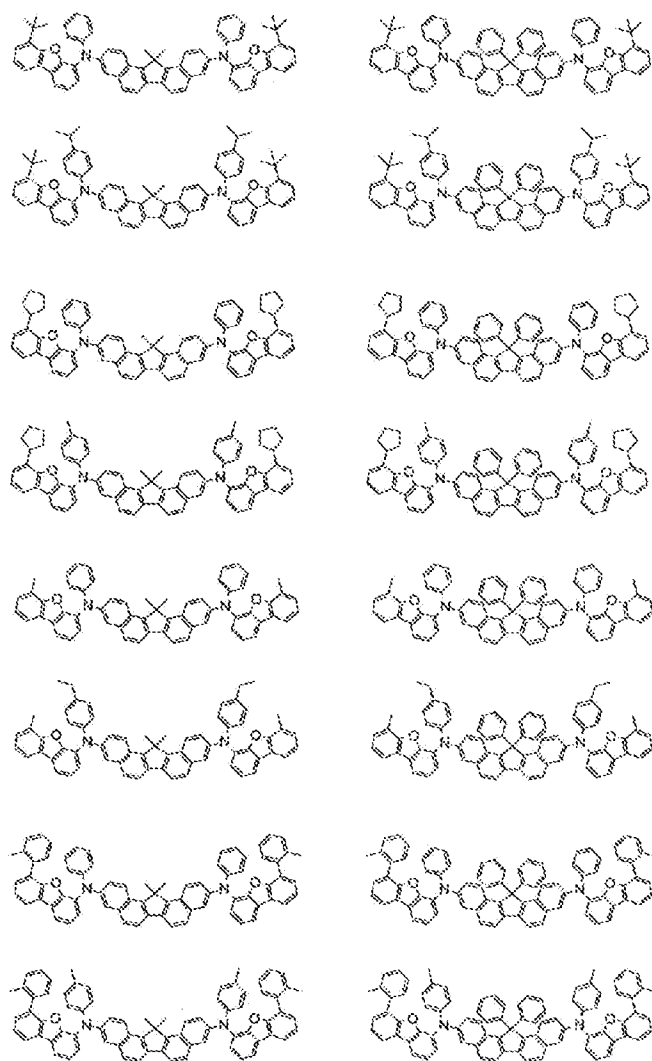
[0055]

[化44]



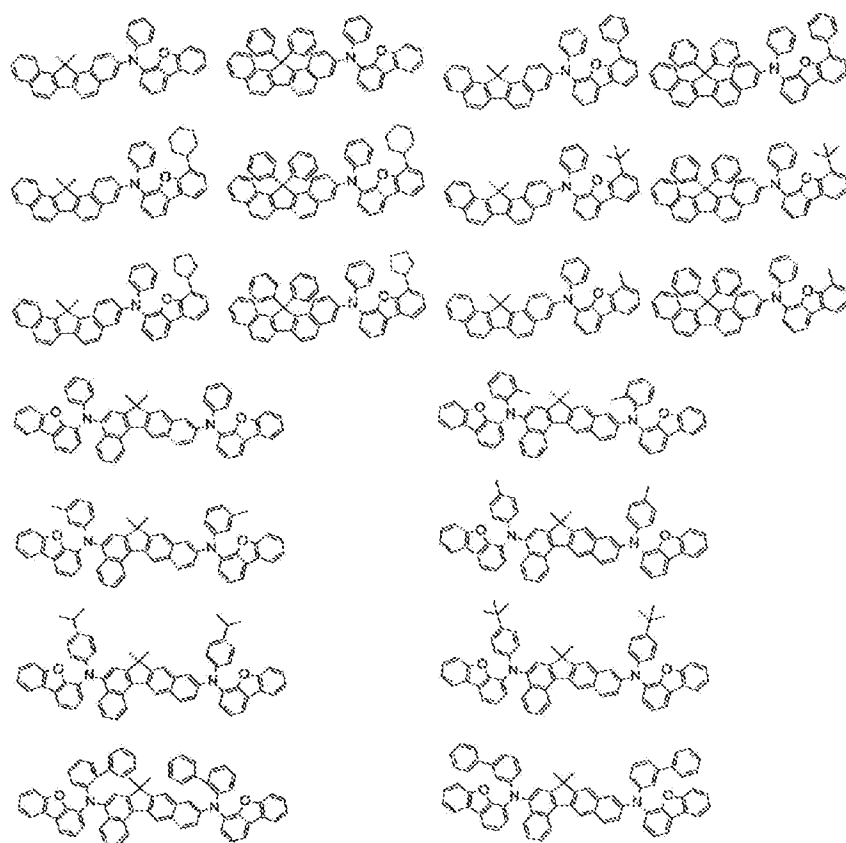
[0056]

[化45]



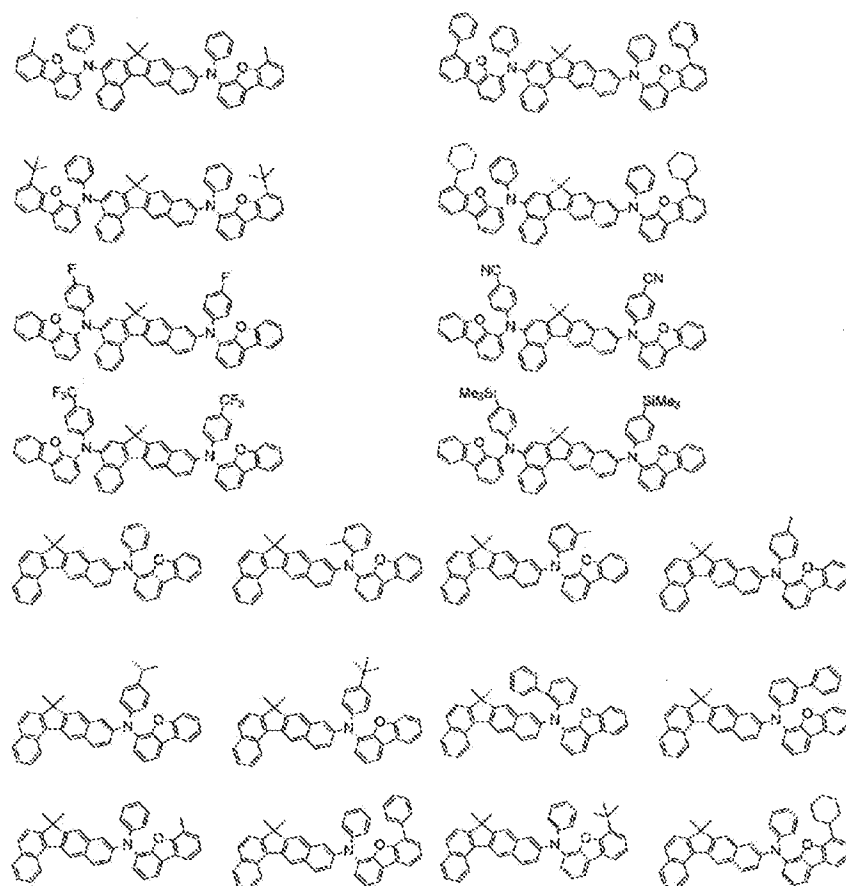
[0057]

[化46]



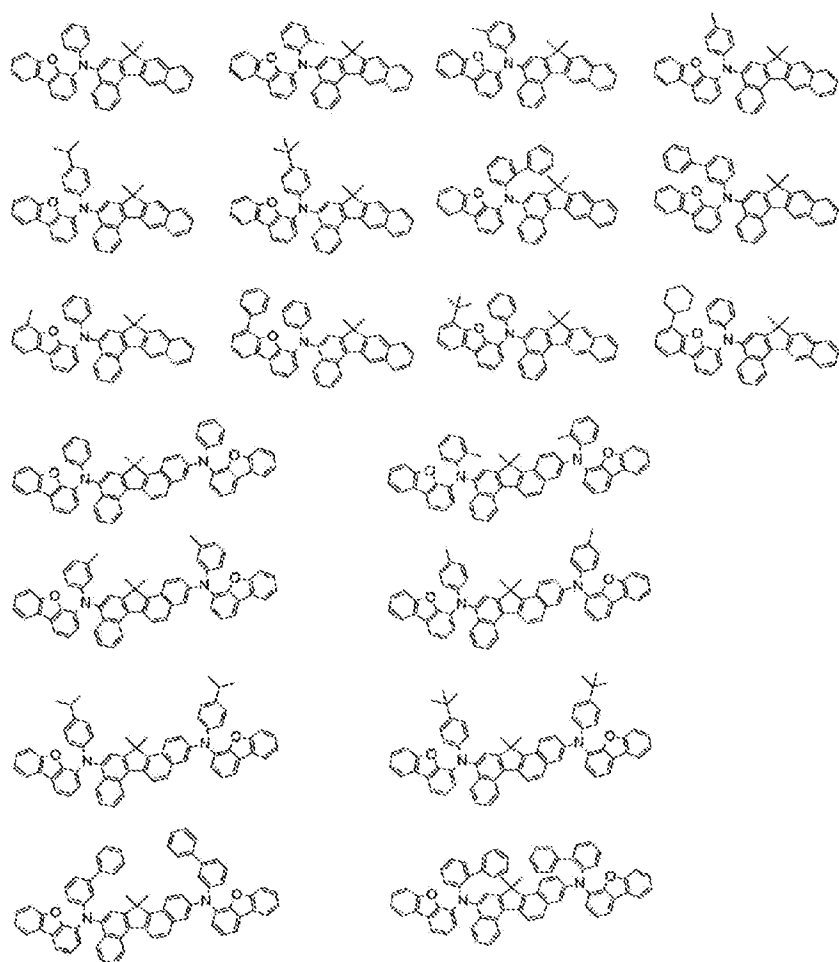
[0058]

[化47]



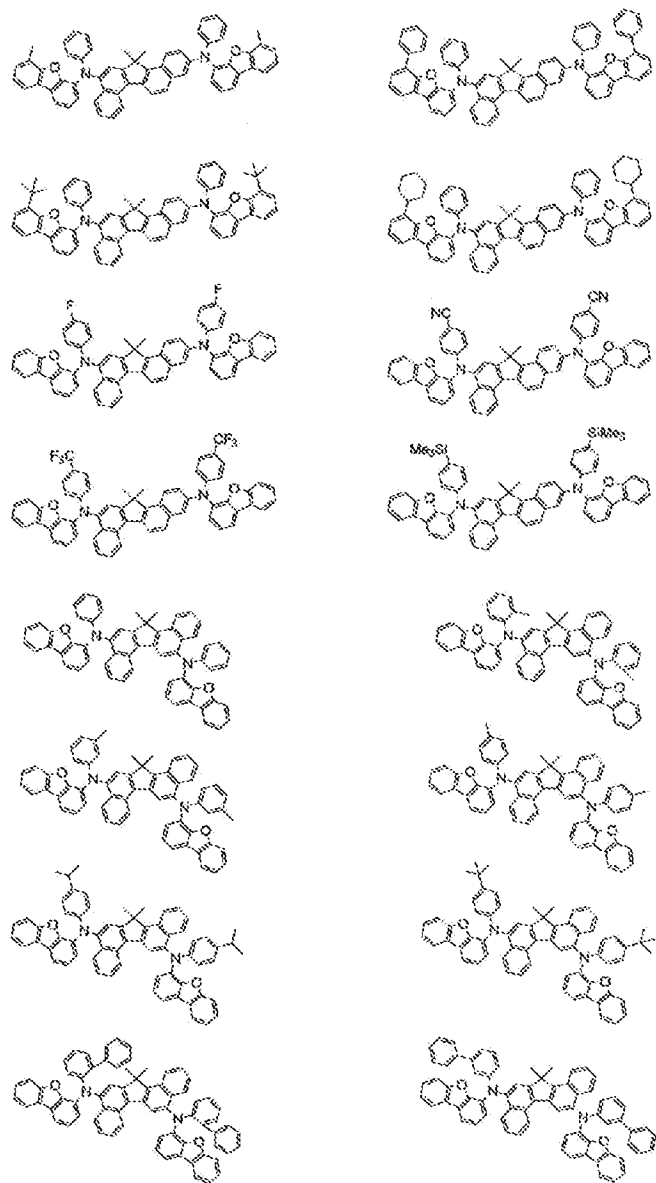
[0059]

[化48]



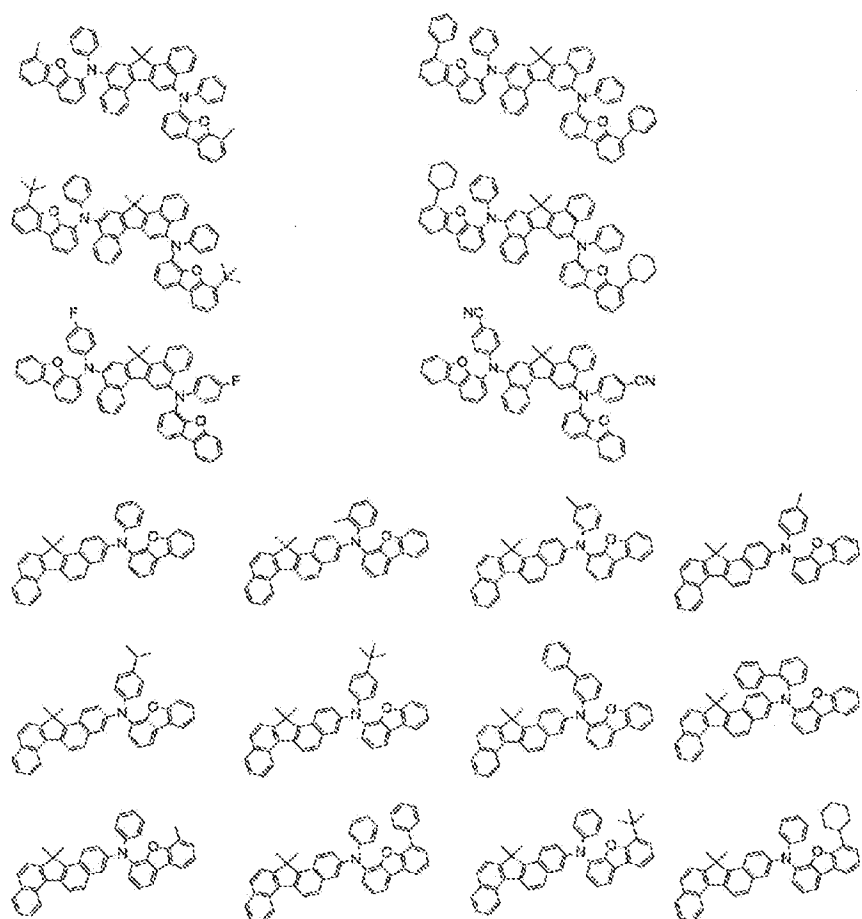
[0060]

[化49]



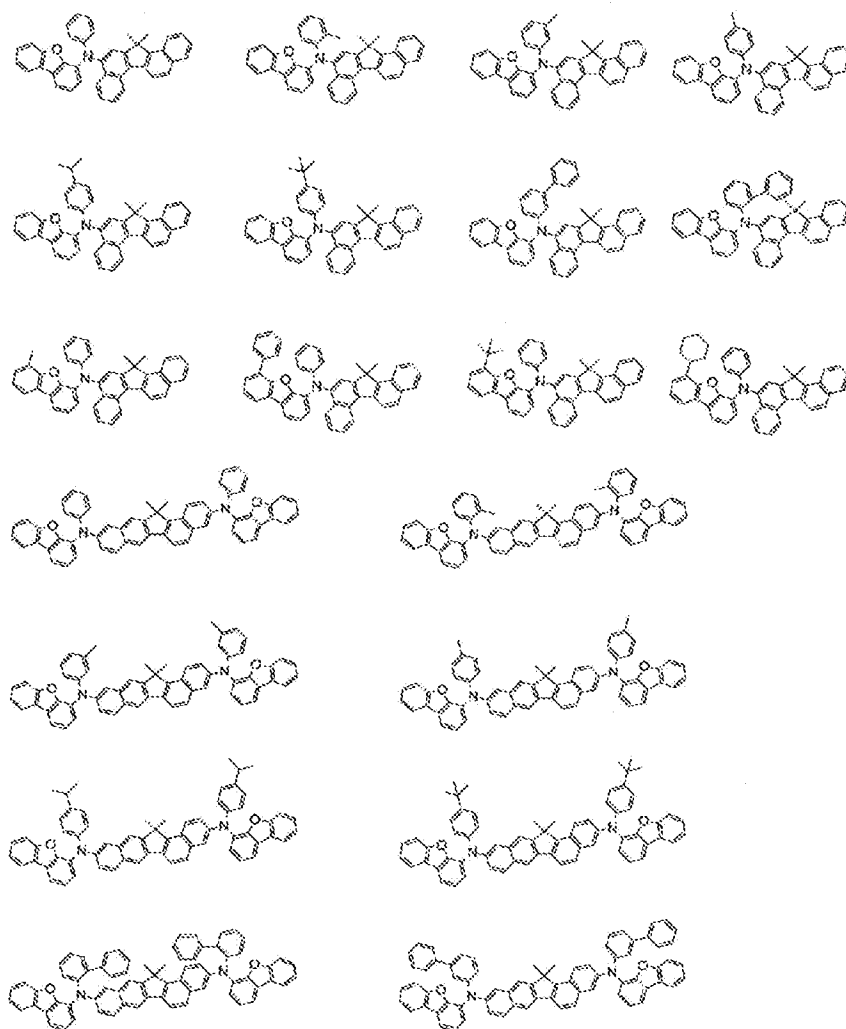
[0061]

[化50]



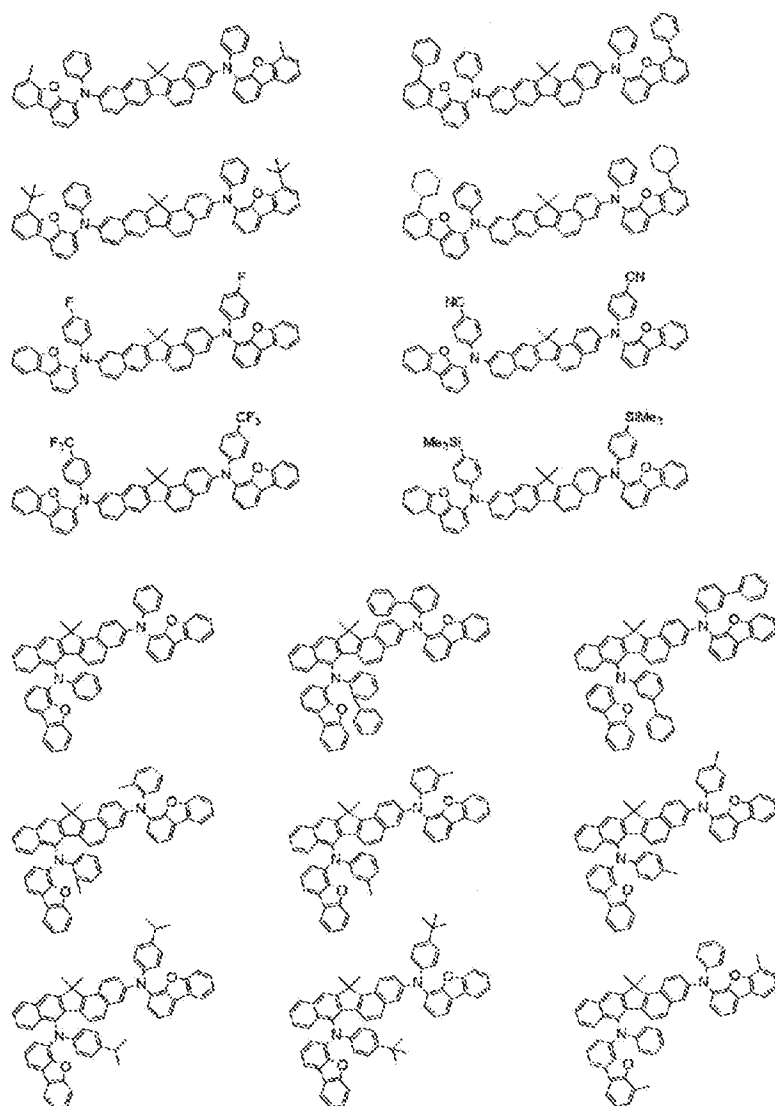
[0062]

[化51]



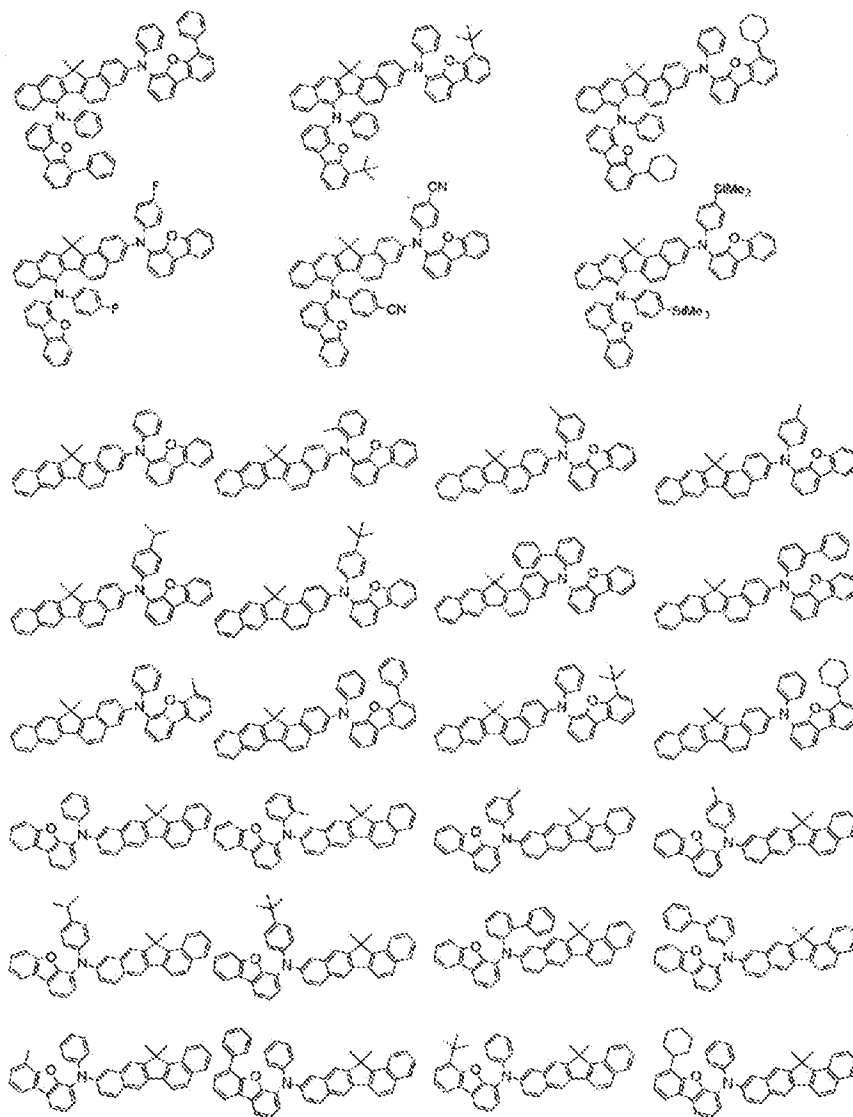
[0063]

[化52]



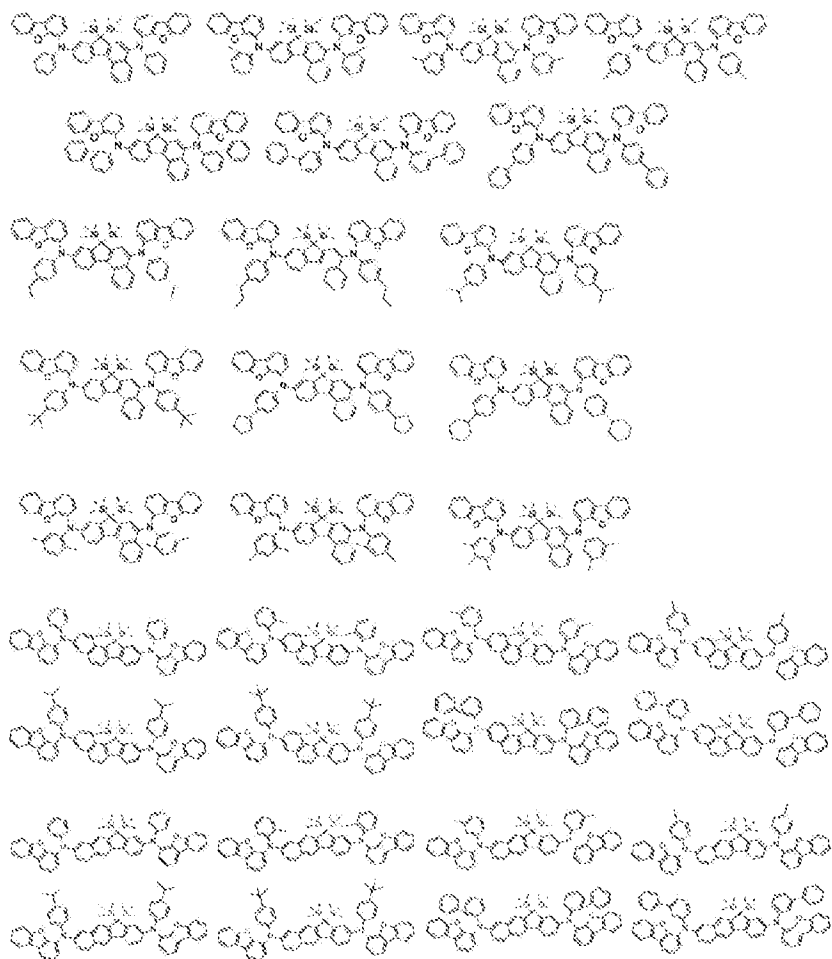
[0064]

[化53]



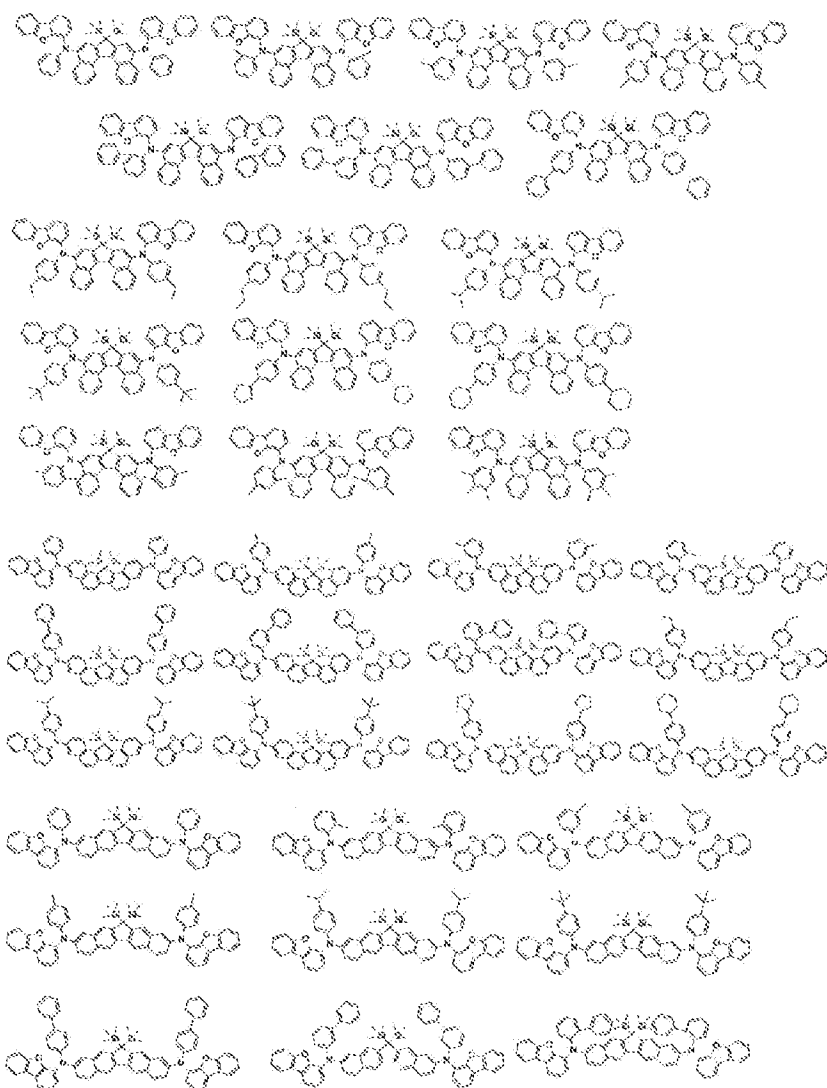
[0065]

[化54]



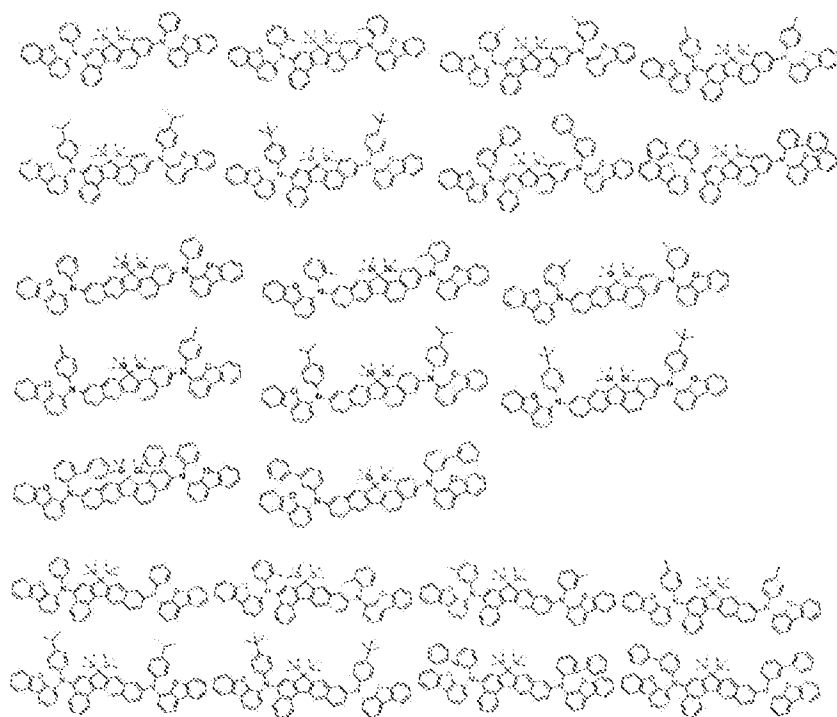
[0066]

[化55]



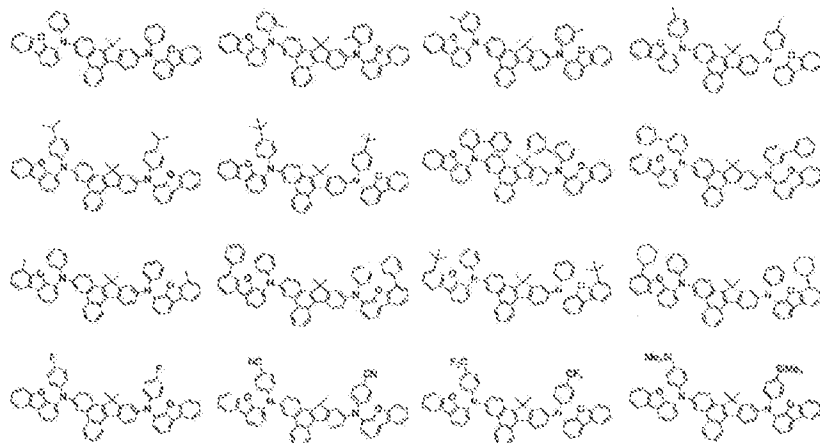
[0067]

[化56]

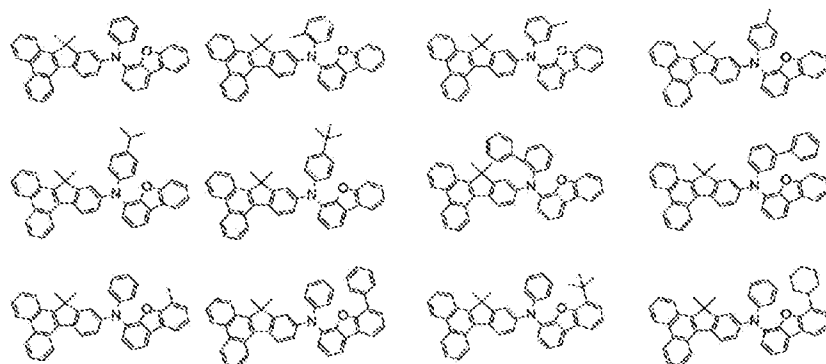


[0068]

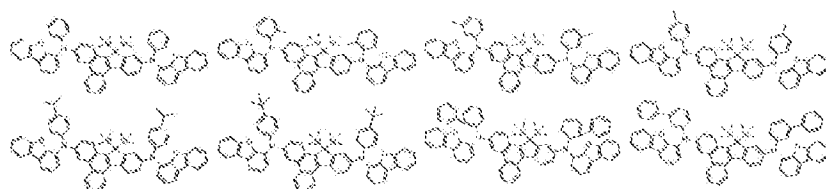
[化57]



[0069] [化58]



[0070] [化59]



[0071] 上記アミン化合物は有機EL素子用材料、特に蛍光発光層のドーパント材料として有用である。アミン化合物の製造方法は特に制限されず、当業者であれば本明細書の実施例を参照しながら、公知の合成反応を利用及び変更して容易に製造することができる。

[0072] (有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に発光層を含有する有機薄膜層を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述したアミン化合物を含むことを特徴とする。

前述のアミン化合物が含まれる有機薄膜層の例としては、正孔輸送層、発光層、スペース層、及び障壁層等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前述のアミン化合物は、発光層に含まれることが好ましく、特に、蛍光発光層のドーパント材料として含まれることが好ましく、有機EL素子の長寿命化が期待できる。

[0073] 本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光／燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシンプル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよい。ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

[0074] 従って、シンプル型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(1) 陽極／発光ユニット／陰極

また、上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) 正孔輸送層／発光層（／電子輸送層）

(b) 正孔輸送層／第一蛍光発光層／第二蛍光発光層（／電子輸送層）

(c) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(d) 正孔輸送層／第一燐光発光層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(e) 正孔輸送層／第一燐光発光層／スペース層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(f) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／第一蛍光発光層／第二蛍光発光層（／電子輸送層）

[0075] 上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光層（d）において、正孔輸送層／第一燐光発光層（赤色発光）／第二燐光発光層（緑色発光）／スペース層／蛍光発光層（青色発光）／電子輸送層といった層構成が挙げられる。

なお、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、発光効率を向上させることができる。

[0076] タンデム型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(2) 陽極／第一発光ユニット／中間層／第二発光ユニット／陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

[0077] 図1に、本発明の有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット10とを有する。発光ユニット10は、蛍光ホスト材料と蛍光ドーパントを含む少なくとも1つの蛍光発光層を含む発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔輸送層6等、発光層5と陰極4との間に電子輸送層7等を形成してもよい。また、発光層5の陽極3側に電子障壁層を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これにより、電子や正孔を発光層5に閉じ込めて、発光層5における励起子の生成確率を高めることができる。

[0078] なお、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。すなわち、蛍光ホストとは、蛍光ドーパントを含有する蛍光発光層を構成する材料を意味し、燐光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。燐光ホストについても同様である。

[0079] (基板)

本発明の有機EL素子は、透光性基板上に作製する。透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400nm～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を原料として用いてなるものを挙げるができる。

[0080] (陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、該薄膜の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、シート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。さらに、膜厚は、材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選択される。薄膜の光の透過率、シート抵抗及び膜厚が上記の範囲であれば、駆動電圧の上昇及び輝度低下が抑制されるため好ま

しい。

[0081] (陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、アルミニウム－リチウム合金、アルミニウム－スカンジウム－リチウム合金、マグネシウム－銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。また、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

[0082] (発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

[0083] ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせるなどして、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト（ホスト・コホストともいう）を採用してもよい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実現する態様が挙げられる。

[0084] 上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

[0085] 発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なってもよい。

[0086] 発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液をスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

[0087] 発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

発光層の膜厚は、好ましくは5～50 nm、より好ましくは7～50 nm、さらに好ましくは10～50 nmである。5 nm以上であると発光層の形成が容易であり、50 nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

[0088] (ドーパント材料)

発光層を形成する蛍光ドーパント（蛍光発光材料）は一重項励起状態から発光することのできる化合物であり、一重項励起状態から発光する限り特に限定されないが、本発明の式（1）の化合物が、発光層を形成するドーパント材料として好ましく用いられる。その他、ドーパント材料として、フルオランテン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、ピレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、ハウ素錯体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体等が挙げられ、好ましくは、アントラセン誘導体、フルオランテン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、ピレン誘導体、ハウ素錯体、より好ましくはアントラセン誘導体、フルオランテン誘導体、スチリルアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ハウ素錯体化合物である。

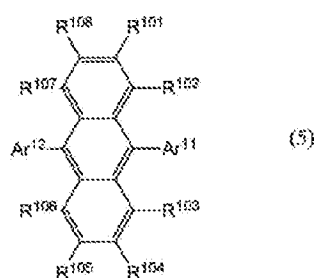
[0089] 蛍光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、1～20質量%がさらに好ましく、1～10質量%がさらにより好ましい。蛍光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

[0090] (ホスト)

発光層のホストとしては、アントラセン誘導体や多環芳香族骨格含有化合物等が挙げられ、好ましくはアントラセン誘導体である。

青色発光層のホストとして、例えば、下記式(5)で表されるアントラセン誘導体を使用できる。

[化60]



[0091] (式(5))において、Ar¹¹及びAr¹²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基であり、R¹⁰¹～R¹⁰⁸は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基、単環基と縮合環基との組合せから構成される基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキ

シ基、置換もしくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、シアノ基から選ばれる基である。)

[0092] 式(5)における単環基とは、縮合構造を持たない環構造のみで構成される基である。

環形成原子数5～50の単環基(好ましくは環形成原子数5～30、より好ましくは環形成原子数5～20)の具体例としては、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、クォーターフェニリル基等の芳香族基と、ピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、フリル基、チエニル基等の複素環基が好ましい。

上記単環基としては、中でも、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基が好ましい。

[0093] 式(5)における、縮合環基とは、2環以上の環構造が縮環した基である。

前記環形成原子数8～50の縮合環基(好ましくは環形成原子数8～30、より好ましくは環形成原子数8～20)として具体的には、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、クリセニル基、ベンゾアントリル基、ベンゾフェナントリル基、トリフェニレニル基、ベンゾクリセニル基、インデニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基等の縮合芳香族環基や、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、キノリル基、フェナントロリニル基等の縮合複素環基が好ましい。

上記縮合環基としては、中でも、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、フルオランテニル基、ベンゾアントリル基、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、カルバゾリル基が好ましい。

尚、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ の置換基は、上述の単環基又は縮合環基が好ましい。

[0094] 式(5)における、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリーロキシ基、置換シリル基、ハロゲン原子の具体例は、上述の式(2)～(3)における $R^1 \sim R^{14}$ として挙げたものや、任意の置換基として挙げたものと同様である。

以下に、式(5)における好ましい具体例のみを挙げる。

[0095] 式(5)で表されるアントラセン誘導体は、下記アントラセン誘導体(A)、(B)、及び(C)のいずれかであることが好ましく、適用する有機EL素子の構成や求める特性により選択される。

[0096] (アントラセン誘導体(A))

当該アントラセン誘導体は、式(5)における $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基となっている。当該アントラセン誘導体としては、 $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ が同一の置換若しくは無置換の縮合環基である場合、及び異なる置換若しくは無置換の縮合環基である場合に分けることができる。

[0097] 式(5)における $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ が異なる(置換位置の違いを含む)置換若しくは無置換の縮合環基であるアントラセン誘導体が特に好ましく、縮合環の好ましい具体例は上述した通りである。中でもナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基が好ましい。

[0098] (アントラセン誘導体(B))

当該アントラセン誘導体は、式(5)における $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ の一方が置換若しくは無置換の環形成原子数5～50の単環基であり、他方が置換若しくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基となっている。

好ましい形態として、 $A_{r^{12}}$ がナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基であり、 $A_{r^{11}}$ が無置換又は、単環基又は縮合環基が置換されたフェニル基である。

好ましい単環基、縮合環基の具体的な基は上述した通りである。

別の好ましい形態として、 $A_{r^{12}}$ が縮合環基であり、 $A_{r^{11}}$ が無置換のフェ

ニル基である。この場合、縮合環基として、フェナントリル基、9, 9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾアントリル基が特に好ましい。

[0099] (アントラセン誘導体 (C))

当該アントラセン誘導体は、式 (5) における $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 の単環基となっている。

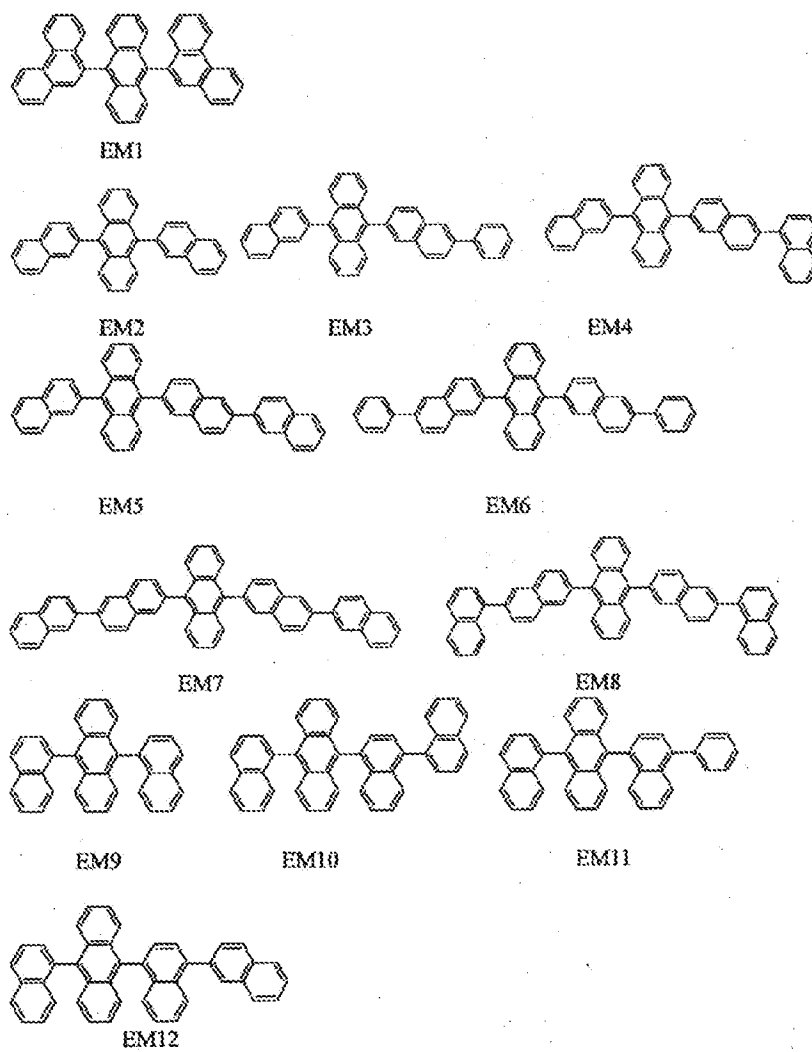
好ましい形態として、 $A r^{11}$ 、 $A r^{12}$ ともに置換若しくは無置換のフェニル基である。

さらに好ましい形態として、 $A r^{11}$ が無置換のフェニル基であり、 $A r^{12}$ が単環基、縮合環基を置換基として持つフェニル基である場合と、 $A r^{11}$ 、 $A r^{12}$ がそれぞれ独立に単環基、縮合環基を置換基として持つフェニル基である場合がある。

前記置換基としての好ましい単環基、縮合環基の具体例は上述した通りである。さらに好ましくは、置換基としての単環基としてフェニル基、ビフェニル基、縮合環基として、ナフチル基、フェナントリル基、9, 9-ジメチルフルオレニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾアントリル基である。

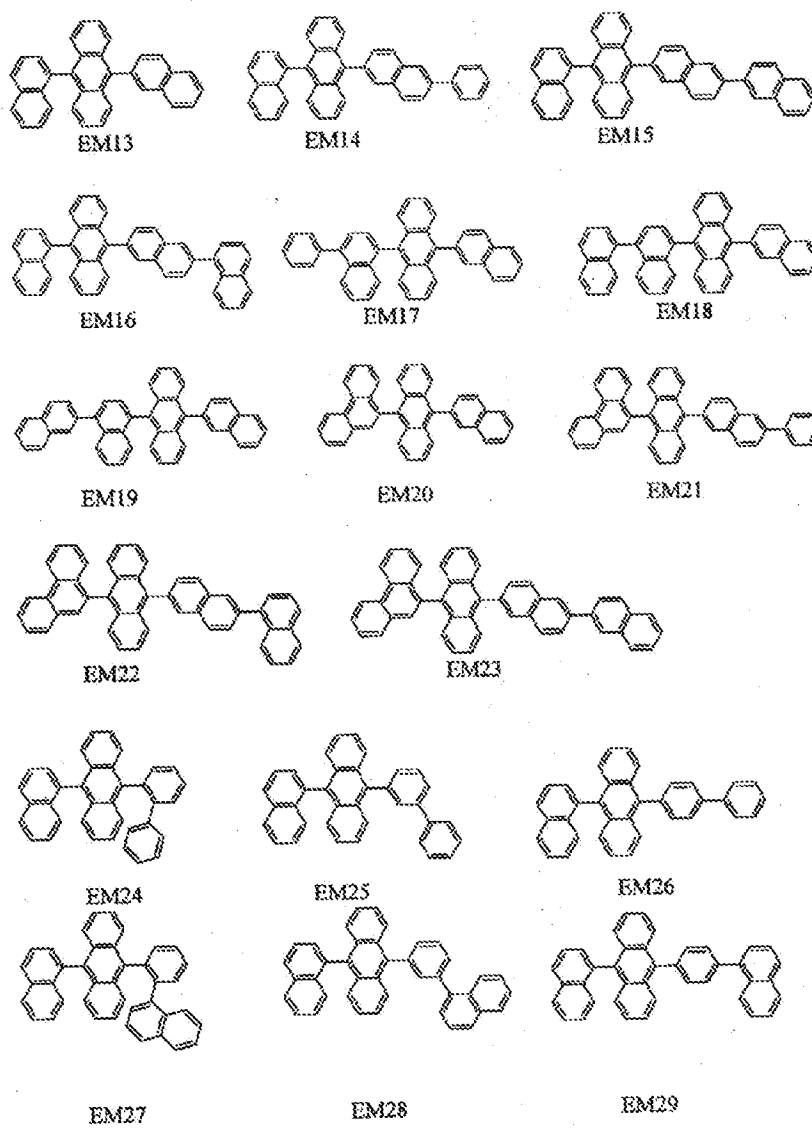
[0100] 式 (5) で表されるアントラセン誘導体の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

[化61]



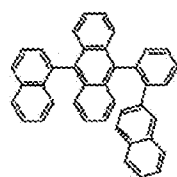
[0101]

[化62]

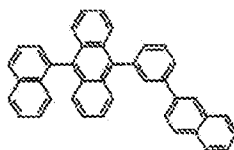


[0102]

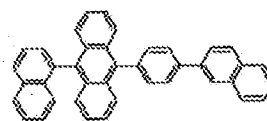
[化63]



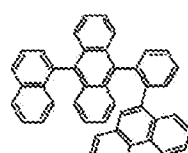
EM30



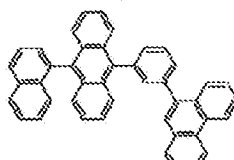
EM31



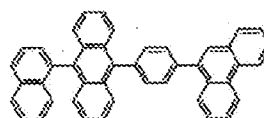
EM32



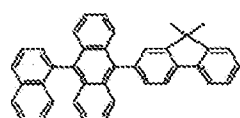
EM33



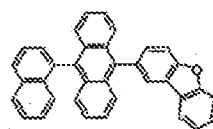
EM34



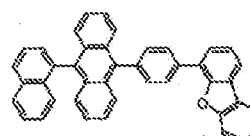
EM35



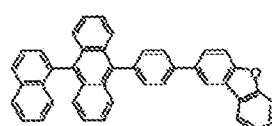
EM36



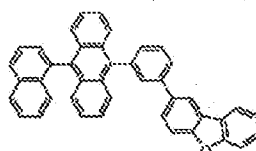
EM37



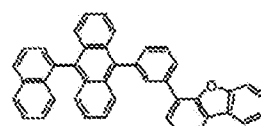
EM38



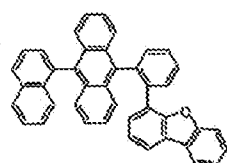
EM39



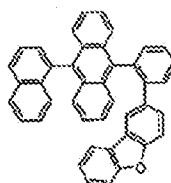
EM40



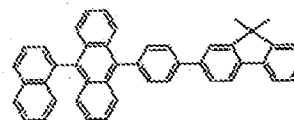
EM41



EM42



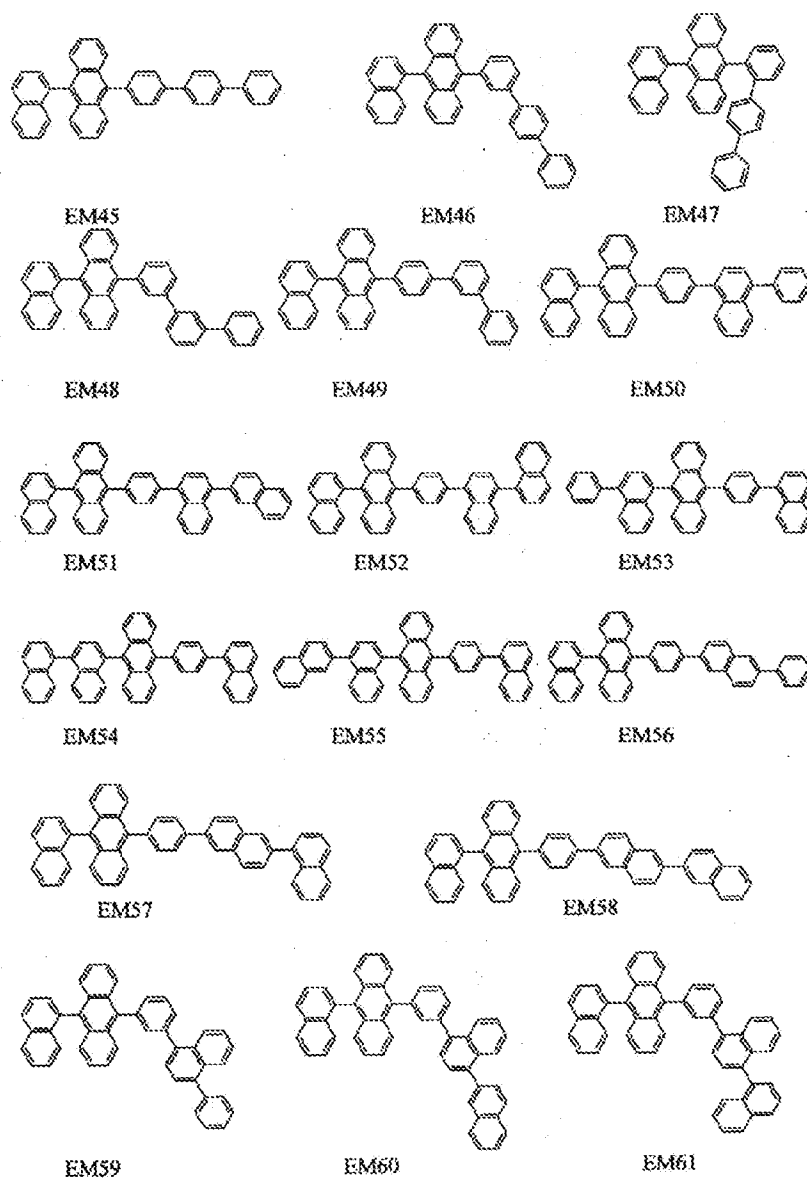
EM43



EM44

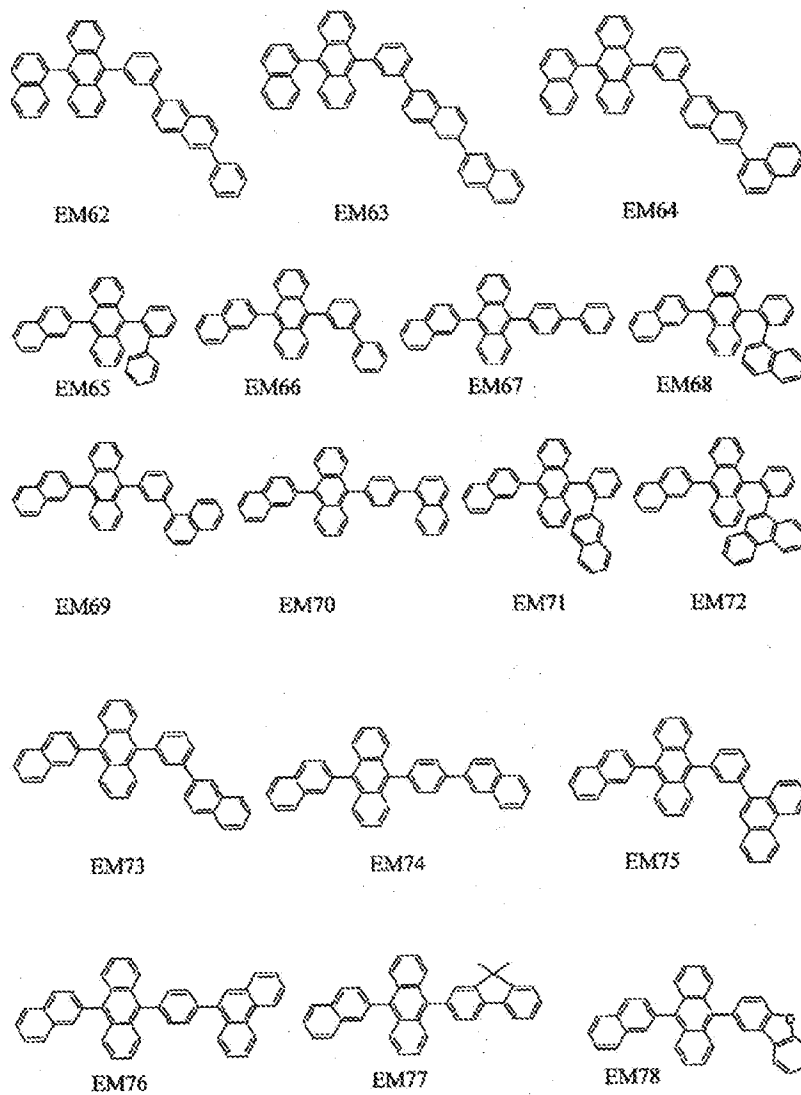
[0103]

[化64]



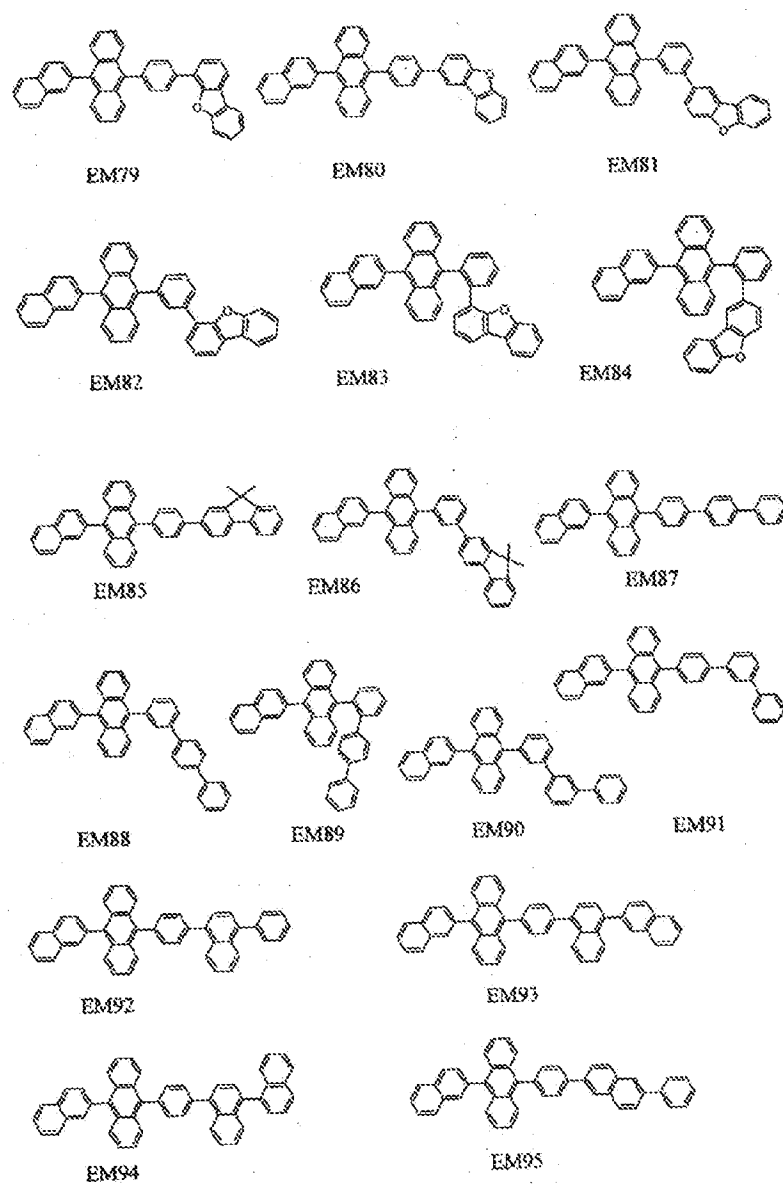
[0104]

[化65]



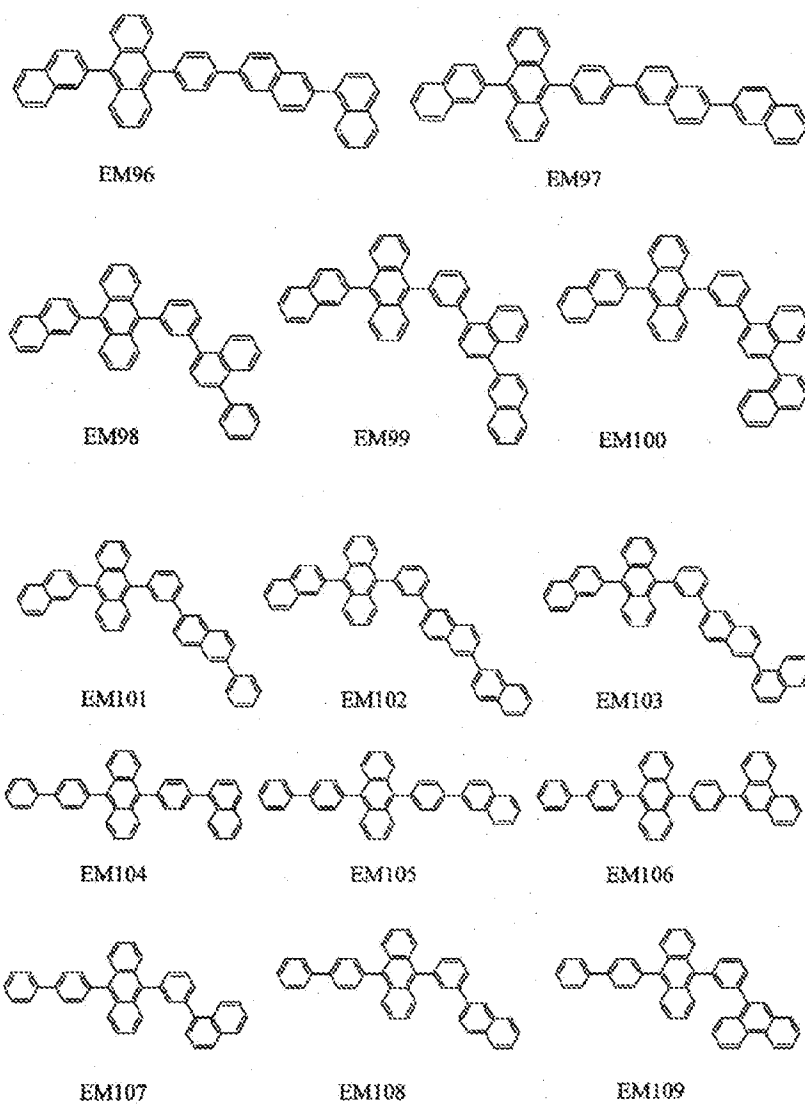
[0105]

[化66]



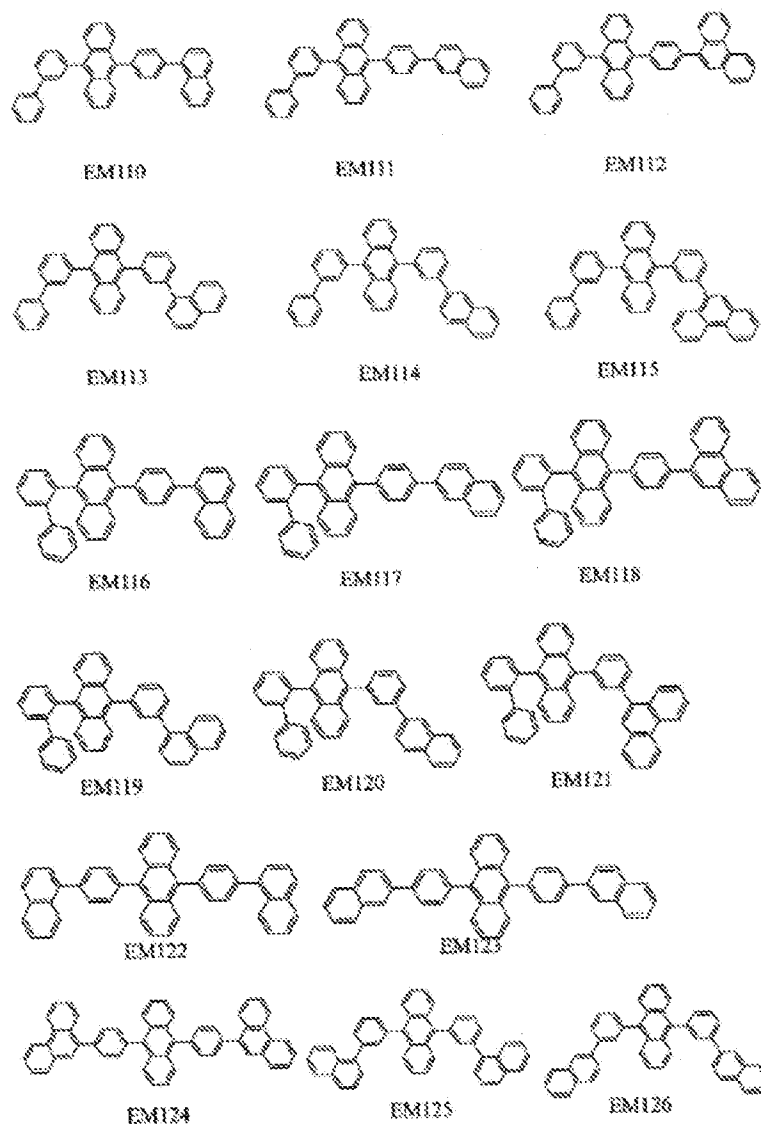
[0106]

[化67]



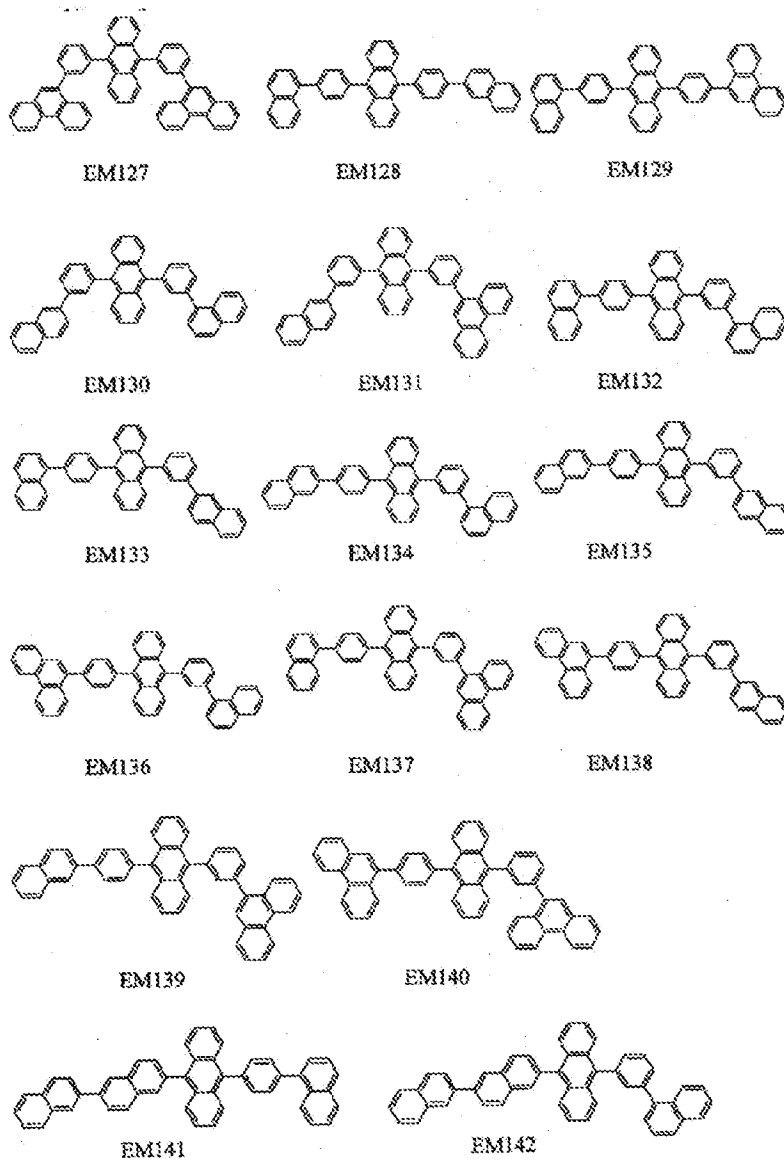
[0107]

[化68]



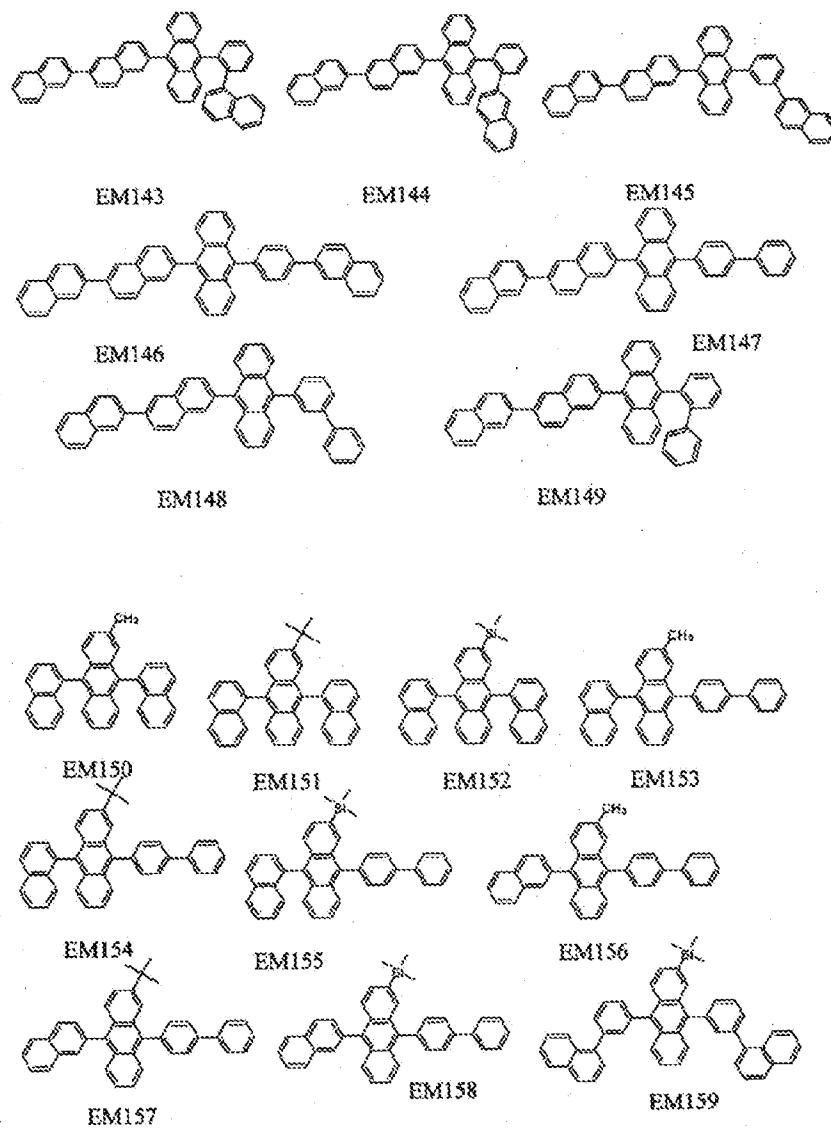
[0108]

[化69]



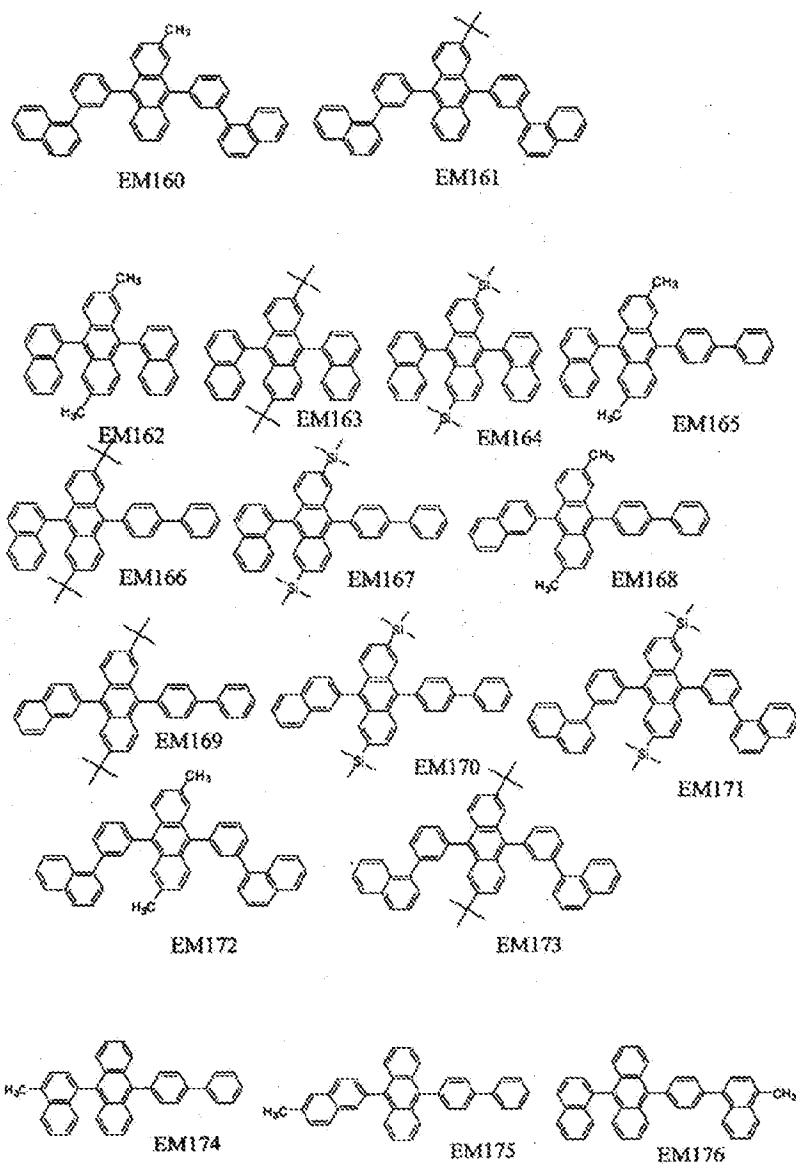
[0109]

[化70]



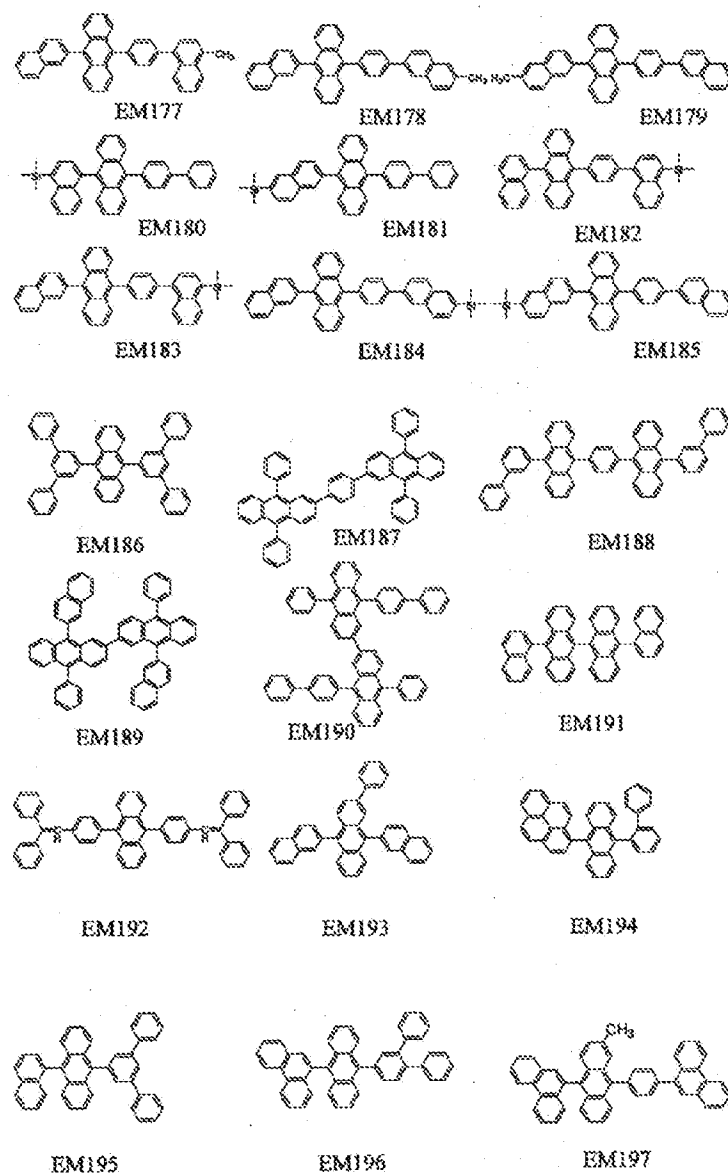
[0110]

[化71]



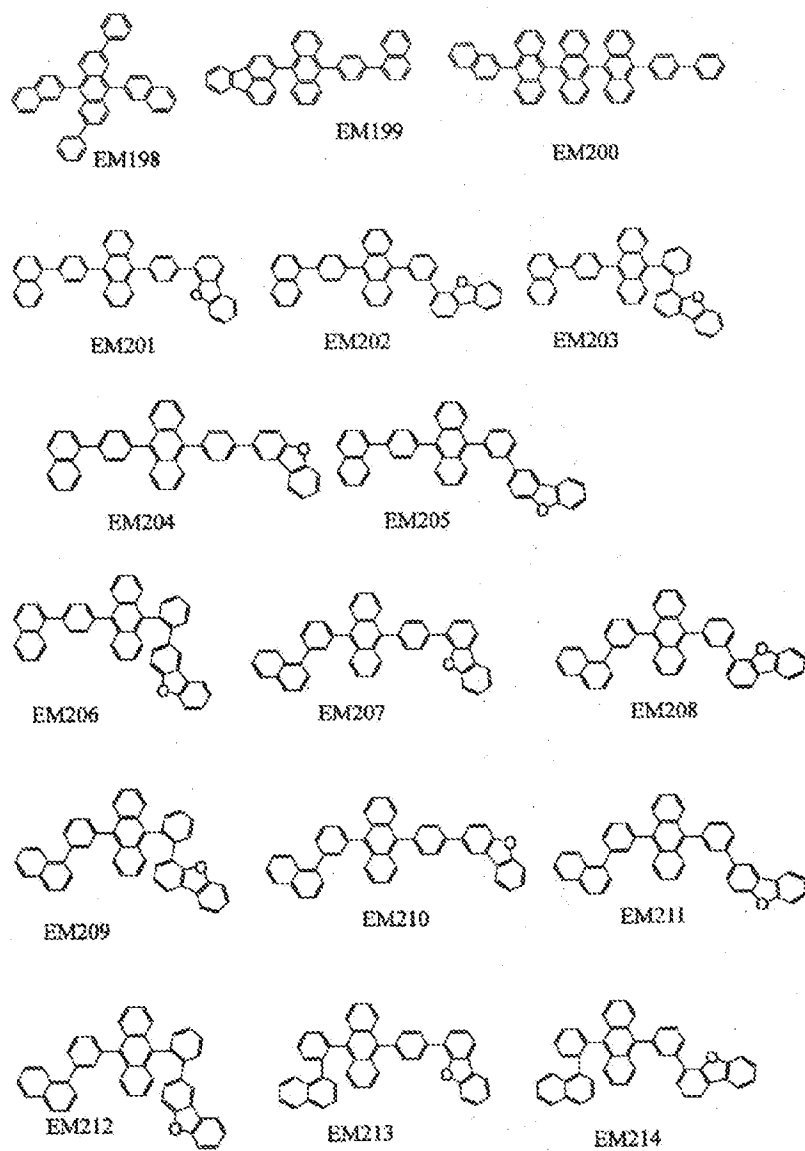
[0111]

[化72]



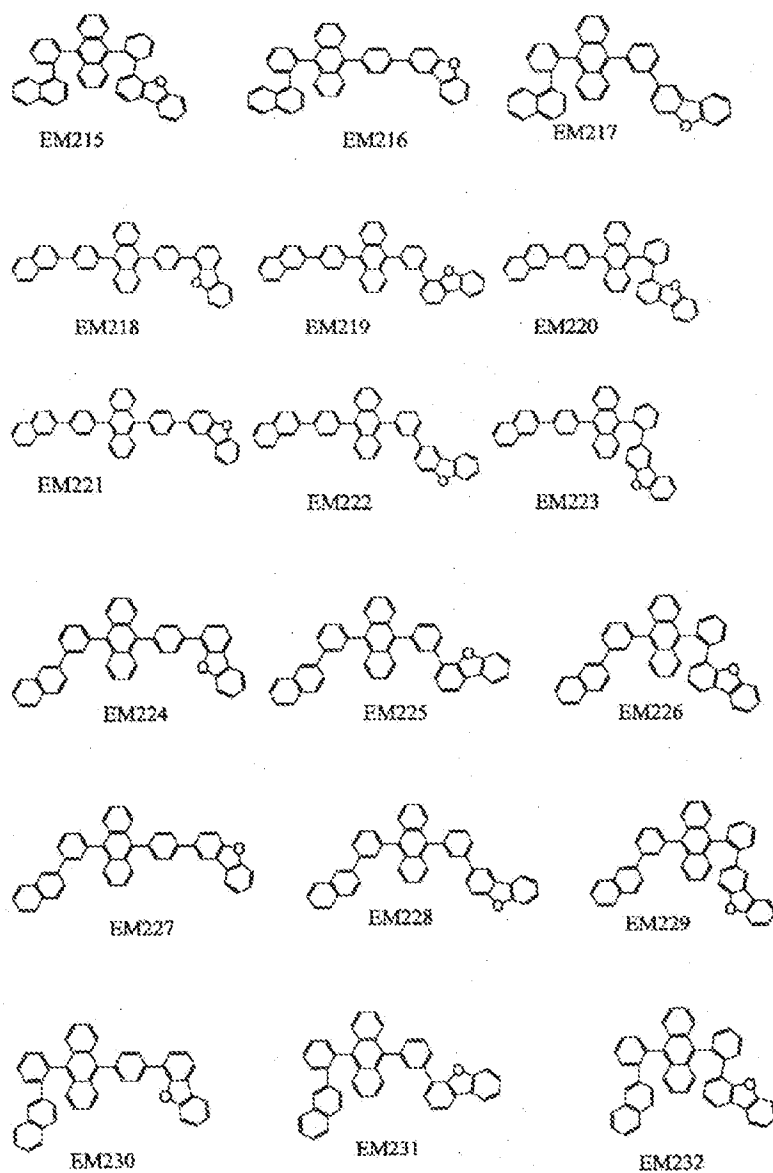
[0112]

[化73]



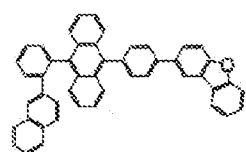
[0113]

[化74]

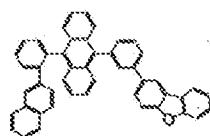


[0114]

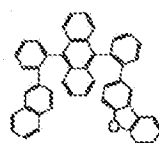
[化75]



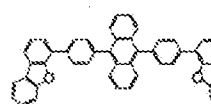
EM233



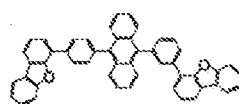
EM234



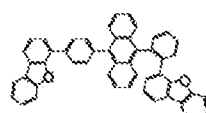
EM235



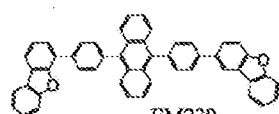
EM236



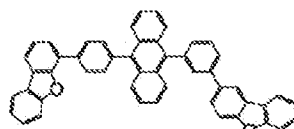
EM237



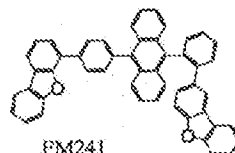
EM238



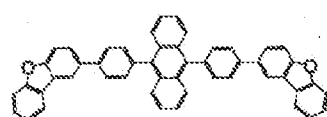
EM239



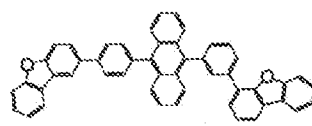
EM240



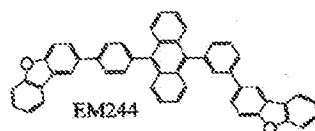
EM241



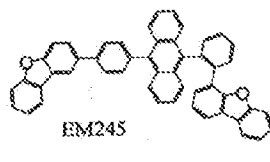
EM242



EM243



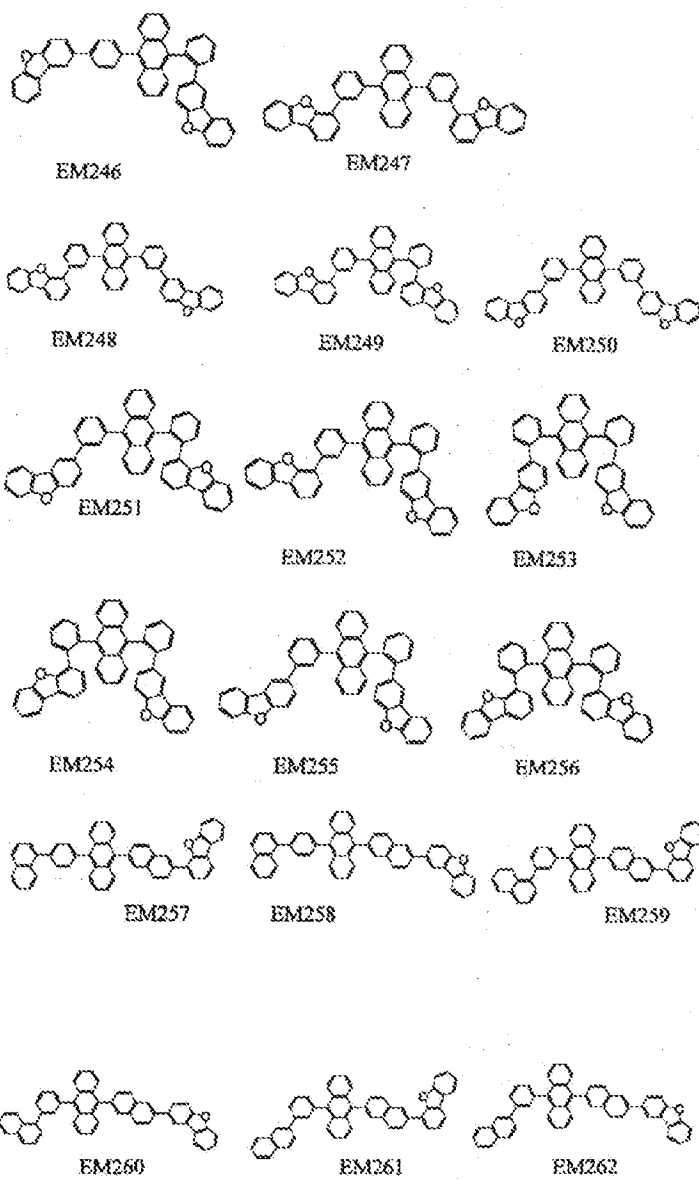
EM244



EM245

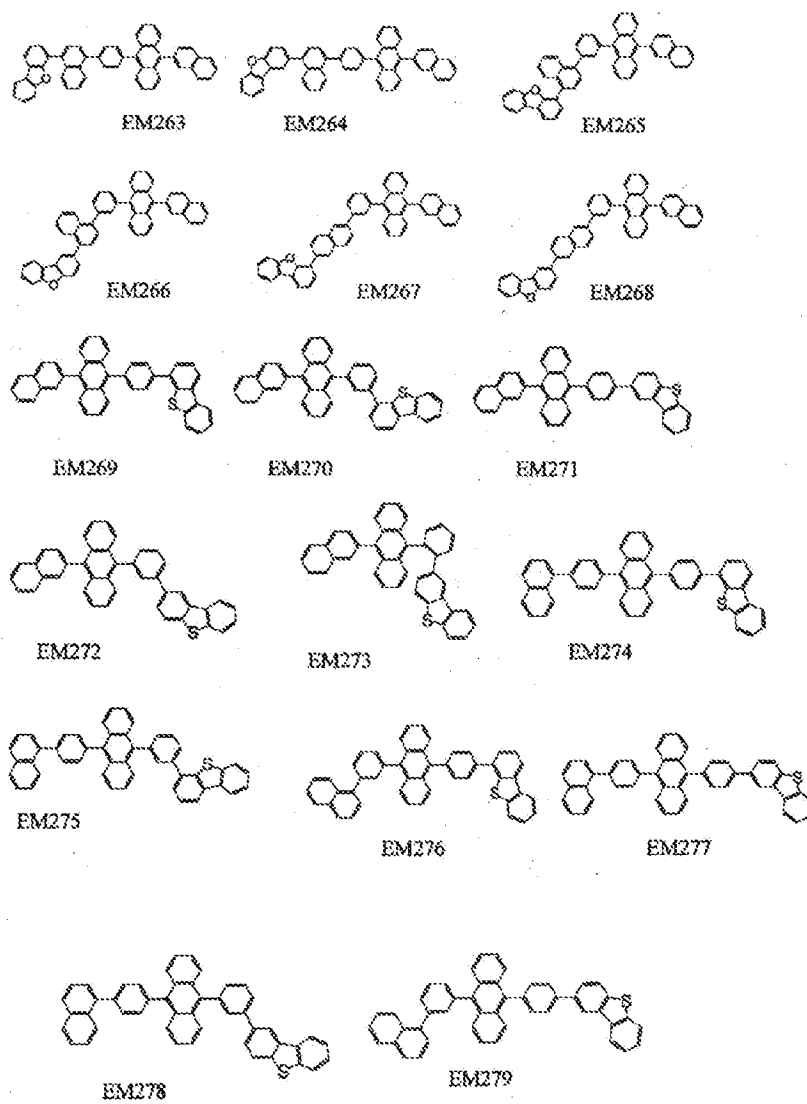
[0115]

[化76]



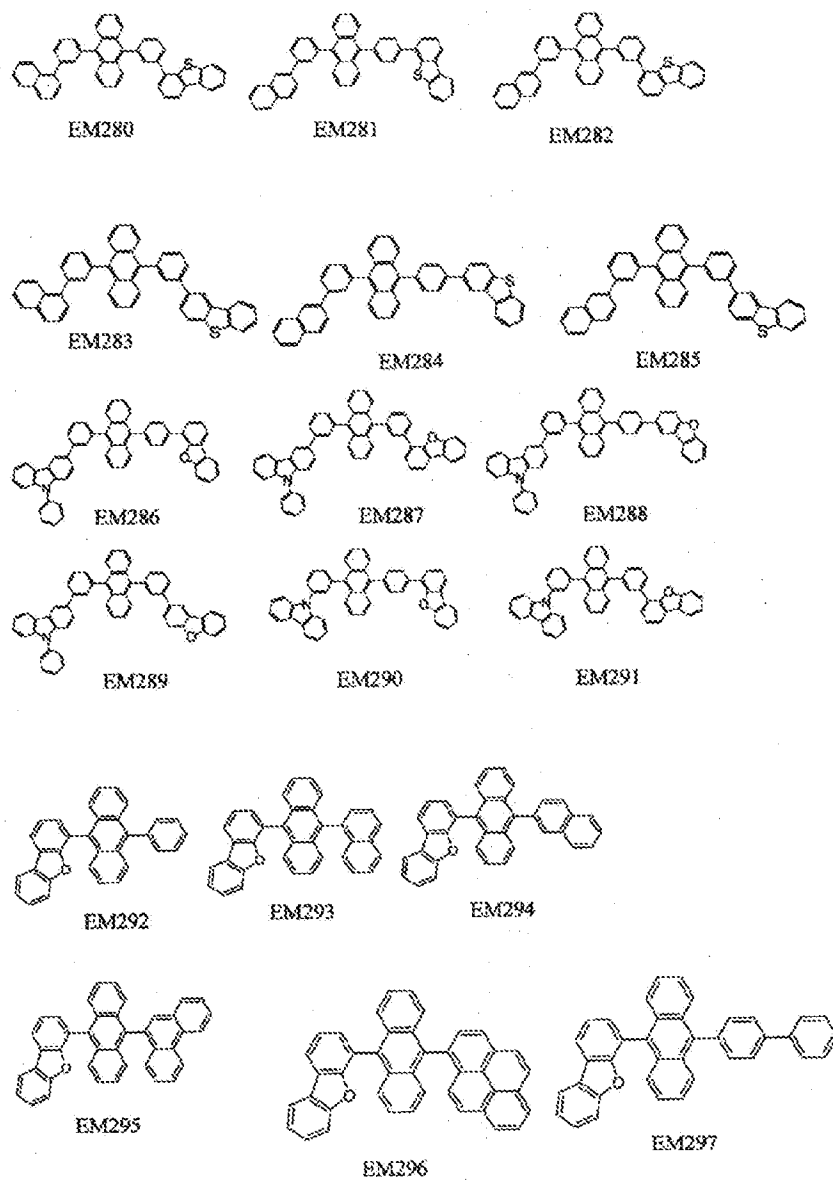
[0116]

[化77]



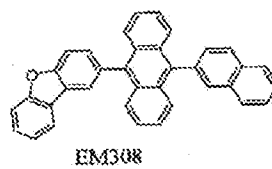
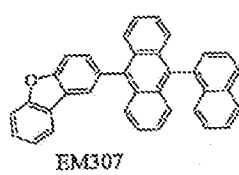
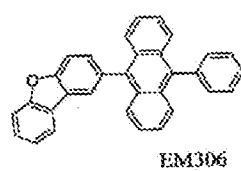
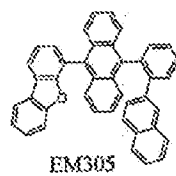
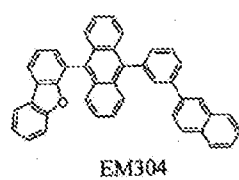
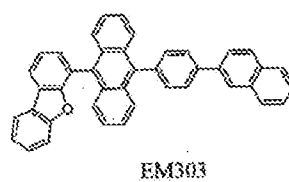
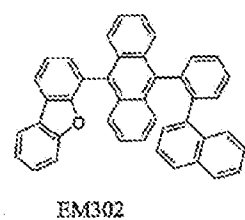
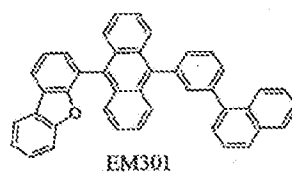
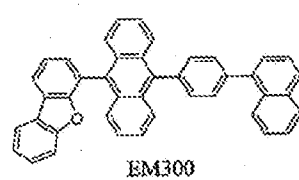
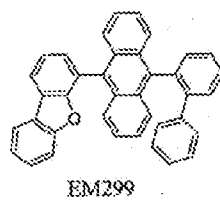
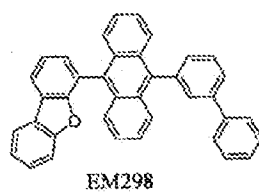
[0117]

[化78]



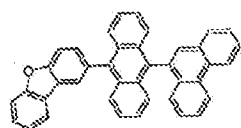
[0118]

[化79]

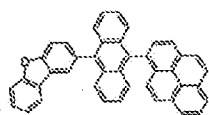


[0119]

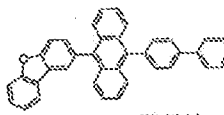
[化80]



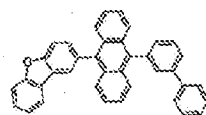
EM309



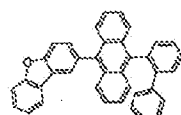
EM310



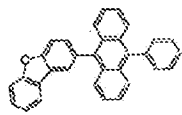
EM311



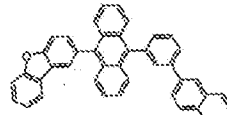
EM312



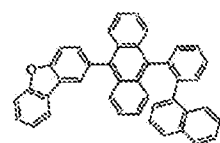
EM313



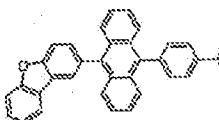
EM314



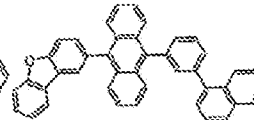
EM315



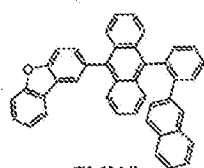
EM316



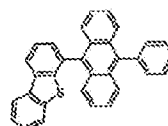
EM317



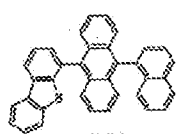
EM318



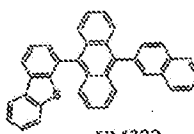
EM319



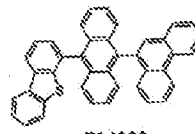
EM320



EM321



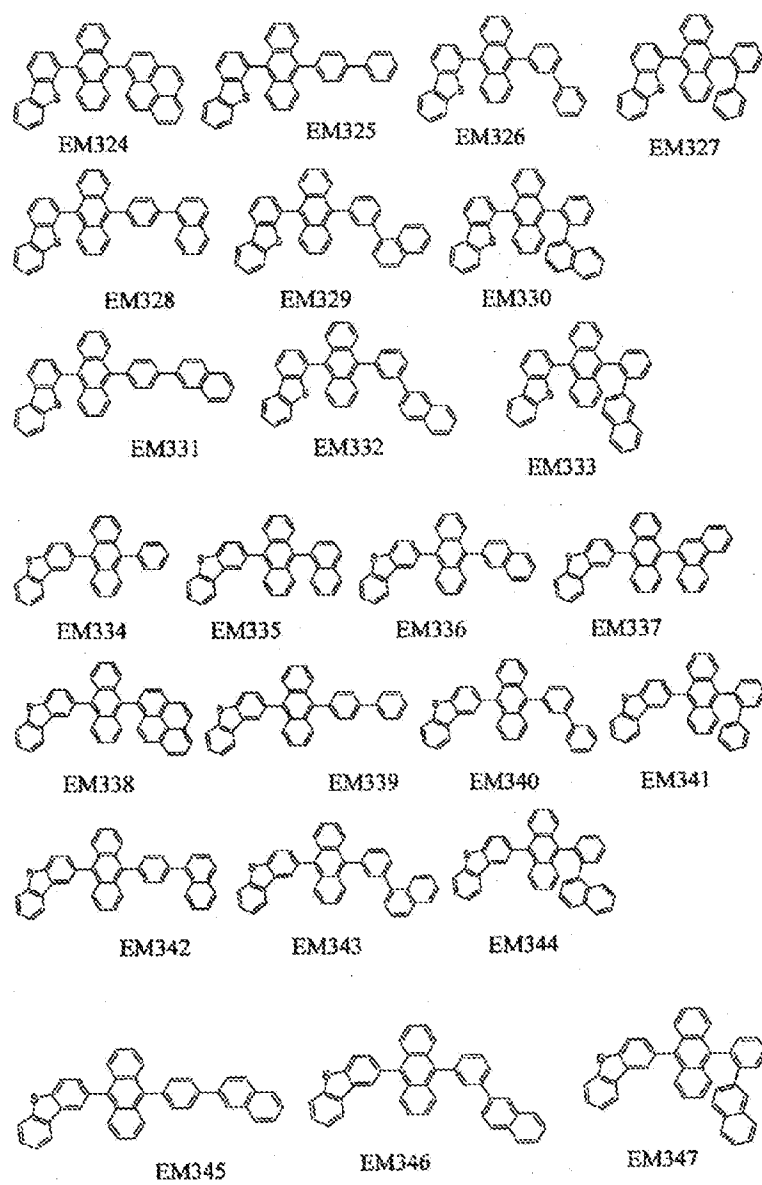
EM322



EM323

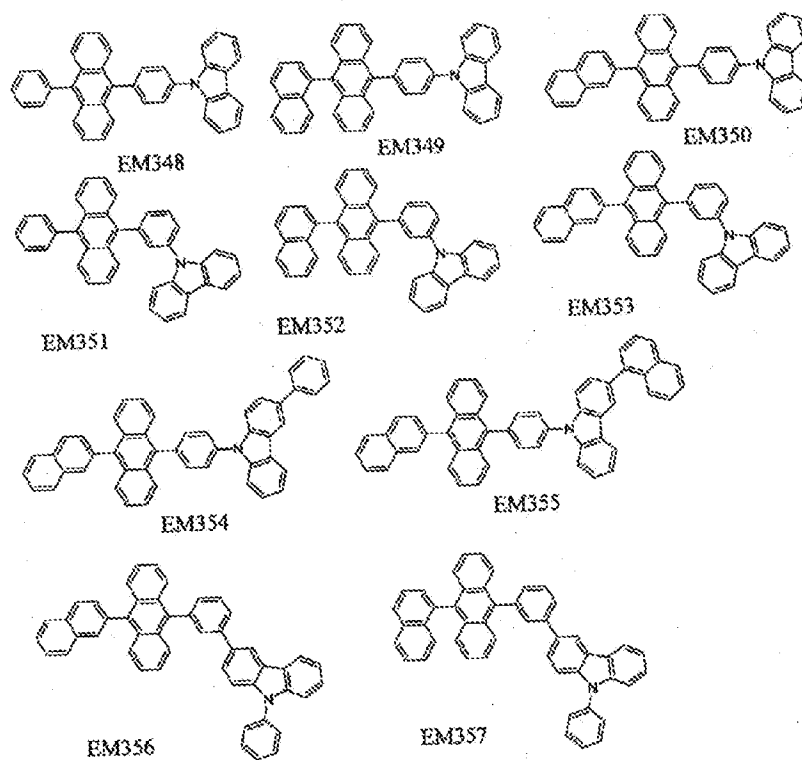
[0120]

[化81]



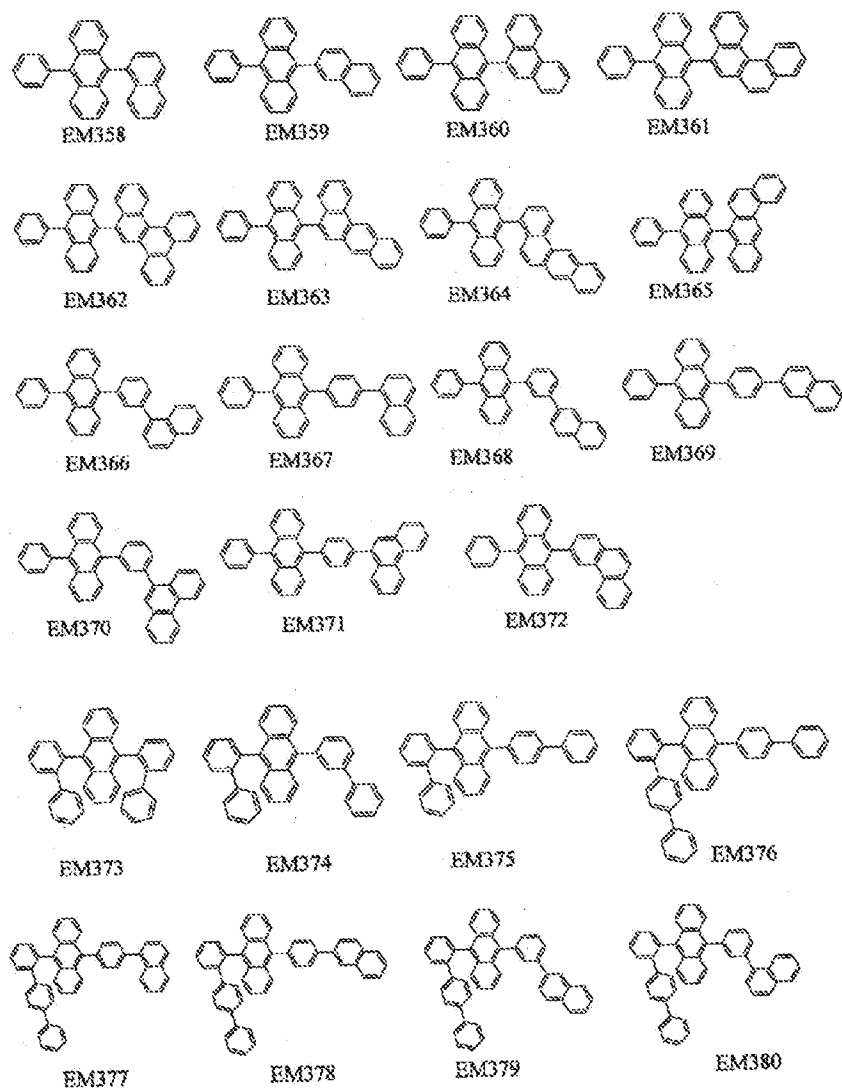
[0121]

[化82]



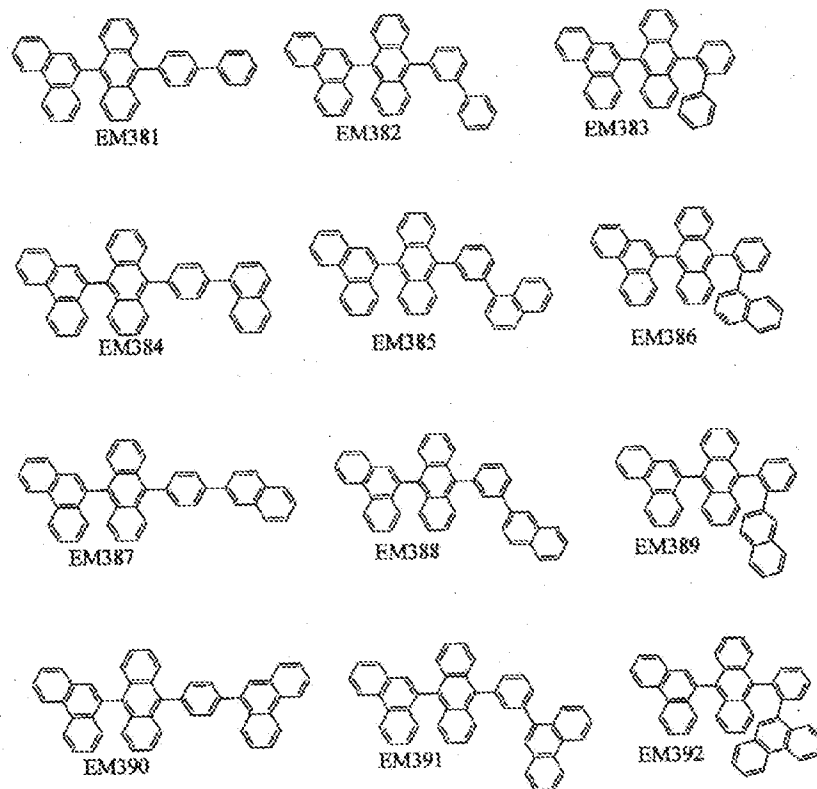
[0122]

[化83]



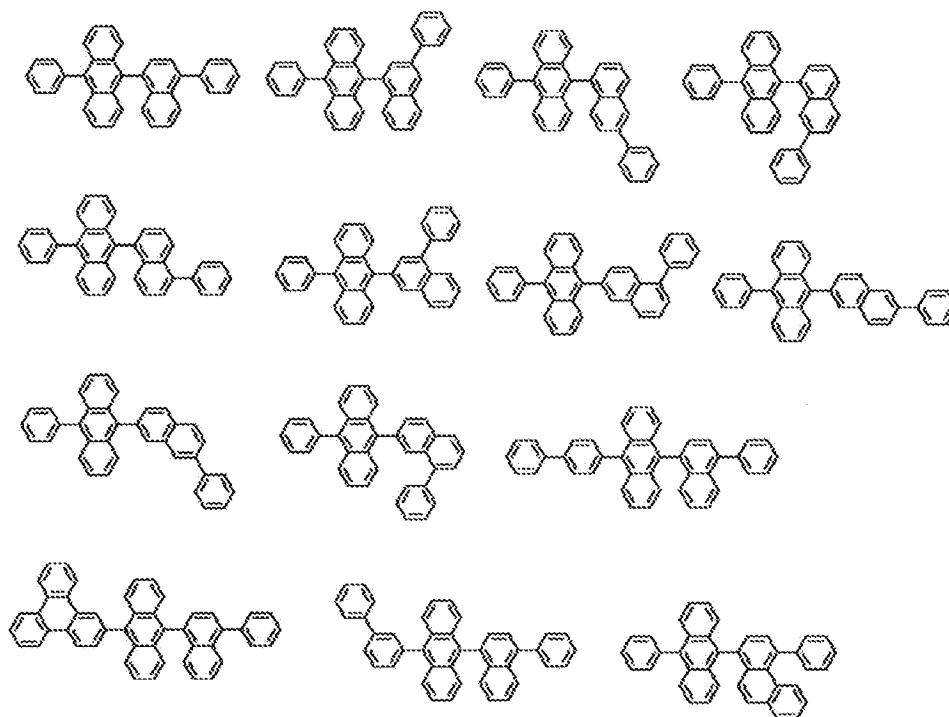
[0123]

[化84]



[0124]

[化85]



[0125] (電子供与性ドーパント)

本発明の有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8 eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

[0126] アルカリ金属としては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）、Cs（仕事関数：1.95 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。アルカリ土類金属としては、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕

事関数：2.0 eV～2.5 eV）、Ba（仕事関数：2.52 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

[0127] アルカリ金属化合物としては、 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 等のアルカリ酸化物、 LiF 、 NaF 、 CsF 、 KF 等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、 LiF 、 Li_2O 、 NaF が好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、 BaO 、 SrO 、 CaO 及びこれらを混合した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ （ $0 < x < 1$ ）等が挙げられ、 BaO 、 SrO 、 CaO が好ましい。希土類金属化合物としては、 YbF_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等が挙げられ、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が好ましい。

[0128] アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが挙げられる。

[0129] 電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物（発光材料や電子注入材料）を同時に蒸着させ、有機化合物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物：電子供与性ドーパント＝100：1～1：100である。

[0130] 電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1 nm～15 nmで形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、島の厚み0.05 nm～1 nmで形成する。

本発明の有機EL素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主成分：電子供与性ドーパント＝5：1～1：5であると好ましい。

[0131] (電子輸送層)

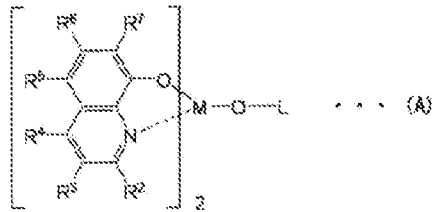
発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

[0132] 電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式(A)で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

[0133]

[化86]

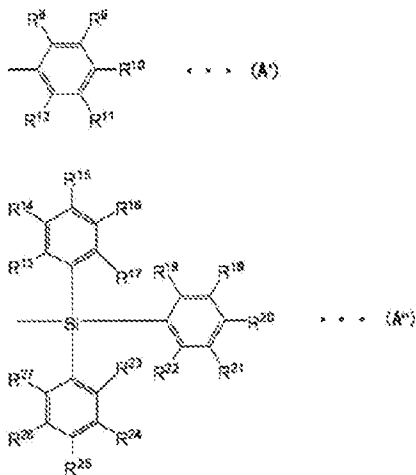


[0134] 式 (A) における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 40 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 50 のアリアルコキシ基、アルコシカルボニル基、または、環形成炭素数 5 ～ 50 の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

[0135] M は、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) 又はインジウム (In) であり、In であると好ましい。

[0136] L は、下記式 (A') 又は (A'') で表される基である。

[0137] [化87]

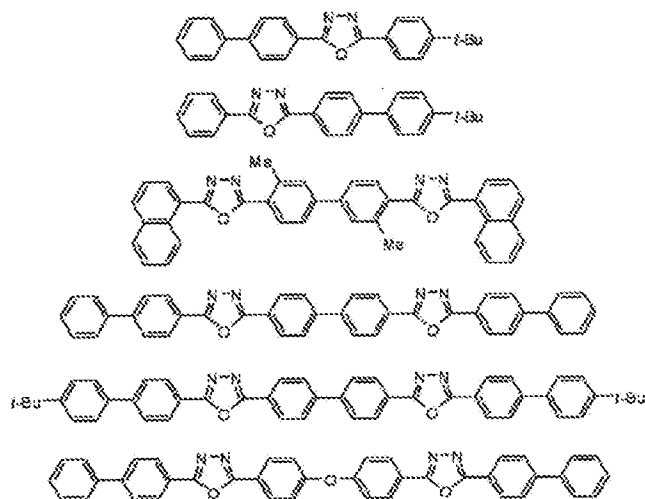


[0138] 式 (A') 中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式 (A'') 中、 $R^{13} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

[0139] 電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。

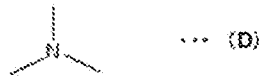
[0140] これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げることができる。

[0141] [化88]



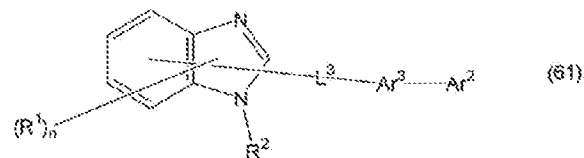
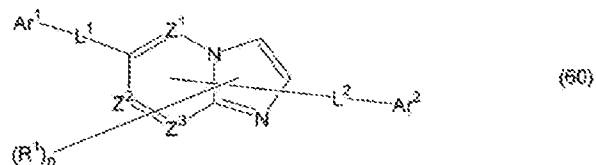
[0142] 電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の一般式 (D) を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。

[0143] [化89]



[0144] 本発明の有機EL素子の電子輸送層は、下記式(60)～(62)で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも1種含むことが特に好ましい。

[化90]



[0145] (式中、Z¹、Z²及びZ³は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

R¹及びR²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基である。

nは、0～5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のR¹は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する2つのR¹同士が互いに結

合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

$A r^1$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

$A r^2$ は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基である。

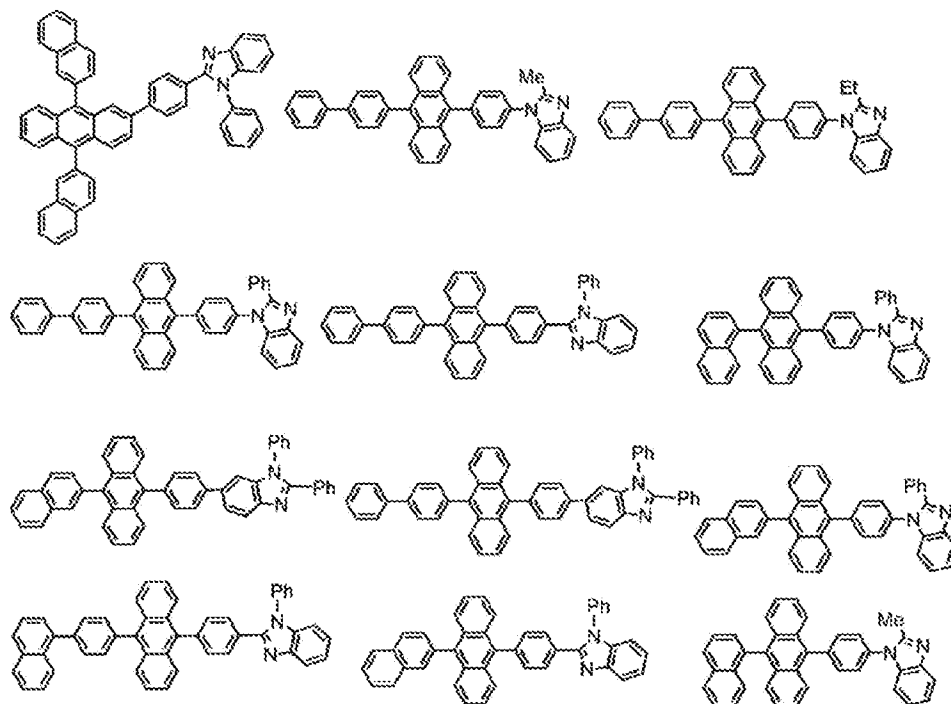
但し、 $A r^1$ 、 $A r^2$ のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数10～50の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数9～50の縮合芳香族複素環基である。

$A r^3$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリーレン基である。

L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数9～50の2価の縮合芳香族複素環基である。)

[0146] 上記式(60)～(62)で表される含窒素複素環誘導体の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

[化91]



[0147] 電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは1 nm～100 nmである。

[0148] また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

[0149] このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カ

ルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0150] また、半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

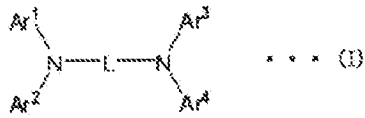
[0151] このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、 $0.1\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ 程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

[0152] (正孔輸送層)

発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

[0153] 正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

[化92]



[0154] 前記一般式（I）において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、または、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

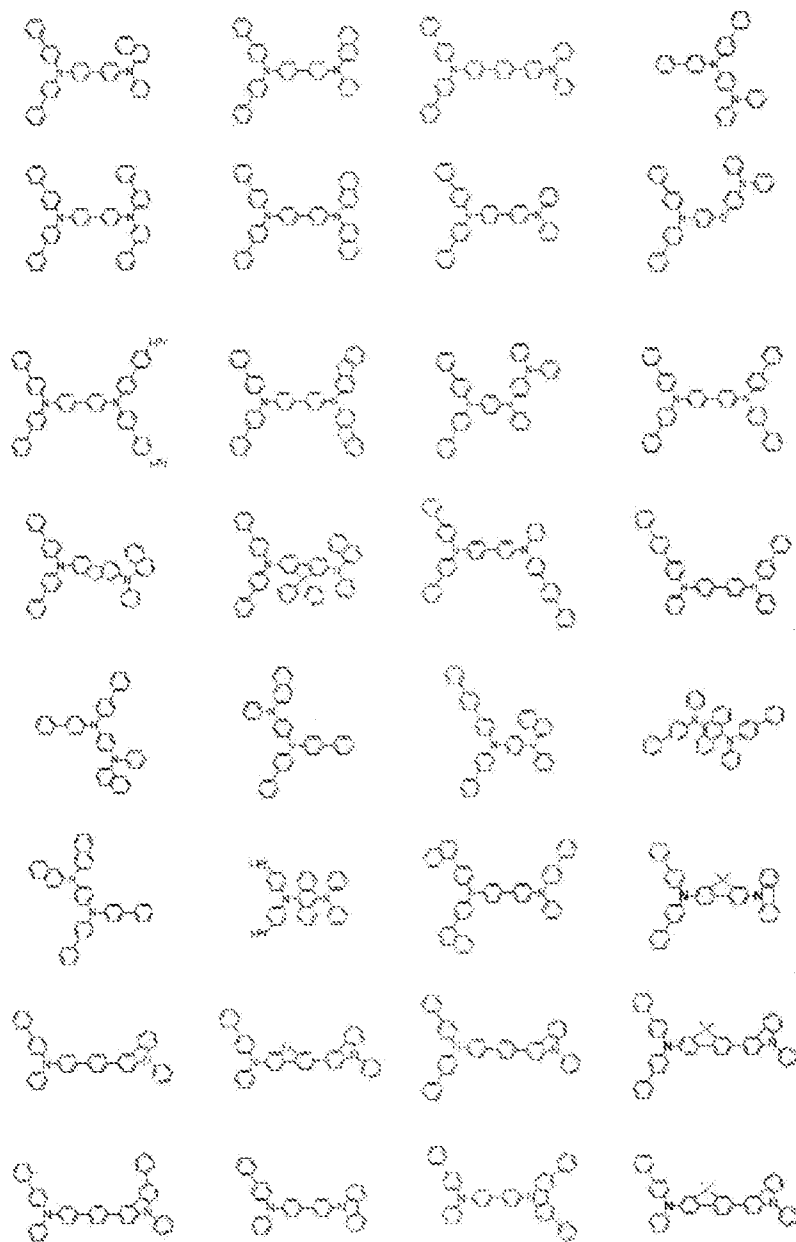
Ar^1 と Ar^2 、 Ar^3 と Ar^4 で環を形成してもよい。

また、前記一般式（I）において、Lは置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

[0155] 一般式（I）の化合物の具体例を以下に記す。

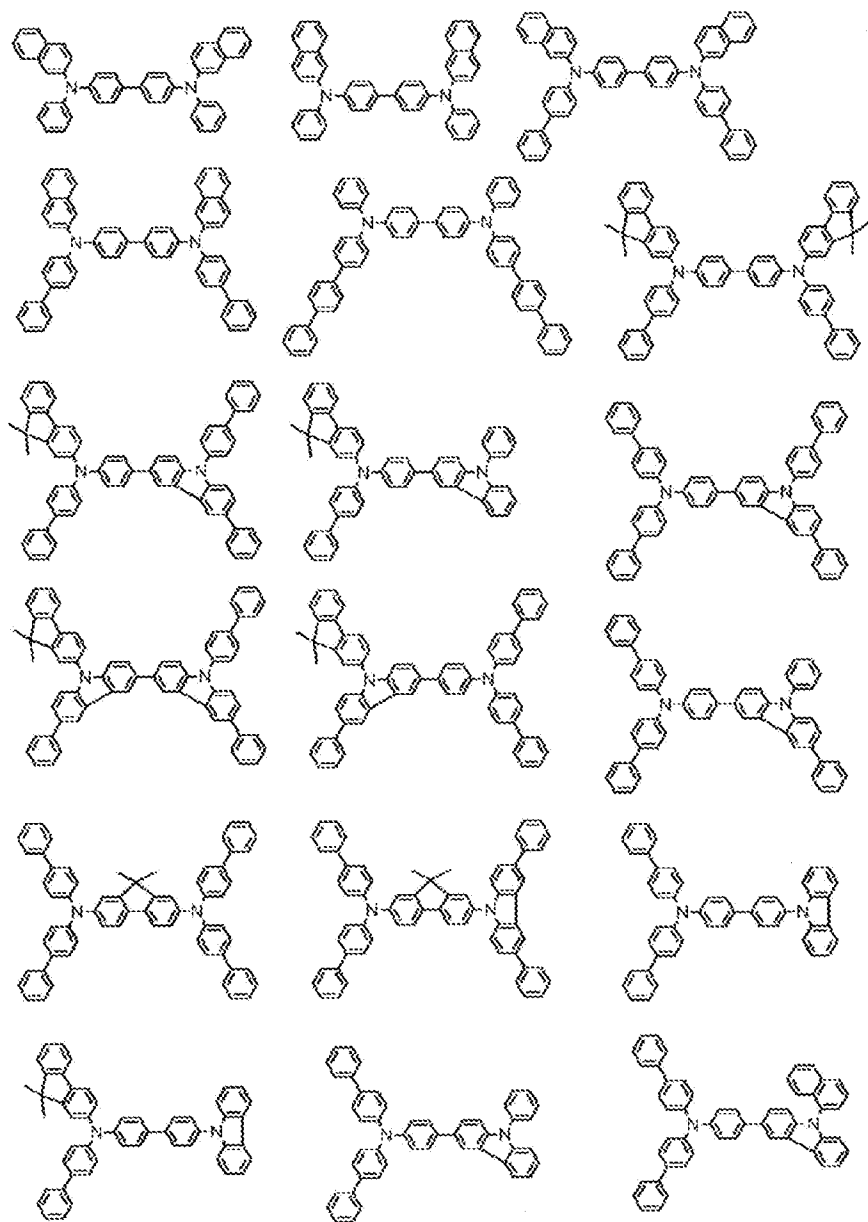
[0156]

[化93]



[0157]

[化94]



[0158] また、下記式 (I 1) の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

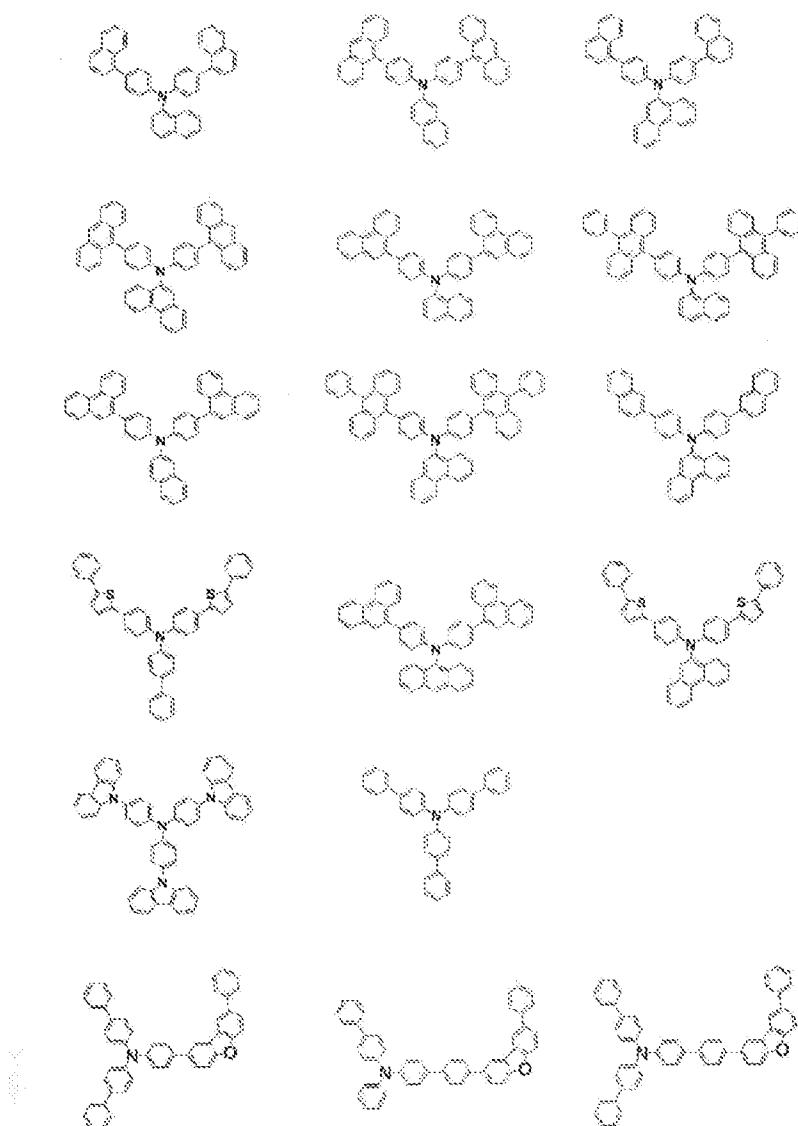
[0159]

[化95]

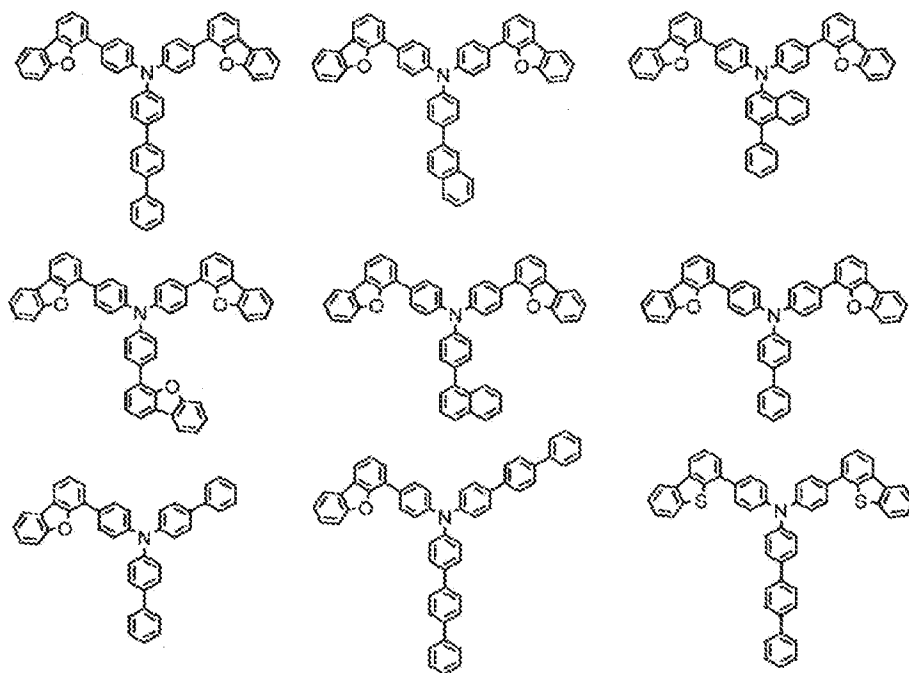


[0160] 前記式 (I I) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ の定義は前記一般式 (I) の $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ の定義と同様である。以下に一般式 (I I) の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

[0161] [化96]



[0162] [化97]



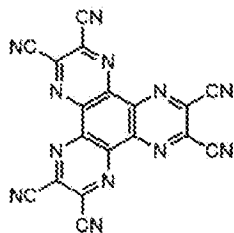
[0163] 本発明の有機EL素子の正孔輸送層は第1正孔輸送層（陽極側）と第2正孔輸送層（陰極側）の2層構造にしてもよい。

[0164] 正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好ましい。

[0165] 本発明の有機EL素子では、正孔輸送層または第1正孔輸送層の陽極側にアクセプター材料を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

[0166] 前記アクセプター材料としては下記式で表される化合物が好ましい。

[化98]



[0167] アクセプター材料を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5～20 nmであるのが好ましい。

[0168] (n/pドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第3695714号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング(n)やアクセプター性材料のドーピング(p)により、キャリア注入能を調整することができる。

nドーピングの代表例としては、電子輸送材料にLiやCs等の金属をドーピングする方法が挙げられ、pドーピングの代表例としては、正孔輸送材料にF₄TCNQ等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

[0169] (スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが2.6 eV以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用

いられるものと同様のものが挙げられる。

[0170] (障壁層)

本発明の有機EL素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、後述するように、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドーパント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

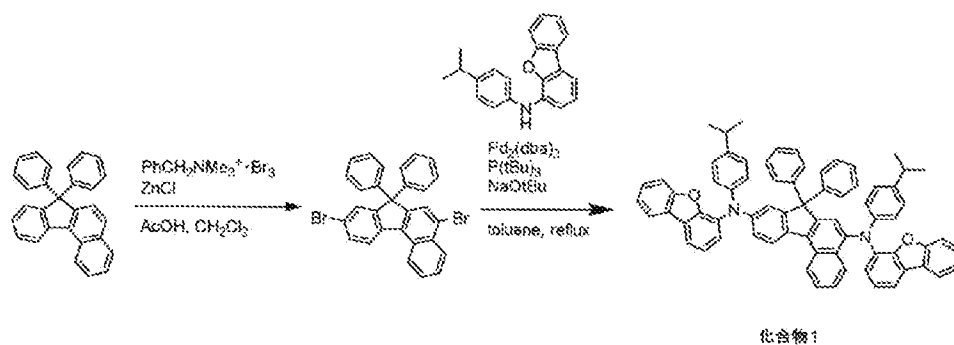
電子注入層は、電界強度 $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$ の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

実施例

[0171] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0172] 合成例 1 (化合物 1 の合成)

[化99]



[0173] (1-1) 5, 9-ジブロモ-7, 7-ジフェニルベンゾ [c] フルオレンの合成

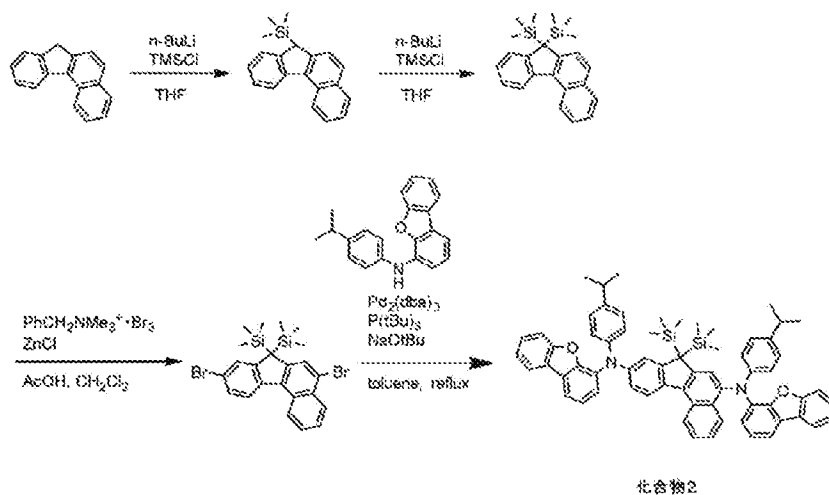
WO 2007/119800に記載の方法を参考にして合成した7, 7-ジフェニルベンゾ [c] フルオレン10 gに酢酸85 mL、ジクロロメタン85 mLを加えた混合液に、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド23.3 gを加えた後、塩化亜鉛をベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミドがすべて溶解するまで(30 g)加え、室温にて8時間反応させた。反応混合物に5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えてジクロロメタンで抽出し、ジクロロメタン層を炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーおよび再結晶にて精製し、5, 9-ジブロモ-7, 7-ジフェニルベンゾ [c] フルオレンの白色固体9.72 g (収率68%)を得た。

[0174] (1-2) 化合物1の合成

アルゴン雰囲気下、(1-1)で合成した5, 9-ジブロモ-7, 7-ジフェニルベンゾ [c] フルオレン2.5 g、WO 2010/122810に記載の方法を参考にして合成した4-(4-イソプロピルフェニルアミノ)ジベンゾフラン3.6 g、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)0.13 g、ナトリウム-*t*-ブトキシド0.91 gをトルエン24 mLに溶解し、トリ-*t*-ブチルホスフィン96 mgをトルエン0.17 mLに溶解した溶液を加え、85℃にて8時間攪拌した。反応溶液を室温に冷却してセライトにて濾過して溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶にて精製し、化合物1の黄色固体を1.92 g (収率41%)得た。得られた化合物は、マススペクトル分析の結果、化合物1であり、分子量966.42に対し $m/e = 966$ であった。

[0175] 合成例2 (化合物2の合成)

[化100]



[0176] (2-1) 7-トリメチルシリルベンゾ [c] フルオレンの合成

「Organic Letters, Vol. 11, No. 20, 2009, 4588~4591頁」に記載の方法を参考にして合成したベンゾ [c] フルオレン22. 8g、脱水テトラヒドロフラン500mLを入れ、-65℃に冷却した後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.65M)70mLを入れ、1時間攪拌した。続いてトリメチルシリルクロリド18mLを滴下した後、徐々に昇温し、室温下、4時間攪拌した。

上水、トルエンを加えて分液、抽出した後、炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で有機層を洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮して得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、得られた固体を減圧乾燥したところ、27.3gの白色固体を得た。

[0177] (2-2) 7,7-ビス(トリメチルシリル)ベンゾ [c] フルオレンの合成

7-トリメチルシリルベンゾ [c] フルオレンの合成において、ベンゾ [c] フルオレンの代わりに7-トリメチルシリルベンゾ [c] フルオレンを用いて同様の方法で合成した。

[0178] (2-3) 5, 9-ジブロモ-7, 7-ビス(トリメチルシリル)ベンゾ[c]フルオレンの合成

7, 7-ビス(トリメチルシリル)ベンゾ[c]フルオレン 4.9 g に酢酸 42 mL、ジクロロメタン 42 mL を加えた混合液に、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド 11.7 g を加えた後、塩化亜鉛 15 g をベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミドがすべて溶解するまで加え、室温にて 8 時間反応させた。

反応混合物に 5% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えてジクロロメタンで抽出し、ジクロロメタン層を炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーおよび再結晶にて精製し、5, 9-ジブロモ-7, 7-ビス(トリメチルシリル)ベンゾ[c]フルオレンの白色固体 4.2 g (収率 60%) を得た。

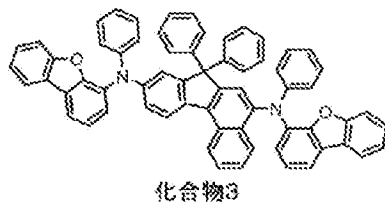
[0179] (2-4) 化合物 2 の合成

合成例 1 の工程 (1-2) において、5, 9-ジブロモ-7, 7-ジフェニルベンゾ[c]フルオレンの代わりに (2-3) で合成した 5, 9-ジブロモ-7, 7-ビス(トリメチルシリル)ベンゾ[c]フルオレンを用いたほかは合成例 1 の工程 (1-2) と同様に製造を行い、化合物 2 を得た。得られた化合物は、マススペクトル分析の結果、化合物 2 であり、分子量 958.43 に対し $m/e = 958$ であった。

[0180] 合成例 3 (化合物 3 の合成)

合成例 1 の工程 (1-2) において、4-(4-イソプロピルフェニルアミノ)ジベンゾフランのかわりに WO 2010/122810 に記載の方法を参考にして合成した 4-(フェニルアミノ)ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程 (1-2) と同様に製造を行い、化合物 3 を得た。得られた化合物は、マススペクトル分析の結果、化合物 3 であり、分子量 882.31 に対し $m/e = 882$ であった。

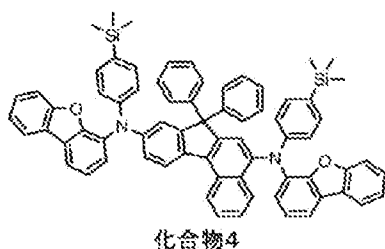
[化101]



[0181] 合成例4（化合物4の合成）

合成例1の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO10/122810に記載の方法を参考にして合成した4－（4－トリメチルシリルフェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例1の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物4を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物4であり、分子量1026.40に対し $m/e = 1026$ であった。

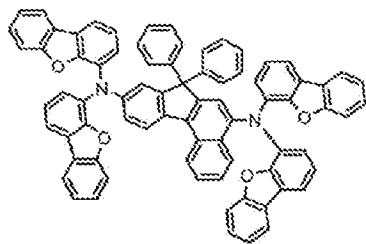
[化102]



[0182] 合成例5（化合物5の合成）

合成例1の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO2010/122810に記載の方法を参考にして合成したN，N－ビス（ジベンゾフラン－4－イル）アミンを用いたほかは合成例1の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物5を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物5であり、分子量1062.35に対し $m/e = 1062$ であった。

[化103]

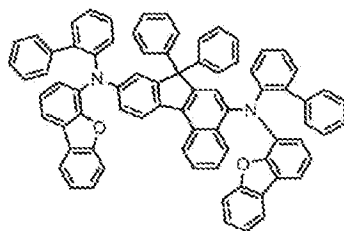


化合物5

[0183] 合成例 6（化合物 6 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した4－（2－ビフェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 6 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 6 であり、分子量 1 0 3 4 . 3 9 に対し $m/e = 1 0 3 4$ であった。

[化104]

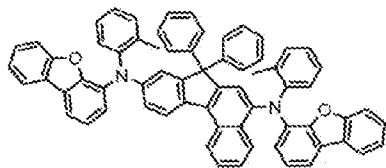


化合物6

[0184] 合成例 7（化合物 7 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した4－（2－トリルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 7 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 7 であり、分子量 9 1 0 . 3 6 に対し $m/e = 9 1 0$ であった。

[化105]

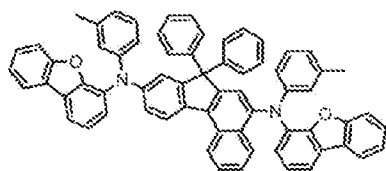


化合物7

[0185] 合成例 8（化合物 8 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した4－（3－トリルアミノ）ジベンゾフランを用いた場合は合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 8 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 8 であり、分子量 9 1 0 . 3 6 に対し $m/e = 910$ であった。

[化106]

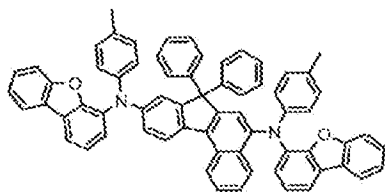


化合物8

[0186] 合成例 9（化合物 9 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した4－（4－トリルアミノ）ジベンゾフランを用いた場合は合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 9 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 9 であり、分子量 9 1 0 . 3 6 に対し $m/e = 910$ であった。

[化107]

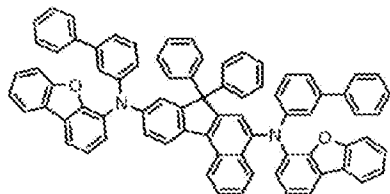


化合物9

[0187] 合成例 10（化合物 10 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した4－（3－ピフェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 10 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 10 であり、分子量 1 0 3 4 . 3 9 に対し $m/e = 1 0 3 4$ であった。

[化108]

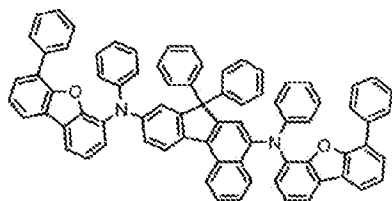


化合物10

[0188] 合成例 11（化合物 11 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 0 / 1 2 2 8 1 0 に記載の方法を参考にして合成した6－フェニル－4－（フェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 11 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 11 であり、分子量 1 0 3 4 . 3 9 に対し $m/e = 1 0 3 4$ であった。

[化109]

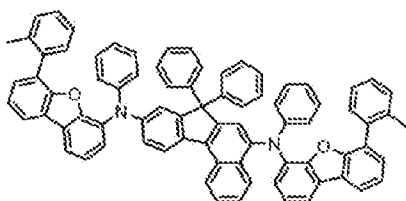


化合物11

[0189] 合成例 1 2（化合物 1 2 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 3 / 0 7 7 4 0 6 に記載の方法を参考にして合成した6－（2－トリル）－4－（フェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 1 2 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 1 2 であり、分子量 1 0 6 2 . 4 2 に対し $m/e = 1 0 6 2$ であった。

[化110]

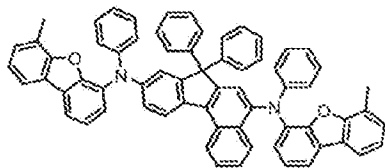


化合物12

[0190] 合成例 1 3（化合物 1 3 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 3 / 0 7 7 4 0 5 に記載の方法を参考にして合成した6－メチル－4－（フェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 1 3 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 1 3 であり、分子量 9 1 0 . 3 6 に対し $m/e = 9 1 0$ であった。

[化111]

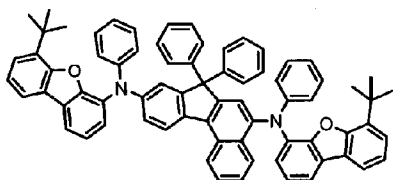


化合物13

[0191] 合成例 14（化合物 14 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 3／0 7 7 4 0 5に記載の方法を参考にして合成した6－（*t*－ブチル）－4－（フェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 14 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 14 であり、分子量 9 9 4．4 5 に対し $m/e = 994$ であった。

[化112]

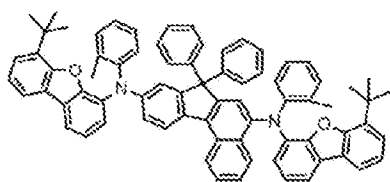


化合物14

[0192] 合成例 15（化合物 15 の合成）

合成例 1 の工程（1－2）において、4－（4－イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2 0 1 3／0 7 7 4 0 5に記載の方法を参考にして合成した6－（*t*－ブチル）－4－（2－トリルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1－2）と同様に製造を行い、化合物 15 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 15 であり、分子量 1 0 2 2．4 8 に対し $m/e = 1022$ であった。

[化113]

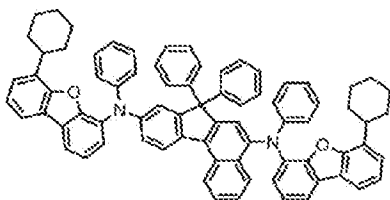


化合物15

[0193] 合成例 16（化合物 16 の合成）

合成例 1 の工程（1-2）において、4-（4-イソプロピルフェニルアミノ）ジベンゾフランのかわりにWO 2013/077405に記載の方法を参考にして合成した6-シクロヘキシル-4-（フェニルアミノ）ジベンゾフランを用いたほかは合成例 1 の工程（1-2）と同様に製造を行い、化合物 16 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 16 であり、分子量 1046.48 に対し $m/e = 1046$ であった。

[化114]

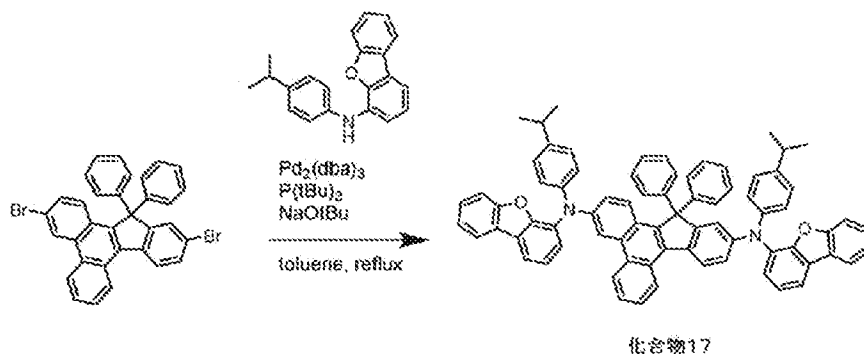


化合物16

[0194] 合成例 17（化合物 17 の合成）

下記スキームに従い、化合物 17 を合成した。

[化115]

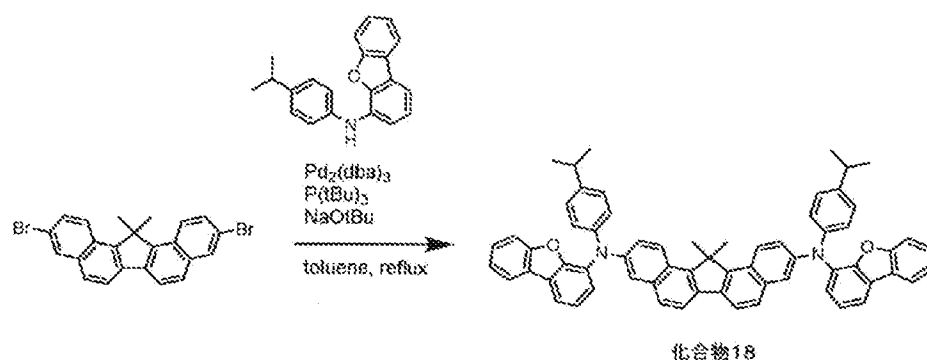


合成例1の工程(1-2)において、5,9-ジブromo-7,7-ジフェニルベンゾ[c]フルオレンのかわりにKR-10-2012-0083203に記載の方法を参考にして合成した3,11-ジブromo-13,13-ジフェニルジベンゾ[a,c]フルオレンを用いたほかは合成例1の工程(1-2)と同様に製造を行い、化合物17を得た。得られた化合物は、マスマスペクトル分析の結果、化合物17であり、分子量1016.43に対しm/e = 1016であった。

[0195] 合成例18 (化合物18の合成)

下記スキームに従い、化合物18を合成した。

[化116]



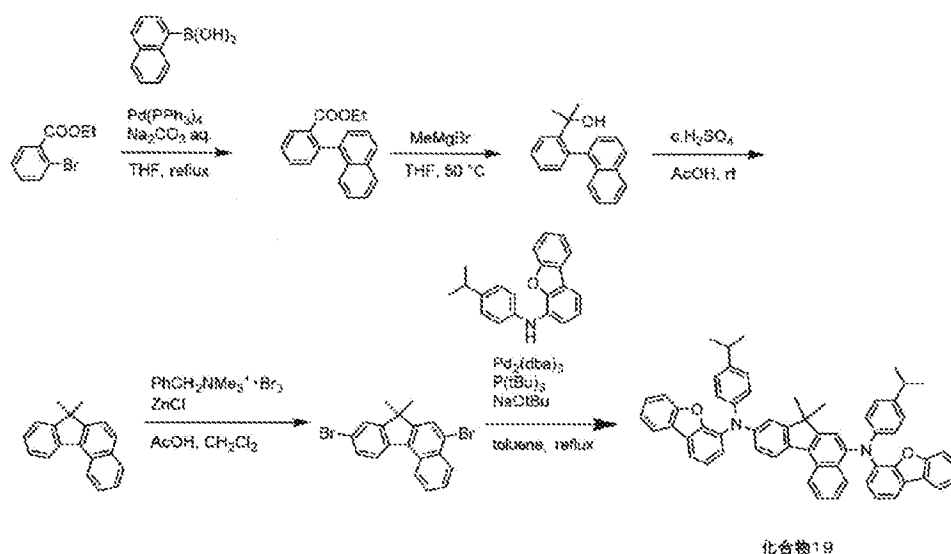
合成例1の工程(1-2)において、5,9-ジブromo-7,7-ジフェニルベンゾ[c]フルオレンのかわりにUS2009/0267491に記載の方法を参考にして合成した3,10-ジブromo-13,13-ジメチルジ

ベンゾ[*a*, *i*]フルオレンを用いたほかは合成例 1 の工程 (1-2) と同様に製造を行い、化合物 18 を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物 18 であり、分子量 892.40 に対し $m/e = 892$ であった。

[0196] 合成例 19 (化合物 19 の合成)

下記スキームに従い、化合物 19 を合成した。

[化117]



[0197] (19-1) 2-(1-ナフチル)安息香酸エチルの合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ安息香酸エチル (15.0 g)、1-ナフタレンボロン酸 (12.4 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (0.76 g)、2M炭酸ナトリウム水溶液 (144 mL) 及びテトラヒドロフラン (504 mL) の混合物を 7.5 時間、還流した。反応を室温に冷却し、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、2-(1-ナフチル)安息香酸エチル (18.0 g) を得た。収率 99% であった。

[0198] (19-2) 2-[2-(1-ナフチル)フェニル]プロパン-2-オール

の合成

アルゴン雰囲気下、(19-1)で合成した2-(1-ナフチル)安息香酸エチル(3.0g)のテトラヒドロフラン30mL溶液に、50℃にて、0.99M臭化メチルマグネシウムのテトラヒドロフラン溶液(44mL)を加え、6時間攪拌した。反応を氷冷し、水60mLを少しずつ加えて反応をクエンチし、トルエンにて抽出を行い、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた2-[2-(1-ナフチル)フェニル]プロパン-2-オール(3.03g)をそのまま次工程に用いた。

[0199] (19-3) 7, 7-メチルベンゾ[c]フルオレンの合成

(19-2)で得た2-[2-(1-ナフチル)フェニル]プロパン-2-オール(3.03g)と酢酸72mLの混合物に、濃硫酸0.8mLを加えて、室温にて7時間攪拌した。反応液に水50mLを加え、トルエン100mLで抽出を行った。得られた有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、7, 7-メチルベンゾ[c]フルオレン(1.10g)を得た。(19-2)、(19-3)の2工程での収率は41%であった。

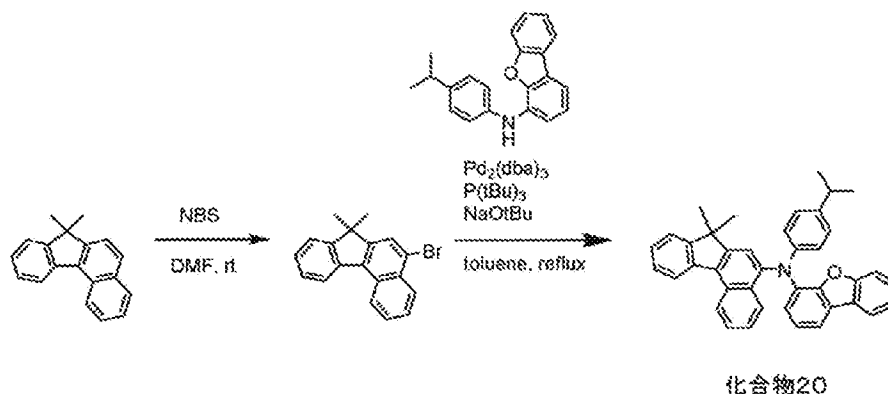
[0200] (19-4) 化合物19の合成

合成例1において、7, 7-ジフェニルベンゾ[c]フルオレンのかわりに(19-3)で合成した7, 7-メチルベンゾ[c]フルオレンを用いたほかは合成例1と同様に製造を行い、化合物19を得た。得られた化合物は、マススペクトル分析の結果、化合物19であり、分子量842.39に対し $m/e = 842$ であった。

[0201] 合成例20 (化合物20の合成)

下記スキームに従い、化合物20を合成した。

[化118]



[0202] (20-1) 5-ブロモ-7,7-ジメチルベンゾ[c]フルオレンの合成
アルゴン雰囲気下、合成例19の(19-1)～(19-3)と同様の操作によって得た7,7-ジメチルベンゾ[c]フルオレン(4.0g)のジメチルホルムアミド(27mL)溶液に、N-ブロモコハク酸イミド(3.0g)のジメチルホルムアミド(10mL)溶液を滴下して加え、室温にて17時間攪拌を行った。反応液に水(50mL)を加え、トルエンで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-ブロモ-7,7-ジメチルベンゾ[c]フルオレン(5.0g)を得た。収率95%であった。

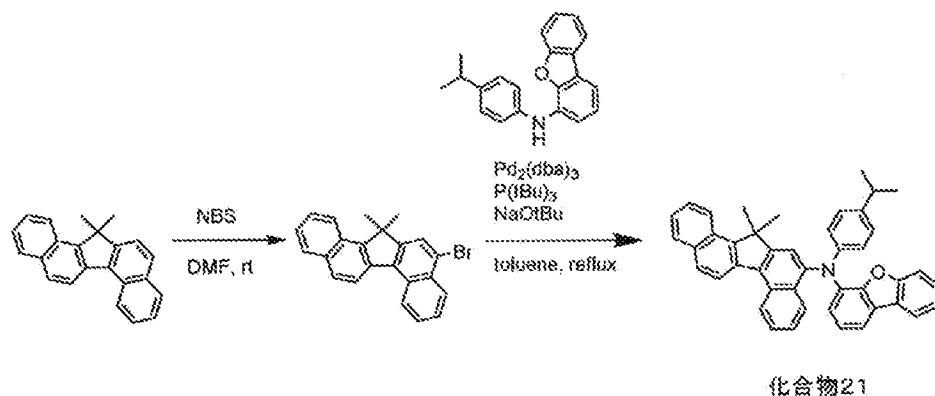
[0203] (20-2) 化合物20の合成

アルゴン雰囲気下、(20-1)で合成した5-ブロモ-7,7-ジメチルベンゾ[c]フルオレン(1.53g)、WO2010/122810に記載の方法を参考にして合成した4-(4-イソプロピルフェニルアミノ)ジベンゾフラン(1.8g)、トリスジベンジリデンアセトンジパラジウム(0)(0.07g)、ナトリウム-t-ブトキシド(0.46g)をトルエン24mLに溶解し、トリ-n-ブチルホスフィン(48mg)をトルエン(0.17mL)に溶解した溶液を加え、85℃にて8時間攪拌した。反応溶液を室温に冷却してセライトにて濾過して溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび再結晶にて精製し、化合物2

0を1.65g(収率64%)得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物20であり、分子量543.26に対し $m/e = 543$ であった。

[0204] 合成例21 (化合物21の合成)

[化119]



合成例20において、7,7-ジメチルベンゾ[c]フルオレンを用いる代わりに、US2009/0267491に記載の方法を参考にして合成した13,13-ジメチルジベンゾ[a,g]フルオレンを用いたほかは合成例20と同様に製造を行い、化合物21を得た。得られた化合物は、マスペクトル分析の結果、化合物21であり、分子量593.27に対し $m/e = 593$ であった。

[0205] 実施例1

(有機EL素子の製造)

25mm×75mm×厚さ1.1mmのITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック株式会社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。ITO透明電極の厚さは130nmとした。

洗浄後のITO透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まずITO透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして下記化合物(HI-1)を蒸着して膜厚5nmの

H I - 1 膜を成膜し、正孔注入層を形成した。

次に、この正孔注入層上に、第 1 正孔輸送材料として下記化合物 H T - 1 を蒸着して膜厚 1 1 0 n m の H T - 1 膜を成膜し、第 1 正孔輸送層を形成した。

次に、この第 1 正孔輸送層上に、下記化合物 H T - 2 を蒸着して膜厚 1 5 n m の H T - 2 膜を成膜し、第 2 正孔輸送層を形成した。

次に、この第 2 正孔輸送層上に、化合物 B H - 1（ホスト材料）と化合物 1（ドーパント材料）を共蒸着し、膜厚 2 5 n m の共蒸着膜を成膜した。化合物 1 の濃度は 5. 0 質量％であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

次に、この発光層の上に、下記化合物 E T - 1 を蒸着して膜厚 1 0 n m の E T - 1 膜を成膜し、第 1 電子輸送層を形成した。

次に、この第 1 電子輸送層の上に、下記化合物 E T - 2 を蒸着して膜厚 1 5 n m の E T - 1 膜を成膜し、第 2 電子輸送層を形成した。

次に、この第 2 電子輸送層上に、L i F を成膜速度 0. 0 1 n m / s e c で蒸着して膜厚 1 n m の L i F 膜を成膜し、電子注入性電極（陰極）を形成した。

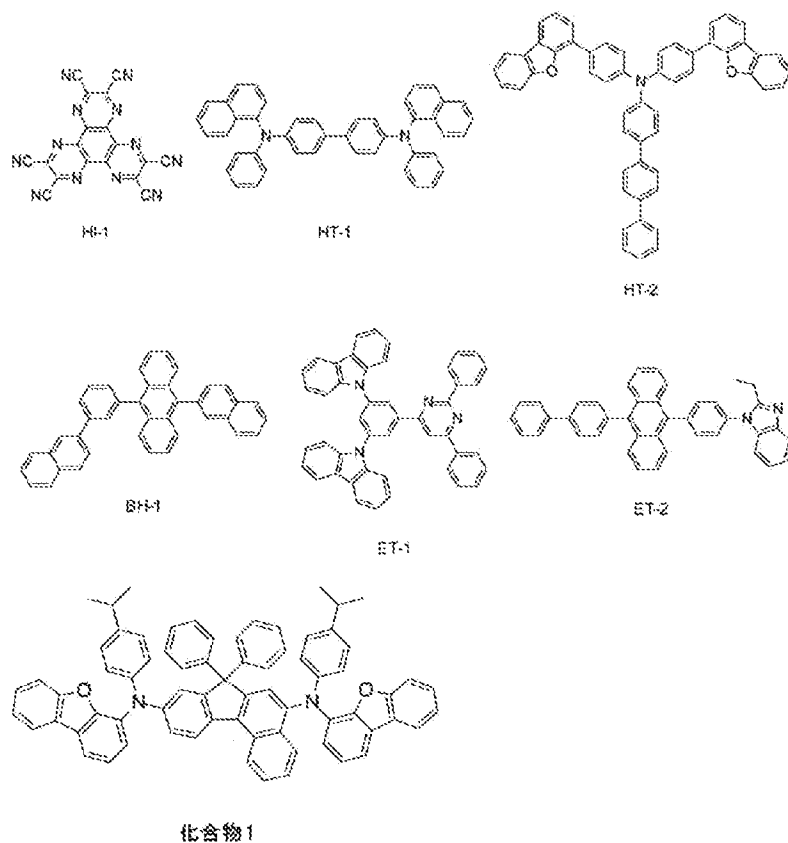
そして、この L i F 膜上に金属 A l を蒸着して膜厚 8 0 n m の金属 A l 膜を成膜し、金属 A l 陰極を形成した。

（有機 E L 素子の評価）

製造した有機 E L 素子について、電流密度が 1 0 m A / c m²となるように電圧を印加し、駆動電圧、発光ピーク波長、外部量子効率を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m²において駆動した際に、発光輝度が初期輝度の 9 0 % となるまでの時間（輝度 9 0 % 寿命）の評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0206]

[化120]

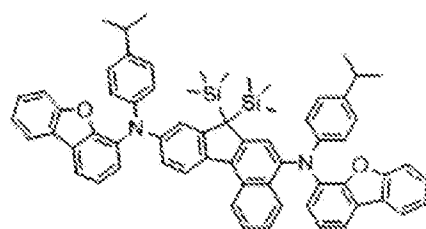


[0207] 実施例 2 ～ 18

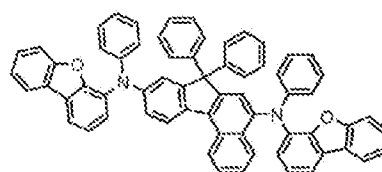
実施例 1 において、化合物 1 のかわりに表 1 に記載した化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして素子を作成し、評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0208]

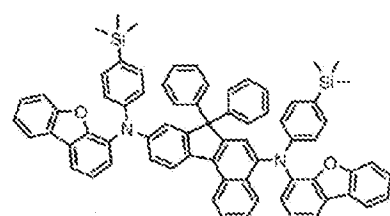
[化121]



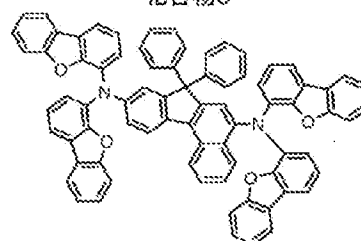
化合物2



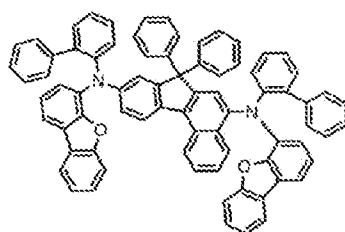
化合物3



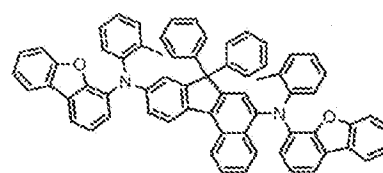
化合物4



化合物5



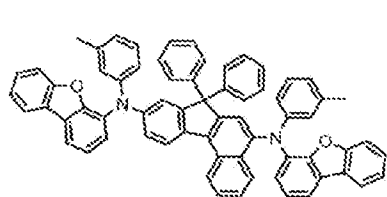
化合物6



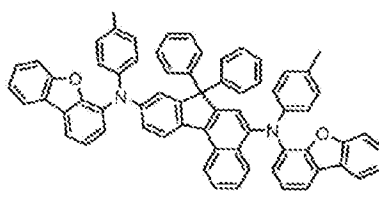
化合物7

[0209]

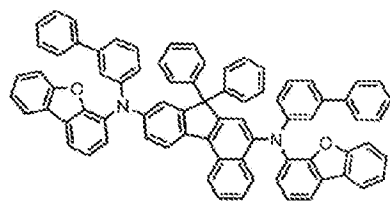
[化122]



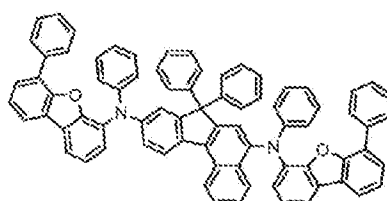
化合物8



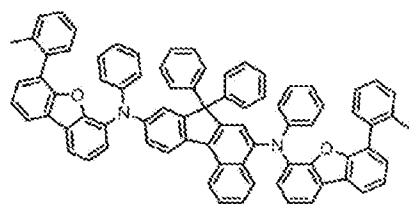
化合物9



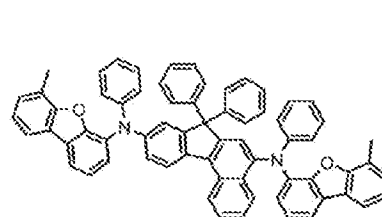
化合物10



化合物11



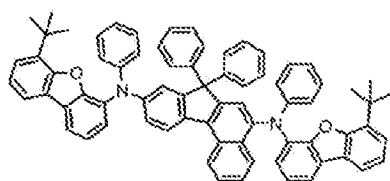
化合物12



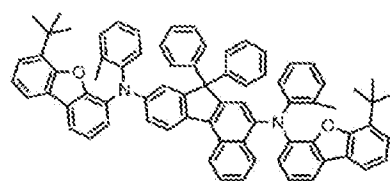
化合物13

[0210]

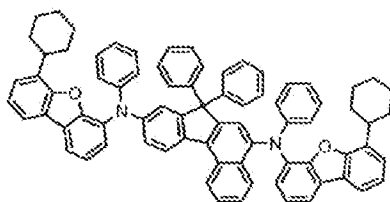
[化123]



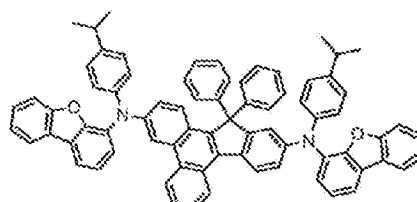
化合物14



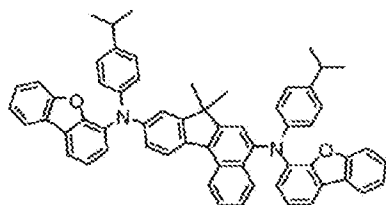
化合物15



化合物16



化合物17

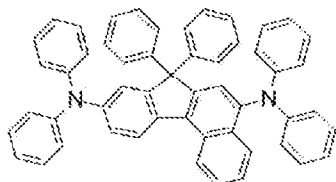


化合物19

[0211] 比較例 1

実施例 1 において、化合物 1 のかわりに比較例化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にして素子を作成し、評価を実施した。

[0212] [化124]



比較例化合物

[0213]

[表1]

表 1

	ドーパント材料	駆動電圧 (V)	発光ピーク波長 (nm)	外部量子効率 (%)	輝度90%寿命 (h)
実施例1	化合物1	4.3	462	10.0	1100
実施例2	化合物2	4.3	460	10.3	950
実施例3	化合物3	4.2	456	9.9	920
実施例4	化合物4	4.3	457	10.3	800
実施例5	化合物5	4.4	452	9.8	780
実施例6	化合物6	4.3	459	10.1	820
実施例7	化合物7	4.3	457	10.4	960
実施例8	化合物8	4.3	458	10.0	1000
実施例9	化合物9	4.2	461	10.0	1030
実施例10	化合物10	4.3	457	10.2	1020
実施例11	化合物11	4.3	457	9.9	890
実施例12	化合物12	4.4	455	9.9	810
実施例13	化合物13	4.3	457	10.0	880
実施例14	化合物14	4.4	457	10.1	870
実施例15	化合物15	4.4	459	10.2	850
実施例16	化合物16	4.3	456	10.1	930
実施例17	化合物17	4.4	452	9.9	870
実施例18	化合物19	4.3	461	10.1	1050
比較例1	比較例化合物	4.2	463	9.8	450

[0214] 表1の結果から、本発明の効果が高効率かつ長寿命であり、特に寿命性能に優れていることが分かる。本発明の化合物は、高い発光特性を示す、式(2)で表される縮合フルオレンの誘導体に、式(4)内に示されている環構造が導入されたことにより化合物の構造が安定化され、その結果として、有機EL素子として駆動した際に高効率の発光を得ながら、素子劣化を抑制することによる長寿命化が可能となっている。

本発明のアミン化合物は、長寿命であり、高効率での駆動が可能な有機EL素子を実現する材料として有用である。

産業上の利用可能性

[0215] 本発明の材料を発光層のドーパント材料として用いることにより、長寿命、高効率での駆動が可能な有機EL素子を実現する。

符号の説明

[0216] 1 有機EL素子

- 2 基板
- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 発光層
- 6 正孔輸送層
- 7 電子輸送層
- 10 発光ユニット

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるアミン化合物。

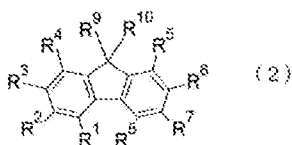
[化1]



[式（１）において、 n は１～４の整数であり、 B は下記式（２）で表される構造であり、 A は下記式（４）で表されるアミン部位である。

n が２以上の場合、それぞれの A は同一でも異なってもよい。

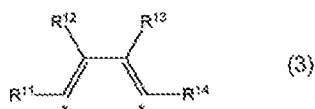
[化2]



式（２）において、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 の組みのうち、少なくとも一組は下記式（３）で示される２価の基への結合手を示し、

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数３～５０のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基を示す。

[化3]

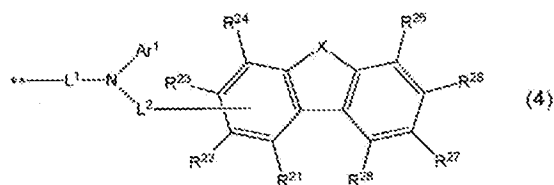


式（３）において、＊は、前記式（２）において、式（３）で示される２価の基への結合手を示す一組との結合部位を示す。

式（２）及び（３）において、 $R^1 \sim R^8$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ のうち n 個は、 A との結合手を示し、

$R^1 \sim R^8$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ のうち、上記したもの以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数３～２０のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数３～５０のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基を示す。

[化4]



Oのヘテロアリール基を示し、

L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合、環形成炭素数6～30のアリーレン基、環形成原子数5～30のヘテロアリーレン基、又はそれらが2～4個結合して形成される2価の連結基を示し、

$R^{21} \sim R^{28}$ のうち、いずれか一つは L^2 との結合手を示し、それ以外は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールシリル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基を示すか、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{26} と R^{27} 、及び R^{27} と R^{28} から選択される1以上の組み合わせが、互いに結合して飽和又は不飽和の環構造を形成してもよく、

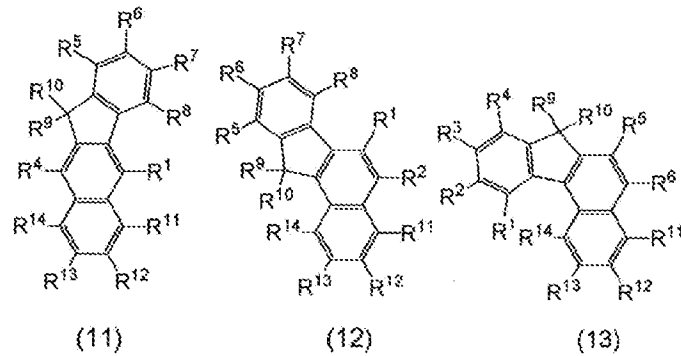
Xは酸素原子または硫黄原子を示し、

＊＊はBとの結合部位を示す。]

[請求項2]

前記式(1)において、Bが下記式(11)～(13)のいずれかで表される請求項1に記載のアミン化合物。

[化5]



[式(11)～(13)において、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ前記式(2)及び(3)におけるものと同様である。]

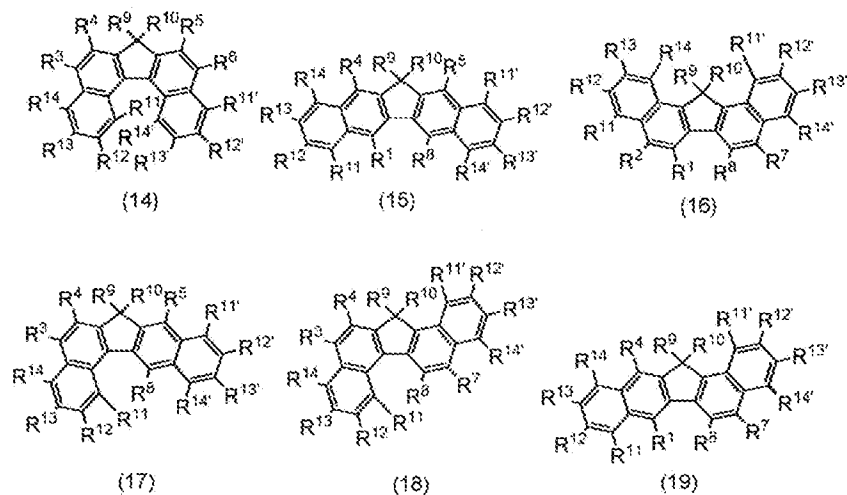
[請求項3]

前記式(2)において、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 の組のうち、二組が前記式(3)で示される2価の基への結合手を示す請求項1又は2に記載のアミン化合物。

[請求項4]

前記式(1)において、Bが下記式(14)～(19)のいずれかで表される請求項1～3のいずれかに記載のアミン化合物。

[化6]



[式(14)～(19)において、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ前記式(2)及び(3)におけるものと同様であり、 $R^{11'} \sim R^{14'}$ は、それぞれ前記 $R^{11} \sim R^{14}$ と同様である。]

[請求項5] 前記式(1)において、Bが前記式(14)～(16)のいずれかで表される請求項4に記載のアミン化合物。

[請求項6] 前記式(1)において、Xが酸素原子である請求項1～5のいずれかに記載のアミン化合物。

[請求項7] 前記式(4)において、 L^1 が単結合である請求項1～6のいずれかに記載のアミン化合物。

[請求項8] 前記式(4)において、 L^2 が単結合である請求項1～7のいずれかに記載のアミン化合物。

[請求項9] 前記式(4)において、 R^{24} または R^{25} が L^2 との結合手を示す請求項1～8のいずれかに記載のアミン化合物。

[請求項10] 前記式(1)において、nが1または2である請求項1～9のいずれかに記載のアミン化合物。

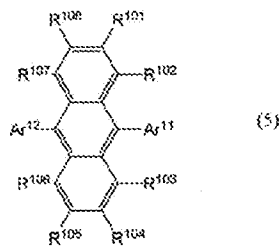
[請求項11] 前記式(4)における Ar^1 が、置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基又はビフェニリル基である請求項1～10のいずれかに記載のアミン化合物。

[請求項12] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1～11のいずれかに記載のアミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13] 前記発光層が前記アミン化合物を含有する請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項14] 前記少なくとも一層が請求項1～11のいずれかに記載のアミン化合物と、下記式(5)で表されるアントラセン誘導体とを含有する請求項12又は13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]



(式(5)において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基であり、

$R^{101} \sim R^{106}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基、置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基、及び、単環基と縮合環基組合せから構成される基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基と縮合環基と基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ、置換もしくは無置換のシリル基、ハロゲン原子、シアノ基から選ばれる基である。)

[請求項15] 前記式(5)において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ がそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数8～50の縮合環基である請求項14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項16] 前記式(5)において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ の一方が置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の単環基であり、他方が置換もしくは無置換の環形成原子数8～50の縮合環基である請求項14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項17] 前記式(5)において、 $A r^{12}$ がナフチル基、フェナントリル基、ベンゾアントリル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、又はジベン

ゾフラニル基であり、 $A r^{11}$ が無置換又は、単環基又は縮合環基が置換されたフェニル基である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項18] 前記式 (5) において、 $A r^{12}$ が置換もしくは無置換の環形成原子数 8～50 の縮合環基であり、 $A r^{11}$ が無置換のフェニル基である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

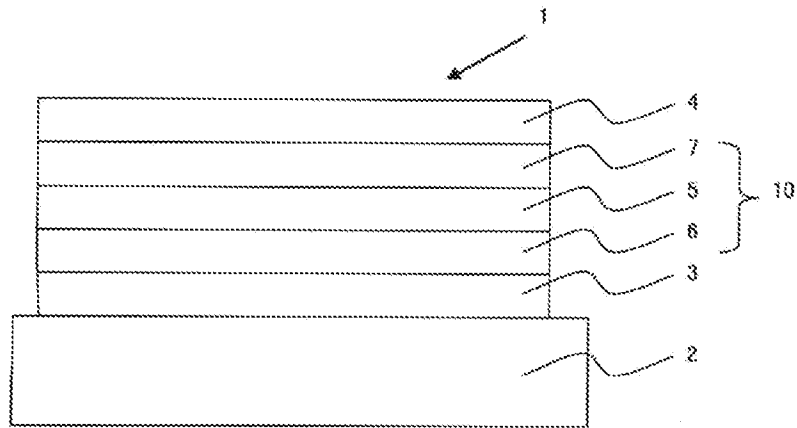
[請求項19] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 の単環基である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項20] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニル基である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項21] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ が無置換のフェニル基であり、 $A r^{12}$ が単環基又は縮合環基を置換基として持つフェニル基である請求項 14 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項22] 前記式 (5) において、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ が、それぞれ独立に、単環基又は縮合環基を置換基として持つフェニル基である請求項 14 に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/JP2013/079632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D307/91(2006.01)i, C07F7/10(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)

C07D307/91, C07F7/10, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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 Y	WO 2012/015265 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text; particularly, claims; compounds 78 to 82 & JP 2013-539205 A & KR 10-2012-0011445 A	1-12 13-22
X Y	WO 2011/021520 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), entire text; particularly, claims; paragraphs [0027], [0028], [0123], [0128] & US 2012/0146014 A1 & EP 2468725 A1 & CN 102482215 A & KR 10-2012-0052993 A	1-13 14-22

☒ 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
05 December, 2013 (05.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/122810 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text; particularly, claims; paragraphs [0031], [0042], [0043] & JP 2013-80961 A & JP 2013-121960 A & US 2012/0112169 A1 & US 2013/0153878 A1 & EP 2423206 A1 & KR 10-2011-0071127 A & CN 102232068 A & TW 201100396 A & KR 10-2012-0003968 A	1-22
X Y	WO 2011/059099 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 May 2011 (19.05.2011), entire text; particularly, claims; paragraphs [0039], [0049] & US 2012/0248426 A1 & EP 2502908 A1 & CN 102596907 A & KR 10-2012-0066076 A	1-12 13-22
X Y	WO 2012/026780 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text; particularly, claims; compound 71 & JP 2013-537556 A & KR 10-2012-0042633 A & CN 103189469 A & TW 201213504 A	1-12 13-22
Y	WO 2009/084512 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 July 2009 (09.07.2009), entire text; particularly, claims; paragraphs [0032] to [0057] & US 2010/0314615 A1 & EP 2239259 A1 & KR 10-2010-0097181 A & CN 101910147 A & CN 103107284 A	13-22
P,X	KR 10-2013-118811 A (LG CHEM. LTD.), 30 October 2013 (30.10.2013), entire text; particularly, claims; structural formulae 10, 11 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D307/91(2006.01)i, C07F7/10(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. C07D307/91, C07F7/10, 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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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/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 Y	WO 2012/015265 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD) 2012. 02. 02, 全文、特に、特許請求の範囲、化合物 78~82 & JP 2013-539205 A & KR 10-2012-0011445 A	1-12 13-22
X Y	WO 2011/021520 A1 (出光興産株式会社) 2011. 02. 24, 全文、特に、特許請求の範囲、段落[0027]、[0028]、[0123]、[0128] & US 2012/0146014 A1 & EP 2468725 A1 & CN 102482215 A & KR 10-2012-0052993 A	1-13 14-22

☒ 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

0 5 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 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）

新留 素子

4 P

2 9 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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	WO 2010/122810 A1 (出光興産株式会社) 2010. 10. 28, 全文、特に、特許請求の範囲、段落[0031]、[0042]、[0043] & JP 2013-80961 A & JP 2013-121960 A & US 2012/0112169 A1 & US 2013/0153878 A1 & EP 2423206 A1 & KR 10-2011-0071127 A & CN 102232068 A & TW 201100396 A & KR 10-2012-0003968 A	1-22
X Y	WO 2011/059099 A1 (出光興産株式会社) 2011. 05. 19, 全文、特に、特許請求の範囲、段落[0039]、[0049] & US 2012/0248426 A1 & EP 2502908 A1 & CN 102596907 A & KR 10-2012-0066076 A	1-12 13-22
X Y	WO 2012/026780 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD) 2012. 03. 01, 全文、特に、特許請求の範囲、化合物 71 & JP 2013-537556 A & KR 10-2012-0042633 A & CN 103189469 A & TW 201213504 A	1-12 13-22
Y	WO 2009/084512 A1 (出光興産株式会社) 2009. 07. 09, 全文、特に、特許請求の範囲、段落[0032]～[0057] & US 2010/0314615 A1 & EP 2239259 A1 & KR 10-2010-0097181 A & CN 101910147 A & CN 103107284 A	13-22
P, X	KR 10-2013-118811 A (LG CHEM. LTD.) 2013. 10. 30, 全文、特に、特許請求の範囲、構造式 10, 11 (ファミリーなし)	1-13