



## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

7a (19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年3月21日 (21.03.2013)



W I P O | P C T



(10) 国際公開番号

WO 2013/039073 A1

## (51) 国際特許分類 :

C07D 405/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C07D 409/04 (2006.01) C07D 487/14 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)

プ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).

## (21) 国際出願番号 :

PCT/JP20 12/073224

(81)

## (22) 国際出願日 :

2012年9月11日 (11.09.2012)

## (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 2011-202389 2011年9月15日 (15.09.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) :出光興産株式会社 (DEMITSU KOSAN CO., LTD.)  
[JP/JP]; T 1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(84)

指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可<sup>能</sup>): 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, 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.

指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可<sup>能</sup>): 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 :

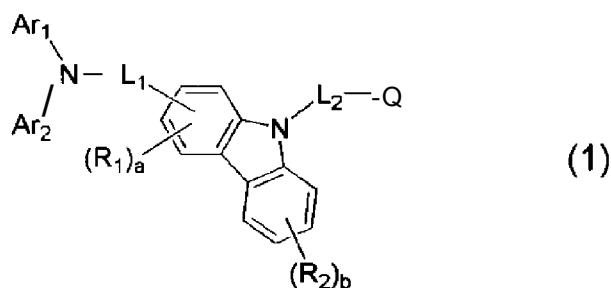
- 國際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人 : 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); T 1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号



(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING SAME

(54) 発明の名称 芳香族アミン誘導体およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) ADstract: An aromatic amine derivative represented by formula (I). (1) (In formula (1), L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, a, b, and Q are as defined in the description.) An organic electroluminescence element having at least one organic thin-film layer containing the abovementioned aromatic amine derivative has a high emission efficiency and a long operating life.

(57) 要約: 下記式 (1) で表される芳香族アミン誘導体。 (式 (1) 中、 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, a, b, 及び Q は明細書で定義したとおり。) 上記芳香族アミン誘導体を含有する有機薄膜層を1層以上有する有機エレクトロルミネッセンス素子は発光効率が高く長寿命である。

W 2013/039073 A1

## 絹　書

### 発明の名称：

芳香族アミン誘導体およびそれを用いた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、芳香族アミン誘導体および有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と呼ぶ明ともある）に関する。

### 背景技術

#### 田

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機EL素子は、発光層及び該層をはさんだ一対の対向電極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層に注入され、注入された電子と正孔が発光層において再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する。

[0003] また、有機EL素子の発光層に発光性有機材料を利用する、発光型有機EL素子が提案されている。この発光型有機EL素子は、発光性有機材料の一重項励起状態と三重項励起状態とを利用することにより、高い発光効率が達成される。有機EL素子内で電子と正孔とが再結合する際には、スピンドル度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1:3の割合で生成すると考えられているので、発光性の発光材料を用いれば、蛍光性発光材料のみを使用した素子の3~4倍の発光効率の達成が考えられる。

[0004] 初期の有機EL素子は、駆動電圧が高く、発光効率及び耐久性が不十分であり、これら問題に対して様々な技術的改良がなされてきた。

[0005] 有機EL素子の発光効率の向上及び長寿命化はディスプレイの消費電力の低下、耐久性の向上につながる重要な課題であり、さらなる改良が求められている。併せて、発光性の発光材料を用いた有機EL素子の発光効率や素子

寿命を向上させるために様々な検討がなされている。

[0006] このような有機EL材料として、従来から、高い三重項エネルギーを示すカルバゾール誘導体は、特に熒光ホスト材料として用いられていた。一方、カルバゾール誘導体は、イオン化ポテンシャル (I<sub>p</sub>) を浅くし、正孔注入性を向上させる性質を有することから、熒光ホストに隣接する正孔輸送材料として用いることが検討されてきた。

このようなカルバゾール誘導体の分子構造を更に変更したものとして、特許文献1はビスカルバゾール骨格を有する誘導体を開示している。

一方、特許文献2及び3では、それぞれピレン残基、アントラセン残基を必須とする、モノアミノカルバゾール骨格を有する誘導体が、熒光ホストの用途として開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1 :韓国特許出願公開第10—2010—0033265号公報  
特許文献2 :特開2008\_78362号公報  
特許文献3 :特開2008\_195841号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、発光効率が高く、長寿命である有機EL素子及びこれを実現する有機EL材料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

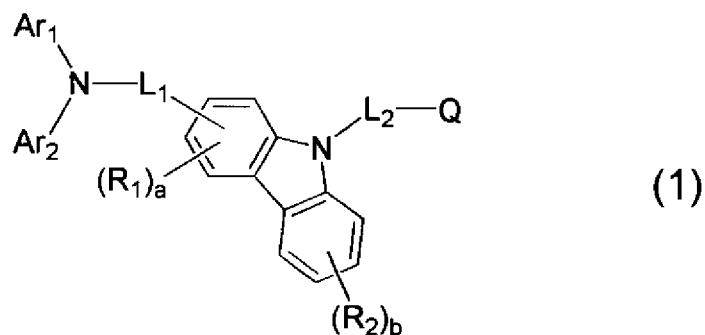
[0009] 本発明者らが前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、上記モノアミノカルバゾール化合物のカルバゾール構造の窒素原子に直接もしくは連結基を介して特定のヘテロアリール基を導入すると、電子親和力が低下することを見出した。また、このような化合物を正孔輸送材料として用いた場合には、隣接する発光層のホスト材料との電子親和力差を大きくすることができるため、発光層から正孔輸送層への電子の移動が抑止され、これによつ

て発光層内における電子と正孔との再結合確率が向上し、発光効率を改善することができるこを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、

1. 下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体、

[化1]



[式(1)において、

しは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。

L2は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～30のヘテロアリーレン基、又は、置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、該アリーレン基は、フエニレン基、ビフエニリレン基、ターフェニリレン基、ナフチレン基、フエナントリレン基、クリセニレン基、ペリレニレン基、及びフルオレニレン基から選ばれる。

Ar1、Ar2は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30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表す。

R1、R2は、それぞれ独立に、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

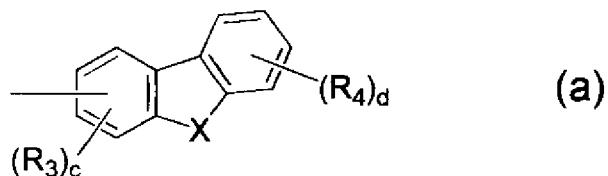
の炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、又は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>1</sub> 同士、隣接する R<sub>2</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

a は、0 ~ 3 の整数を表す。

b は、0 ~ 4 の整数を表す。

Q は、下記式 (a) で表わされる基である。]

[化2]



[式 (a)において、

X は、酸素原子、又は硫黄原子を表わす。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、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 ~ 10 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、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炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>3</sub> 同士、隣接する R<sub>4</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構

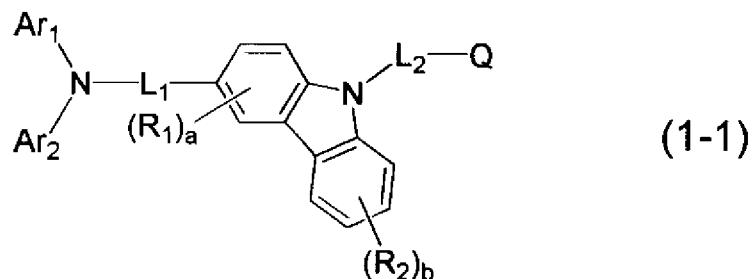
造を形成してもよい。

cは、0～3の整数を表す。

dは、0～4の整数を表す。]

2. 下記式(1-1)で表される上記1に記載の芳香族アミン誘導体、

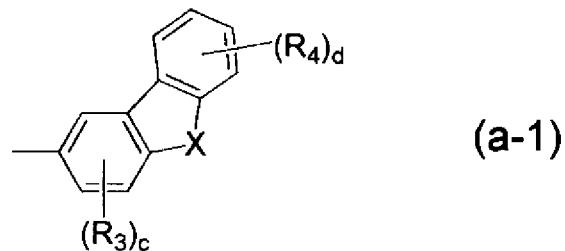
[化3]



[式(1-1)において、し、L<sub>2</sub>、A r<sub>1</sub>、A r<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、a、b、及びQは、それぞれ前記式(1)におけるものと同義である。]

3. 前記Qが下記式(a-1)で表される上記1又は2に記載の芳香族アミン誘導体、

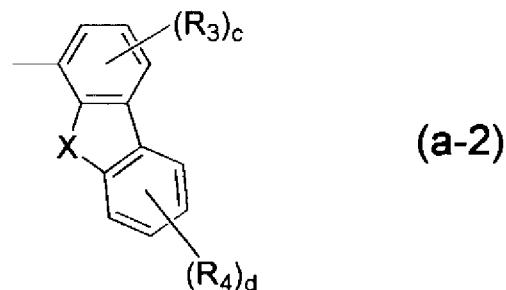
[化4]



[式(a-1)において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、c、d、及びXは、それぞれ前記式(a)におけるものと同義である。]

4. 前記Qが下記式(a-2)で表される上記1又は2に記載の芳香族アミン誘導体、

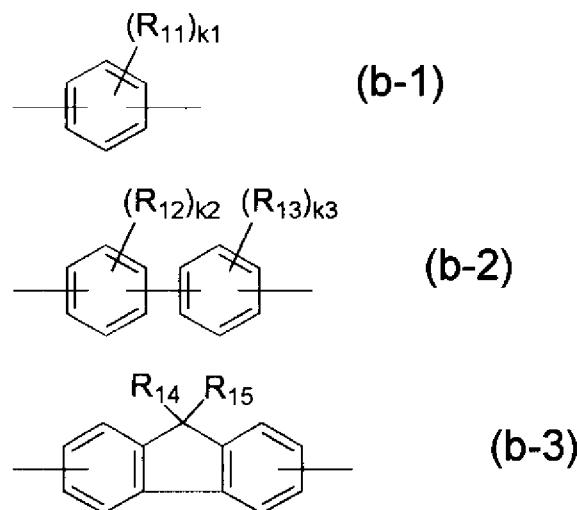
[化5]



[式 (a-2)において、 $R_3$ 、 $R_4$ 、c、d、及びXは、それぞれ前記式(a)におけるものと同義である。]

5. 前記し及び $L_2$ の少なくとも一方が、単結合又は下記式(b-1)～(b-3)のいずれかで表される連結基である上記1～4のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

[化6]



[式 (b-1)～(b-3)において、

$R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に、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 のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6～30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、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炭素数 5～30 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>11</sub> 同士、隣接する R<sub>12</sub> 同士、隣接する R<sub>13</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub> 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 3～20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、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炭素数 5～30 のヘテロアリール基である。

、一に<sub>3</sub>には、0～4 の整数を表す。]

6. 前記しが前記式 (b-1) ～(b-3) のいずれかで表される連結基である上記 5 に記載の芳香族アミン誘導体、

7. 前記 L<sub>2</sub> が単結合又は前記式 (b-1) ～(b-3) のいずれかで表される連結基である上記 5 に記載の芳香族アミン誘導体、

8. 前記 L<sub>2</sub> が単結合又は前記式 (b-1) で表される連結基である上記 7 に記載の芳香族アミン誘導体、

9. 前記 X が酸素原子を表す上記 1～8 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

10. 前記 X が硫黄原子を表す上記 1～8 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

11. 上記 1～10 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、

12. 正孔輸送材料である上記 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、

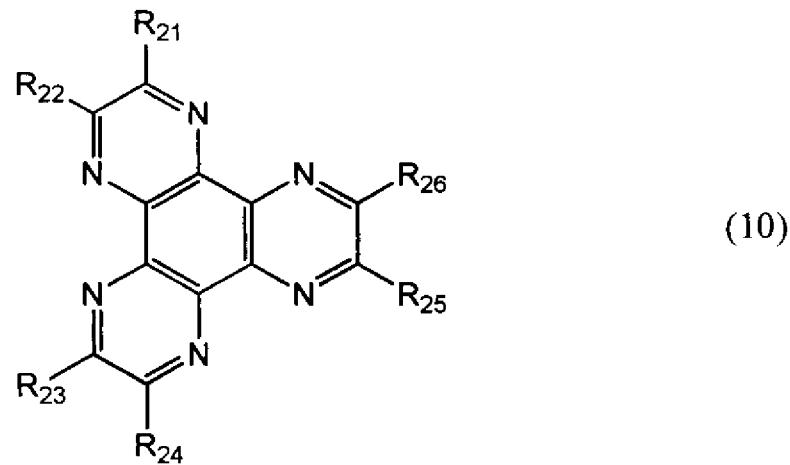
13. 陽極、陰極、及び該陽極と陰極の間に1層以上からなる有機薄膜層を有し、該有機薄膜層が発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であつて、該有機薄膜層の少なくとも1層が上記1～10のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子、

14. 前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、前記芳香族アミン誘導体が該正孔輸送層に含有されている上記13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

15. 前記正孔輸送層にアクセプター材料を含有する層が接合されている上記14に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

16. 前記アクセプター材料が、下記式(10)で表される上記15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

[化7]



(式(10)中、R<sub>21</sub>～R<sub>26</sub>は、それぞれ独立にシアノ基、—CONH<sub>2</sub>、カルボキシ基、もしくは—COOR<sub>27</sub>(R<sub>27</sub>は、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基を表す)であるか、又はR<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>、並びにR<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>の1又は2以上の対が互いに結合して—C0—O—C0—で示される基を形成する。)

17. 前記発光層が燐光発光材料を含有する上記13～16のいずれかに記

載の有機エレクトロルミネッセンス素子、及び

18. 前記発光材料がイリジウム(Ir)、オスミウム(Os)又は白金(Pl)金属のオルトメタル化錯体である上記17に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、  
を提供するものである。

### 発明の効果

[001 1] 本発明によれば、発光効率が高く、長寿命である有機EL素子及びそれを実現する有機EL材料を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[001 2] [図1] 図1は本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

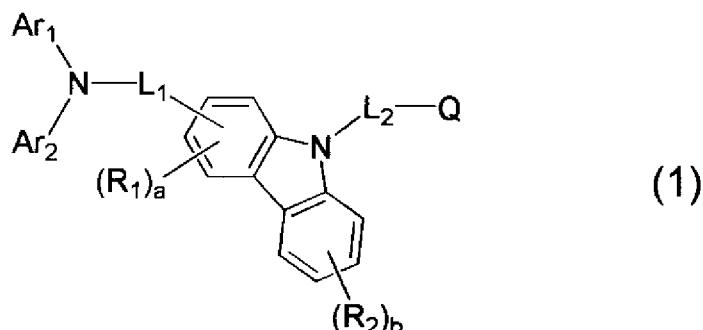
### 発明を実施するための形態

[001 3] 本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数a～bのX基」という表現における「炭素数a～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。「置換もしくは無置換の環形成炭素数a～bのX基」、「置換もしくは無置換の環形成原子数a～bのX基」においても同様であり、a～bは環に含まれる炭素原子の数又は原子の数を表し、置換基の炭素原子又は原子の数は含まない。

[0014] 芳香族アミン誘導体

本発明の芳香族アミン誘導体は、下記式(1)で表される。

[化8]



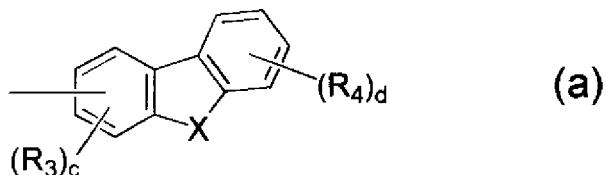
- [001 5] 式 (1) の  $L$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 12 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 30、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリーレン基を表す。
- [001 6] 式 (1) の  $L_2$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 30、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、該アリーレン基は、フエニレン基、ビフエニリレン基、ターフェニリレン基、ナフチレン基、フエナントリレン基、クリセニレン基、ペリレニレン基、及びフルオレニレン基から選ばれる。
- [001 7] 式 (1) の  $A_r$ 、 $A$  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 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 12 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、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリール基を表す。
- [001 8] 式 (1) の  $R_1$ 、 $R_2$  は、それぞれ独立に、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 18 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30、好ましくは 7 ~ 25、より好ましくは 7 ~ 13 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 12 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、好ましくは5～24、より好ましくは5～12のヘテロアリール基であり、隣接するR<sub>1</sub>同士、隣接するR<sub>2</sub>同士のそれぞれが互いに結合し、窒素原子と共に環構造を形成してもよい。

[0019] 式(1)において、aは0～3の整数、好ましくは0～2の整数、特に好ましくは0を表す。bは0～4の整数、好ましくは0～2の整数、特に好ましくは0を表す。a=0、b=0はそれぞれ置換基んとR<sub>2</sub>が存在しないことを意味する。

[0020] 式(1)のQは、下記式(a)で表わされる基である。

[0021] [化9]



[0022] 式(a)のXは、酸素原子又は硫黄原子を表わす。

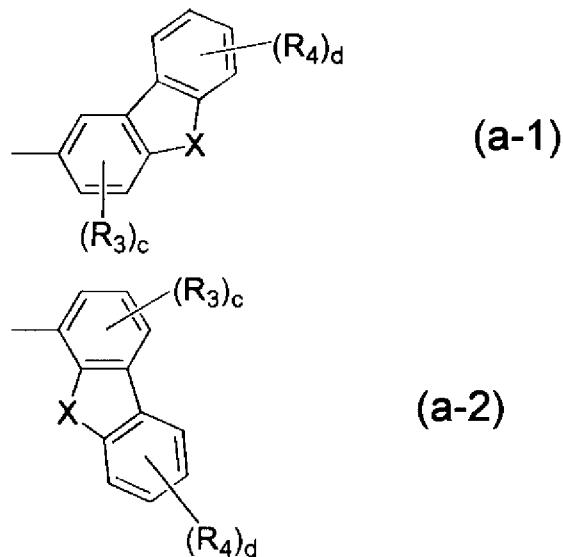
[0023] 式(a)のR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～20、好ましくは3～10、より好ましくは3～6のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～10、好ましくは1～5、より好ましくは1～3のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30、好ましくは6～24、より好ましくは6～18のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数7～30、好ましくは7～25、より好ましくは7～13のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30、好ましくは6～24、より好ま

しくは 6 ~ 12 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、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>3</sub> 同士、隣接する R<sub>4</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

[0024] 式 (a)において、c は、0 ~ 3 の整数、好ましくは 0 ~ 2 の整数、特に好ましくは 0 を表す。d は、0 ~ 4 の整数、好ましくは 0 ~ 2 の整数、特に好ましくは 0 を表す。c = 0、d = 0 はそれぞれ置換基 R<sub>3</sub> と R<sub>4</sub> が存在しないことを意味する。

[0025] Q が表す式 (a) は、下記式 (a-1) 又は (a-2) で表されることが好ましく、式 (a-2) で表されることが特に好ましい。

[0026] [化 10]



式 (a-1) 及び (a-2) において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、c、d、及び X は、それぞれ前記式 (a) におけるものと同義である。

[0027] 前記しが表すアリーレン基の例としては、ベンゼン、ナフタレン、フエナントレン、ビフェニル、ターフェニル（異性体を含む）、クオーターフェニル（異性体を含む）、フルオランテン、トリフェニレン、9,9-ジメチルフルオレン、ベンゾ[c]フエナントレン、ベンゾ[a]トリフェニレン、ナフト[1,2-c]フエナントレン、ナフト[1,2-a]トリフェニレン

ン、ジベンゾ [a, c] トリフェニレン、及びベンゾ [b] フルオランテンから選ばれる芳香族化合物の2価の残基が挙げられ、好ましくは、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、ビフェニル-4,4'-ジイル基、ビフェニル-3,3'-ジイル基、ビフェニル-3,4'-ジイル基、p-ターフェニル-4,4"-ジイル基、m-ターフェニル-3,3'-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、ナフタレン-2,7-ジイル基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フルオランテン-3,9-ジイル基、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジイル基、9,9-ジフェニルフルオレン-2,7-ジイル基、9-メチル-9-フェニルフルオレン-2,7-ジイル基、6,6',12,12-テトラメチルインデノ[1,2-b]フルオレン-2,8-ジイル基、2-フェニル-9-ジメチルフルオランテン-2,4'-ジイル基であり、1,4-フェニレン基、ビフェニル-4,4'-ジイル基、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジイル基及び、9,9-ジフェニルフルオレン-2,7-ジイル基が特に好ましい。

[0028] 前記しが表すヘテロアリーレン基の例としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1個、好ましくは1~3個のヘテロ原子を含むものが好ましく、その具体例としては、ピロール、フラン、チオフエン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、インドリン、イソインドリン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリジン、キノリジン、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インダゾール、ベンズイソキサゾール、ベンズイソチアゾール、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フェナントリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、及びキサンテンなどから選ばれる複素環化合物の2価の

残基が挙げられ、好ましくはフラン、チオフエン、ピリジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフエン、ジベンゾフラン、及びジベンゾチオフエンから選ばれる複素環化合物の2価の残基であり、より好ましくはピリジン-2, 5-ジイル基、ベンゾチオフエン-2, 5-ジイル基、ジベンゾフラン-2, 8-ジイル基、及びジベンゾチオフエン-2, 8-ジイル基である。

[0029] 前記  $L_2$  が表すアリーレン基は、好ましくは 1, 4-フエニレン基、1, 3-フエニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 4'-ジイル基、ビフェニル-3, 3'-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、フェナントレン-2, 7-ジイル基、及び 9, 9-ジメチルフルオレン-2, 7-ジイル基であり、特に好ましくは 1, 4-フエニレン基、ビフェニル-4, 4'-ジイル基、及び 9, 9-ジメチルフルオレン-2, 7-ジイル基である。

[0030] 前記  $L_2$  が表すヘテロアリーレン基は前記  $L$  が表すヘテロアリーレン基及びその好ましい態様と同様に定義される。

[0031] 前記  $A_{r_1}$  及び  $A_{r_2}$  が表すアリール基の例としては、フエニル基、ナフチル基、フエナントリル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、クオーターフェニリル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、9, 9-ジメチルフルオレニル基、ベンゾ [c] フエナントレニル基、ベンゾ [a] トリフェニレニル基、ナフト [1, 2-c] フエナントレニル基、ナフト [1, 2-a] トリフェニレニル基、ジベンゾ [a, c] トリフェニレニル基、及びベンゾ [b] フルオランテニル基などが挙げられ、好ましくはフエニル基、4-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、 $m$ -ターフェニル-4-イル基、 $m$ -ターフェニル-5'-イル基、 $p$ -ターフェニル-4-イル基、 $\alpha$ -ターフェニル-4-イル基、 $\alpha$ -ターフェニル-3'-イル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フルオランテン-3-イル基、4-(1-ナフチル)フエニル基、4-(2-ナフチル)フエニル基、4-( $m$ -ターフェニル-3'-イル)フエニル基、9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル基、7-フ

エニル\_9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル基、1-(2-ナフチル)-9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル基、4-(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル基、トリフェニレン-2-イル基、及びフェナントレン-9-イル基であり、特に好ましくはフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル基、p-ターフェニル-4-イル基である。

[0032] 前記A<sub>r1</sub>及びA<sub>r2</sub>が表すヘテロアリール基の例としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1個、好ましくは1~3個のヘテロ原子を含むものが好ましく、その具体例としては、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、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、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フエナントリジニル基、アクリジニル基、フエナントロリニル基、フエナジニル基、フエノチアジニル基、フエノキサジニル基、及びキサンテニル基などが挙げられ、好ましくはフリル基、チエニル基、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、及びジベンゾチオフェニル基であり、より好ましくは2-ジベンゾフラニル基、3-ジベンゾフラニル基、4-ジベンゾフラニル基、2-ジベンゾチオフェニル基、3-ジベンゾチオフェニル基、4-ジベンゾチオフェニル基である。

[0033] 前記n~F<sub>4</sub>が表すアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、

*t*—プチル基、*n*—ペンチル基、*n*—ヘキシル基、*n*—ヘプチル基、*n*—オクチル基、*n*—ノニル基、*n*—デシル基、*n*—ウンデシル基、*n*—ドデシル基、*n*—トリデシル基、*n*—テトラデシル基、*n*—ペンタデシル基、*n*—ヘキサデシル基、*n*—ヘプタデシル基、*n*—オクタデシル基、ネオペンチル基、1—メチルペンチル基、2—メチルペンチル基、1—ペンチルヘキシル基、1—ブチルペンチル基、1—ヘプチルオクチル基、及び3—メチルペンチル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、*t*—プチル基、エチル基、*n*—プロピル基、及びイソプロピル基である。

[0034] 前記R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が表すシクロアルキル基の例としては、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、及びシクロオクチル基などが挙げられ、好ましくは、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基である。

[0035] 前記n～R<sub>4</sub>が表すハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル基、1—クロロメチル基、2—クロロエチル基、2—クロロイソブチル基、1，2—ジクロロエチル基、1，3—ジクロロイソブチル基、2，3—ジクロロ—*t*—ブチル基、1，2，3—トリクロロブチル基、プロモメチル基、1—プロモエチル基、2—プロモエチル基、2—プロモイソブチル基、1，2—ジプロモエチル基、1，3—ジプロモイソブチル基、2，3—ジプロモ—*t*—ブチル基、1，2，3—トリプロモブチル基、ヨードメチル基、1—ヨードエチル基、2—ヨードエチル基、2—ヨードイソブチル基、1，2—ジヨードエチル基、1，3—ジヨードイソブチル基、2，3—ジヨード—*t*—ブチル基、1，2，3—トリヨードブチル基、フルオロメチル基、1—フルオロメチル基、2—フルオロメチル基、2—フルオロイソブチル基、1，2—ジフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2，2，2—トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基である。

- [0036] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアルコキシ基は  $-\text{O}-\text{X}^1$  で表され、  $\text{X}^1$  は上記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアルキル基及び好ましいアルキル基から選ばれる基である。
- [0037] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すハロアルコキシ基は  $-\text{O}-\text{X}^2$  で表される基であり、  $\text{X}^2$  は上記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すハロアルキル基及び好ましいハロアルキル基から選ばれる基である。
- [0038] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアルキルシリル基の例としては、  $-\text{SiH}_2\text{R}$ 、  $-\text{SiH}_2\text{R}_2$ 、 又は  $-\text{SiR}_3$  ( $\text{R}$  は上記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアルキル基及び好ましいアルキル基から選ばれる基であり、 2 又は 3 個の  $\text{R}$  は同一でも異なっていてもよい) で表される基が挙げられ、 好ましくは、 トリメチルシリル基、 トリエチルシリル基、  $t$ -ブチルジメチルシリル基である。
- [0039] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアリール基の例としては、 フエニル基、 ナフチル基、 フエナントリル基、 ビフェニリル基、 ターフェニリル基、 クオーターフエニル基、 フルオランテニル基、 トリフェニレニル基、 9,9-ジメチルフルオレニル基、 ベンゾ [c] フエナントレニル基、 ベンゾ [a] トリフェニレニル基、 ナフト [1,2-c] フエナントレニル基、 ナフト [1,2-a] トリフェニレニル基、 ジベンゾ [a,c] トリフェニレニル基、 及びベンゾ [b] フルオランテニル基などが挙げられ、 好ましくは、 フエニル基、 4-ビフェニリル基、 3-ビフェニリル基、 5'- $m$ -ターフェニリル基、 1-ナフチル基、 9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、 2-ナフチル基、 及び 9-フエナントレニル基である。
- [0040] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアリールシリル基の例としては、  $-\text{SiH}_2\text{Ar}$ 、  $-\text{SiH}_2\text{Ar}_2$ 、 又は  $-\text{SiAr}_3$  ( $\text{Ar}$  は  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアリール基及び好ましいアリール基から選ばれる基であり、 2 又は 3 個の  $\text{Ar}$  は同一でも異なっていてもよい) で表される基が挙げられ、 好ましくは、 トリフェニルシリル基である。
- [0041] 前記  $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$  が表すアラルキル基としては、 例えば、 ベンジル基、 1-フエニルエチル基、 2-フエニルエチル基、 1-フエニルイソプロピル基、 2-フエニルイソプロピル基、 フエニル- $t$ -ブチル基等が挙げられ、 好ましく

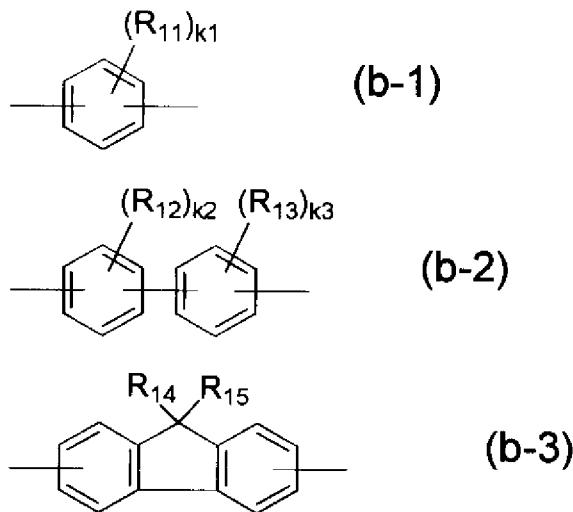
は、ベンジル基、1\_ フエニルエチル基、2\_ フエニルエチル基である。

[0042] 前記  $R_1 \sim R_4$  が表すヘテロアリール基としては、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる少なくとも 1 個、好ましくは 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含むものが好ましく、その具体例としては、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、ビラジニル基、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、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、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、フエナントリジニル基、アクリジニル基、フエナントロリニル基、フエナジニル基、フエノチアジニル基、フエノキサジニル基、及びキサンテニル基が挙げられ、好ましくはフリル基、チエニル基、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である。

[0043] 隣接する  $R_1$  同士、隣接する  $R_2$  同士、隣接する  $R_3$  同士、隣接する  $R_4$  同士のそれぞれが互いに結合して形成する 2 値の基としてはブタン—1, 4—ジイル基、1, 3\_ ブタジエン—1, 4\_ ジイル基などが挙げられる。互いに結合した  $R_1$  同士、 $R_2$  同士、 $R_3$  同士、 $R_4$  同士がベンゼン環の環形成炭素と共に形成する環構造としては、環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素環や、環形成炭素数 5 ~ 30 の芳香族複素環、及び該芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の一部が飽和した環が挙げられる。

[0044] 前記し及び  $L_2$  の少なくとも一方は、単結合又は下記式 (b\_1) ~ (b\_3) のいずれかで表される連結基が好ましく、単結合又は下記式 (b\_1) で表される連結基が特に好ましい。

[0045] [化11]



[0046] 式 (b \_ 1) ～ ( b - 3 ) において、

$R_{11} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立に、フッ素原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5、より好ましくは 1 ~ 3 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 18 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30、好ましくは 7 ~ 25、より好ましくは 7 ~ 13 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 12 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、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリール基であり、隣接する  $R_{11}$  同士、隣接する  $R_{12}$  同士、隣接する  $R_{13}$  同士のそれぞれは互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

- [0047]  $R_{11} \sim R_{13}$  が表すアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、アルキルシリル基、アリールシリル基、アラルキル基、アリール基、又及びヘテロアリール基のそれぞれは、上記  $R_1 \sim R_4$  が表す対応する各基の定義と同様である。
- [0048] 隣接する  $R_{11}$  同士、隣接する  $R_{12}$  同士、隣接する  $R_{13}$  同士のそれぞれが互いに結合して形成する 2 値の基としてはブタン-1,4-ジイル基、1,3-プロタジエン-1,4-ジイル基などが挙げられる。互いに結合した  $R_{11}$  同士、 $R_{12}$  同士、 $R_{13}$  同士がベンゼン環の環形成炭素と共に形成する環構造としては、環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素環や、環形成炭素数 5 ~ 30 の芳香族複素環、及び該芳香族炭化水素環又は芳香族複素環の一部が飽和した環が挙げられる。
- [0049]  $k_1 \sim k_3$  のそれぞれは 0 ~ 4 の整数、好ましくは 0 ~ 2 の整数、特に好ましくは 0 を表す。、～  $k_3$  のそれが 0 である場合は、置換基  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  がそれ存在しないことを意味する。
- [0050]  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  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、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 20、好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 6 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30、好ましくは 7 ~ 25、より好ましくは 7 ~ 13 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 12 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、好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 12 のヘテロアリール基である。
- [0051]  $R_{14}$ 、 $R_{15}$  が表すアルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基のそれぞれは、上記  $R_1 \sim R_4$  が表す対応する各基の定義と同様である。
- [0052] 式 (b-1) で表されるフエニレン基は、1,2-フエニレン基、1,3

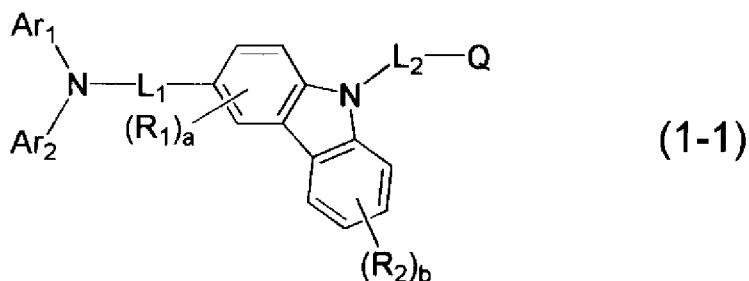
—フェニレン基、及び 1,4-フェニレン基を含み、1,4-フェニレン基が特に好ましい。

[0053] 式 (b\_2) で表されるビフェニルジイル基は、例えば、ビフェニル-4,4'-ジイル基、ビフェニル-3,4'-ジイル基、ビフェニル-3,3'-ジイル基であり、ビフェニル-4,4'-ジイル基が特に好ましい。

[0054] 式 (b\_3) で表されるフルオレンジイル基は、例えば、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジイル基、9,9-ジフェニルフルオレン-2,7-ジイル基、9-メチル-9-フェニルフルオレン-2,7-ジイル基であり、9,9-ジメチルフルオレン-2,7-ジイル基が特に好ましい。

[0055] 本発明に係る芳香族アミン誘導体は、下記式 (1-1) で表されるものが好ましい。

[0056] [化12]



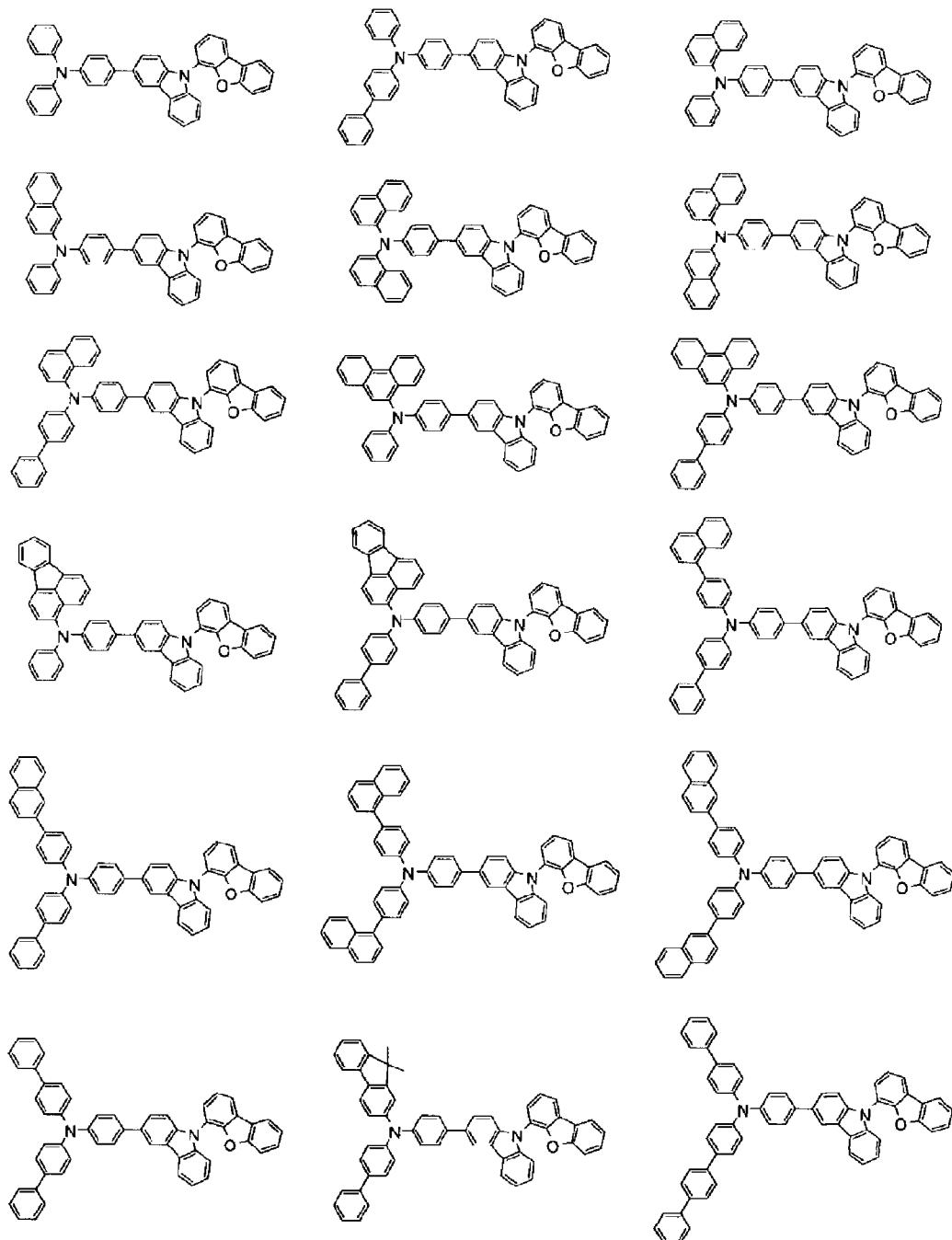
式 (1-1)において、し、L<sub>2</sub>、A r<sub>1</sub>、A r<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、a、b、及びQは、前記と同義である。

[0057] 上記及び後述する「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としてはフッ素原子、シアノ基、炭素数 1~20 (好ましくは 1~5) のアルキル基、炭素数 3~20 (好ましくは 5~12) のシクロアルキル基、炭素数 1~20 (好ましくは 1~5) のアルコキシ基、炭素数 1~20 (好ましくは 1~5) のハロアルキル基、炭素数 1~20 (好ましくは 1~5) のハロアルコキシ基、炭素数 1~10 (好ましくは 1~5) のアルキルシリル基、環形成炭素数 6~30 (好ましくは 6~18) のアリール基、環形成炭素数 6~30 (好ましくは 6~18) のアリールオキシ基、炭素数 6~30 (好

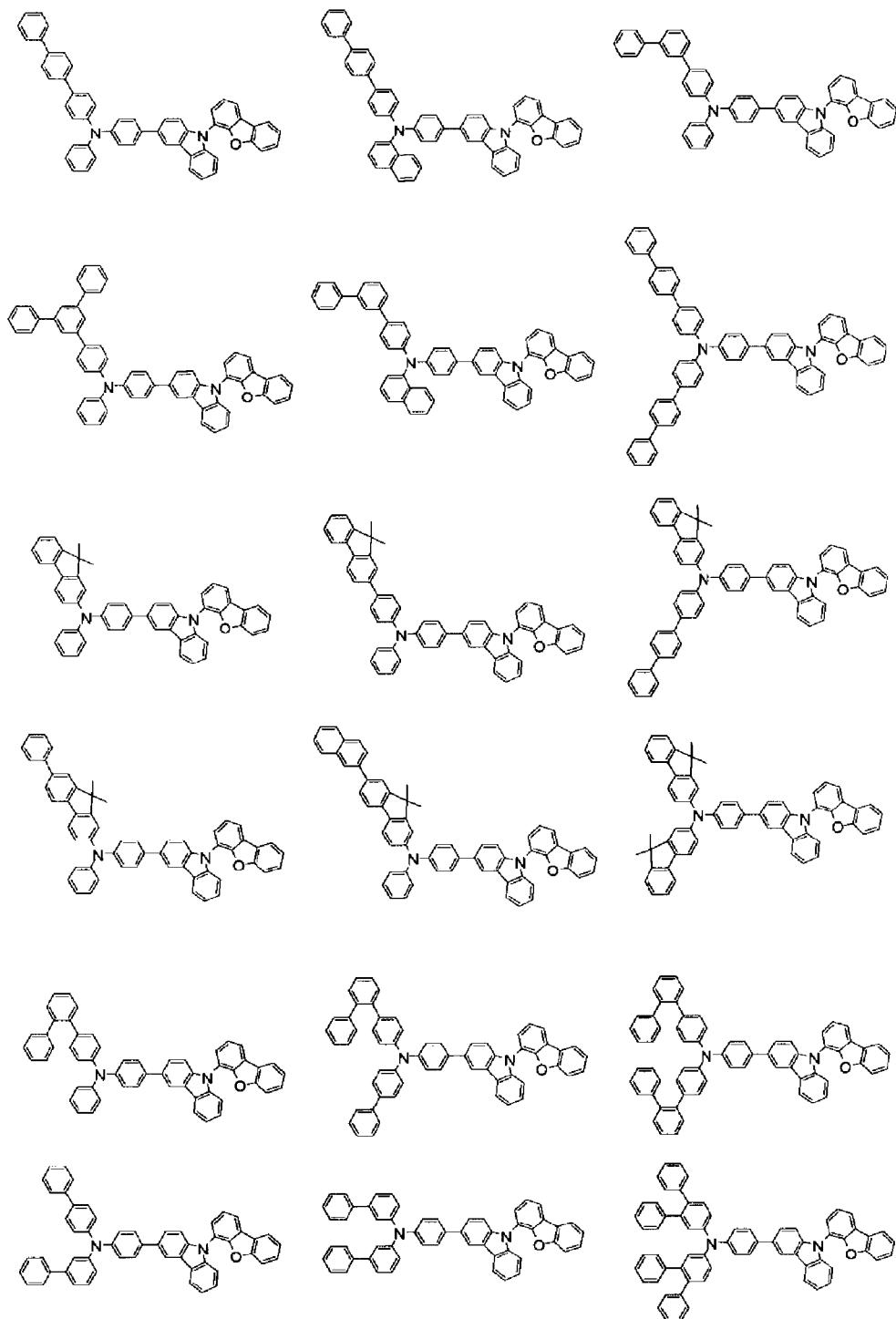
ましくは6～18)のアリールシリル基、炭素数7～30(好ましくは7～20)のアラルキル基、及び環形成原子数5～30(好ましくは5～18)のヘテロアリール基が挙げられる。

[0058] 以下に芳香族アミン誘導体の具体例を記載するが、本発明の化合物は下記化合物に限定されない。

[0059] [化13]

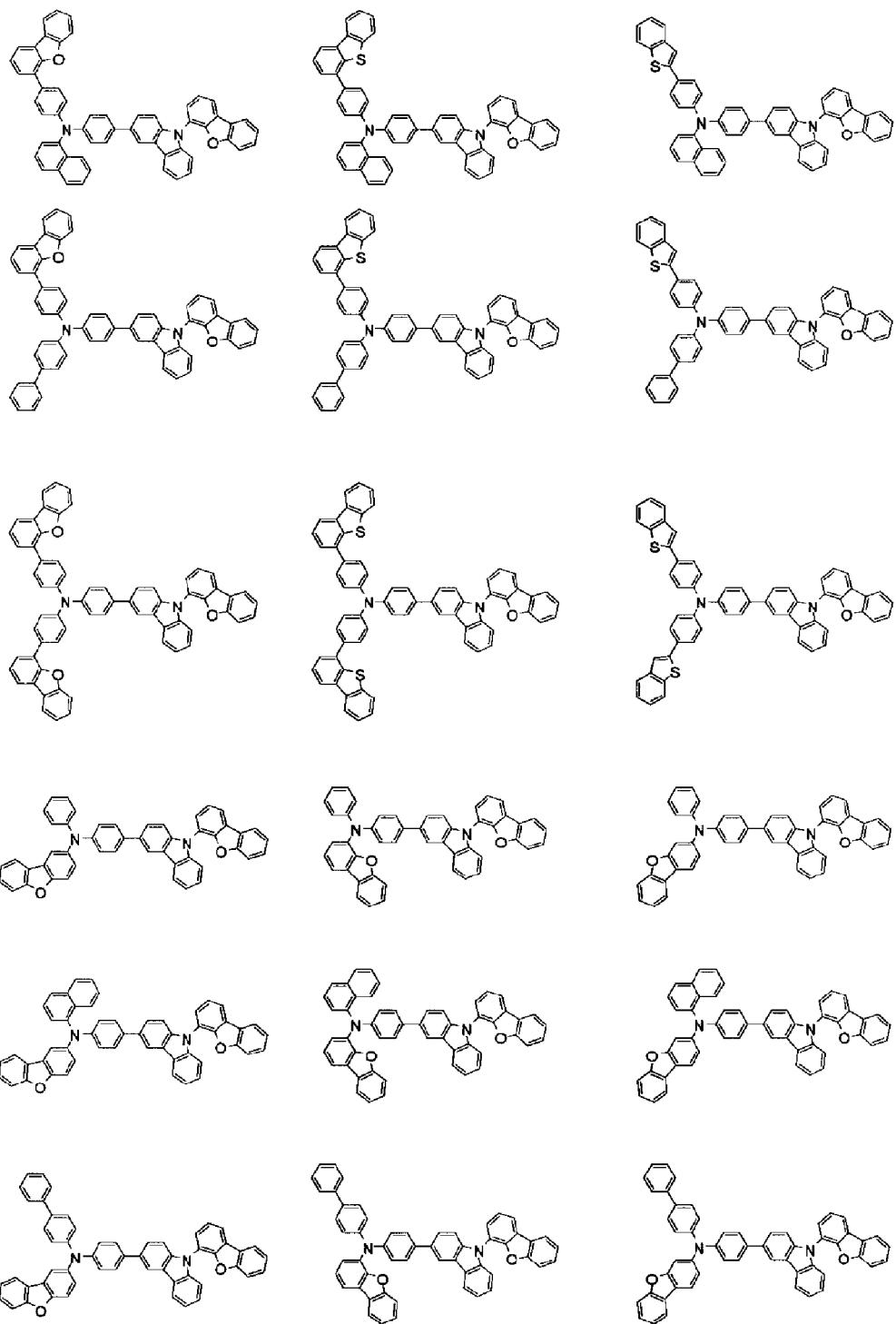


[0060] [ 化 14]



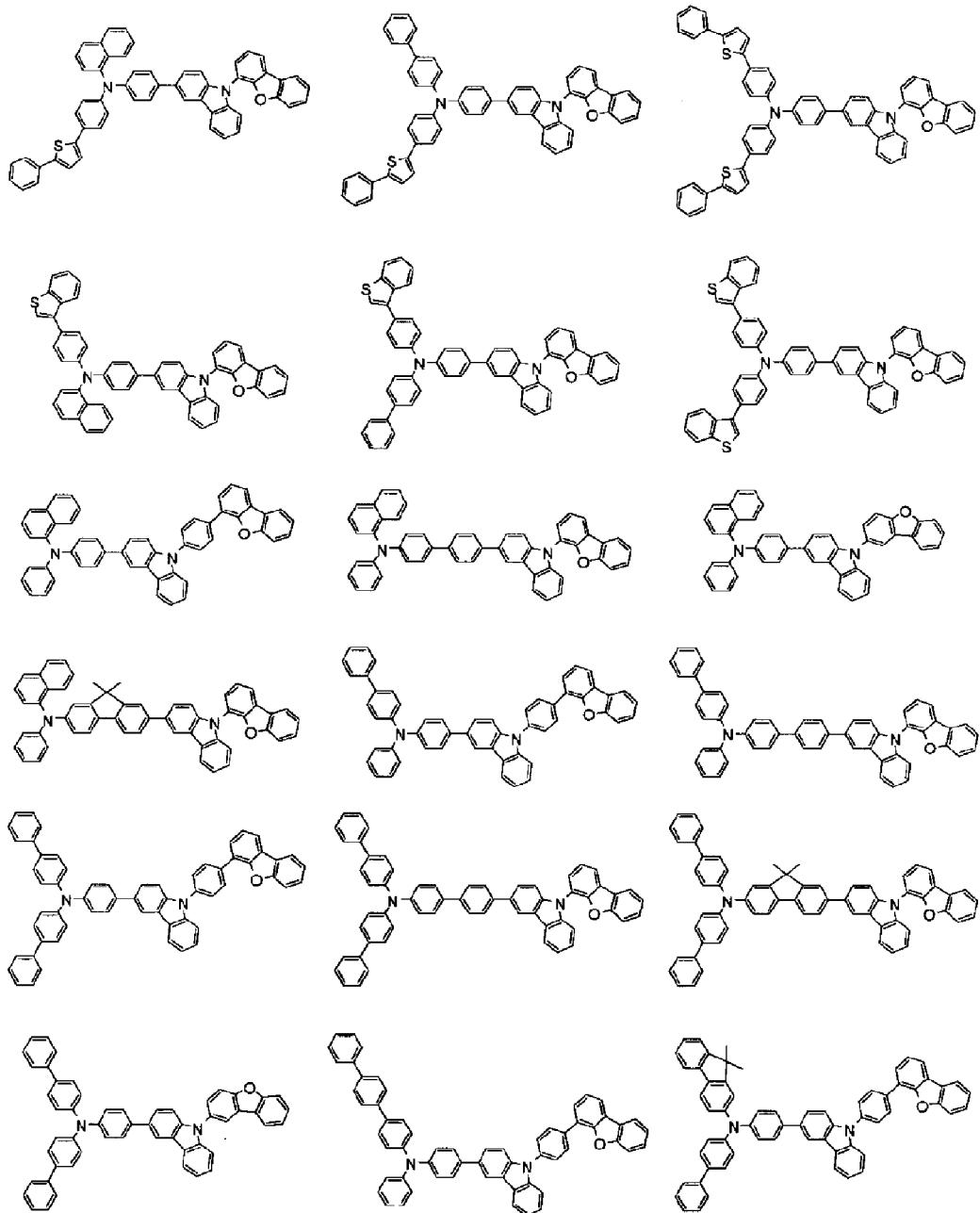
[0061 ]

[化15]



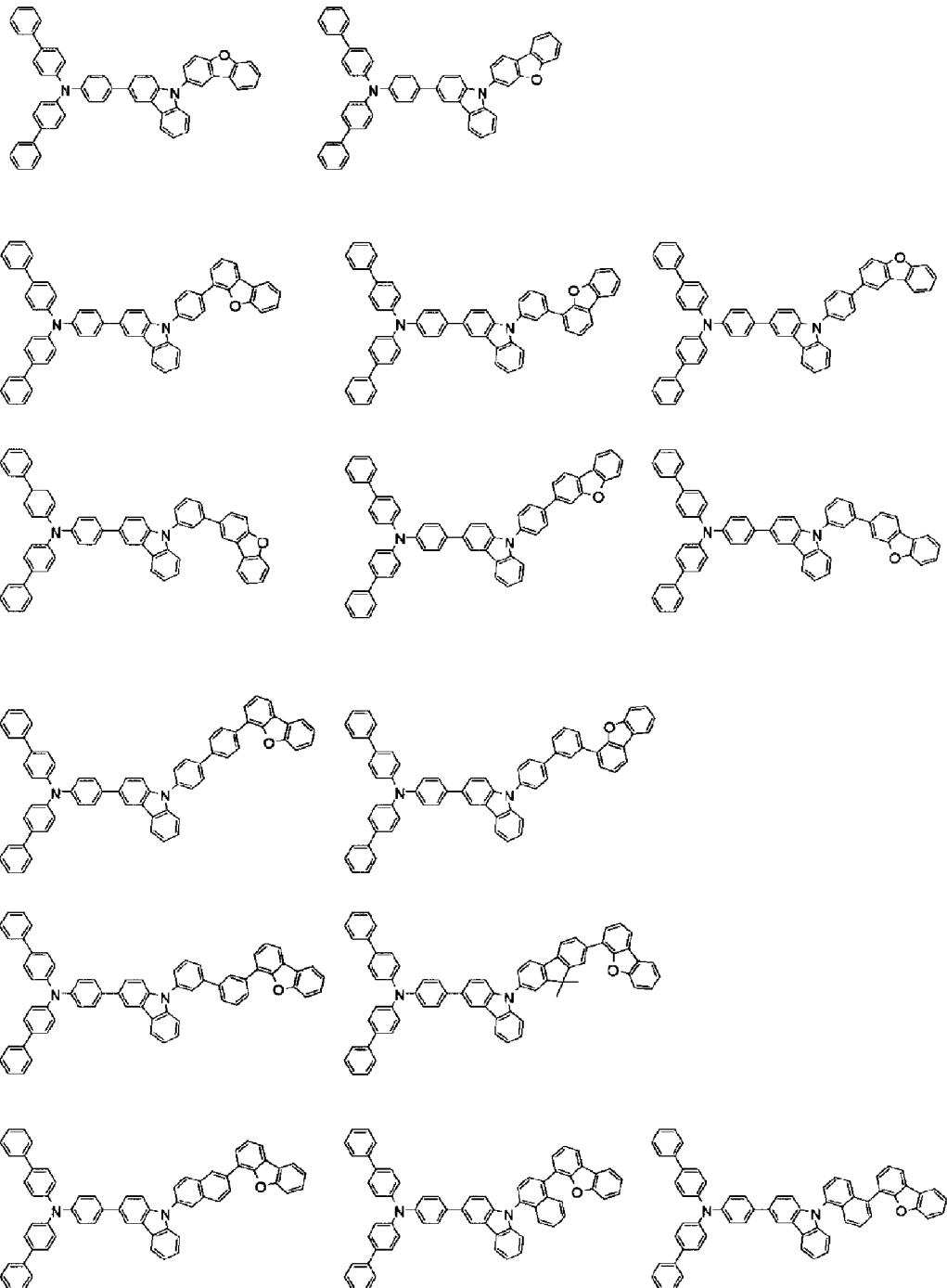
[0062]

[化16]



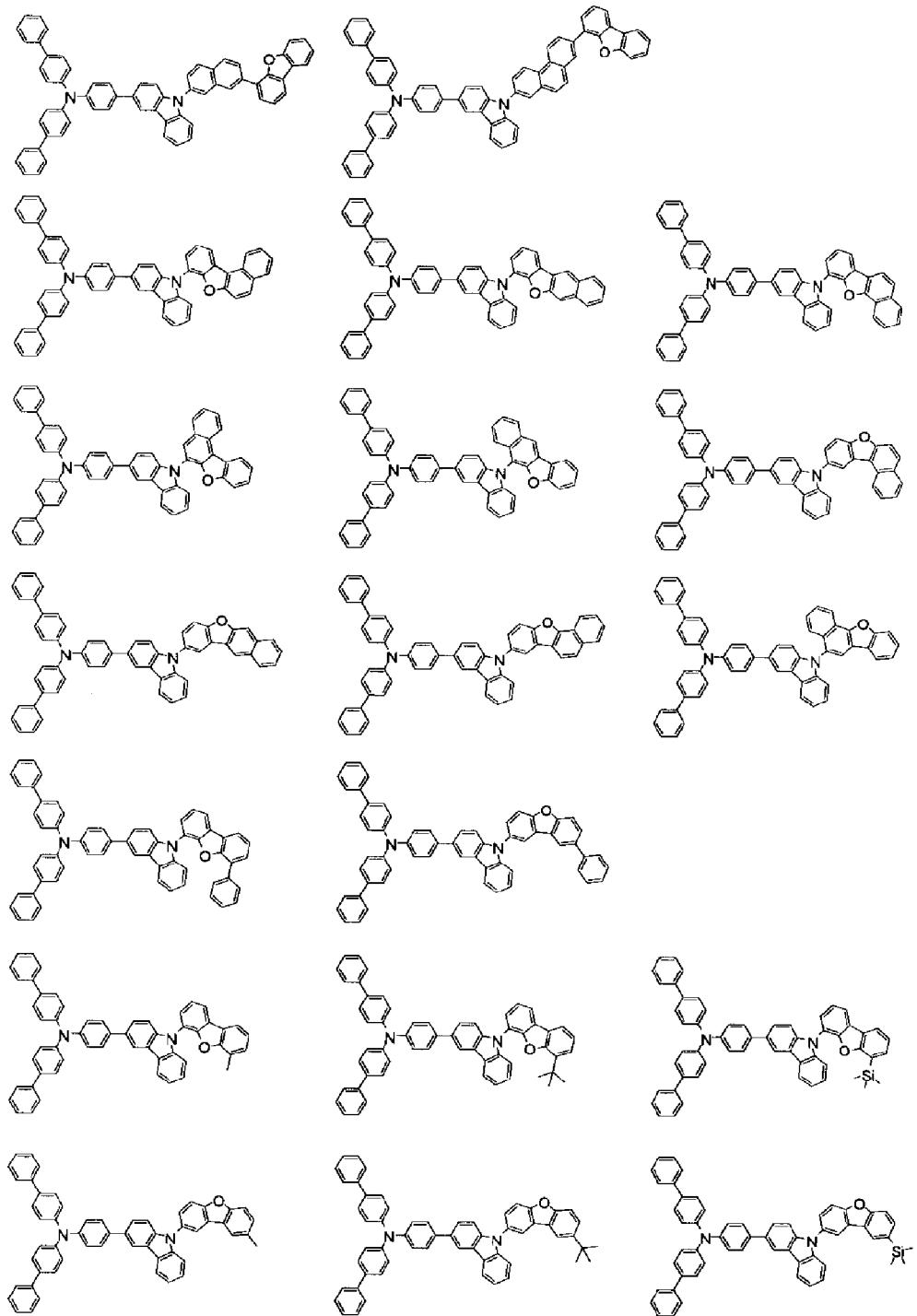
[0063]

[化17]



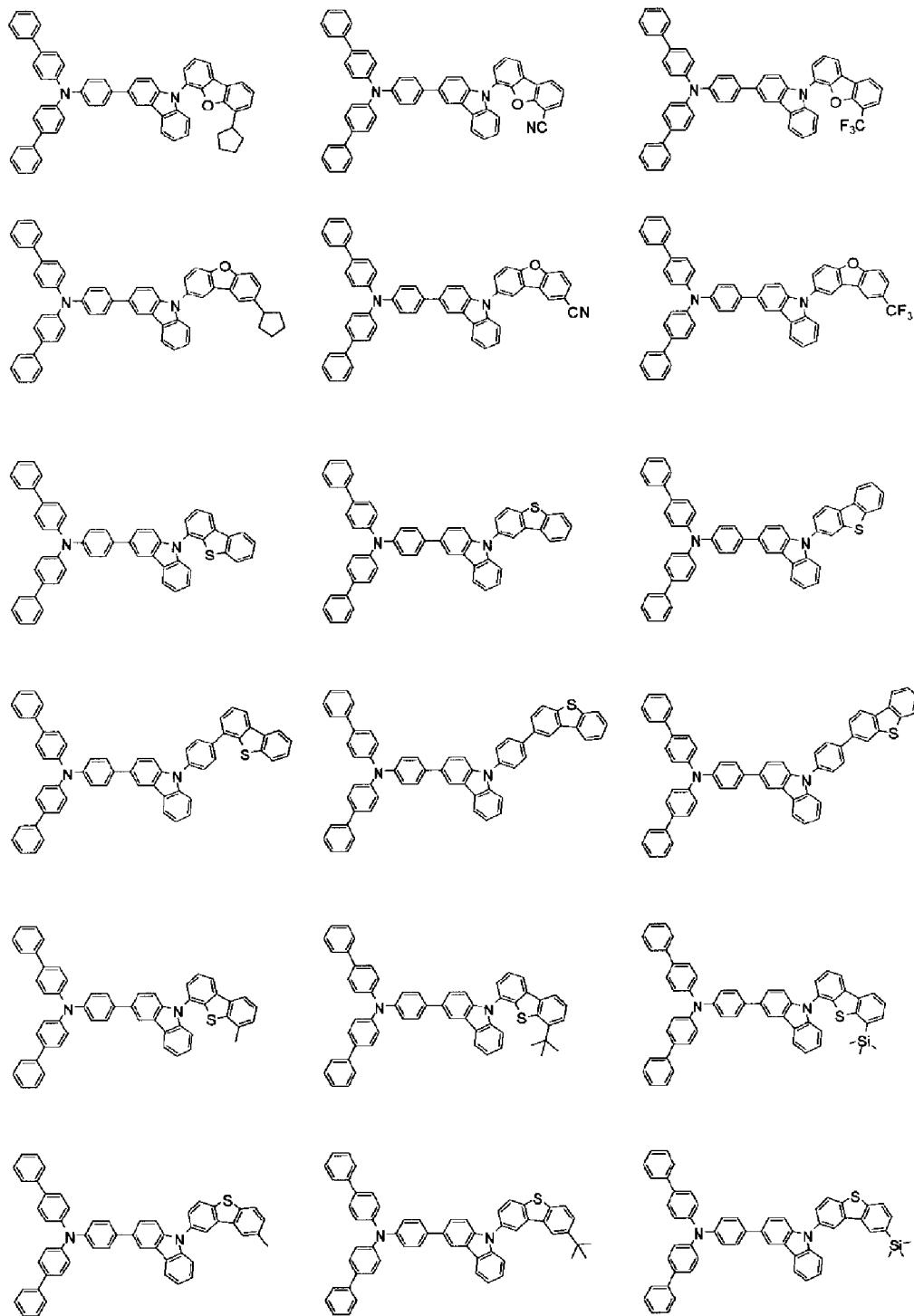
[0064]

[化18]



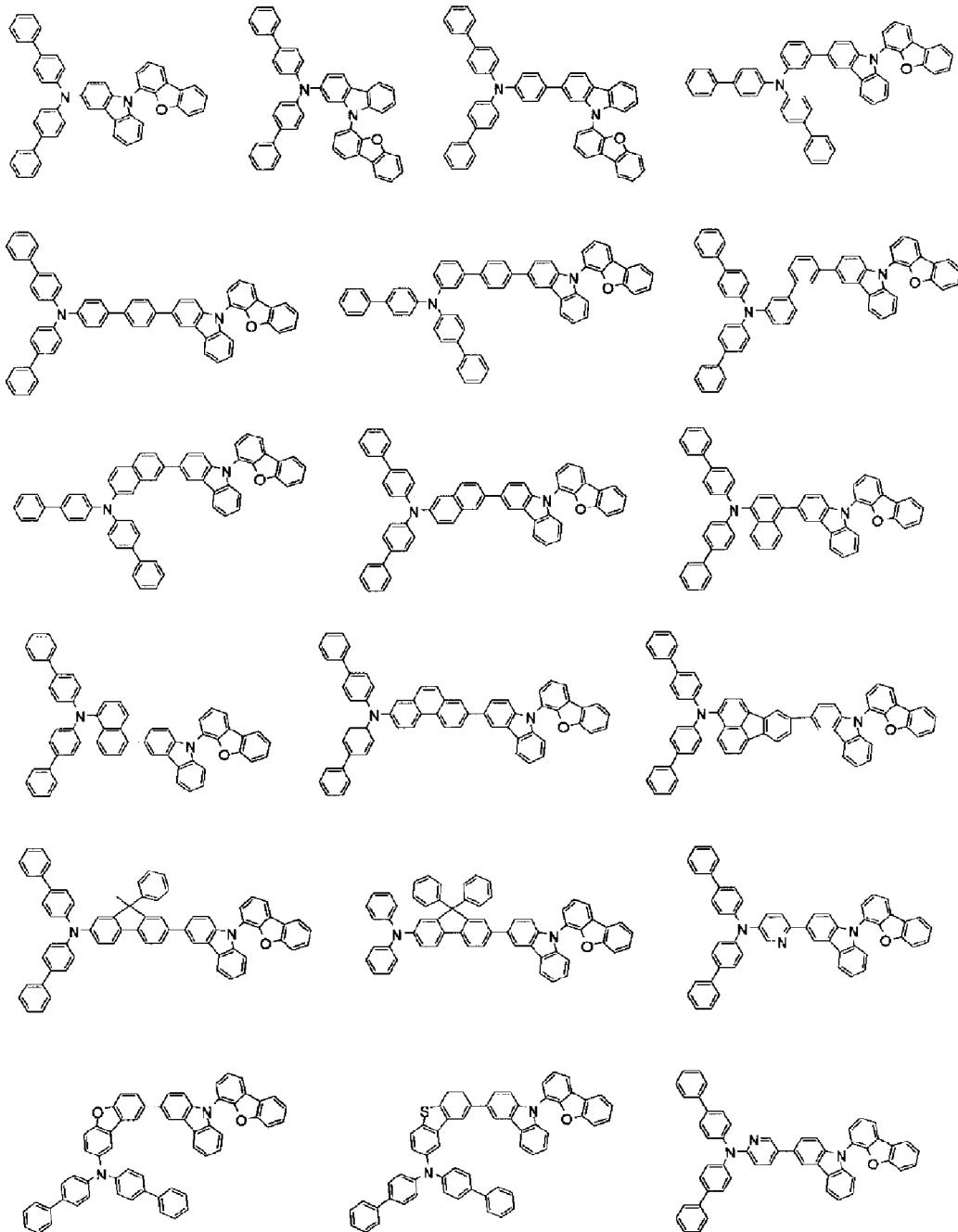
[0065]

[化 19]



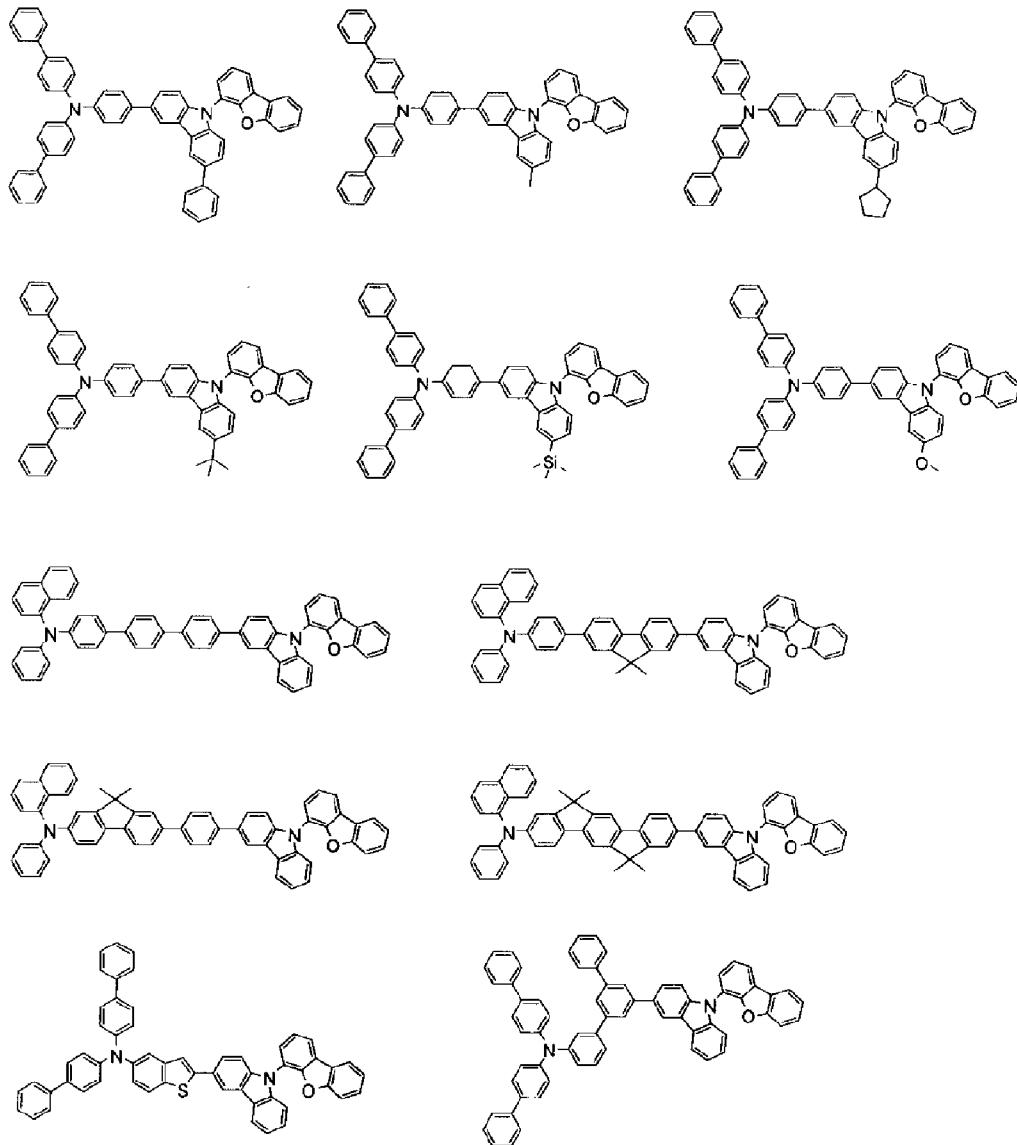
[0066]

[化20]



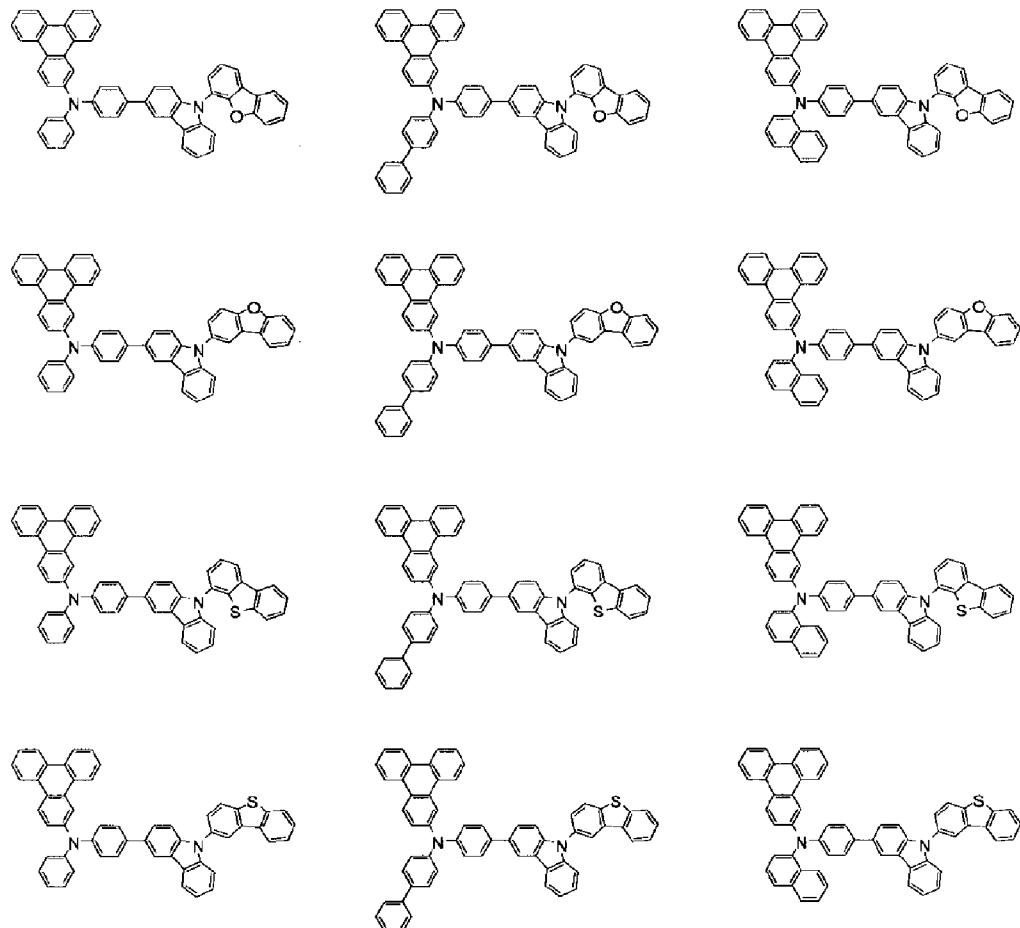
[0067]

[化21]



[0068]

[化 22]



## [0069] 有機 E L 素子

次に、本発明の有機 E L 素子について説明する。

本発明の有機 E L 素子は、陰極と陽極の間に 1 層以上からなる有機薄膜層を有する。該有機薄膜層は発光層を有し、該有機薄膜層のうちの少なくとも 1 層が前述した本発明の芳香族アミン誘導体を含むことを特徴とする。本発明の芳香族アミン誘導体が、本発明の有機 E L 素子の有機薄膜層のうちの少なくとも一層に含有されることで、有機 E L 素子の高発光効率化、長寿命化が期待できる。

本発明の芳香族アミン誘導体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。本発明の芳香族アミン誘導体は、特に、正孔輸送層に含

まれることが好ましい。また、発光層は蛍光発光材料や燐光発光材料を含有することが好ましく、特に燐光発光材料を含有することが好ましい。

[0070] 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/ 燐光ハイブリット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、一層以上の有機薄膜層を含み、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。

[0071] 従つて、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／第一燐光発光層／第二燐光発光層（／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）

[0072] 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ます。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。

[0073] 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。

[0074] 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、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも1つの燐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。

[0075] なお、本明細書において、螢光ドーパントと組み合わされたホストを螢光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わされたホストを燐光ホストと称する。螢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、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、螢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。螢光ホストについても同様である。

### [0076] 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、400 nm~700 nm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、アルミニノケイ酸ガラス、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、ポリサルファン等を原料として用いてなるものを挙げることができる。

### [0077] 陽極

有機EL素子の陽極は、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、4.5 eV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、陽極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、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10 nm~1从m、好ましくは10 nm~200 nmの範囲で選択される。

### [0078] 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

ツ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。

[0079] 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。

熒光素子の場合、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。

[0080] 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、発光層内のキヤ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。

[0081] 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。

[0082] 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いてもよく、また、発光層中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いてもよい。

[0083] 発光層は、例えば蒸着法、スピンドル法、L B法等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の接着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液をスピンドル法等により薄膜化することによつても、発光層を形成することができる。

[0084] 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。

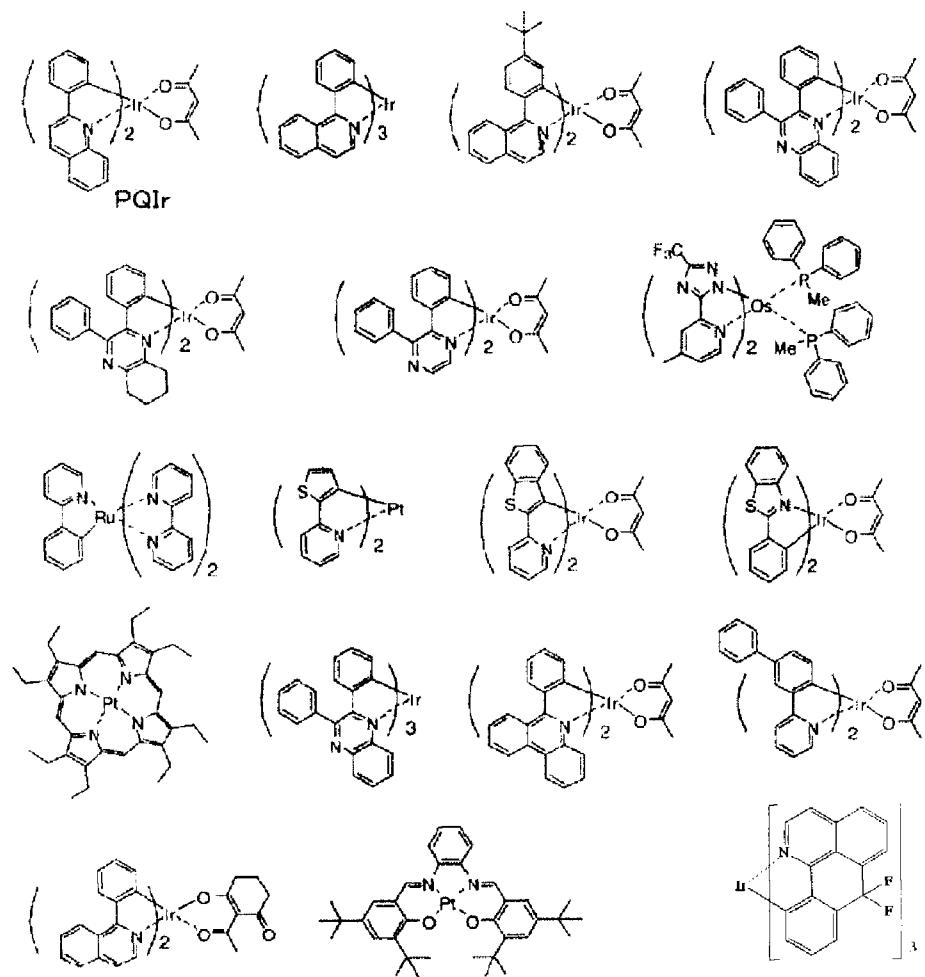
[0085] 発光層を形成する燐光ドーパント（燐光発光材料）は三重項励状態から発光することのできる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体がより好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

[0086] 燐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%がより好ましい。燐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。

[0087] 好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

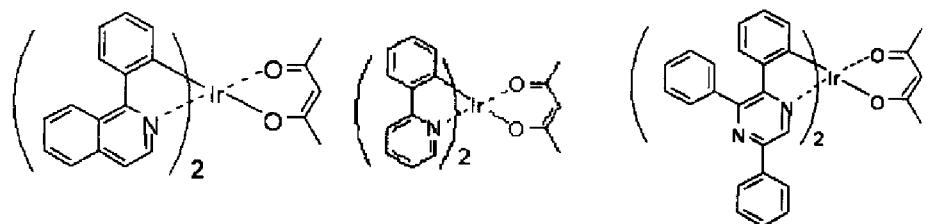
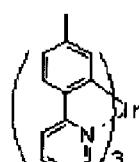
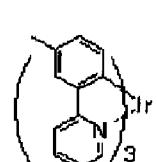
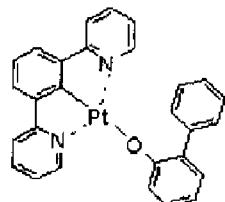
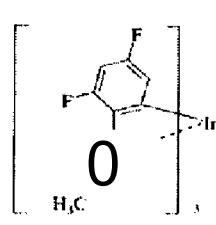
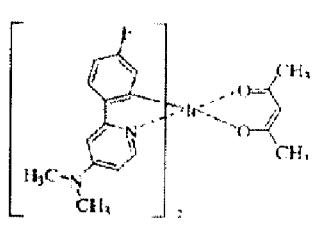
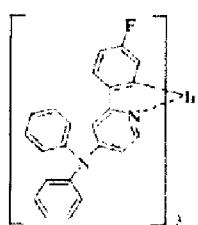
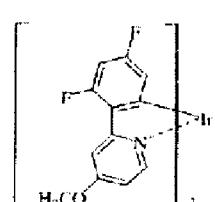
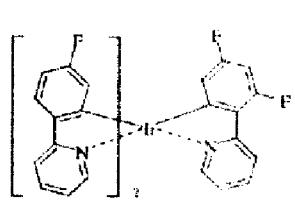
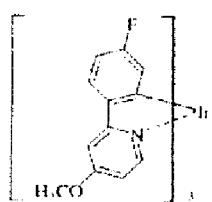
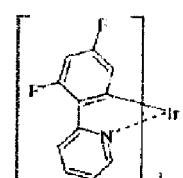
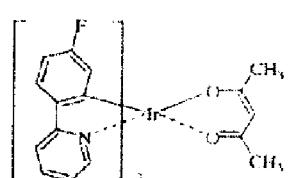
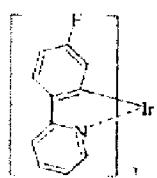
[0088]

[化 23]



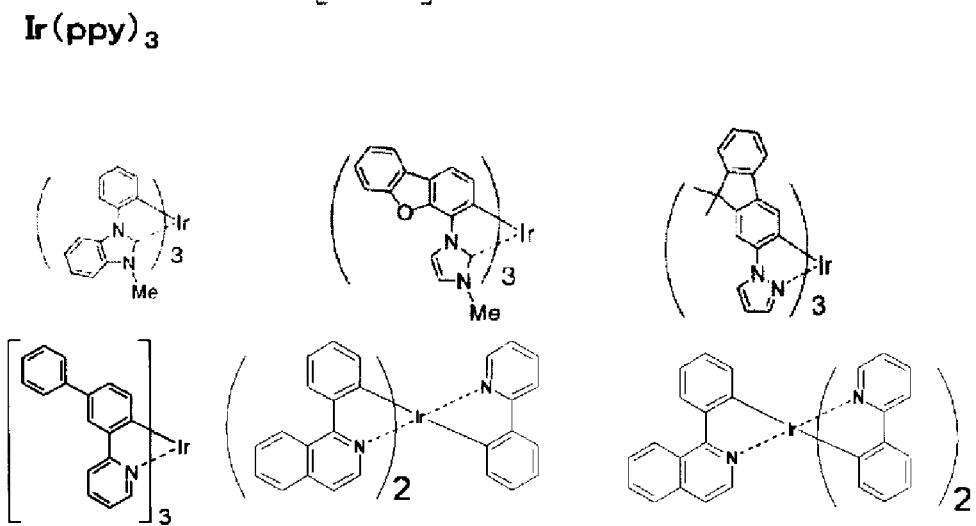
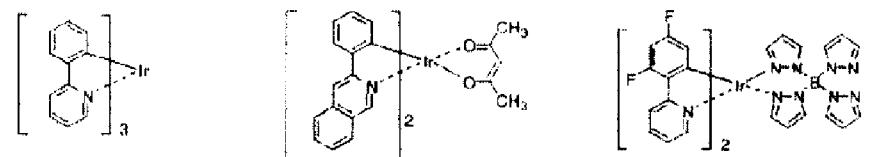
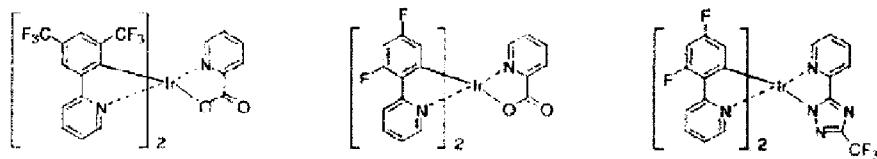
[0089]

[化 24]



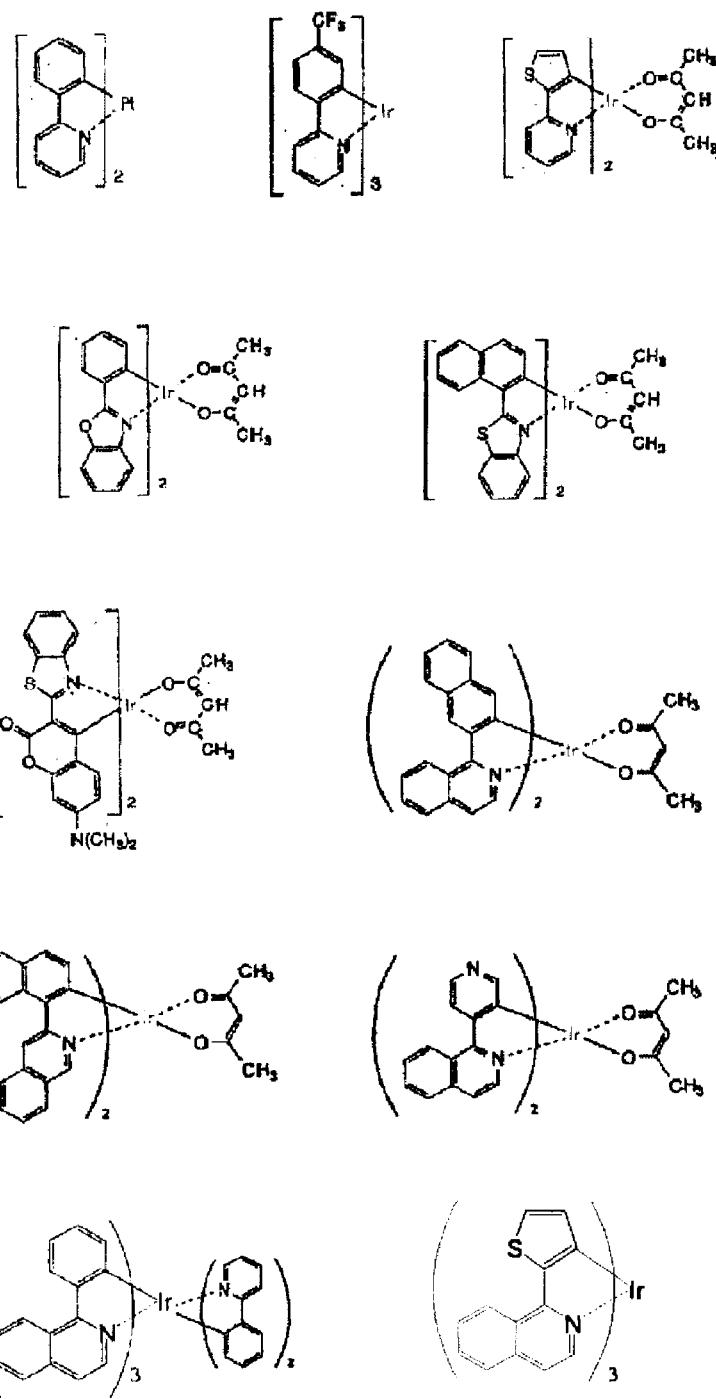
[0090]

[化25]



[0091]

[化26]



[0092] 燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めるこことにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の芳香族アミン誘導体は燐光ホストとして有用である

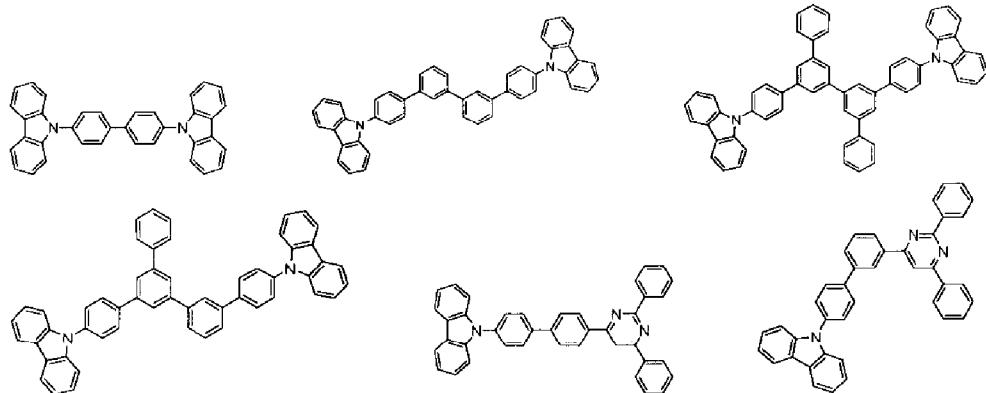
が、本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

本発明の芳香族アミン誘導体とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の芳香族アミン誘導体を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の芳香族アミン誘導体は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物を用いてもよい。

[0093] 本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルビラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフエニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる

。

[0094] [化27]



[0095] 発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上あると発光層の形成が容易であり、50nm以下あると駆動電圧の上昇が避けられる。

[0096] 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3.8eV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。

[0097] アルカリ金属としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)、Cs(仕事関数:1.95eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0eV～2.5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV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2.9eV以下のものが特に好ましい。

- [0098] アルカリ金属化合物としては、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O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<sub>2</sub>O、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Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>O（0 < x < 1）、Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>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<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、ScO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>等が挙げられ、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>が好ましい。
- [0099] 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、フエナントリジノール、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ビリジン、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、ビビリジル、フエナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロベンタジエン、β-ジケトン類、アゾメチレン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。
- [0100] 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、好ましくは5：1～1：5である。
- [0101] 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0.1nm～15nm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、好ましくは島の厚み0.05nm～1nm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であると好ましく、2：1～1：2であるとさらに好ましい。

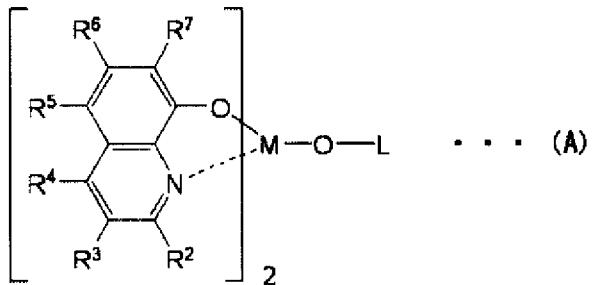
#### [01 02] 電子輸送層

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。

[01 03] 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。

#### [01 04] [化28]



[01 05] 式(A)におけるR<sup>2</sup>～R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハ

ロゲン原子、ヒドロキシリル基、置換もしくは無置換のアミノ基、炭素数1~40の炭化水素基、炭素数1~40のアルコキシ基、環形成炭素数6~50のアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、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。

[01 06] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[01 07] 置換アミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は—N Q<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>と表される。Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数7~30のアラルキル基を表す。Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

アリールアミノ基は—N A r<sup>1</sup>A r<sup>2</sup>と表され、A r<sup>1</sup>及びA r<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、環形成炭素数6~50の非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基を表す。A r<sup>1</sup>及びA r<sup>2</sup>の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

[01 08] 炭素数1~40の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基を含む。

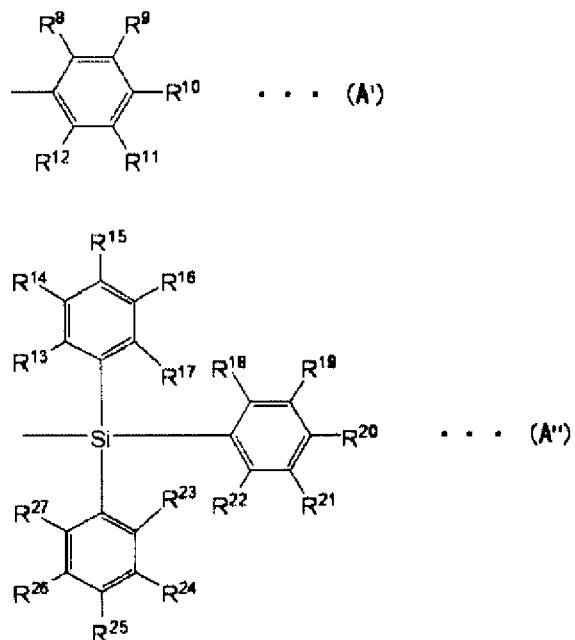
[01 09] アルコキシカルボニル基は—C O O Y' と表され、Y' は炭素数1~20のアルキル基を表す。

[01 10] Mは、アルミニウム(AI)、ガリウム(Ga)又はインジウム(Ind)であり、Indであると好ましい。

[01 11] Lは、下記式(A')又は(A")で表される基である。

[01 12]

[化29]



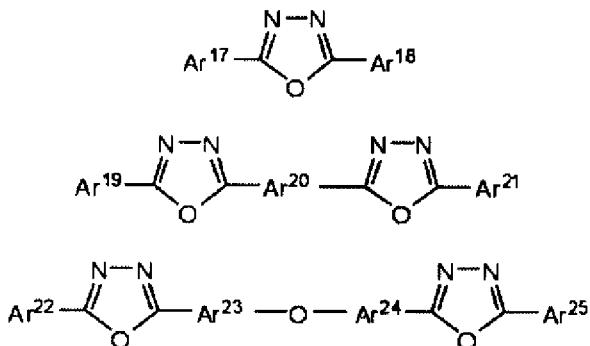
[01 13] 式 (A') 中、R<sup>8</sup>~R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、または置換もしくは無置換の炭素数1~40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成してもよい。また、前記式 (A'') 中、R<sup>13</sup>~R<sup>27</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数1~40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成してもよい。

[01 14] 式 (A') 及び式 (A'') のR<sup>8</sup>~R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>~R<sup>27</sup>が示す炭素数1~40の炭化水素基は、前記式 (A) 中のR<sup>2</sup>~R<sup>7</sup>が示す炭化水素基と同様である。また、R<sup>8</sup>~R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>~R<sup>27</sup>の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の2価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2,2'-ジイル基、ジフェニルエタン-3,3'-ジイル基、ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル基等が挙げられる。

[01 15] 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。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体

の具体例としては、オキシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のものを挙げることができる。

[01 16] [化30]



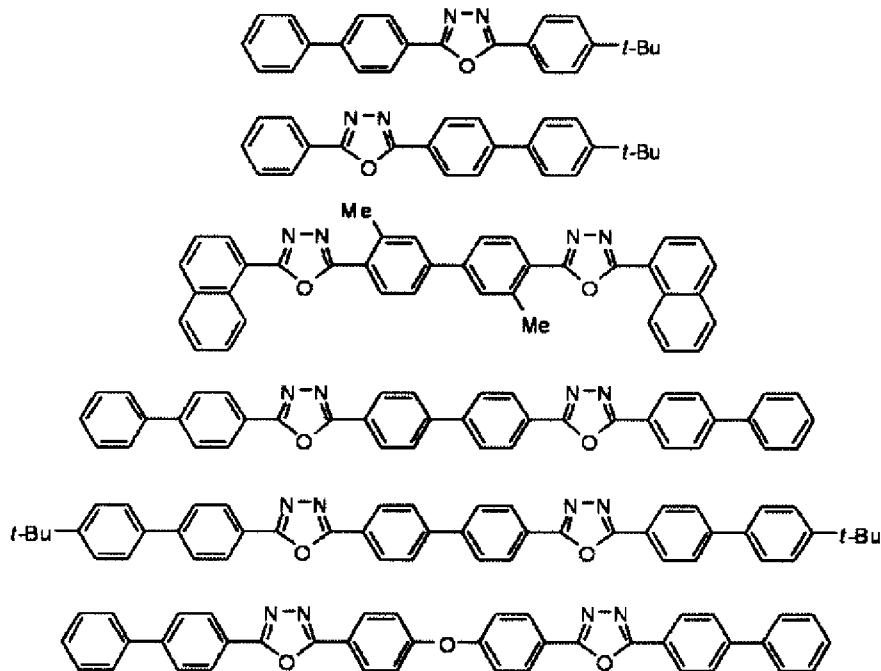
[01 17] 前記式中、Ar<sup>17</sup>、Ar<sup>18</sup>、Ar<sup>19</sup>、Ar<sup>21</sup>、Ar<sup>22</sup>及びAr<sup>25</sup>は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、Ar<sup>17</sup>とAr<sup>18</sup>、Ar<sup>19</sup>とAr<sup>21</sup>、Ar<sup>22</sup>とAr<sup>25</sup>は、たがいに同一でも異なっていてもよい。非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フエニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

[01 18] Ar<sup>r</sup>、Ar<sup>23</sup>及びAr<sup>24</sup>は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の2価の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、八<sup>r23</sup>と八<sup>r24</sup>は、たがいに同一でも異なっていてもよい。2価の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フエニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

[01 19] 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

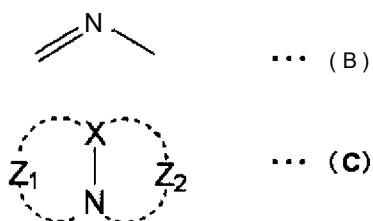
れる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[0120] [化31]



[0121] 電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の一般式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であつて、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式 (B) に示す骨格を含有する 5 員環もしくは 6 員環や、下記式 (C) に示す構造のものが挙げられる。

[0122] [化32]



[0123] 前記式 (C) 中、*X* は炭素原子もしくは窒素原子を表す。*Z* ならびに *Z*<sub>2</sub> は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

[0124] 含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5 員環もしくは 6 員環からな

る含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式 (B) と (C) もしくは上記式 (B) と下記式 (D) を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

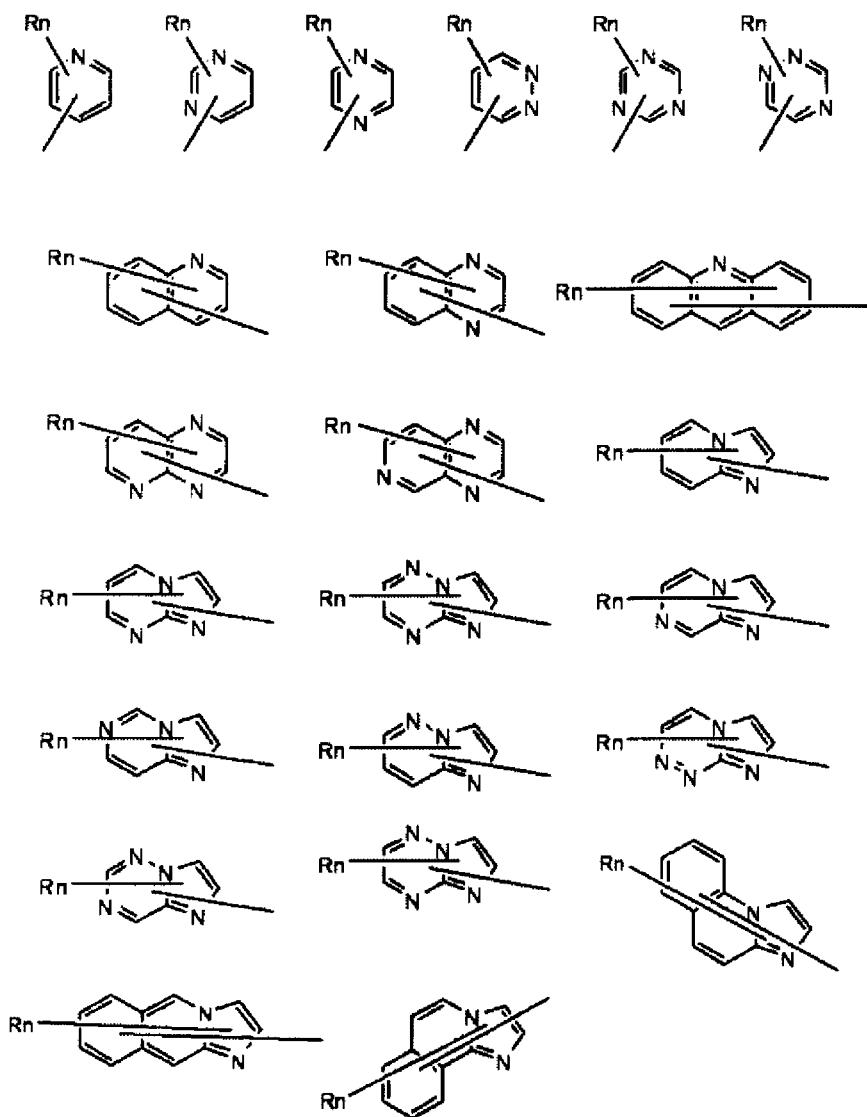
[01 25] [化 33]



[01 26] 前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の一般式で表される含窒素複素環基から選択される。

[01 27]

[化 34]



[01 28] 前記各式中、Rは、環形成炭素数6～40の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、環形成炭素数3～40の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のアルコキシ基であり、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Rは互いに同一又は異なっていてもよい。

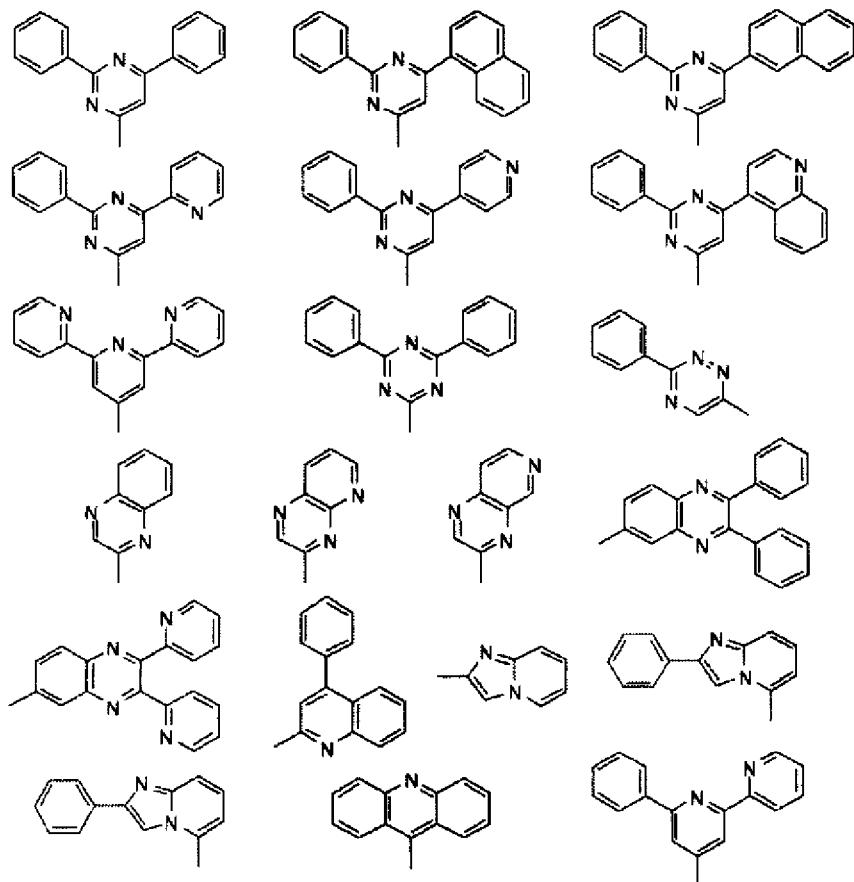
[01 29] さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。



前記式中、 $HAr$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～40の含窒素複素環基であり、 $Li$ は単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～40の非縮合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炭素数3～40の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 $Ar^1$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、 $Ar^2$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～40の非縮合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炭素数3～40の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

[0130]  $HAr$ は、例えば、下記の群から選択される。

[化35]



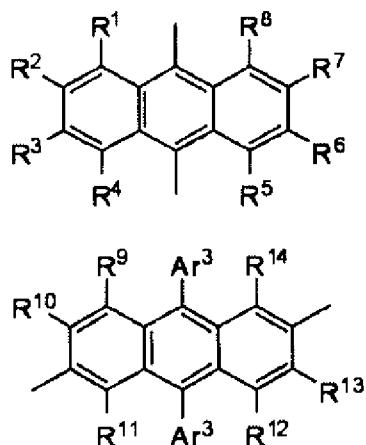
[0131]  $i$ は、例えば、下記の群から選択される。

[化36]



[01 32]  $A_{r^1}$ は、例えば、下記のアントラセンジイル基から選択される。

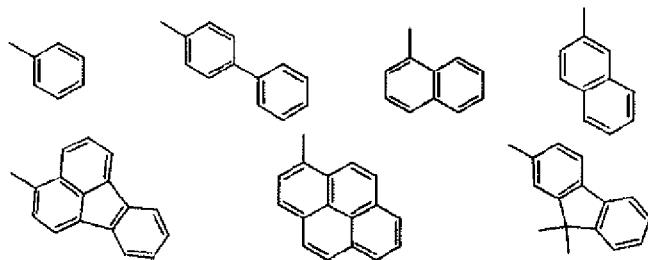
[化37]



[01 33] 前記式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、環形成炭素数6～40のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～40の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の環形成炭素数3～40の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 $A_{r^3}$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～40の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の環形成炭素数3～40の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。また、 $R^1 \sim R^8$ は、いずれも水素原子又は重水素原子である含窒素複素環誘導体であつてもよい。

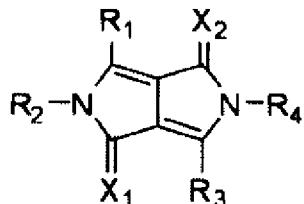
[01 34]  $A''$ は、例えば、下記の群から選択される。

[化38]



[01 35] 電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

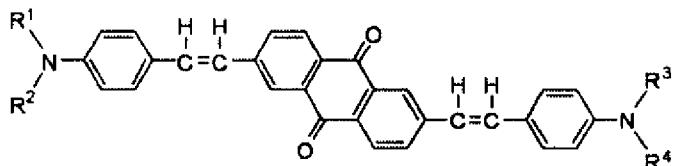
[01 36] [化39]



[01 37] 前記式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20の脂肪族基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～20の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50の複素環基を表し、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

[01 38] また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

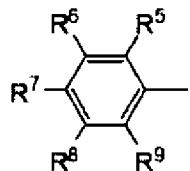
[化40]



[01 39] 前記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は互いに同一のまたは異なる基であつて、

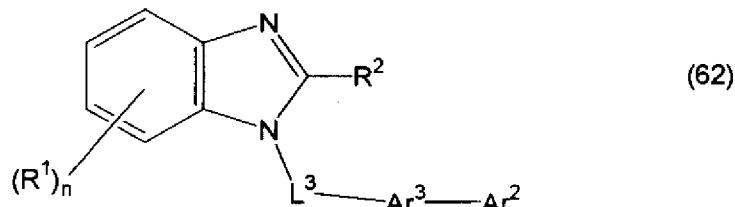
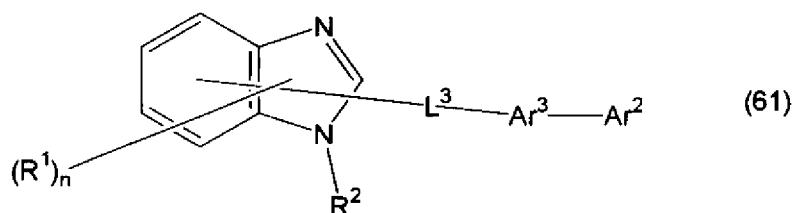
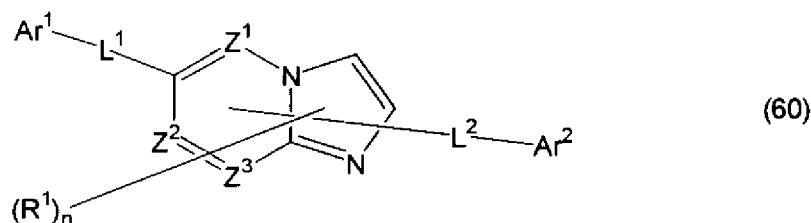
下記式で表される芳香族炭化水素基である。

[化41]



- [0140] 前記式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は互いに同一または異なる基であつて、水素原子、重水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数1～20のアルコキシル基、飽和もしくは不飽和の炭素数1～20のアルキル基、アミノ基、または炭素数1～20のアルキルアミノ基である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>の少なくとも1つは水素原子、重水素原子以外の基である。
- [0141] さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基または含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であつてもよい。
- [0142] 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42]



[0143] (式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$R^1$ 及び $R^2$ 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 $R^1$ は互いに同一でも異なっていてもよい。また、隣接する2つの $R^1$ 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。

$Ar^1$ 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。

$A''$ 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、 $A_{ri}$ 、 $A_{r^2}$ 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。)

[0144] 環形成炭素数6～50のアリール基としては、フエニル基、ナフチル基、アントリル基、フエナントリル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ビフエニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

環形成原子数5～50のヘテロアリール基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローりる基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフエニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ[1,2-a]ピリジニル基、イミダゾ[1,2-a]ピリミジニル基などが挙げられる。

炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数1～20のハロアルキル基としては、前記アルキル基の1又は2以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素および臭素から選ばれる少なくとも1のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位として有する基が挙げられる。

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基としては、前記アリール基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数 9 ~ 50 の 2 倍の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリール基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

[0145] 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。

[0146] 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、電流のリークを有效地に防止して、電子注入性を向上させることができる。

[0147] 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ので好ましい。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<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Se 及び Na<sub>2</sub>O 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 し 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<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub> 及び BeF<sub>2</sub> 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。

[0148] また、半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al し 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。

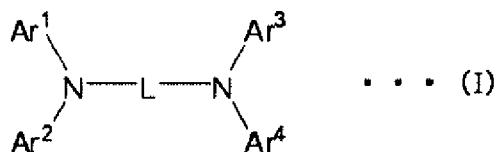
[0149] このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、  
0.1 nm~15 nm程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

## [01 50] 正孔輸送層

正孔輸送層は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。

[0151] 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 (I) で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

[化43]



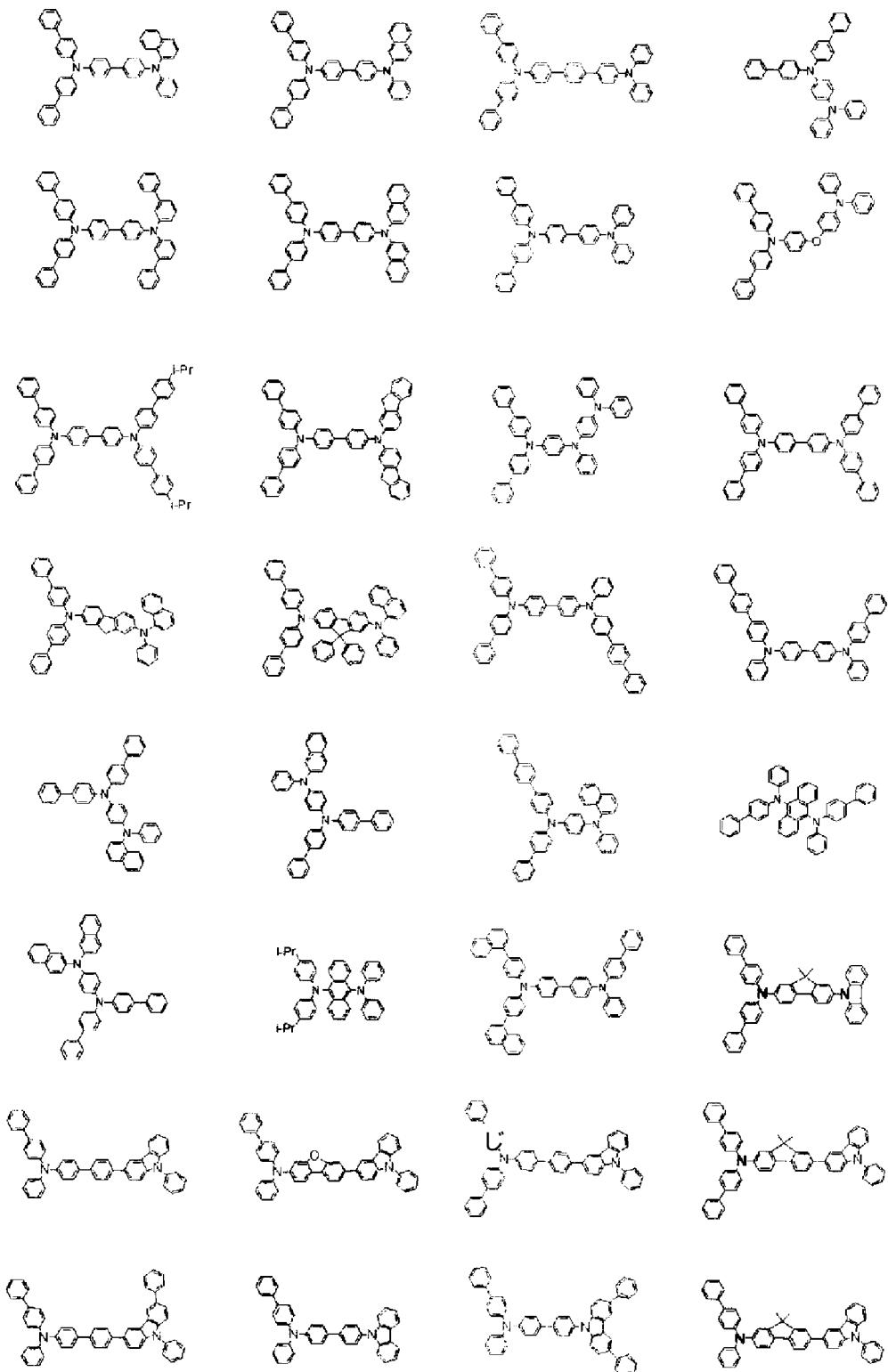
[01 52] 前記一般式 (I)において、 $A_r^1$ ～ $A_r^4$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、または、それら非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と非縮合芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

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の非縮合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の非縮合芳香族複素環基又は縮合芳

香族複素環基を表す。

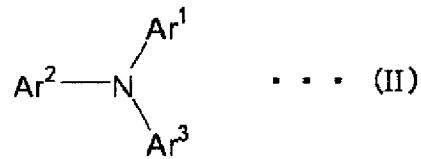
[0153] 一般式 (I) の化合物の具体例を以下に記す。

[0154] [化44]



[01 55] また、下記式 (II) 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。

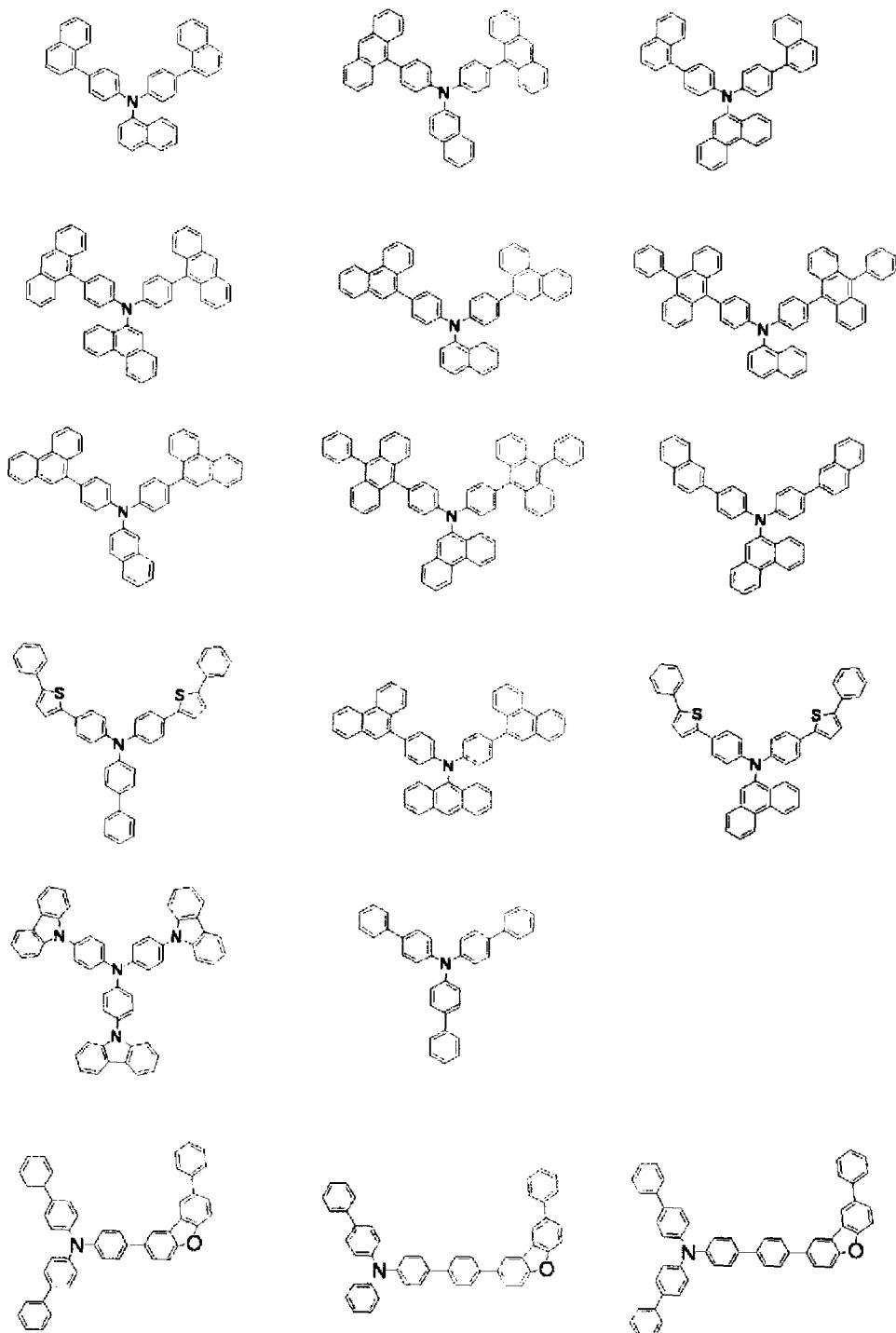
[01 56] [化45]



[01 57] 前記式 (II)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 (II) 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。

[01 58]

[化46]



[01 59] 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。

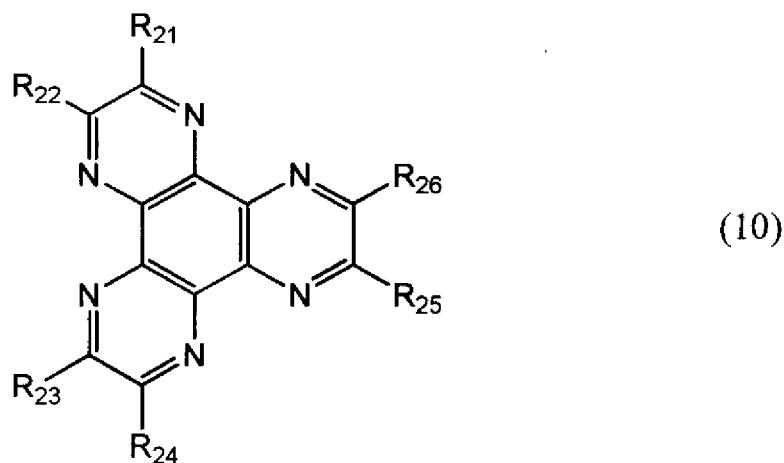
[01 60] 正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好

ま し い。

[01 61] 本発明の有機 E L 素子では、正孔輸送層または第 1 正孔輸送層の陽極側表面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。

[01 62] 前記アクセプター材料としては下記式 (10) で表される化合物が好ましい。

[化47]



[01 63] (上記式 (10) 中、  $R_{21} \sim R_{26}$  は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立にシアノ基、 $-CONH_2$ 、カルボキシル基、又は $-COOR_{27}$  ( $R_{27}$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は環形成炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を表す) を表す。ただし、 $R_{21}$  及び  $R_{22}$ 、 $R_{23}$  及び  $R_{24}$ 、並びに  $R_{25}$  及び  $R_{26}$  の 1 又は 2 以上の対が一緒にになって  $-CO-O-CO-$  で示される基を形成してもよい。)

[01 64]  $R_{27}$  としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基等が挙げられる。

[01 65] 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。

[01 66] 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)やアクセプターライ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F<sub>4</sub>T<sub>2</sub>C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Q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。

#### [01 67] 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2.6eV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。

#### [01 68] 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のエネルギー失活を抑制する機能を有する。

トリプレツト障壁層を設ける場合、発光層中の燐光発光性ドーパントの三重項エネルギーを $E_{\tau}$ 、トリプレツト障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを $E_{\tau_{TB}}$ とすると、 $E_{\tau_d} < E_{\tau_{TB}}$ のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドーパントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドーパント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができると推測される。ただし、 $E_{\tau} < E_{\tau_{TB}}$ の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差 $\Delta E_{\tau} = E_{\tau_{TB}} - E_{\tau}$ が小さい場合には、実際の電子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差 $\Delta E_{\tau}$ を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は螢光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差 $\Delta E_{\tau}$ は大きい程好ましく、0.1 eV以上であるとさらに好ましく、0.2 eV以上であると特に好ましい。

[0169] 本発明における三重項エネルギーは以下のようにして測定する。

まず、試料をEPA溶媒（ジエチルエーテル：イソペンタン：エタノール=5:5:2（容積比））に $10 \mu\text{mol/L}$ で溶解させ、燐光測定用試料とする。この燐光測定用試料を石英セルに入れ、温度77Kで励起光を照射し、放射される燐光の燐光スペクトルを測定する。これを基に換算式 $E_{\tau} (eV) = 1239.85 / \text{ス}_{edge}$ によって求めた値と定義する。「ス<sub>edge</sub>」とは、縦軸に燐光強度、横軸に波長をとつて、燐光スペクトルを表したときに、燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値（単位：nm）を意味する。

発光層のホスト材料としては、 $A_b - A_h \leq 0.1 \text{ eV}$ となるものが好ましい。ここで、 $A_b$ は障壁層材料の電子親和力を表し、 $A_h$ は発光層ホスト材料の電子親和力を表す。

本発明における電子親和力 $A_f$ とは、材料の分子に電子を一つ与えた時に放出または吸収されるエネルギーをいい、放出の場合は正、吸収の場合は負

と定義する。電子親和力  $A_f$  は、イオン化ポテンシャル  $I_p$  と光学エネルギー - ギャップ  $E_g$  (S) とにより次のように規定する。

$$A_f = I_p - E_g (S)$$

ここで、イオン化ポテンシャル  $I_p$  は、各材料の化合物から電子を取り去ってイオン化するために要するエネルギーを意味し、本発明では大気中光電子分光装置 (A C \_ 3、理研計器株式会社製) で測定した正の符号を持つ値である。光学エネルギー - ギャップ  $E_g$  (S) は、伝導レベルと価電子レベルとの差をいい、本発明では各材料のジクロロメタン希薄溶液の紫外・可視光吸收スペクトルの長波長側接線とベースライン(吸収ゼロ)との交点の波長値をエネルギーに換算して求めた正の符号を持つ値である。

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度  $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$  の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが好ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight 法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

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、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上であることが好ましい。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

[0170] 次に、実施例を用いて本発明の好ましい態様を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

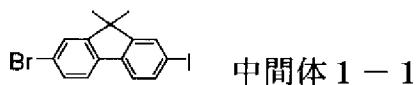
[0171] 中間体合成例 1-1 (中間体 1-1 の合成)

アルゴン雰囲気下、2-プロモ-9,9-ジメチルフルオレン 5.5 g (20.1.3 mmol) にヨウ素 2.3 g (9.0.6 mmol)、過ヨウ素酸 2 水和物 9.4 g (4.1.2 mmol)、水 4.2 ml し 酢酸 3.60 ml し 及び硫酸 1.1 ml を加え、65°C で 30 分攪拌した後、90°C で 6 時間攪拌した。

反応終了後に反応物を氷水に注入し、析出した結晶を濾取した。水で洗浄

後、メタノールで洗浄することにより、61gの白色固体を得た。FD—MS（電界脱離質量分析）により、下記中間体1—1と同定した。（収率76%）

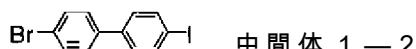
[化48]



[0172] 中間体合成例1—2（中間体1—2の合成）

中間体合成例1—1において、2—プロモ—9,9—ジメチルフルオレンの代わりに4—プロモビフェニルを46.9g用いた以外は同様に反応を行つたところ、50.6gの白色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体1—2と同定した。（収率70%）

[化49]

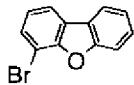


[0173] 中間体合成例1—3（中間体1—3の合成）

アルゴン雰囲気下、ジベンゾフラン78.0g(0.46mol)に脱水テトラヒドロフラン600mLを加え、−30℃に冷却し、1.65M濃度のn—ブチルリチウムヘキサン溶液300mL(0.50mol)を滴下して、攪拌しながら1時間かけて室温まで昇温した。室温で5時間攪拌後、−60℃まで冷却し、1,2—ジプロモエタン60mL(0.70mol)を1時間かけて滴下した。

室温で15時間攪拌した後、氷水1000mLに注ぎ、ジクロロメタンにて抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、濾過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、テトラヒドロフラン/メタノールで洗浄し、70gの固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体1—3と同定した。（収率62%）

[化 50]



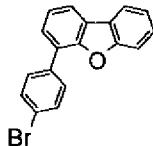
中間体 1—3

## [0174] 中間体合成例 1\_4（中間体 1\_4 の合成）

アルゴン雰囲気下、4-ヨードプロモベンゼン 28.3 g (100.0 mol)、ジベンゾフラン-4-ポロン酸 22.3 g (105.0 mmol)、Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> 2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 mL、ジメトキシエタン 150 mL し 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 150 mL (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、26.2 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1\_4 と同定した。（収率 81%）

[化 51]

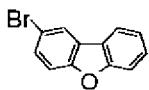


中間体 1—4

## [0175] 中間体合成例 1\_5（中間体 1\_5 の合成）

窒素雰囲気下、ジベンゾフラン 150 g (0.89 mol) に酢酸 1000 mL を加え加熱溶解させた。さらに、臭素 188 g (1.18 mol) を滴下して加えた後、室温で 20 時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、酢酸、水で順次洗浄した。粗生成物をメタノールにより数回再結晶を繰り返し、66.8 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1\_5 と同定した。（収率 30%）

[化52]



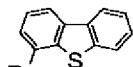
中間体 1 - 5

[0176] 中間体合成例 1\_6（中間体 1\_6 の合成）

アルゴン雰囲気下、ジベンゾチオフェン4.8.2 g (261.6 mmol) に脱水テトラヒドロフラン480 ml を加え、-30°C に冷却し、1.6 OM 濃度の n-プチルリチウムヘキサン溶液 164 ml (262.0 mol) を滴下して、攪拌しながら 1 時間かけて室温まで昇温した。室温で 3 時間攪拌後、-60°C まで冷却し、1,2-ジプロモエタン 73.7 g (393 mmol) を脱水テトラヒドロフラン 50 ml に溶かした溶液を 1 時間かけて滴下した。

室温で 15 時間攪拌した後、氷水 400 ml に注ぎ、トルエンにて抽出した。有機層を饱和食塩水で洗浄した後、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。粗生成物をヘプタンにより数回再結晶を繰り返し、33.1 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 1\_6 と同定した。（收率 48%）

[化53]



中間体 1 - 6

[0177] 中間体合成例 2\_1（中間体 2\_1 の合成）

アルゴン雰囲気下、N-フェニル-1-ナフチルアミン 2.1.9 g (10.0.0 mmol)、4-ヨードプロモベンゼン 31.1 g (110.0 mmol)、ヨウ化銅 (I) 3.8 g (20.0 mmol)、N,N'-ジメチルエチレンジアミン 4.0 g (45.0 mmol)、t-ブロキシナトリウム 19.2 g (200.0 mmol) に脱水トルエン 200 ml を加え、10°C にて 8 時間反応した。反応終了後、トルエンで抽出し、有機層を Mg

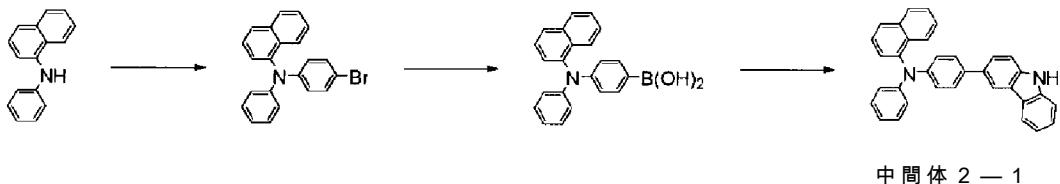
$\text{SO}_4$ で乾燥、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。粗生成物をトルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、33.6 g の白色固体を得た。FD—MSの分析により、N—(4—プロモフェニル)—1—ナフチルフェニルアミンと同定した。(収率90%)

[0178] アルゴン雰囲気下、N—(4—プロモフェニル)—1—ナフチルフェニルアミン33.6 g (89.8 mmol) に、脱水キシレン200mIを加え、—30°Cに冷却した。1.6 M濃度のn—ブチルリチウム—ヘキサン溶液60mI (96.0 mmol) を加え、1時間反応した。—70°Cに冷却した後、ホウ酸トリイソプロピル45.9 g (244.0 mmol) を加えた。反応溶液を徐々に昇温し、室温で1時間攪拌した。その後、10%塩酸溶液64mIを加え攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄後、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥、濃縮した。残渣をヘキサンで洗浄することにより15.2 g の4—[N—(1—ナフチル)—N—フェニルアミノ]フェニルポロン酸を白色固体として得た。(収率50%)

[0179] アルゴン雰囲気下、3—プロモカルバゾール9.8 g (40.0 mmol) 、4—[N—(1—ナフチル)—N—フェニルアミノ]フェニルポロン酸14.9 g (44.0 mmol) に、2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液40mI (80.0 mmol) 、ジオキサン200mIし  $\text{PdCl}_2(\text{dpbf})$  0.33 g (0.4 mmol) を加えて、12時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、室温まで冷却した。試料を分液ロートに移し、水 (100mI) を加え、ジクロロメタンにて抽出した。 $\text{MgSO}_4$ で乾燥後、ろ過、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、9.2 g の白色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体2—1と同定した。(収率50%)

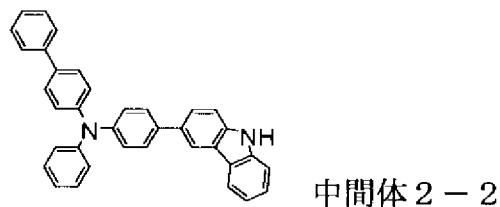
[化54]



[0180] 中間体合成例 2-2 (中間体 2-2 の合成)

中間体合成例 2-1において、N—フェニル—1—ナフチルアミンの代わりにN—フェニル—4—ビフェニルアミンを24.5 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.7 gの白色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体 2-2と同定した。(収率20%)

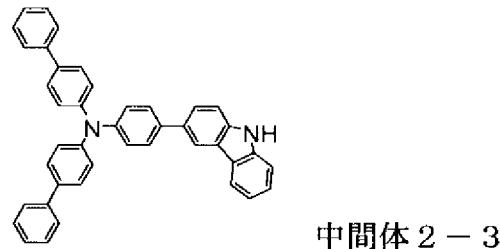
[化55]



[0181] 中間体合成例 2-3 (中間体 2-3 の合成)

中間体合成例 2-1において、N—フェニル—1—ナフチルアミンの代わりにビス(4—ビフェニリリ)アミンを32.1 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、14.1 gの白色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体 2-3と同定した。(収率25%)

[化56]



[0182] 中間体合成例 2-4 (中間体 2-4 の合成)

アルゴン雰囲気下、4-プロモ-p-ターフェニル30.9 g (100.0 mmol)、アニリン9.3 g (100.0 mmol)、t-ブロキシナトリウム13.0 g (135.3 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)460 mg (0.5 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン210 mg (1.04 mmol)に、脱水トルエン500 mLを加え、80°Cにて8時間反応した。

冷却後、水2.5 Lを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥し、15.7 g の淡黄色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-4と同定した。(収率49%)

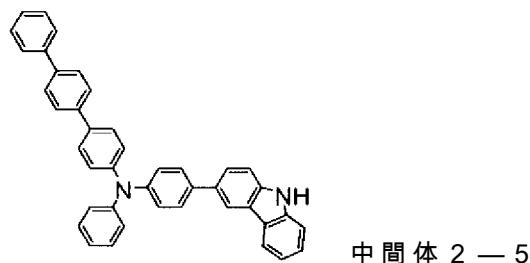
[化57]



#### [0183] 中間体合成例2-5 (中間体2-5の合成)

中間体合成例2-1において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体2-4を32.1 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、12.4 gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-5と同定した。(収率22%)

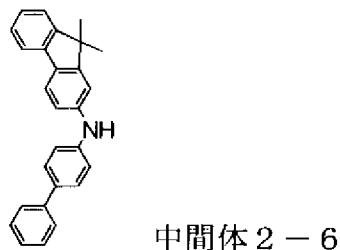
[化 58]



[01 84] 中間体合成例 2—6（中間体 2—6 の合成）

中間体合成例 2—4において、4—プロモ-p—ターフェニルの代わりに4—プロモビフェニルを23.3 g、アニリンの代わりに9,9—ジメチル-2—アミノフルオレンを20.9 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、20.6 gの淡黄色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体2—6と同定した。（収率57%）

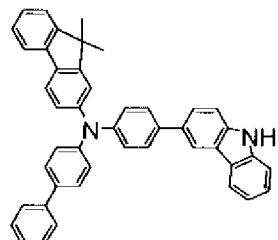
[化 59]



[01 85] 中間体合成例 2—7（中間体 2—7 の合成）

中間体合成例 2—1において、N—フェニル-1—ナフチルアミンの代わりに中間体2—6を36.1 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、15.1 gの白色固体を得た。FD—MSの分析により、下記中間体2—7と同定した。（収率25%）

[化60]

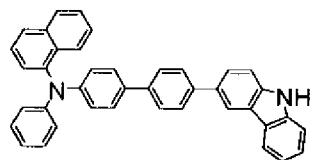


中間体 2-7

[01 86] 中間体合成例 2-8 (中間体 2-8 の合成)

中間体合成例 2-1において、4-プロモヨードベンゼンの代わりに中間体 1-2 を 39.5 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、16.1 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2-8 と同定した。  
（収率 30 %）

[化61]

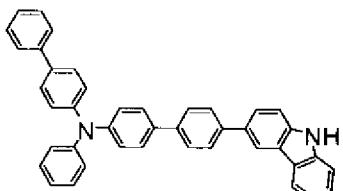


中間体 2-8

[01 87] 中間体合成例 2-9 (中間体 2-9 の合成)

中間体合成例 2-1において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに N-フェニル-4-ビフェニルアミンを 24.5 g、4-プロモヨードベンゼンの代わりに中間体 1-2 を 39.5 g 用いた以外は同様に反応を行つたところ、15.8 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2-9 と同定した。  
（収率 28 %）

[化62]

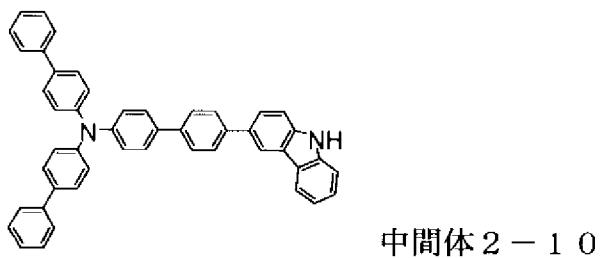


中間体 2-9

## [01 88] 中間体合成例 2 - 10 (中間体 2 - 10 の合成)

中間体合成例 2 - 1において、N—フェニル-1-ナフチルアミンの代わりにビス(4-ビフェニルリリ)アミンを32.1g、4-プロモヨードベンゼンの代わりに中間体 1 - 2 を39.5g用いた以外は同様に反応を行ったところ、12.8gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体 2 - 10 と同定した。(収率 20%)

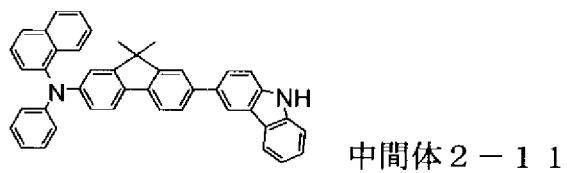
[化63]



## [01 89] 中間体合成例 2 - 11 (中間体 2 - 11 の合成)

中間体合成例 2 - 1において、4-プロモヨードベンゼンの代わりに中間体 1 - 1 を43.9g用いた以外は同様に反応を行ったところ、13.3gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体 2 - 11 と同定した。(収率 23%)

[化64]

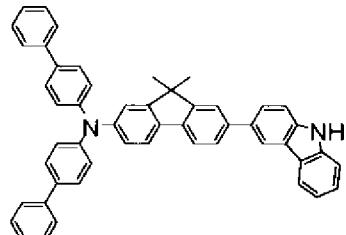


## [01 90] 中間体合成例 2 - 12 (中間体 2 - 12 の合成)

中間体合成例 2 - 1において、N—フェニル-1-ナフチルアミンの代わりにビス(4-ビフェニルリリ)アミンを32.1g、4-プロモヨードベンゼンの代わりに中間体 1 - 1 を43.9g用いた以外は同様に反応を行ったところ、12.2gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体

2 - 1 2 と同定した。(収率 18%)

[化65]



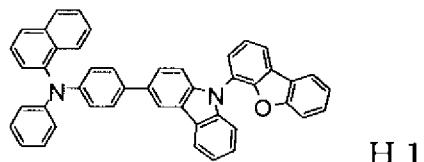
中間体 2 - 1 2

[0191] 合成実施例 1 (芳香族アミン誘導体 (H 1) の製造)

アルゴン雰囲気下、中間体 1 - 3 2.5 g (10.0 mmol)、中間体 2 - 1 4.6 g (10.0 mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.14 g (0.15 mmol)、P(tBu)<sub>3</sub>HBF<sub>4</sub> 0.087 g (0.3 mmol)、t-ブロキシナトリウム 1.9 g (20.0 mmol) に、無水キシリト 50 mL を加えて 8 時間加熱還流した。

反応終了後、反応液を 50 °C に冷却し、セライト、及びシリカゲルを通して濾過を行い、濾液を濃縮した。得られた濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、3.1 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 1) と同定した。(収率 50%)

[化66]

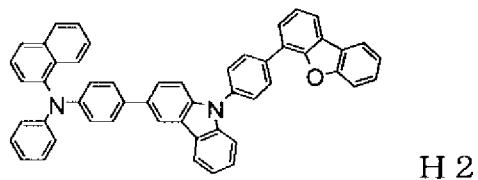


H 1

[0192] 合成実施例 2 (芳香族アミン誘導体 (H 2) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1 - 3 の代わりに中間体 1 - 4 を 3.2 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.2 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 2) と同定した。(収率 60%)

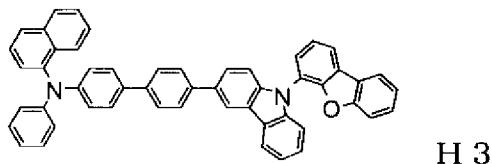
[化67]



[0193] 合成実施例3 (芳香族アミン誘導体(H3)の製造)

合成実施例1において、中間体2-1の代わりに中間体2-8を5.4g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.5gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族アミン誘導体(H3)と同定した。(収率50%)

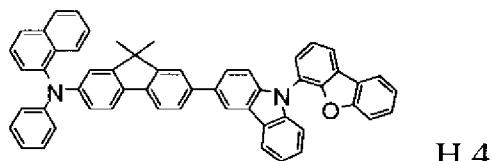
[化68]



[0194] 合成実施例4 (芳香族アミン誘導体(H4)の製造)

合成実施例1において、中間体2-1の代わりに中間体2-11を5.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.5gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記芳香族アミン誘導体(H4)と同定した。(収率47%)

[化69]

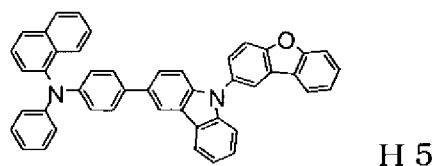


[0195] 合成実施例5 (芳香族アミン誘導体(H5)の製造)

合成実施例1において、中間体1-3の代わりに中間体1-5を2.5g

用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.4 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 5) と同定した。(収率 55%)

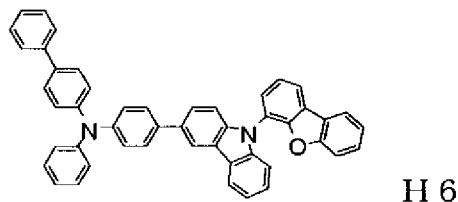
[化70]



[0196] 合成実施例 6 (芳香族アミン誘導体 (H 6) の製造)

合成実施例 1において、中間体 2-1 の代わりに中間体 2-2 を 4.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.3 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 6) と同定した。(収率 50%)

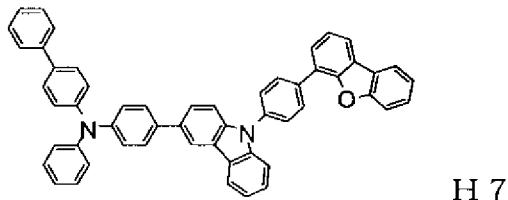
[化71]



[0197] 合成実施例 7 (芳香族アミン誘導体 (H 7) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1-3 の代わりに中間体 1-4 を 3.2 g 、中間体 2-1 の代わりに中間体 2-2 を 4.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.5 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 7) と同定した。(収率 62%)

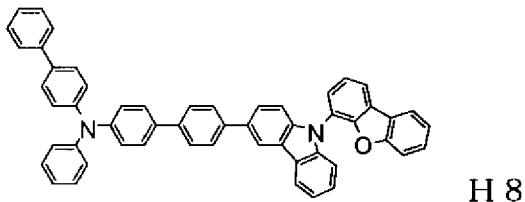
[化72]



[01 98] 合成実施例 8 (芳香族アミン誘導体 (H 8 ) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 2 - 1 の代わりに中間体 2 - 9 を 5 . 6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3 . 5 g の白色結晶を得た。F D - M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 8 ) と同定した。(収率 4 8 %)

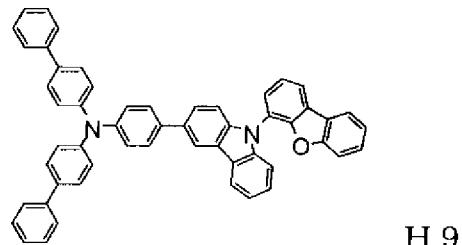
[化73]



[01 99] 合成実施例 9 (芳香族アミン誘導体 (H 9 ) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 2 - 1 の代わりに中間体 2 - 3 を 5 . 6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3 . 4 g の白色結晶を得た。F D - M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 9 ) と同定した。(収率 4 7 %)

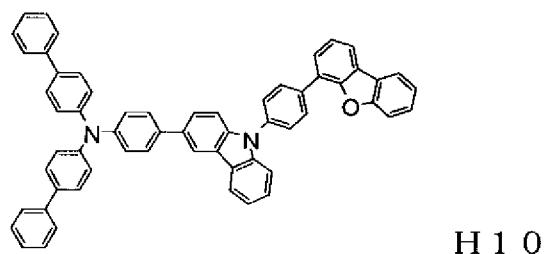
[化74]



## [0200] 合成実施例 10 (芳香族アミン誘導体 (H 10) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1-3 の代わりに中間体 1-4 を 3.2 g、中間体 2-1 の代わりに中間体 2-3 を 5.6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.4 g の白色結晶を得た。F D-M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 10) と同定した。(収率 55%)

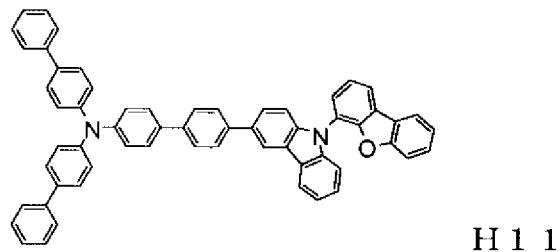
[化75]



## [0201] 合成実施例 11 (芳香族アミン誘導体 (H 11) の製造)

合成実施例 1において、中間体 2-1 の代わりに中間体 2-10 を 6.4 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.8 g の白色結晶を得た。F D-M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 11) と同定した。(収率 47%)

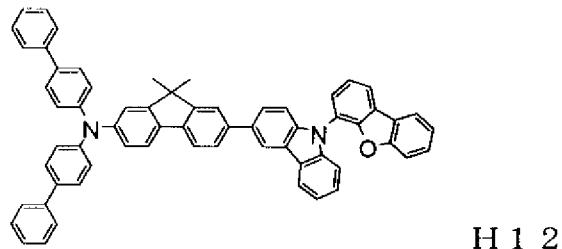
[化76]



## [0202] 合成実施例 12 (芳香族アミン誘導体 (H 12) の製造)

合成実施例 1において、中間体 2-1 の代わりに中間体 2-12 を 6.8 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.4 g の白色結晶を得た。F D-M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 12) と同定した。(収率 40%)

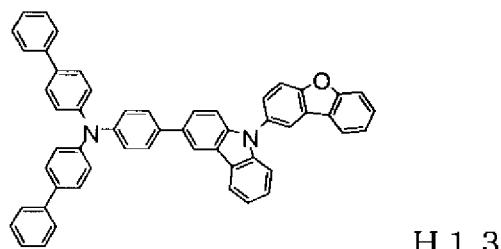
[化77]



[0203] 合成実施例 13 (芳香族アミン誘導体 (H 1 3) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 1 - 3 の代わりに中間体 1 \_ 5 を 2 . 5 g 、中間体 2 \_ 1 の代わりに中間体 2 — 3 を 5 . 6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3 . 6 g の白色結晶を得た。F D—M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 1 3) と同定した。(収率 5 0 %)

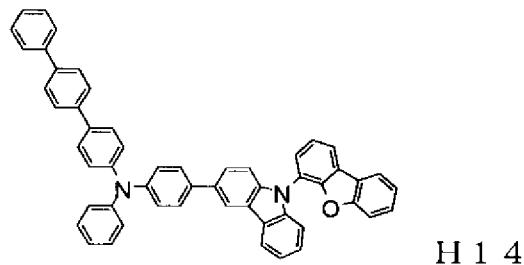
[化78]



[0204] 合成実施例 14 (芳香族アミン誘導体 (H 1 4) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 2 - 1 の代わりに中間体 2 \_ 5 を 5 . 6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、2 . 9 g の白色結晶を得た。F D—M S の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 1 4) と同定した。(収率 4 0 %)

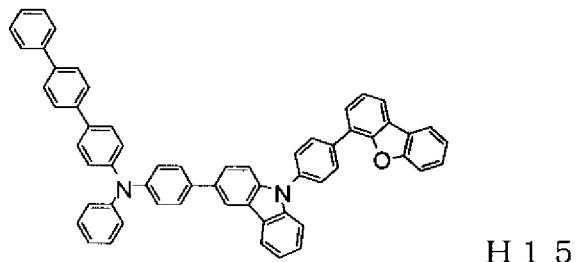
[化79]



[0205] 合成実施例 15 (芳香族アミン誘導体 (H 15) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 1 - 3 の代わりに中間体 1\_4 を3.2 g、中間体 2\_1 の代わりに中間体 2\_5 を5.6 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.6 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 15) と同定した。(収率 45%)

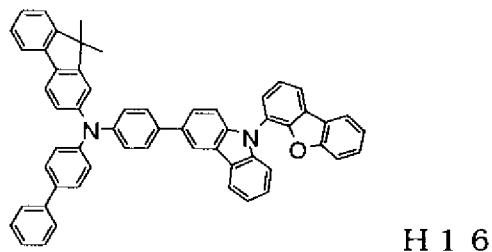
[化80]



[0206] 合成実施例 16 (芳香族アミン誘導体 (H 16) の製造 )

合成実施例 1において、中間体 2 - 1 の代わりに中間体 2\_7 を6.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.8 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 16) と同定した。(収率 50%)

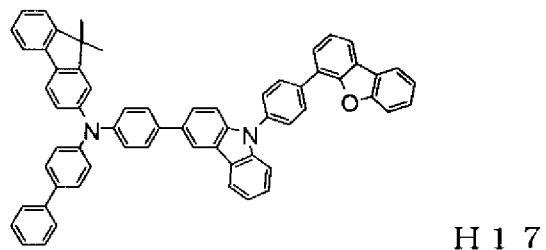
[化81]



[0207] 合成実施例 17 (芳香族アミン誘導体 (H 17) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1\_3 の代わりに中間体 1\_4 を 3.2 g 、中間体 2\_1 の代わりに中間体 2\_7 を 6.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、5.1 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 17) と同定した。(収率 60%)

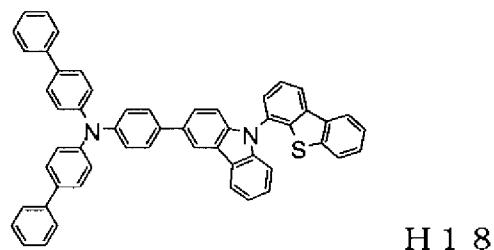
[化82]



[0208] 合成実施例 18 (芳香族アミン誘導体 (H 18) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1\_3 の代わりに中間体 1\_6 を 2.6 g 、中間体 2\_1 の代わりに中間体 2\_3 を 5.6 g 、用いた以外は同様に反応を行ったところ、2.8 g の白色結晶を得た。FD—MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 18) と同定した。(収率 38%)

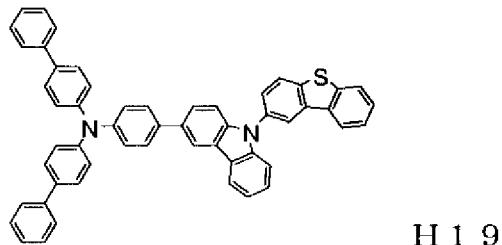
[化83]



[0209] 合成実施例 19 (芳香族アミン誘導体 (H 19) の製造)

合成実施例 1において、中間体 1-3 の代わりに 2-プロモジベンゾチオフェンを 2.6 g、中間体 2-1 の代わりに 中間体 2-3 を 5.6 g、用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.8 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H 19) と同定した。(収率 50 %)

[化84]



[0210] 実施例 1

## 有機EL素子の作製

25 mm × 75 mm × 1.1 mm の ITO 透明電極ライン付きガラス基板 (ジオマテイック社製) をイソプロピルアルコール中で 5 分間超音波洗浄し、さらに、30 分間 UV (Ultraviolet) オゾン洗浄した。

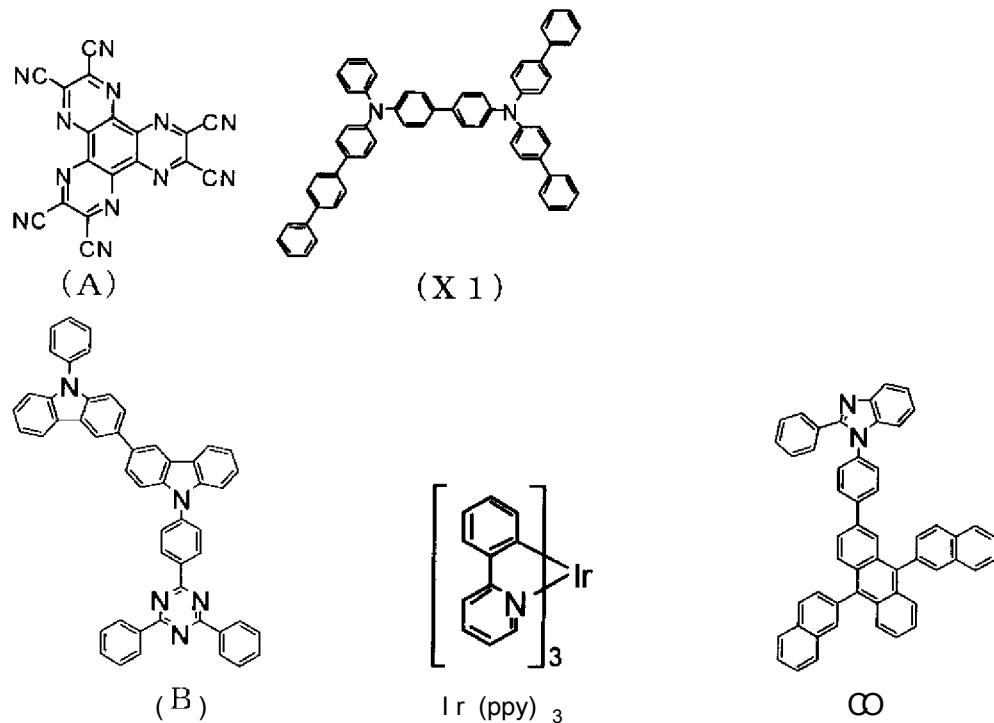
洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている面上に前記透明電極を覆うようにして下記アクセプター化合物 (A) を蒸着し、膜厚 5 nm のアクセプターフィルムを成膜した。このアクセプター膜上に、第 1 正孔輸送材料として下記芳

香族アミン誘導体(X 1)を蒸着し、膜厚120nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として前記合成実施例6で得た芳香族アミン誘導体(H 6)を蒸着し、膜厚47nmの第2正孔輸送層を成膜した。

この正孔輸送層上に、発光用ホストである化合物(B)と発光用ドーパントであるIr(ppy)<sub>3</sub>とを厚さ40nmで共蒸着し、発光発光層を得た。Ir(ppy)<sub>3</sub>の濃度は10質量%であった。

続いて、この発光発光層上に、厚さ20nmの化合物(C)、厚さ1nmのLiF、厚さ80nmの金属Alを順次積層し、陰極を形成した。なお、電子注入性電極であるLiFは、1A/m<sup>2</sup>の成膜速度で形成した。

[021 1] [化85]



[021 2] 有機EL素子の発光性能評価

以上のように作製した有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度(し)、電流密度を測定し、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>における電流効率(L/J)、駆動電圧(V)を求めた。さらに初期輝度20000cd/m<sup>2</sup>における素子寿命を求めた。ここで、80%寿命とは、定電流駆動時において、

輝度が初期輝度の 80 % に減衰するまでの時間をいう。本件において、初期輝度  $20000 \text{ cd/m}^2$  から  $16000 \text{ cd/m}^2$  に減衰するまでの時間をいう。結果を表 1 に示す。

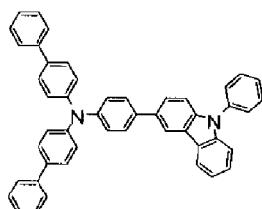
[0213] 実施例 2 ~ 14

実施例 1において、第 2 正孔輸送材料として芳香族アミン誘導体 (H6) の代わりに、表 1 に記載の芳香族アミン誘導体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 (L) 、電流密度を測定し、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  における電流効率 (L / J) 、駆動電圧 (V) を求めた。さらに初期輝度  $20000 \text{ cd/m}^2$  における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

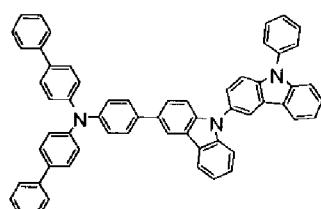
[0214] 比較例 1 ~ 4

実施例 1において、第 2 正孔輸送材料として芳香族アミン誘導体 (H6) の代わりに、下記比較化合物 1 ~ 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 (L) 、電流密度を測定し、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  における電流効率 (L / J) 、駆動電圧 (V) を求めた。さらに初期輝度  $20000 \text{ cd/m}^2$  における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

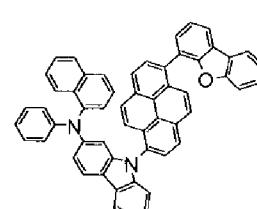
[化86]



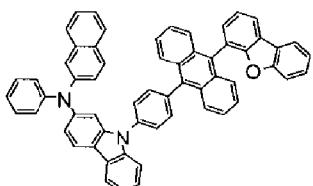
(比較化合物 1)



(比較化合物 2)



(比較化合物 3)



(比較化合物 4)

[021 5] [表 1]

表 1

		第2 正孔輸送材料	測定結果		
			発光効率 (cd/A) @10mA/cm <sup>2</sup>	駆動電圧(V) @10mA/cm <sup>2</sup>	80%寿命 (時間)
実施例	1	H 6	6 2. 7	4. 3	1 2 0
	2	H 7	6 1. 2	4. 2	1 0 5
	3	H 8	6 2. 0	4. 2	1 1 0
	4	H 9	6 2. 5	4. 3	1 4 0
	5	H 1 0	6 0. 5	4. 2	1 2 0
	6	H 1 1	6 2. 0	4. 2	1 3 0
	7	H 1 2	6 2. 2	4. 1	1 1 0
	8	H 1 3	6 1. 0	4. 0	1 2 0
	9	H 1 4	6 0. 0	4. 2	1 4 5
	1 0	H 1 5	5 8. 4	4. 1	1 3 0
	1 1	H 1 6	6 2. 3	4. 1	1 1 0
	1 2	H 1 7	6 0. 3	4. 0	1 0 5
	1 3	H 1 8	6 2. 3	4. 3	1 3 5
	1 4	H 1 9	6 1. 3	4. 0	1 3 0
比較例	1	比較化合物 1	5 5. 5	4. 2	1 0 5
	2	比較化合物 2	6 0. 3	4. 0	3 0
	3	比較化合物 3	3 1. 3	4. 1	4 0
	4	比較化合物 4	3 3. 7	4. 1	4 0

[021 6] 上記実施例 2、5、10 及び 12 と、比較例 3 及び 4 との対比より、上記式 (1) で表される本発明の芳香族アミン誘導体は、L<sub>2</sub>で示される連結基において共役系の広がりが小さい(例えばフエニレン基)ため、LUMOとHOMOの差が大きくなり、すなわちエネルギーアップが大きくなるため、発光効率に優れるものと認められる。さらに、実施例 1 と 2、実施例 5 と 9、実施例 11 と 12 の対比より、上記 L<sub>2</sub>で示される連結基は、フエニレン基よりも単結合であることが好ましいものと認められる。

また、実施例 4 と 8、実施例 13 と 14 の対比より、式 (a) で表される構造は、2位で結合するよりも、4位で結合する方が好ましいと認められる。

### 産業上の利用可能性

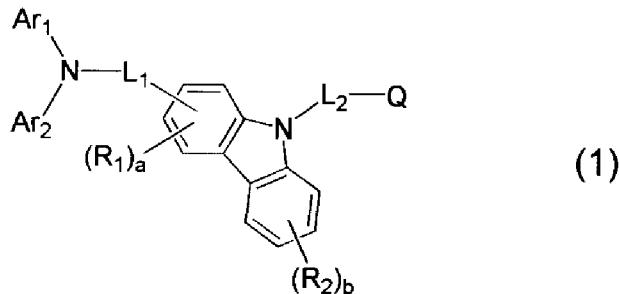
[0217] 以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体は、長寿命であり、高効率での駆動が可能な有機EL素子を実現する材料として有用である

。

## 請求の範囲

[請求項 1] 下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

[化1]



[式(1)において、

しは、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。

L<sub>2</sub>は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数5～30のヘテロアリーレン基、又は、置換もしくは無置換のアリーレン基を表わし、該アリーレン基は、フエニレン基、ビフエニリレン基、ターフェニリレン基、ナフチレン基、フエナントリレン基、クリセニレン基、ペリレニレン基、及びフルオレニレン基から選ばれる。

Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30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表す。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、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のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールシリル基、置換もしくは無置

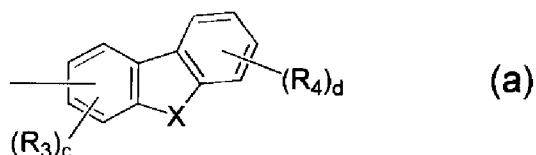
換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、又は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>1</sub> 同士、隣接する R<sub>2</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

a は、0 ~ 3 の整数を表す。

b は、0 ~ 4 の整数を表す。

Q は、下記式 (a) で表わされる基である。]

[化2]



[式 (a)において、

X は、酸素原子、又は硫黄原子を表わす。

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、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 のハロアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、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炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基であり、隣接する R<sub>3</sub> 同士、隣接する R<sub>4</sub> 同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

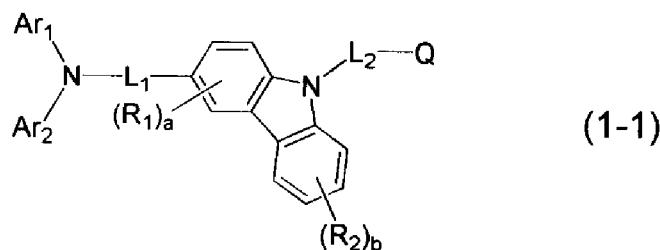
c は、0 ~ 3 の整数を表す。

d は、0 ~ 4 の整数を表す。]

[請求項2] 下記式 (1-1) で表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体

。

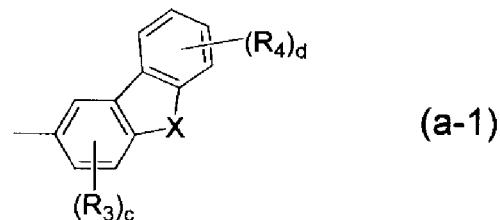
[化3]



[式 (1-1)において、し、L<sub>2</sub>、A r<sub>1</sub>、A r<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、a、b 及びQは、それぞれ前記式 (1)におけるものと同義である。]

[請求項3] 前記Qが下記式 (a-1) で表される請求項1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。

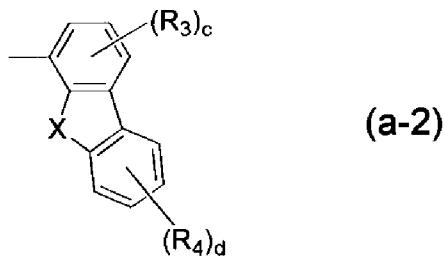
[化4]



[式 (a-1)において、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、c、d、及びXは、それぞれ前記式 (a)におけるものと同義である。]

[請求項4] 前記Qが下記式 (a-2) で表される請求項1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。

[化5]

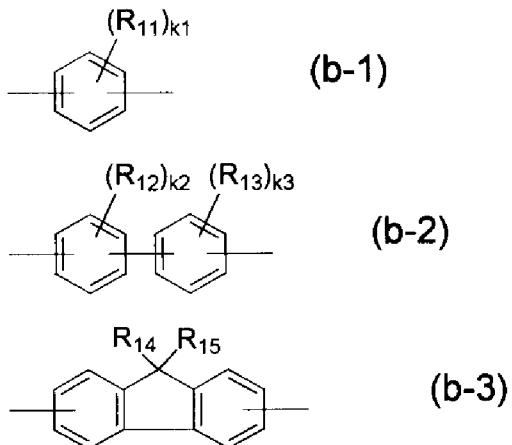


[式 (a-2)において、 $R_3$ 、 $R_4$ 、c、d、及びXは、それぞれ前記式 (a)におけるものと同義である。]

[請求項5]

前記し及び $L_2$ の少なくとも一方が、単結合又は下記式 (b-1) ~ (b-3) のいずれかで表される連結基である請求項1~4のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

[化6]



[式 (b-1) ~ (b-3)において、

$R_{11}$  ~  $R_{13}$ は、それぞれ独立に、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1~10のアルキルシリル基、置換も

しくは無置換の炭素数6～30のアリールシリル基、置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、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炭素数5～30のヘテロアリール基であり、隣接するR<sub>11</sub>同士、隣接するR<sub>12</sub>同士、隣接するR<sub>13</sub>同士のそれぞれが互いに結合し、ベンゼン環の環形成炭素と共に環構造を形成してもよい。

R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>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3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、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炭素数5～30のヘテロアリール基である。

、～には、0～4の整数を表す。]

[請求項6] 前記しが前記式(b-1)～(b-3)のいずれかで表される連結基である請求項5に記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項7] 前記L<sub>2</sub>が単結合又は前記式(b-1)～(b-3)のいずれかで表される連結基である請求項5に記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項8] 前記L<sub>2</sub>が単結合又は前記式(b-1)で表される連結基である請求項7に記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項9] 前記Xが酸素原子を表す請求項1～8のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項10] 前記Xが硫黄原子を表す請求項1～8のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[請求項12] 正孔輸送材料である請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[請求項13] 陽極、陰極、及び該陽極と陰極の間に1層以上からなる有機薄膜層

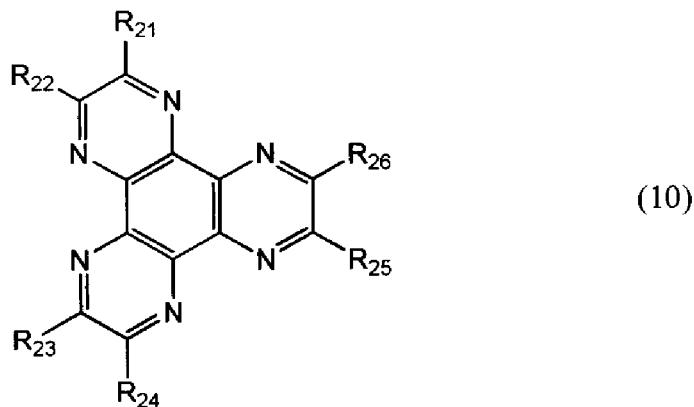
を有し、該有機薄膜層が発光層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層の少なくとも1層が請求項1～10のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子

[請求項14] 前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、前記芳香族アミン誘導体が該正孔輸送層に含有されている請求項13に記載の有機エレクトロリミネッセンス素子。

[請求項15] 前記正孔輸送層にアクセプター材料を含有する層が接合されている請求項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] 前記アクセプター材料が、下記式(10)で表される請求項15に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]

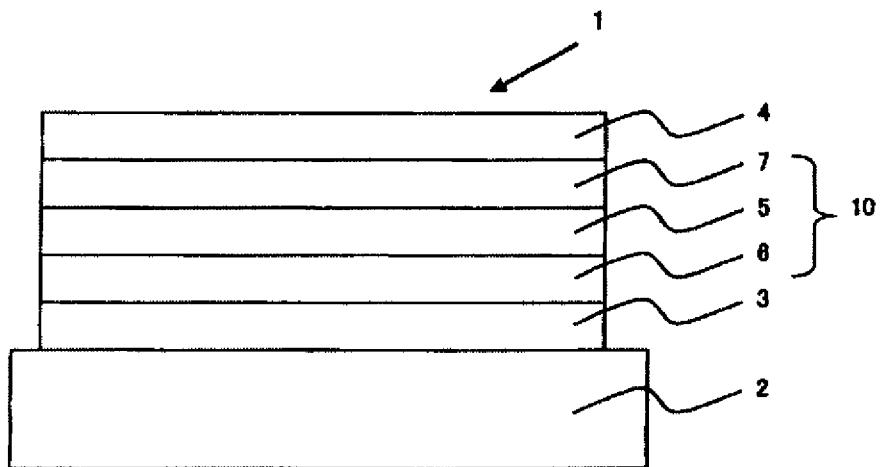


(式(10)中、R<sub>21</sub>～R<sub>26</sub>は、それぞれ独立にシアノ基、—C≡N、カルボキシ基、もしくは—COOR<sub>27</sub>(R<sub>27</sub>は、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基を表す)であるか、又はR<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>及びR<sub>24</sub>、並びにR<sub>25</sub>及びR<sub>26</sub>の1又は2以上の対が互いに結合して—CO—O—CO—で示される基を形成する。)

[請求項17] 前記発光層が燐光発光材料を含有する請求項13～16のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項 18] 前記燐光発光材料がイリジウム (I r) , オスミウム (O s) 又は白金 (P t) 金属のオルトメタル化錯体である請求項 17 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 / JP2 012 / 073224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 C 07D4 05/04 (2006.01)i, C 07D4 09/04 (2006.01)i, C 09K1 11/06 (2006.01)i,  
 H01 L51 /50 (2006.01)i, C 07D4 87/14 (2006.01)n

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C 07D4 05/04, C 07D4 09/04, C 09K1 11/06, H01L51/50, C 07D4 87/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 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/REGI STRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0079402 A (CS EI solar Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), entire text (claim 1) (Family : none )	1-18
Y	KR 10-2010-0033265 A (LG Chem, Ltd.), 29 March 2010 (29.03.2010), entire text (claim 1) (Family : none )	1-18
Y	WO 2009/110360 A1 (Idemitsu su Kosan Co., Ltd.), 11 September 2009 (11.09.2009), entire text (claim 5; examples) & US 2011/0017983 A1 & KR 10-2010-0131995 A	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
 26 September, 2012 (26.09.12)

Date of mailing of the international search report  
 09 October, 2012 (09.10.12)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 073224

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	wo 2009/020095 AI (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text (claim 1; examples) & US 2009/0066235 AI & EP 2177516 AI & KR 10-2010-0038193 A	1-18
Y	JP 2009-267257 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (claim 1; paragraph [0029]; examples) (Family : none)	1-18
Y	wo 2007/077810 AI (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 July 2007 (12.07.2007), entire text (claim 1; paragraphs [0061] to [0070]; examples) & US 2009/0096360 AI & EP 1970976 AI	1-18
Y	wo 2009/060780 AI (Konica Minolta Holdings, Inc.), 12 May 2009 (12.05.2009), entire text (claim 1; paragraphs [0094] to [0123]; examples) (Family : none)	1-18
Y	wo 2010/044342 AI (Konica Minolta Holdings, Inc.), 22 April 2010 (22.04.2010), entire text (claim 3; paragraphs [0063] to [0077]; examples) (Family : none)	1-18
Y	wo 2009/104488 AI (Konica Minolta Holdings, Inc.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text (claim 1; paragraphs [0040] to [0059]; examples) (Family : none)	1-18
Y	wo 2011/093220 AI (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text (claim 6; paragraphs [0054] to [0059]; examples) (Family : none)	1-18
Y	wo 2011/040607 AI (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text (particularly, paragraphs [0060] to [0063]) (Family : none)	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT / JP2 012 / 073224
---

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-078362 A (Toray Industries, Inc.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text (Family : none )	1-18
A	JP 2008-195841 A (Toray Industries, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), entire text (Family : none )	1-18

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I.P.C.))

IntCl. C07D405/04 (2006. 01) i, C07D409/04 (2006. 01) i, C09K11/06 (2006. 01) i, H01L51/50 (2006. 01) i,  
C07D487/14 (2006. 01) n

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(I.P.C.))

IntCl. C07D405/04, C07D409/04, C09K11/06, H01L51/50, C07D487/14

## 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

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

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

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
Y	KR 10-2011-0079402 A (CS Elsolar Co., Ltd.) 2011. 07. 07, 全文 請求項1等) (ファミリーなし)	1-18
Y	KR 10-2010-0033265 A (LG Chem, Ltd.) 2010. 03. 29, 全文 請求項1等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2009/110360 A1 (出光興産株式会社) 2009. 09. 11, 全文 請求項5、実施例等) & US 2011/0017983 A1 & KR 10-2010-0131995 A	1-18

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

- IA」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
- IE」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
- IL」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)
- IT」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP」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

- KE」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつ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
- KI」特に関連のある文献であつて、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つて、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

26.09.2012

## 国際調査報告の発送日

09.10.2012

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三木 寛

4P 4151

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

c (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文獻の カテゴリーお	引用文獻名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/020095 A1 (出光興産株式会社) 2009. 02. 12, 全文 請求項 1、実施例等) & US 2009/0066235 AI & EP 2177516 AI & KR 10-2010-0038193 A	1-18
Y	JP 2009-267257 A (出光興産株式会社) 2009. 11. 12, 全文 請求項 1、段落 0029、実施例等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2007/077810 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2007. 07. 12, 全文 請求項 1、段落 0061-0070、実施例等) & US 2009/0096360 AI & EP 1970976 AI	1-18
Y	WO 2009/060780 AI (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 05. 12, 全文 請求項 1、段落 0094—0123、実施例等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2010/044342 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 04. 22, 全文 請求項 3、段落 0063- 0077、実施例等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2009/104488 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 08. 27, 全文 請求項 1 >段落 0040-0059、実施例等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2011/093220 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011. 08. 04, 全文 請求項 6、段落 0054-0059、実施例等) (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2011/040607 A1 (出光興産株式会社) 2011. 08. 25, 全文 (特に、段落 0060-0063) (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-078362 A (東レ株式会社) 2008. 04. 03 , 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2008-195841 A (東レ株式会社) 2008. 08. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-18