

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年2月7日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/016018 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01)

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064920

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

(22) 国際出願日: 2007年7月30日 (30.07.2007)

(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2006-213328 2006年8月4日 (04.08.2006) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 正和 (FU-NAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent device material composed of an aromatic amine derivative of a specific structure having a bulky substituent at an end. Also disclosed is an organic electroluminescent device wherein an organic thin film composed of one or more layers including at least a light-emitting layer is interposed between a cathode and an anode, and at least one layer of the organic thin film contains the organic electroluminescent device material by itself or as a component of a mixture. The organic electroluminescent device has long life, high luminance and high luminous efficiency. Namely, the organic electroluminescent device material enables to realize such an organic electroluminescent device.

(57) 要約: 末端に嵩高い置換基を有する特定構造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、並びに、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、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又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、寿命が長く、高発光輝度及び高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

WO 2008/016018 A1

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及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、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用材料及びそれを用いた有機EL素子に関し、特に、寿命が長く、高発光輝度及び高発光効率な有機EL素子及びそれを実現する有機EL素子用材料に関するものである。

背景技術

[0002] 有機物質を使用した有機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EL素子は、発光層及び該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、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現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、さらなる高発光効率、長寿命が要求されている。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている(特許文献1)。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ において、 $1650\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度しか得られておらず、効率は $1\text{cd}/\text{A}$ であって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている(特許文献2)。しかしながら、この技術においても、効率は $1\sim 3\text{cd}/\text{A}$ 程度で低く、実用化のための改良が求められていた。一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミンなどを添加したものを用いた長寿命の有機EL素子が提案されている(特許文献3)。しかしながら、この素子は、寿命が十分ではなく、さらなる改良が求められていた。

また、特許文献4には、末端にそれぞれベンゼン環を有する置換基で置換された有機EL素子用材料が記載されている。しかしながら、この有機EL素子用材料は、蒸着温度が高いため、素子作製中に材料が分解してしまう。

[0003] 特許文献1:特開平11-3782号公報

特許文献2:特開平8-12600号公報

特許文献3:国際公開WO94/006157号公報

特許文献4:特開平10-251633号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

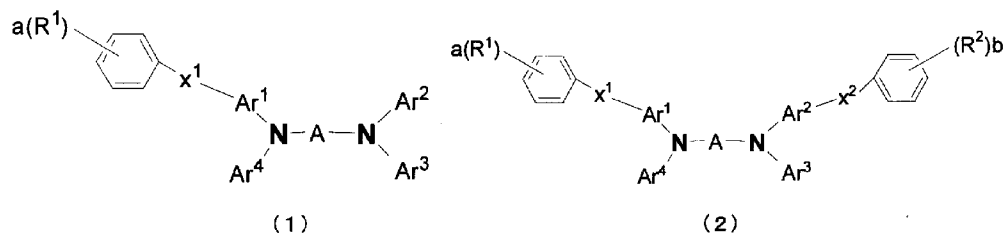
[0004] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、寿命が長く、高発光輝度及び高発光効率な有機EL素子及びそれを実現する有機EL素子用材料を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0005] 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、下記一般式(1)又は(2)で表されるような末端に嵩高い置換基を有する芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)又は(2)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

[0006] [化1]



[式中、Aは、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の縮合芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換

の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基 (Ar^1 は2価、 Ar^2 は1価又は2価、 $Ar^3 \sim Ar^4$ はそれぞれ1価の基)を表す。

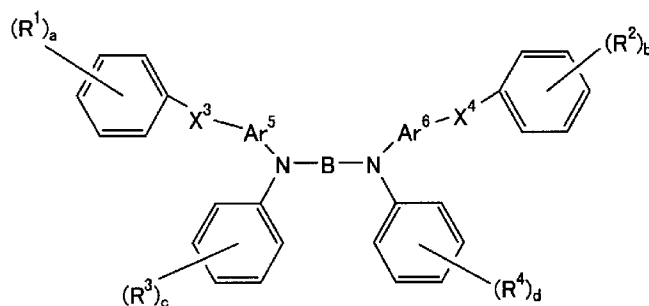
$X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-(CH_x)_{2x}-O-(CH_y)_{2y}-$ (x 及び y は、それぞれ0～20の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない)、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキリデン基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～10の2価の脂肪族環基を表す。

$R^1 \sim R^2$ 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1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数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のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

a 及び b は、それぞれ1～5の整数を表し、 a 、 b が2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^2$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。]

[0007] また、本発明は、下記一般式(5)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

[化2]



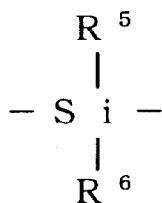
(5)

[0008] [式中、Bは、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基を表す。

$\text{X}^3 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[0009] [化3]



($\text{R}^5 \sim \text{R}^6$ 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1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表す。)

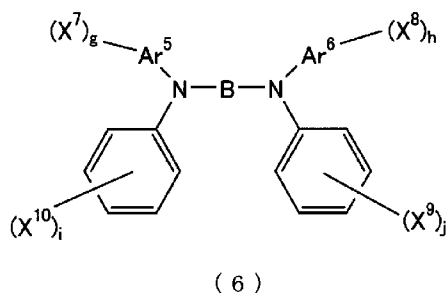
[0010] $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無

置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

a～dは、それぞれ1～5の整数を表し、a～dが2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。]

[0011] また、本発明は、下記一般式(6)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

[化4]

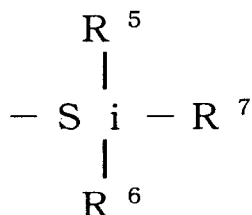


[0012] [式中、Bは、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$Ar^5 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基を表す。

$X^7 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[0013] [化5]



($\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 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1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表す。)

g、h、i及びjは、それぞれ0～1であり、g～jの全てが0である場合はない。]

[0014] さらに、本発明は、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EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記有機EL素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても劣化しづらく寿命が長い。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]合成実施例1において得られた芳香族アミン誘導体の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。

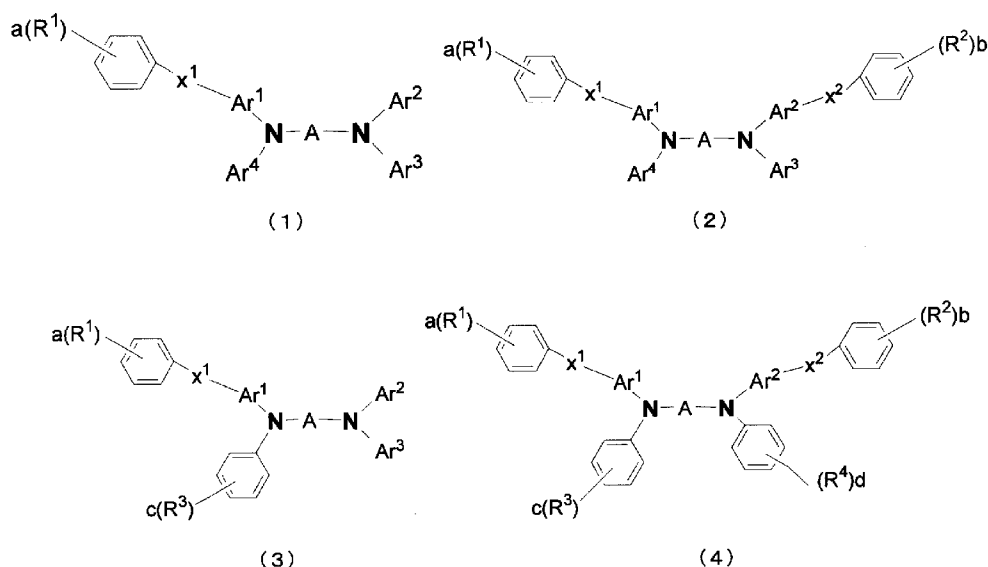
[図2]合成実施例3において得られた芳香族アミン誘導体の ^1H -NMRスペクトルを示す図である。

[図3]合成実施例3において得られた芳香族アミン誘導体の最大蛍光波長を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の有機EL素子用材料は、下記(1)又は(2)で表される芳香族アミン誘導体からなり、(3)又は(4)で表される芳香族アミン誘導体であると好ましい。

[化6]



[0018] 一般式(1)～(4)において、Aは、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

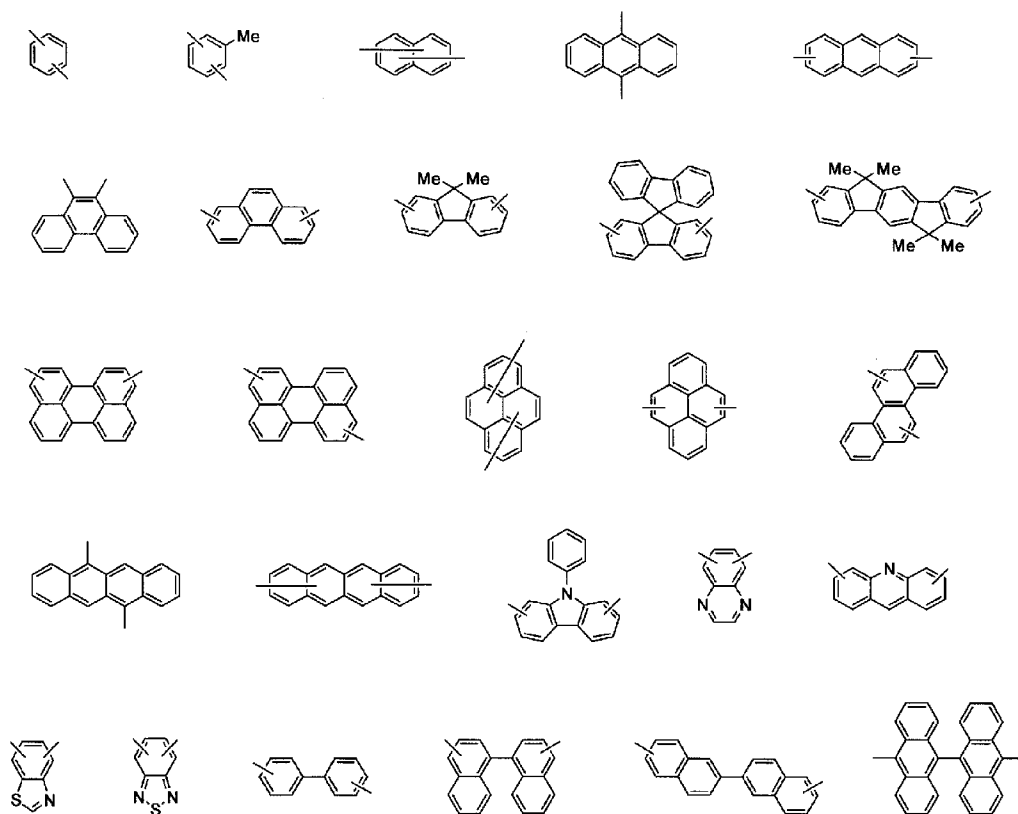
[0019] 前記Aの具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、アズレン、フルオレノン、インデノフルオレン、アントラキノン、ジベンゾスベレノン、テトラシアノキノジメタン等の芳香族炭化水素環の2価の残基、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、オキサゾール、ピラジン、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、アクリジン、チオキサントン、クマリン、アクリドン、ジフェニレンスルホン、キノキサリン、ベンゾチアゾール、フェナジン、フェナントロリン、フェノチアジン、キナクリドン、フラバンスロン、インダンスロン等の芳香族複素環の2価の残基、さらに、ビフェニル、ターフェニル、ビナフチル、ビフルオレニリデン、ビピリジン、ビキノリン、フラボン、フェニルトリアジン、ビスベンゾチアゾール、ビチオフェン、フェニルベンゾトリアゾール、フェニルベンズイミダゾール、フェニルアクリジン、ビス(ベンゾオキサゾリル)チオフェン、ビス(フェニルオキサゾリル)ベンゼン、ビフェニルフェニルオキサジアゾール、ジフェニルベンゾキノ、ジフェニ

ルイソベンゾフラン、ジフェニルピリジン、スチルベン、ジベンジル、ジフェニルメタン、ビス(フェニルイソプロピル)ベンゼン、ジフェニルフルオレン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジベンジルナフチルケトン、(フェニルエチル)ベンジルナフタレン、ジフェニルエーテル、メチルジフェニルアミン、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、ジフェニル尿素、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェノキシビフェニル、ビス(フェノキシフェニル)スルホン、ビス(フェノキシフェニル)プロパン、ジフェノキシベンゼン、ジピリジルアミン等の同種又は異なる2種以上の環構造単位が2個～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の残基等が挙げられる。

これらの中でも、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレンの2価の残基が好ましい。

[0020] 以下に、Aの構造の代表例を列举するが、これらに限定されるものではない。

[化7]



[0021] 一般式(1)～(4)において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基(Ar^1 は2価、 Ar^2 は1価又は2価、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^4$ はそれぞれ1価の基)を表す。

前記 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、アズレン等の1価又は2価の残基が挙げられる。

[0022] 一般式(1)～(4)において、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $>\text{SO}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-$ (x 及び y は、それぞれ0～20の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない)、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキリデン基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～10の2価の脂肪族環基を表す。

前記アルキリデン基としては、例えば、プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基等が挙げられる。

前記脂肪族環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の2価の基が挙げられる。

前記アルキレン基としては、下記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で説明するアルキル基を2価の基としたものの等が挙げられる。

前記 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ としては、これらの中でも、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、イソプロピレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、カルボニル基、ジフェニルメチレン基等が好ましい。

[0023] 一般式(1)～(4)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 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1～50(好ましくは、炭素数1～20)のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～20)のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50(好ましくは、核炭素数6～20)のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50(好ましくは、核炭素数5～12)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50(好ましくは、炭素数1～6)のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～18)のアリールオキシ基、

置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～18)のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20(好ましくは、炭素数1～6)のアルキルアミノ基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～20)の複素環基である。

[0024] $R^1 \sim R^4$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0025] $R^1 \sim R^4$ のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、トリフェニルメチル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、 α -フェノキシベンジル基、 α -ベンジロキシベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミ

ノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ の複素環基としては、例えば、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等が挙げられる。

[0026] $R^1 \sim R^4$ のアルコキシ基としては、例えば、メキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ のアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^4$ のアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

[0027] 一般式(1)～(4)において、 $a \sim d$ は、それぞれ1～5の整数を表し、 $a \sim d$ が2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。

隣接する基同士で結合して形成してもよい環状構造としては、例えば、置換もしくは無置換の、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、フェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フルオレン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピロリン環、ピラゾリン環、インドール環、キノリン環、キノキサリン環、キサンテン環、カルバゾール環、アクリ

ジン環、フェナントロリン環等が挙げられる。

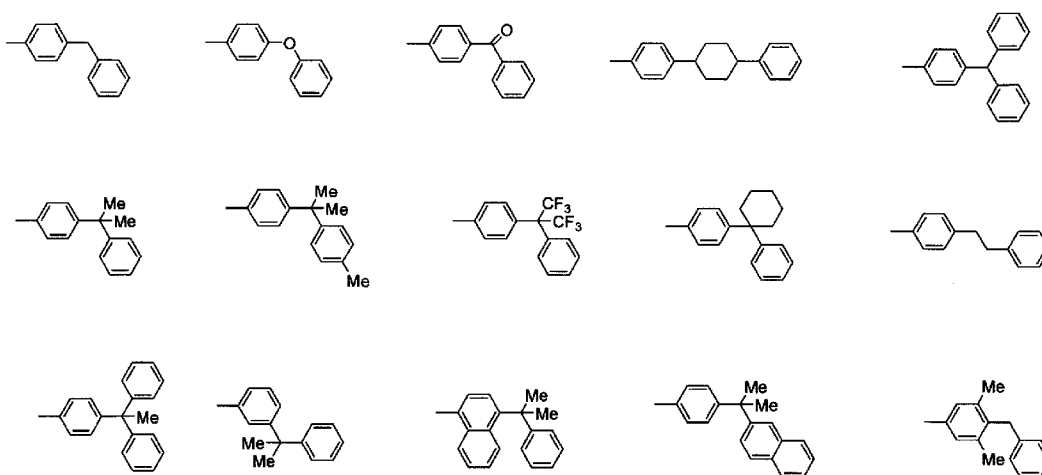
また、一般式(3)又は(4)において、 R^3 が2級又は3級アルキル基であると好ましく、 c が2～3の整数である芳香族アミン誘導体が好ましい。

[0028] 一般式(1)～(4)の示す各基の置換基としては、例えば、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、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-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、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-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリアシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、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、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、 i -プロポキシ基、 n -プロポキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ

基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

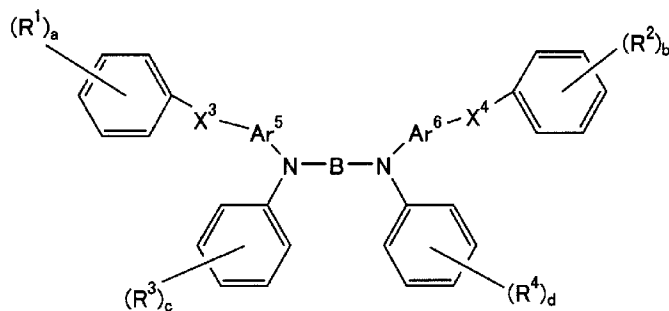
[0029] 一般式(1)～(4)において、窒素原子の外側の基[置換もしくは無置換のベンゼン環—Xⁿ—Arⁿ—(n=1～4)の部分]の代表例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

[化8]



[0030] また、本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(5)で表される芳香族アミン誘導体からなる。

[化9]



(5)

[0031] 一般式(5)において、Bは、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の芳香族炭化

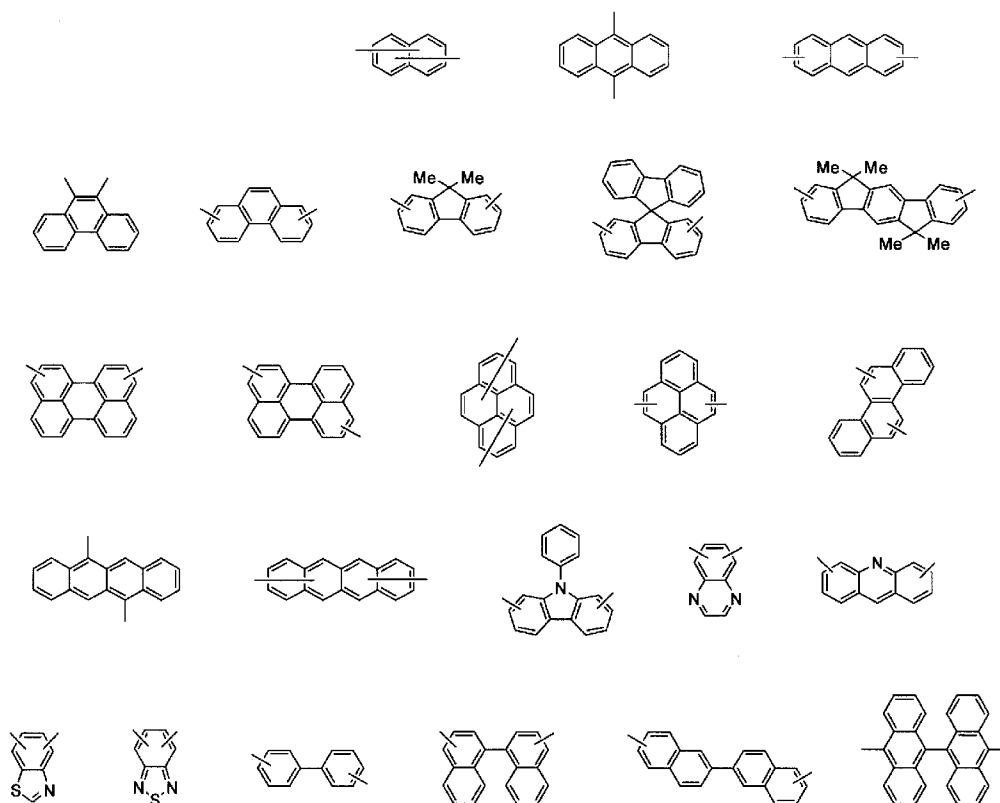
水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

[0032] 前記Bの具体例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナфтаセン、ペリレン、アズレン、フルオレノン、インデノフルオレン、アントラキノン、ジベンゾスベレノン、テトラシアノキノジメタン等の芳香族炭化水素環の2価の残基、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、オキサゾール、ピラジン、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、アクリジン、チオキサントン、クマリン、アクリドン、ジフェニレンスルホン、キノキサリン、ベンゾチアゾール、フェナジン、フェナントロリン、フェノチアジン、キナクリドン、フラバンスロン、インダンスロン等の芳香族複素環の2価の残基、さらに、ビフェニル、ターフェニル、ビナフチル、ビフルオレニリデン、ビピリジン、ビキノリン、フラボン、フェニルトリアジン、ビスベンゾチアゾール、ビチオフェン、フェニルベンゾトリアゾール、フェニルベンズイミダゾール、フェニルアクリジン、ビス(ベンゾオキサゾリル)チオフェン、ビス(フェニルオキサゾリル)ベンゼン、ビフェニルフェニルオキサジアゾール、ジフェニルベンゾキノ、ジフェニルイソベンゾフラン、ジフェニルピリジン、スチルベン、ジベンジル、ジフェニルメタン、ビス(フェニルイソプロピル)ベンゼン、ジフェニルフルオレン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジベンジルナフチルケトン、(フェニルエチル)ベンジルナフタレン、ジフェニルエーテル、メチルジフェニルアミン、ベンゾフェノン、安息香酸フェニル、ジフェニル尿素、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェノキシビフェニル、ビス(フェノキシフェニル)スルホン、ビス(フェノキシフェニル)プロパン、ジフェノキシベンゼン、ジピリジルアミン等の同種又は異なる2種以上の環構造単位が2個～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の残基等が挙げられる。

これらの中でも、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナфтаセン、ペリレンの2価の残基が好ましい。

[0033] 以下に、Bの構造の代表例を列挙するが、これらに限定されるものではない。

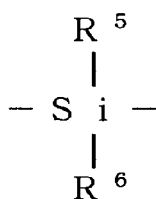
[化10]



[0034] 一般式(5)において、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基を表し、具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、アズレン等の2価の残基が挙げられる。

一般式(5)において、 $X^3 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[0035] [化11]



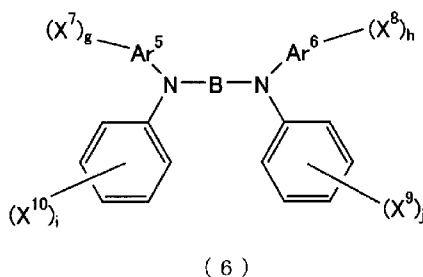
($R^5 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表し、これら各基の具体例、好ましい基としては、前記 $R^1 \sim R^4$ の例において炭素数が適合するものが挙げられる。)

[0036] 一般式(5)において、 $R^1 \sim R^4$ は、一般式(1)～(4)と同じであり、各基の具体例、好ましい基、置換基も同様のものが挙げられる。

一般式(5)において、 $a \sim d$ は、それぞれ1～5の整数を表し、 $a \sim d$ が2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。隣接する基同士で結合して形成してもよい環状構造としては、一般式(1)～(4)と同様のものが挙げられる。

[0037] また、本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(6)で表される芳香族アミン誘導体からなる。

[化12]

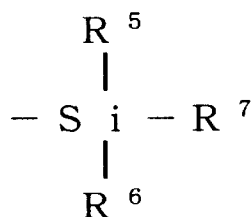


[0038] 一般式(6)において、 B 、 $Ar^5 \sim Ar^6$ は、一般式(5)と同じであり、各基の具体例、好ましい基、置換基も同様のものが挙げられる。

一般式(6)においては、 B が特に置換もしくは無置換のナフタレン、アントラセン、ピレン、クリセンの2価の残基であると好ましい。

一般式(6)において、 $X^7 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[0039] [化13]



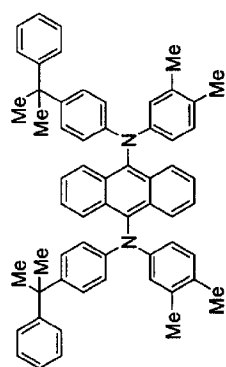
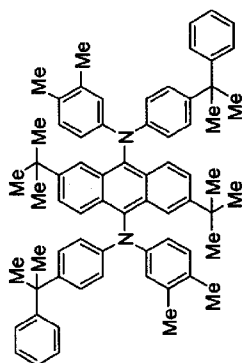
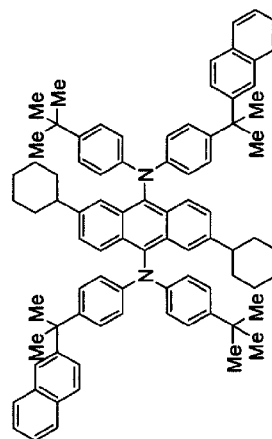
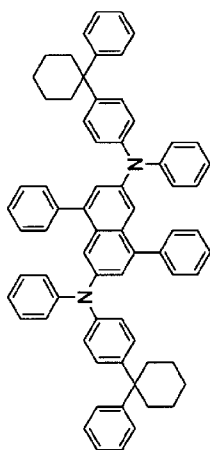
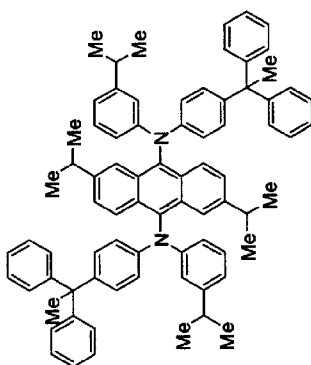
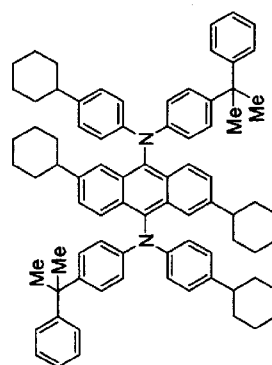
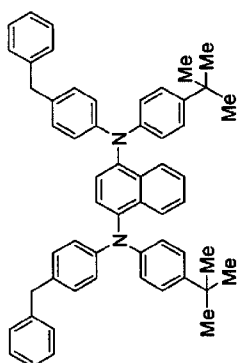
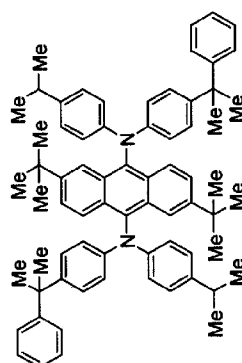
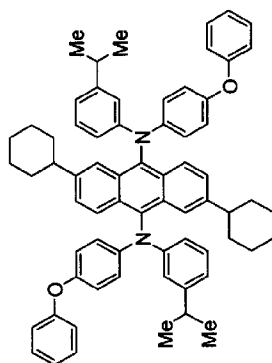
[0040] ($R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表し、これら各基の具体例、好ましい基としては、前記 $R^1 \sim R^4$ の例において炭素数が適合するものが挙げられる。)

一般式(6)において、g、h、i及びjは、それぞれ0～1であり、g～jの全てが0である場合はない。g、h、i及びjが1であると好ましい。

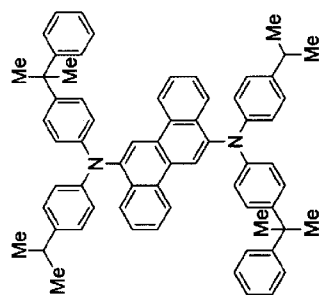
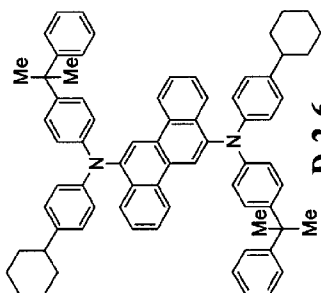
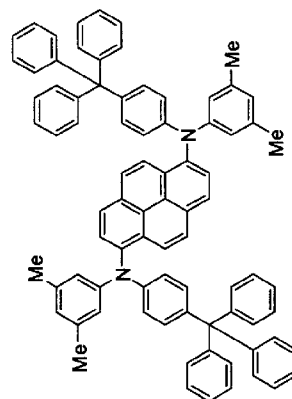
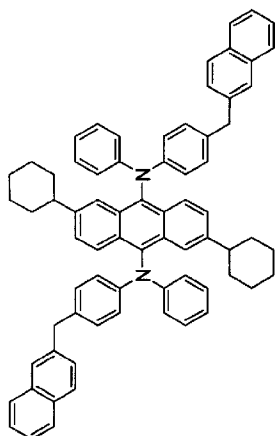
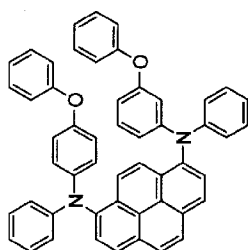
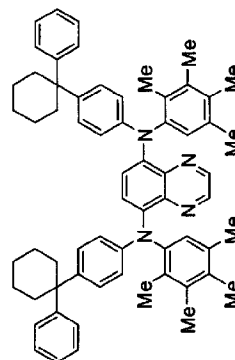
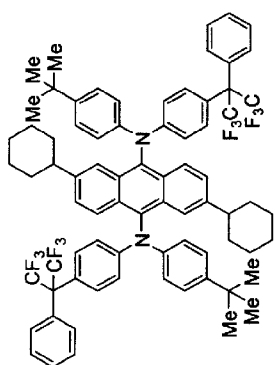
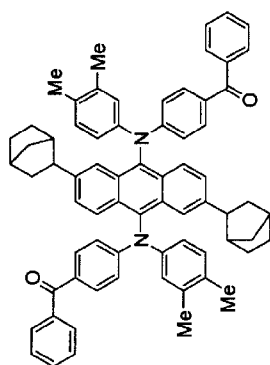
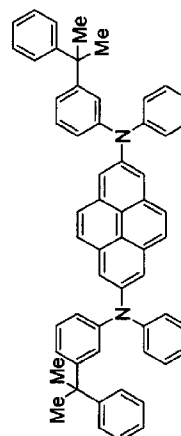
[0041] 本発明における有機EL素子用材料に用いる芳香族アミン誘導体は分子量の大きな嵩高い基を有するため、ガラス転移点や融点が高くなる。また、一般式(1)～(5)において、 $R^1 \sim R^4$ の隣接するもの同士で環状構造を形成している化合物は、さらにガラス転移点や融点が高くなる。このため、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性(耐熱性)が向上するので、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

[0042] 本発明の一般式(1)～(6)で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Meはメチル基を示す。

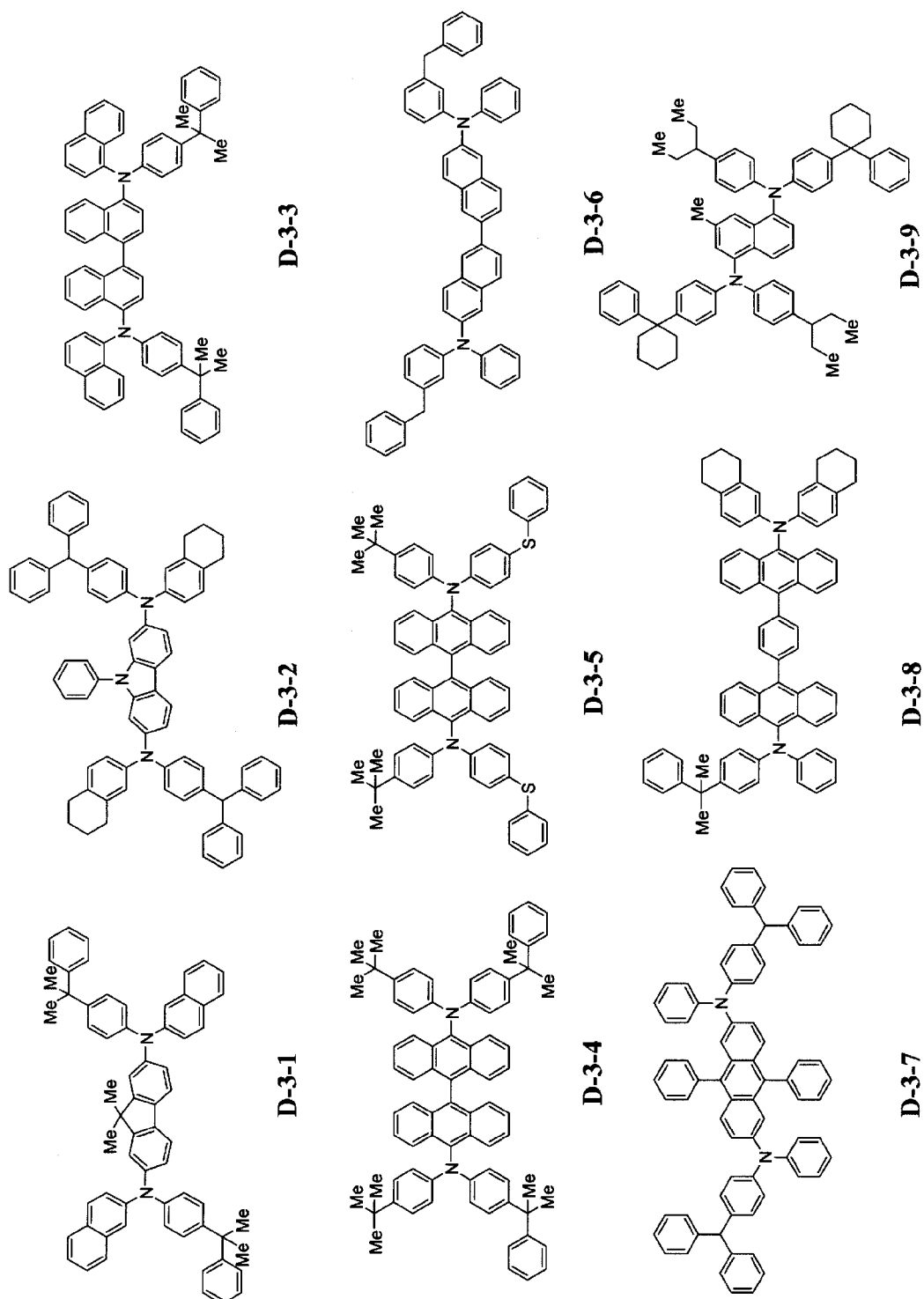
[化14]

**D-1-3****D-1-6****D-1-9****D-1-2****D-1-5****D-1-8****D-1-1****D-1-4****D-1-7**

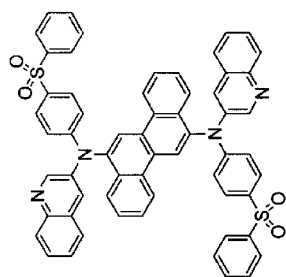
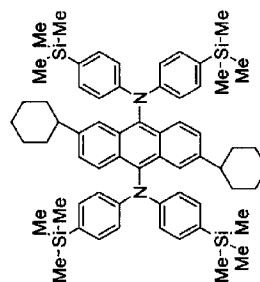
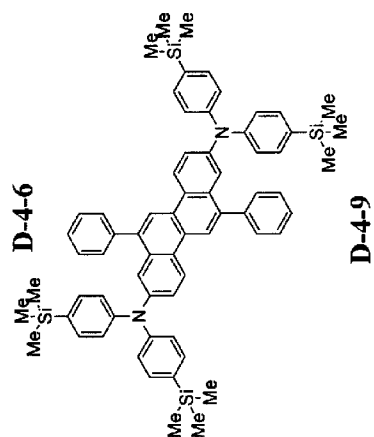
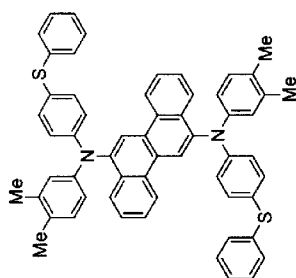
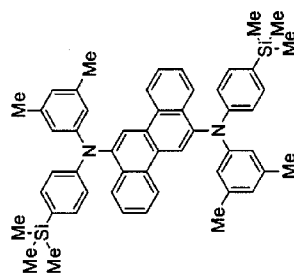
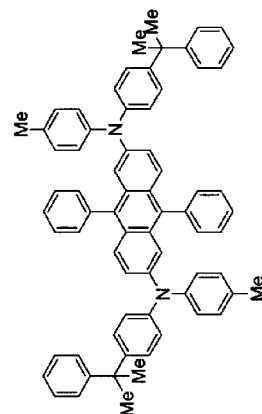
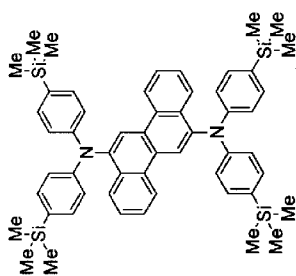
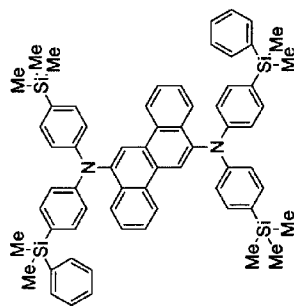
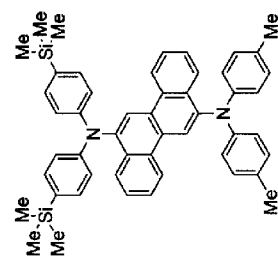
[0043] [化15]

**D-2-3****D-2-6****D-2-9****D-2-2****D-2-5****D-2-8****D-2-1****D-2-4****D-2-7**

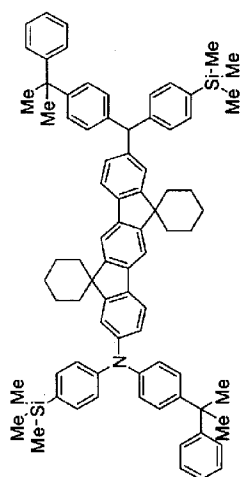
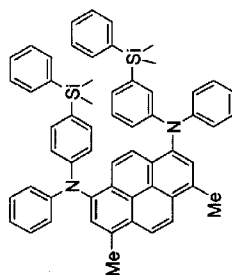
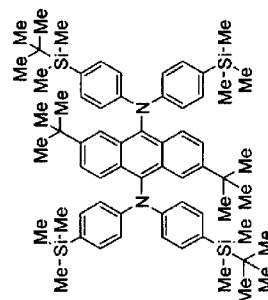
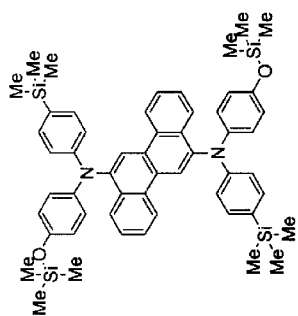
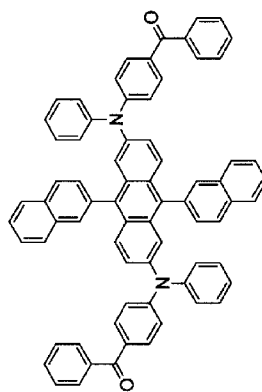
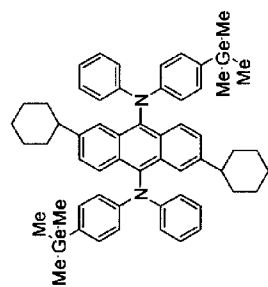
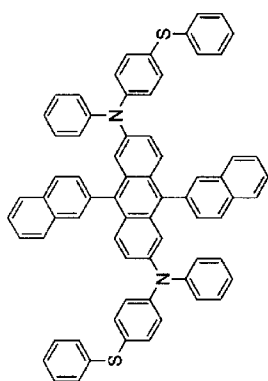
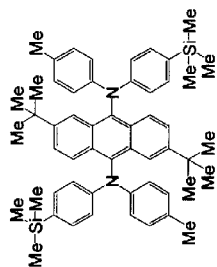
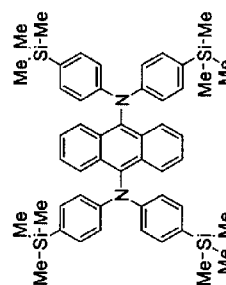
[0044] [化16]



[0045] [化17]

**D-4-3****D-4-6****D-4-9****D-4-2****D-4-5****D-4-8****D-4-1****D-4-4****D-4-7**

[0046] [化18]

**D-5-3****D-5-6****D-5-9****D-5-2****D-5-5****D-5-8****D-5-1****D-5-4****D-5-7**

[0047] 本発明の一般式(1)～(6)のいずれかで表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料は、発光中心である縮合多環式炭化水素構造の末端に、ベンゼン環を有するかさ高い置換基を結合させることでアミン構造との立体反発が大きくなるため、化合物同士の会合が防止されるため、寿命が向上している。

また、本発明の芳香族アミン誘導体は、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が0.3以上である。さらに、金属電極又は有機薄膜層が

らの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を持ち合わせているので、有機EL素子用発光材料、特にドーピング材料として有効に用いられ、さらに他の正孔注入・輸送材料、電子注入・輸送材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

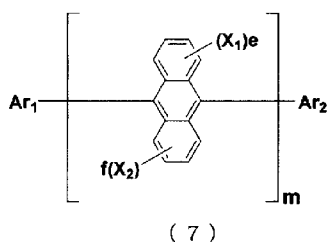
[0048] 本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層又は複数層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有しても良い。本発明で用いる芳香族アミン誘導体は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料又はドーピング材料として発光層に使用することができる。

本発明の有機EL素子においては、発光層が、本発明の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有すると好ましい。含有量としては通常0.1～20重量％であり、1～10重量％含有するとさらに好ましい。また、本発明の芳香族アミン誘導体は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、この芳香族アミン誘導体のみで発光層を形成することも可能である。

また、本発明の有機EL素子は、陽極と発光層との間に本発明の芳香族アミン誘導体を含有する有機層を有しても好ましい。この有機層としては、正孔注入層、正孔輸送層等が挙げられる。

[0049] さらに、本発明の有機EL素子用材料はドーピング材料として好ましく、ドーピング材料として含有する場合、ホスト材料として下記一般式(7)のアントラセン誘導体、(8)のアントラセン誘導体及び(9)のピレン誘導体から選ばれる少なくとも一種を含有すると好ましい。

[0050] [化19]

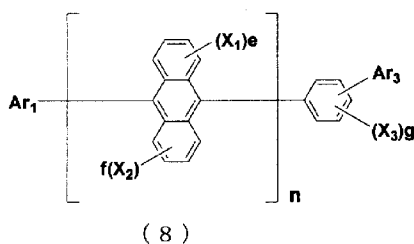


[0051] (式中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子を表わし、e、fはそれぞれ独立に、0～4の整数を表わす。e、fは2以上の場合、 X_1 、 X_2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Ar_1 、 Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基であり、 Ar_1 、 Ar_2 の少なくとも一方は、置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合環アリール基又は置換もしくは無置換の炭素数10以上のアリール基を表す。

mは、1～3の整数である。mが2以上の場合、[]内の基は、同じでも異なってもよい。)

[0052] [化20]



[0053] (式中、 X_1 、 X_2 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1～50

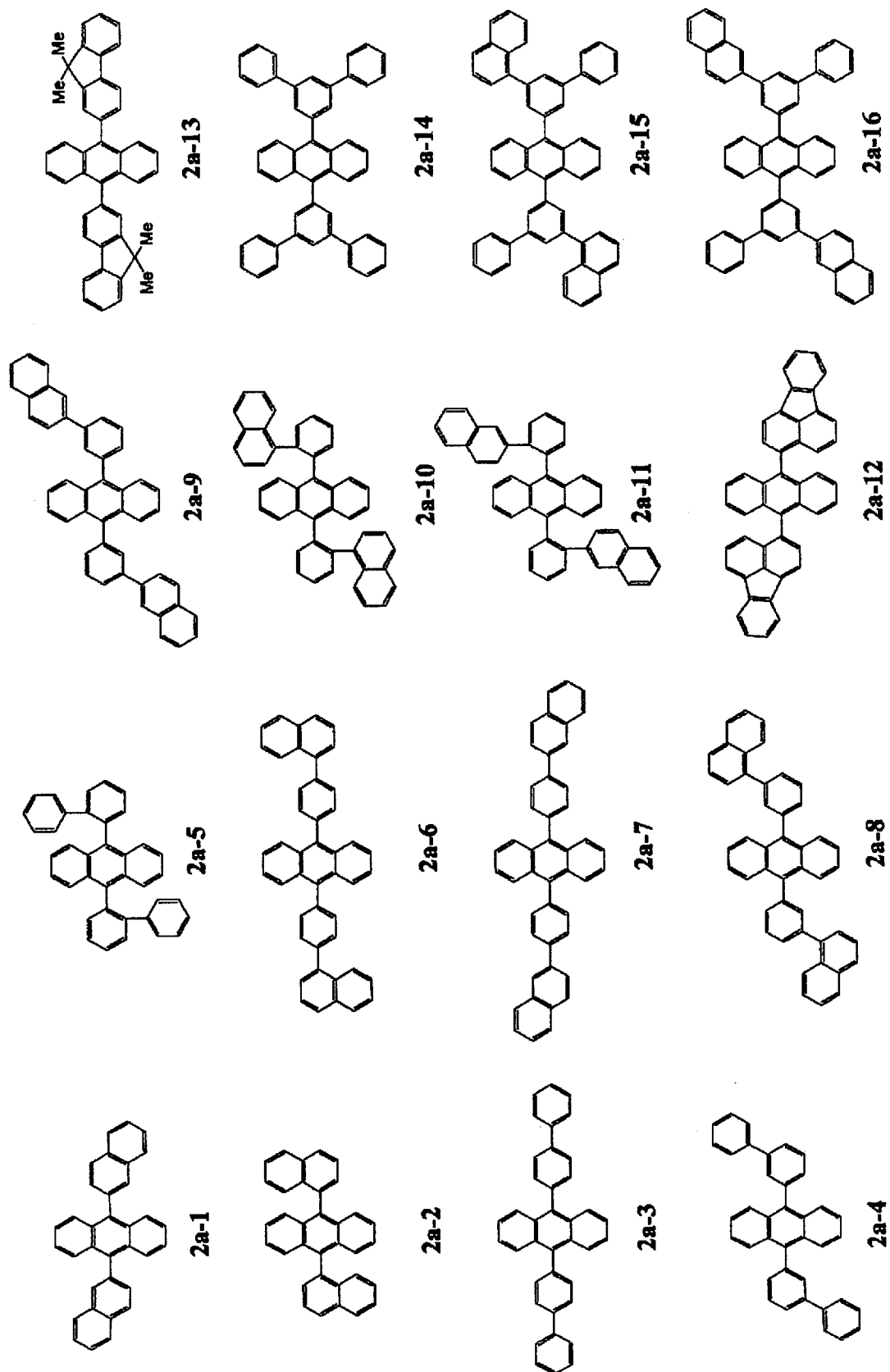
のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子を表わし、e、fはそれぞれ独立に、0～4の整数を表わす。e、fは2以上の場合、 X_1 、 X_2 は、それぞれ同一でも異なっているいてもよい。

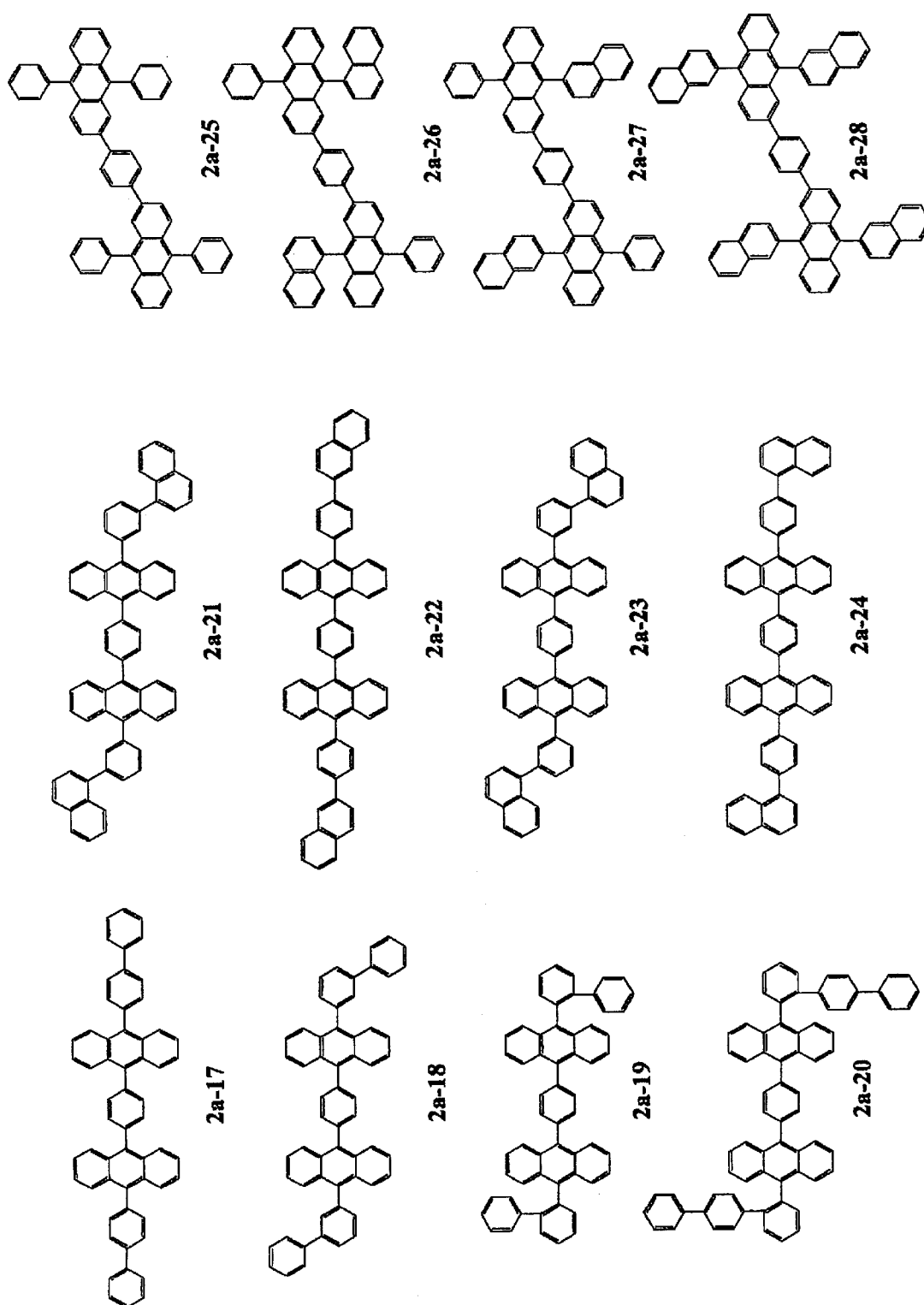
Ar_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合環アリール基である。 Ar_3 は、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基である。

nは、1～3の整数である。nが2以上の場合、[]内の基は、同じでも異なっているてもよい。）

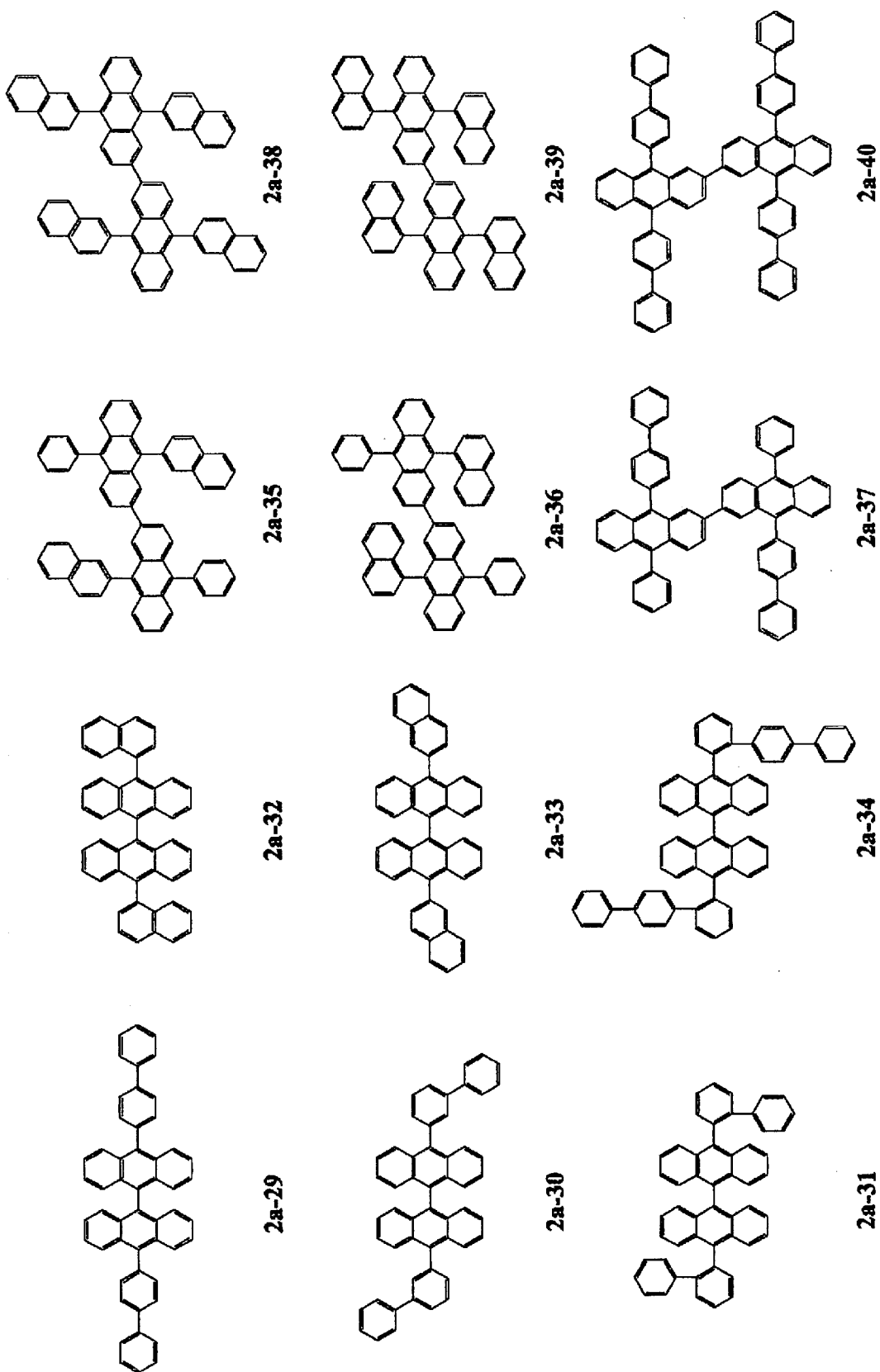
一般式(7)及び(8)のアントラセン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

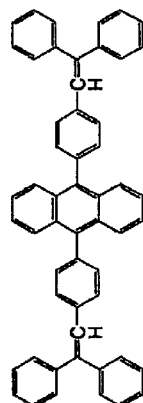
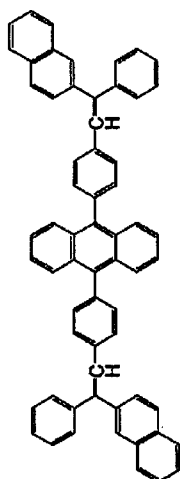
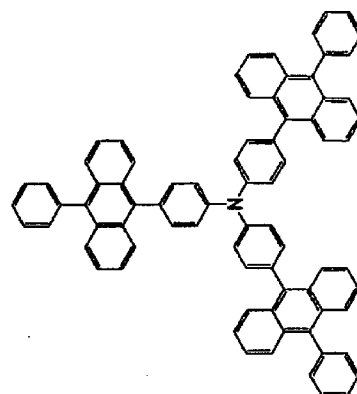
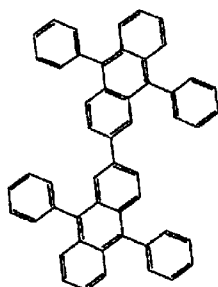
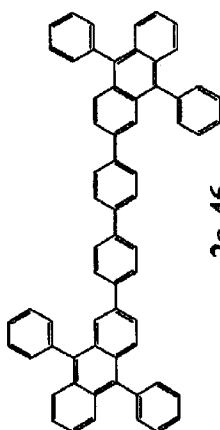
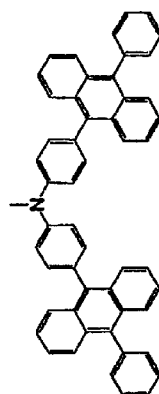
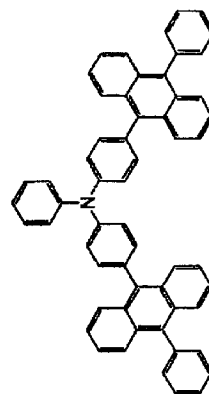
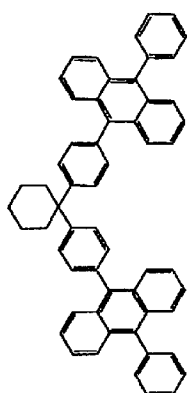
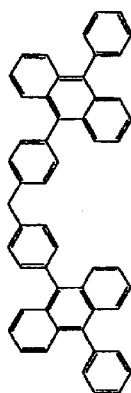
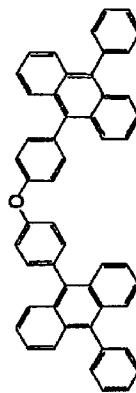
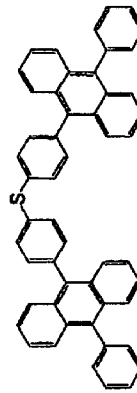
[0054] [化21]

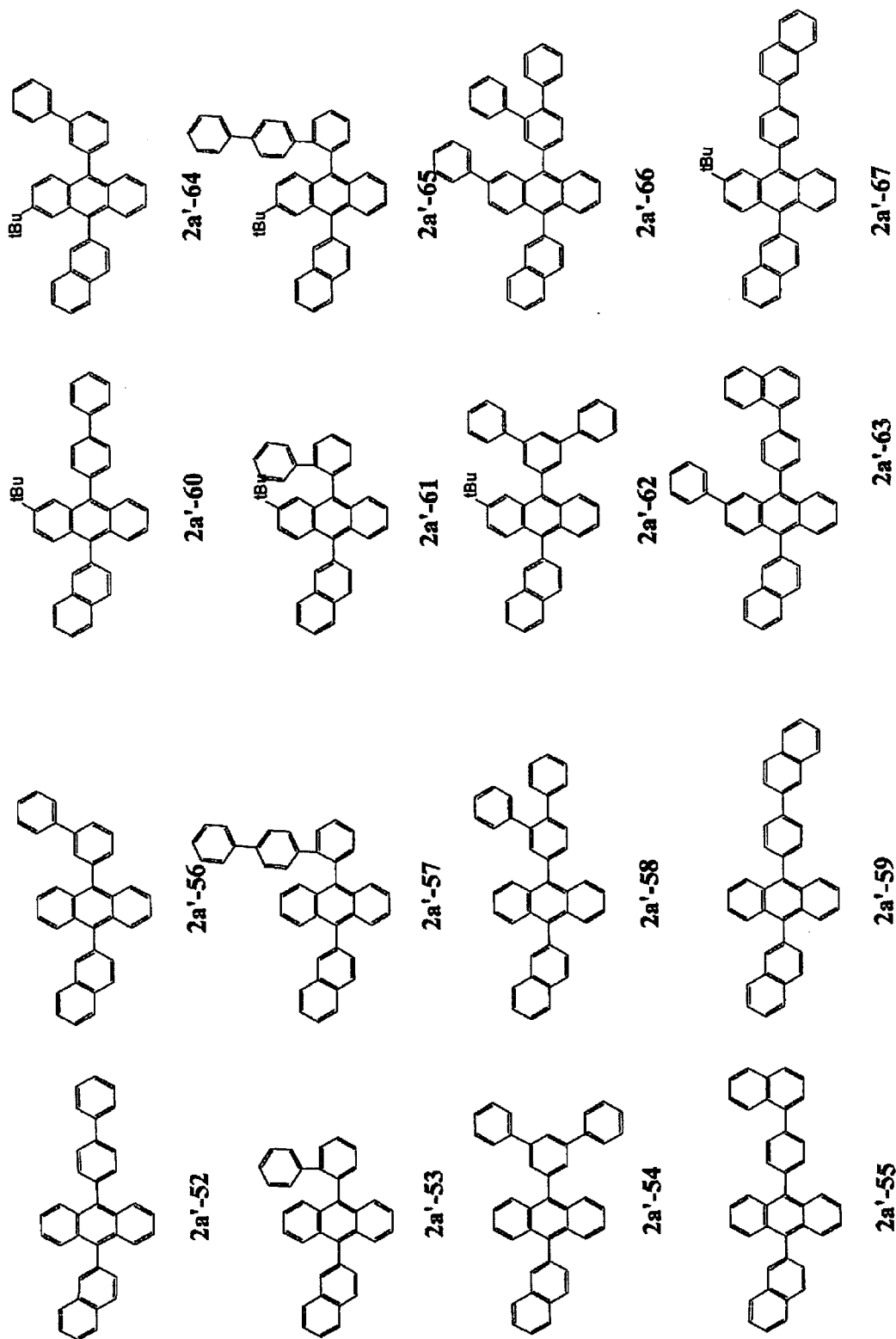


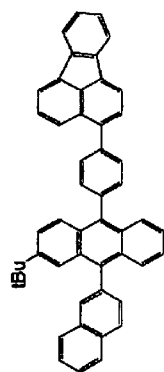
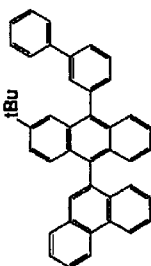
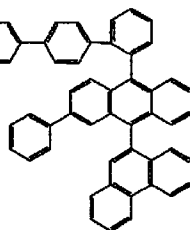
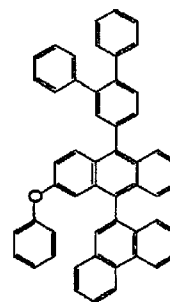
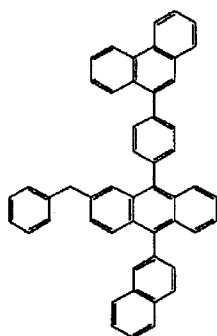
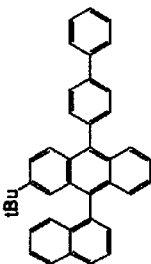
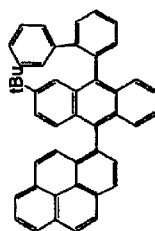
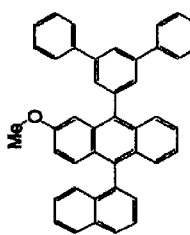
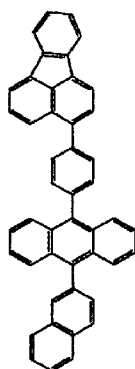
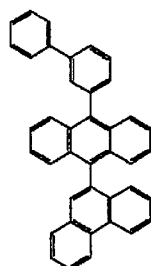
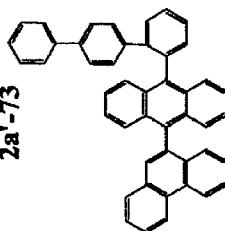
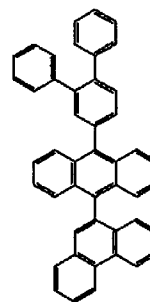
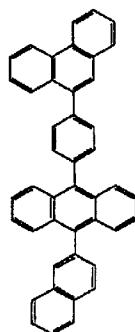
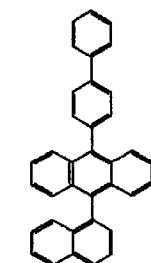
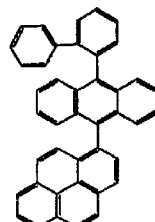
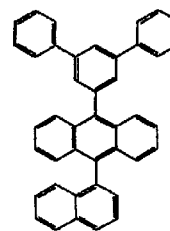


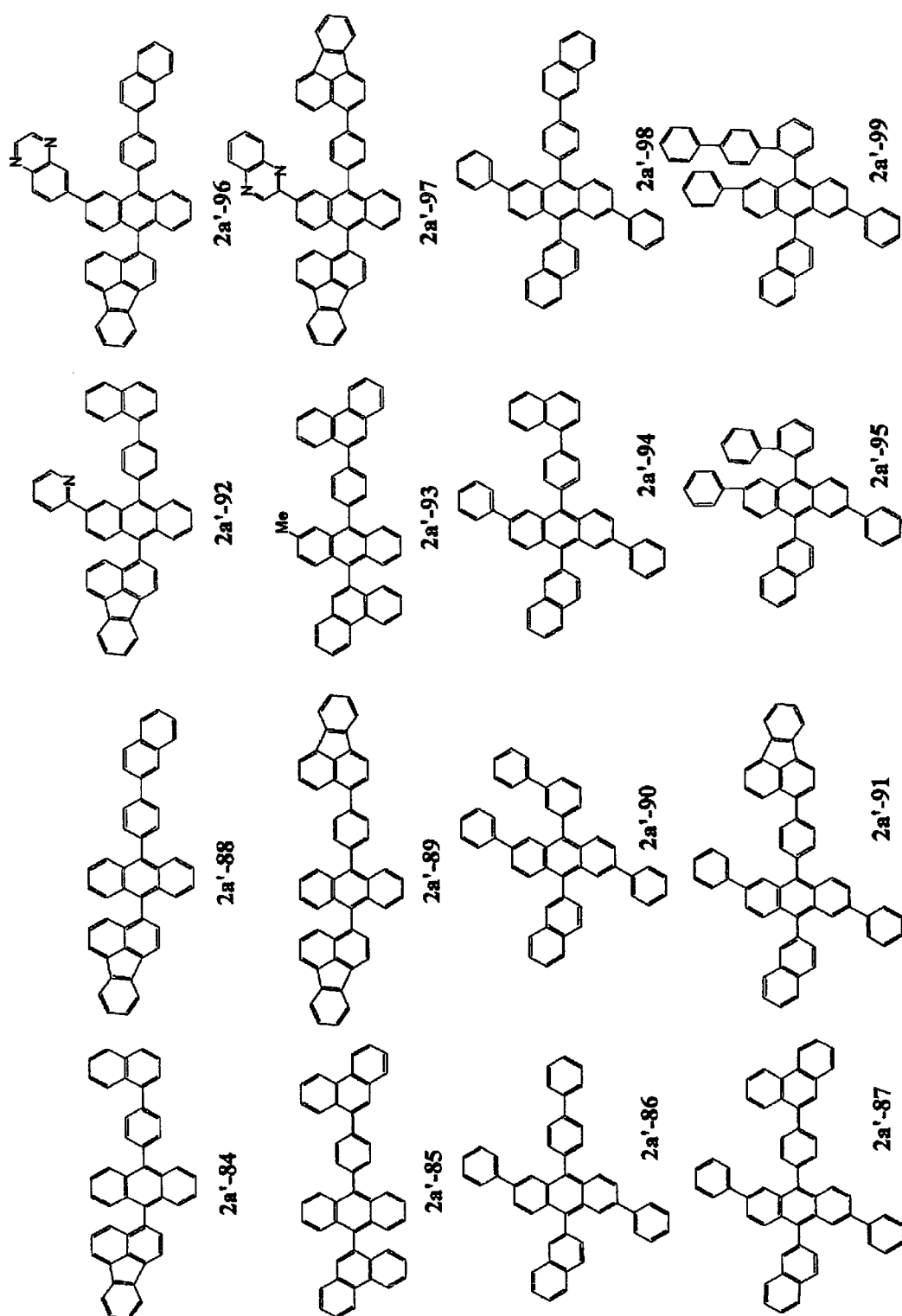
[0056] [化23]

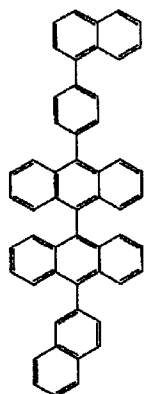
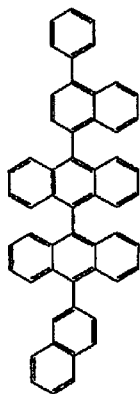
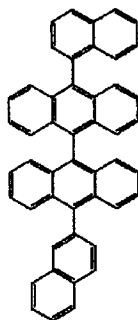
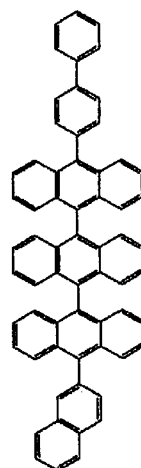
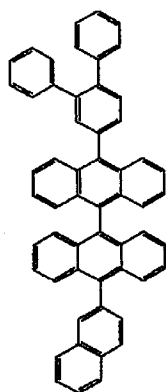
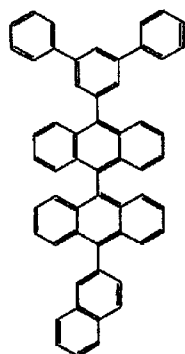
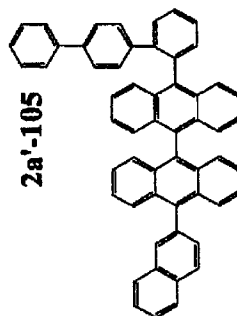
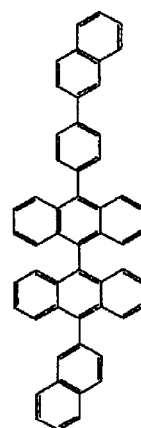
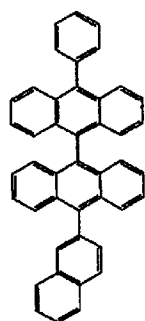
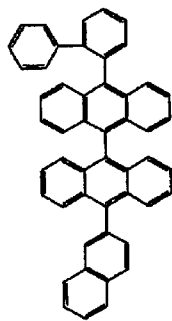
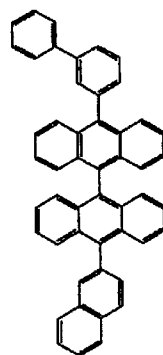
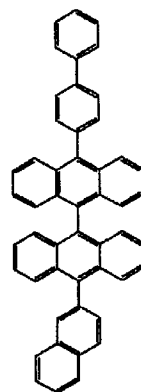


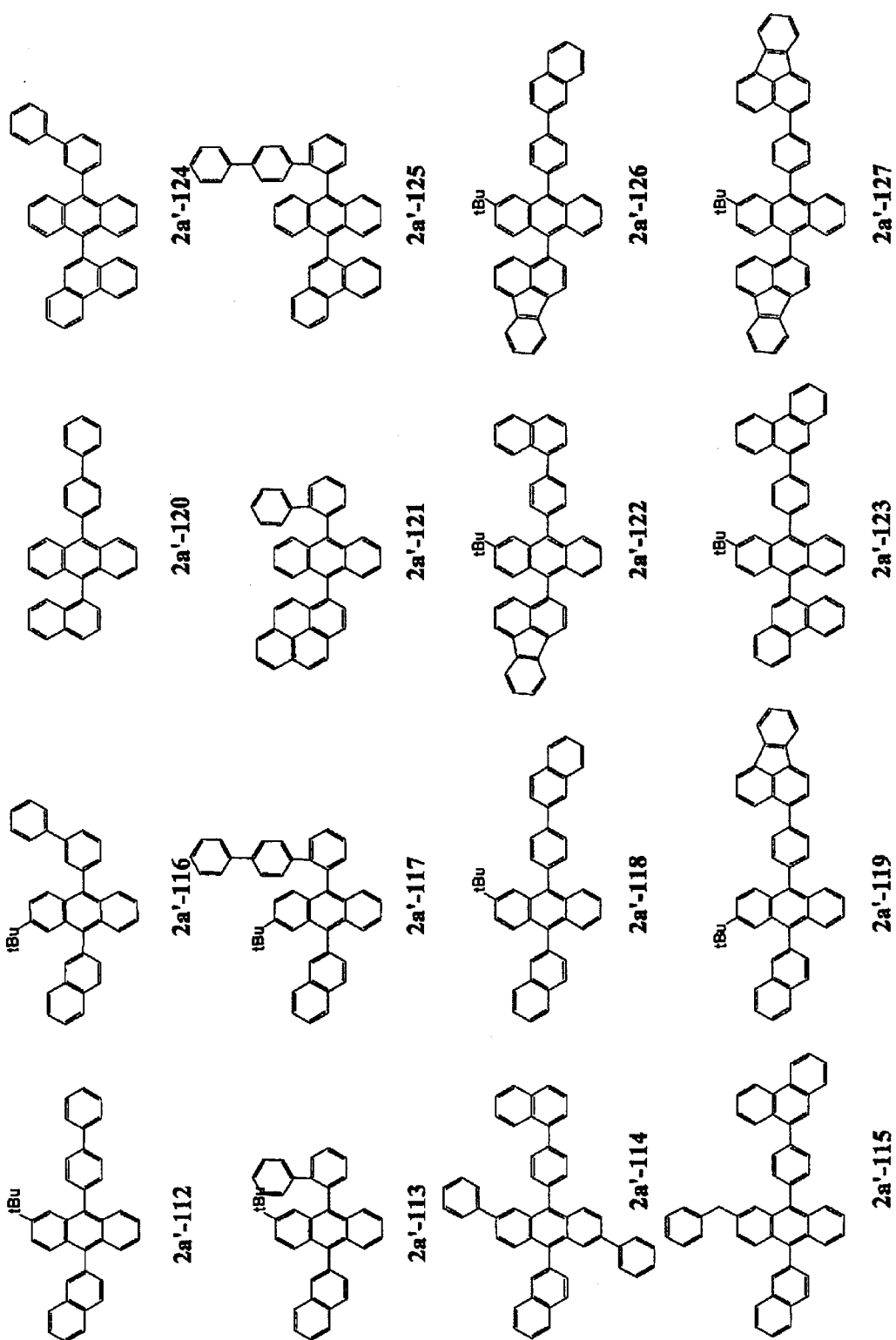
**2a-49****2a-50****2a-51****2a-45****2a-46****2a-47****2a-48****2a-41****2a-42****2a-43****2a-44**

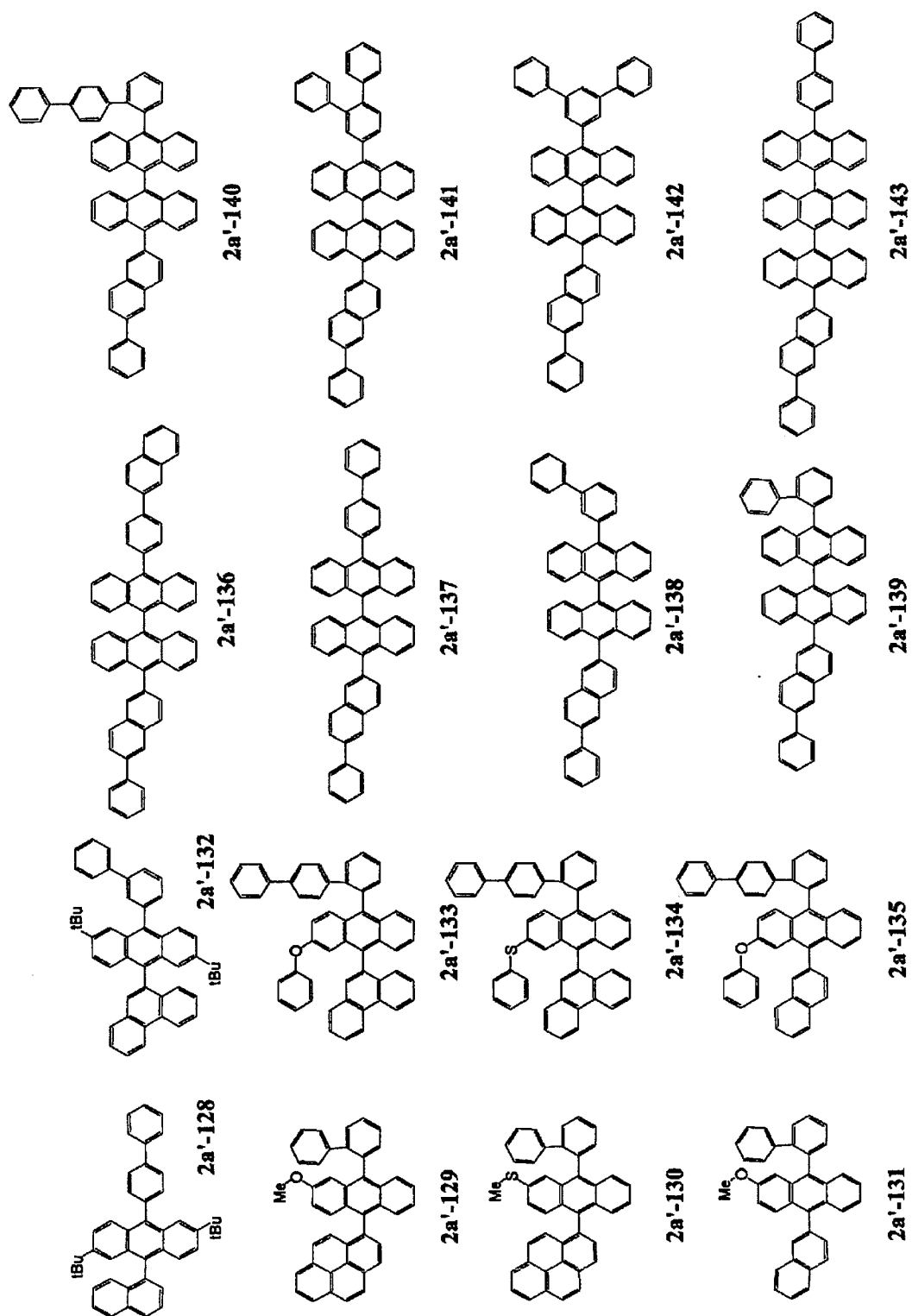


**2a'-80****2a'-81****2a'-82****2a'-83****2a'-76****2a'-77****2a'-78****2a'-79****2a'-72****2a'-73****2a'-74****2a'-75****2a'-68****2a'-69****2a'-70****2a'-71**

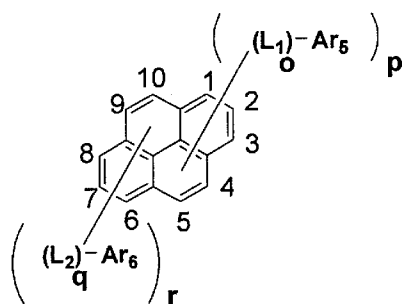


**2a'-108****2a'-109****2a'-110****2a'-111****2a'-104****2a'-105****2a'-106****2a'-107****2a'-100****2a'-101****2a'-102****2a'-103**





[0064] [化31]



(9)

[0065] (式中、 Ar_5 、 Ar_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基である。 L_1 及び L_2 は、それぞれ、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換ジベンゾシロリレン基である。

o は0～2の整数、 p は1～4の整数、 q は0～2の整数、 r は1～4の整数である。

また、 L_1 又は Ar_5 は、ピレンの1～5位のいずれかに結合し、 L_2 又は Ar_6 は、ピレンの6～10位のいずれかに結合する。

ただし、 $p+r$ が偶数の時、 Ar_5 、 Ar_6 、 L_1 、 L_2 は、下記(1)又は(2)を満たす。

(1) Ar_5 と Ar_6 が異なる基、及び／又は L_1 と L_2 が異なる基。

(2) Ar_5 と Ar_6 が同一な基、かつ L_1 と L_2 が同一な基の時

(2-1) $o \neq q$ 及び／又は $p \neq r$ 、又は

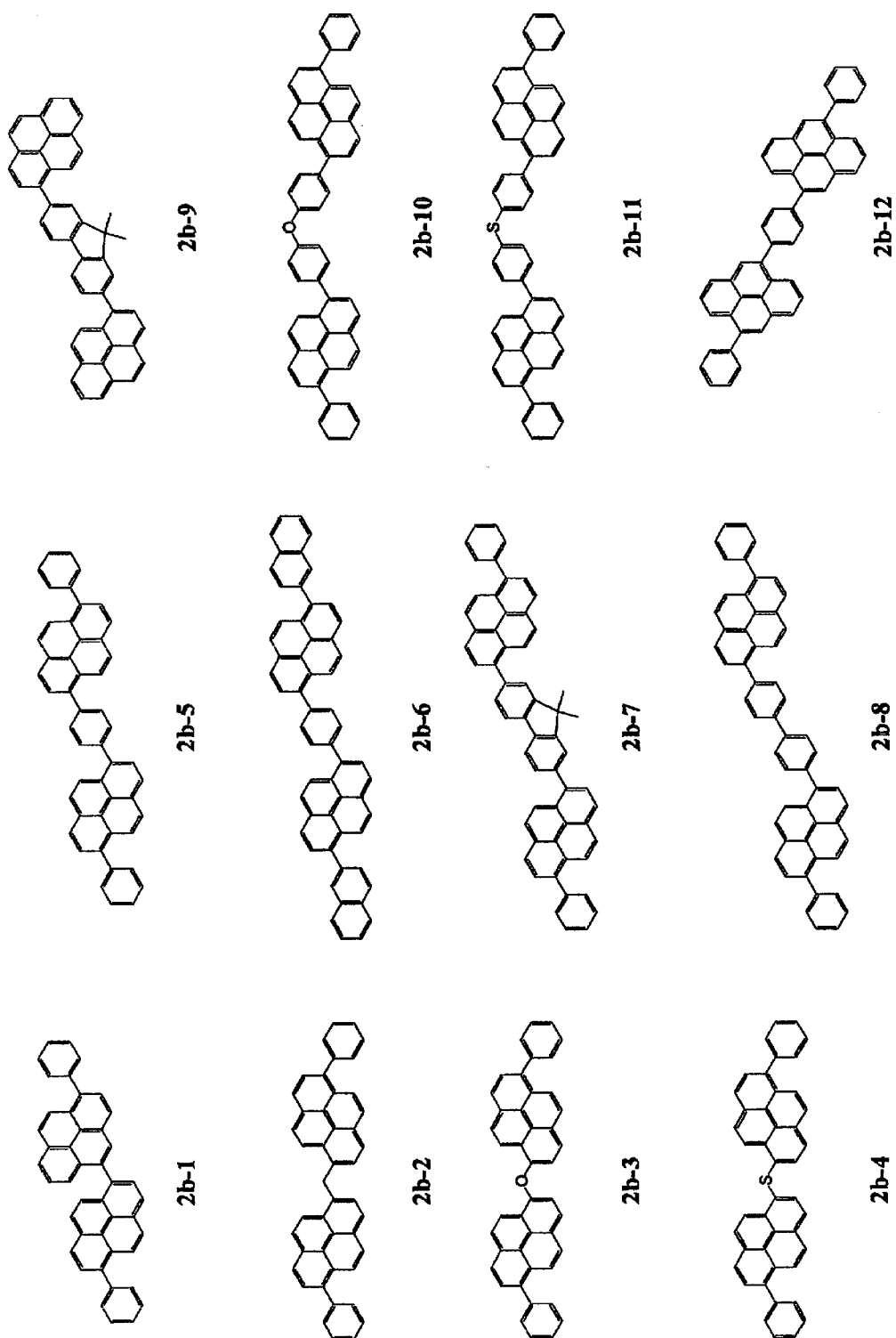
(2-2) $o = q$ かつ $p = r$ の時

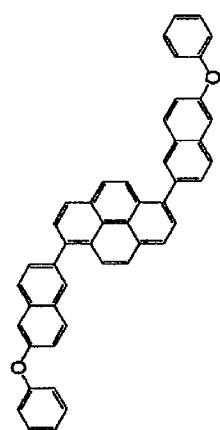
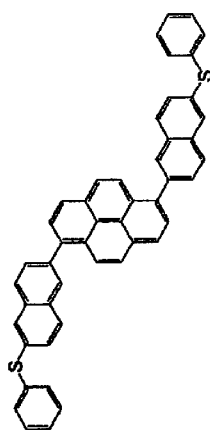
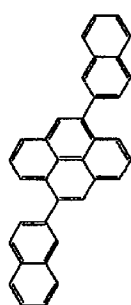
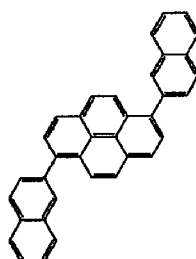
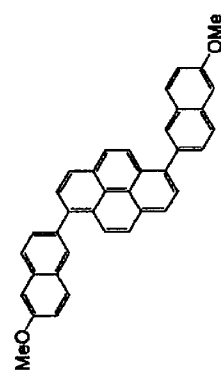
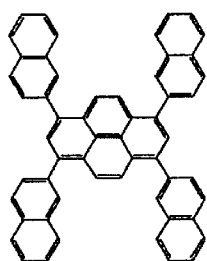
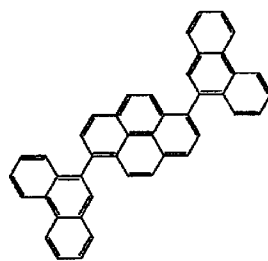
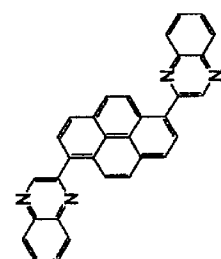
(2-2-1) L_1 及び L_2 、又はピレンが、それぞれ Ar_5 及び Ar_6 上の異なる結合位置に結合しているか、

(2-2-2) L_1 及び L_2 、又はピレンが、それぞれ Ar_5 及び Ar_6 上の同じ結合位置で結合している場合、 L_1 及び L_2 、又は Ar_5 及び Ar_6 のピレンにおける置換位置が1位と6位、又は2位と7位である場合はない。))

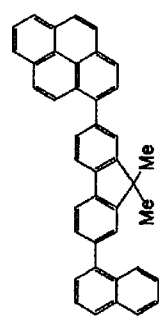
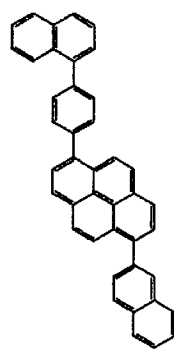
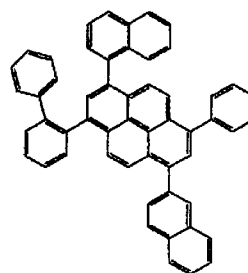
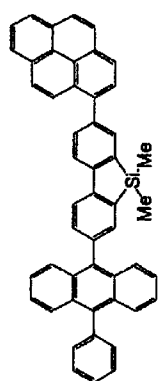
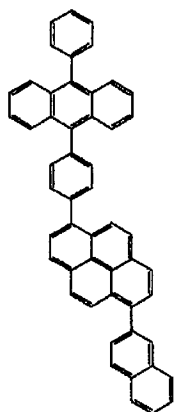
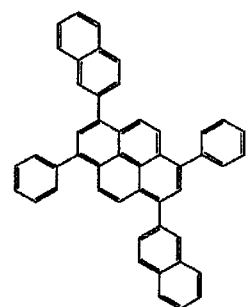
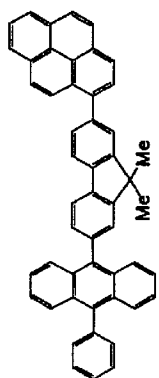
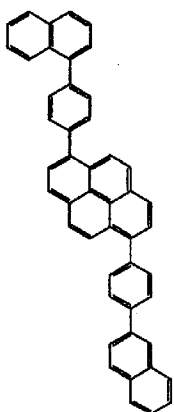
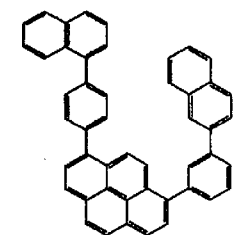
[0066] 一般式(9)のピレン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

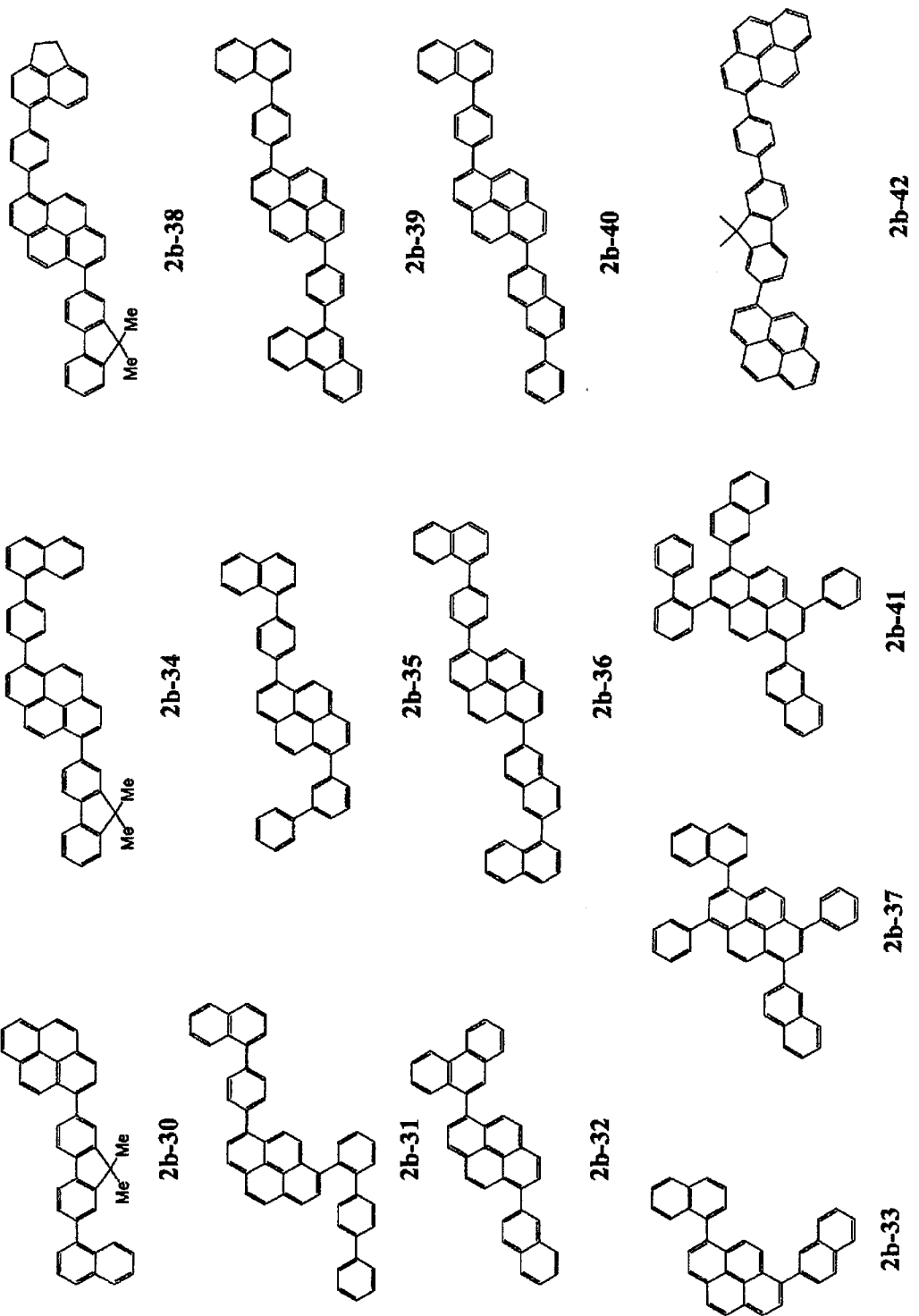
[化32]



**2b-19****2b-20****2b-16****2b-17****2b-18****2b-13****2b-14****2b-15**

[0068] [化34]

**2b-27****2b-28****2b-29****2b-24****2b-25****2b-26****2b-21****2b-22****2b-23**



[0070] 一般式(7)～(9)の各基の具体例としては、一般式(1)～(4)で挙げたものと同様の例が挙げられる。

本発明において、有機薄膜層が複数層型の有機EL素子としては、(陽極／正孔注入層／発光層／陰極)、(陽極／発光層／電子注入層／陰極)、(陽極／正孔注入

層／発光層／電子注入層／陰極)等の構成で積層したものが挙げられる。

前記複数層には、必要に応じて、本発明の芳香族アミン誘導体に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、前記有機薄膜層を複数層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0071] 本発明の芳香族アミン誘導体と共に発光層に使用できる上記一般式(6)～(8)以外のホスト材料又はドーピング材料としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1, 4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン等の縮合多環芳香族化合物及びそれらの誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス-(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(フェニルフェノリナート)アルミニウム等の有機金属錯体、トリアリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、オキサゾン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0072] 正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、

発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0073] 本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

[0074] フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、 H_2Pc 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、 Cl_2SiPc 、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

[0075] 電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

[0076] 本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

前記金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0077] 前記含窒素五員環誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-t-ブチルベンゼン]、2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェ

ニル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-t-ブチルフェニル) - 5-(4"-ビフェニル) - 1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル) - 1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0078] 本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(1)～(5)から選ばれる少なくとも一種の芳香族アミン誘導体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

[0079] 本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NES A基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

[0080] 本発明の有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有する

ものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0081] 本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nm～10 μ mの範囲が適しているが、10nm～0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0082] 湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリーNービニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

[0083] 本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

実施例

[0084] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

合成例1:化合物(D-2-3)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン 3.8g (10mmol)、4-イソプロピルフェニル-N-4-(2-フェニルプロパン)フェニルアミン 8.2g (25mmol)、酢酸パラジウム 0.03g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4g (25mmol)、乾燥トルエン 100mLを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール 100mLにて洗浄し、白色粉末 7.0gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図1及び表1参照)及びFD-MS(フィールドイオンマスマススペクトル)の測定により、化合物(D-2-3)と同定した(収率80%)。なお、¹H-NMRスペクトルは、Brucker社製 DRX-500(重塩化メチレン溶媒)を使用して測定した。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は407nm、最大蛍光波長は455nmであった。

[0085] [表1]

表 1

No	Position(ppm)
1	1.20
2	1.22
3	1.65
4	2.81
5	2.83
6	2.84
7	2.85
8	2.87
9	6.98
10	6.99
11	7.00
12	7.00
13	7.04
14	7.05
15	7.06
16	7.06
17	7.07
18	7.08
19	7.09
20	7.09
21	7.13
22	7.14
23	7.14
24	7.15
25	7.16
26	7.25
27	7.26
28	7.26
29	7.49
30	7.50
31	7.51
32	7.59
33	7.61
34	7.62
35	8.12
36	8.13
37	8.57
38	8.58

[0086] 合成例2:化合物(D-2-6)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン 3.8g(10mmol)、4-シクロヘキシルフェニル-N-4-(2-フェニルプロパン)フェニル)アミン 9.2g(25mmol)、酢酸パラジウム 0.03g(1.5mol%)、トリ-*t*-ブチ

ルホスフィン 0.06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4g (25mmol)、乾燥トルエン 100mLを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール 100mLにて洗浄し、白色粉末 7.6gを得た。このものは、FD-MSの測定により、化合物(D-2-6)と同定した(収率80%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は408nm、最大蛍光波長は454nmであった。

[0087] 合成例3:化合物(D-4-1)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、6,12-ジブロモクリセン 3.8g (10mmol)、ビス(4-トリメチルシリルフェニル)アミン 7.8g (25mmol)、酢酸パラジウム 0.03g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4g (25mmol)、乾燥トルエン 100mLを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール 100mLにて洗浄し、淡黄色粉末 5.1gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図2参照)及びFD-MSの測定により、化合物(D-4-1)と同定した(収率60%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は402nm、最大蛍光波長は448nm(図3参照)であった。

[0088] 合成例4:化合物(D-4-7)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、6,12-ジブロモクリセン 3.8g (10mmol)、(4-トリメチルシリルフェニル)-トリルアミン 6.4g (25mmol)、酢酸パラジウム 0.03g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4g (25mmol)、乾燥トルエン 100mLを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール 100mLにて洗浄し、淡黄色粉末 5.1gを得た。このものは、FD-MSの測定により、化合物(D-4-7)と同定した(収率70%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は404nm、最大蛍光波長は450nmであった。

[0089] 合成例5:化合物(D-5-4)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、2,6-ジ-*t*-ブチル-9,

10-ジブロモアントラセン 4.5g (10mmol)、(4-トリメチルシリルフェニル)-トリルアミン 6.4g (25mmol)、酢酸パラジウム 0.03g (1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4g (25mmol)、乾燥トルエン 100mLを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール 100mLにて洗浄し、黄色粉末 6.2gを得た。このものは、FD-MSの測定により、化合物(D-4-7)と同一した(収率78%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は455nm、最大蛍光波長は510nmであった。

[0090] 実施例1

25×75×1.1mmサイズのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾン照射して洗浄したのち、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、N', N''-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N', N''-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミンを60nmの厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、N, N, N', N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4'-ベンジジン20nmの厚さに蒸着した。次いで、10, 10'-ビス[1, 1', 4', 1'']-テルフェニル-2-イル-9, 9'-ビアントラセニルと上記化合物(D-2-3)とを、重量比40:2で同時蒸着し、厚さ40nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウムを20nmの厚さに蒸着した。次に、フ化リチウムを1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このアルミニウム/フ化リチウムは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

次に、この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率6.7cd/A、輝度670cd/cm²の青色発光(発光極大波長:461nm)が得られた。初期輝度500cd/cm²で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は10,000時間以上であった。

[0091] 実施例2

実施例1において、化合物(D-2-3)の代わりに化合物(D-2-6)を用いて、有

有機EL素子を作製した。

この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5V、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、発光効率 $6.5\text{cd}/\text{A}$ 、輝度 $650\text{cd}/\text{cm}^2$ の青色発光(発光極大波長:460nm)が得られた。初期輝度 $500\text{cd}/\text{cm}^2$ で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は10,000時間以上であった。

[0092] 実施例3

実施例1において、化合物(D-2-3)の代わりに化合物(D-1-8)を用いて、有機EL素子を作製した。

この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5V、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、発光効率 $19.5\text{cd}/\text{A}$ 、輝度 $1950\text{cd}/\text{cm}^2$ の緑色発光(発光極大波長:525nm)が得られた。初期輝度 $500\text{cd}/\text{cm}^2$ で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は100,000時間以上であった。

[0093] 比較例1

実施例1において、化合物(D-2-3)の代わりに、6,12-ビス(4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミノ)クリセンを用いて、有機EL素子を作製した。

この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.3V、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、発光効率 $5.9\text{cd}/\text{A}$ 、輝度 $594\text{cd}/\text{cm}^2$ の青色発光(発光極大波長:462nm)が得られた。初期輝度 $500\text{cd}/\text{cm}^2$ で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は4590時間であった。

以上の結果から、末端にベンゼン環を有する置換基で置換された有機EL素子用材料は、その置換基を有しない化合物に比べて、化合物同士の分子会合を防止できるため、半減寿命が長くなることが分かる。

[0094] 比較例2

実施例1において、化合物(D-2-3)の代わりに、2,6-シクロヘキシル-N,N,N',N'-テトラキス(4-(2-フェニルプロパン-2-イル)フェニル)アントラセン-9,10-ジアミンを真空蒸着装置で加熱したところ、分解物が観測された。このため、有機EL素子用材料として使用できなかった。

[0095] 実施例4

実施例1において、10, 10'-ビス[1, 1', 4', 1'']テルフェニル-2-イル-9, 9'-ビアントラセニルの代わりに、10-(4-(ナフタレン-1-イル)フェニル)-9-(ナフタレン-2-イル)アントラセンを、化合物(D-2-3)の代わりに化合物(D-4-1)を用いて、有機EL素子を作製した。

この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率3.0cd/A、輝度300cd/cm²の純青色発光(発光極大波長:452nm)が得られた。

[0096] 実施例5

実施例4において、化合物(D-4-1)の代わりに化合物(D-4-6)を用いて、有機EL素子を作製した。

この素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5V、電流密度10mA/cm²にて、発光効率3.0cd/A、輝度300cd/cm²の純緑色発光(発光極大波長:505nm)が得られた。

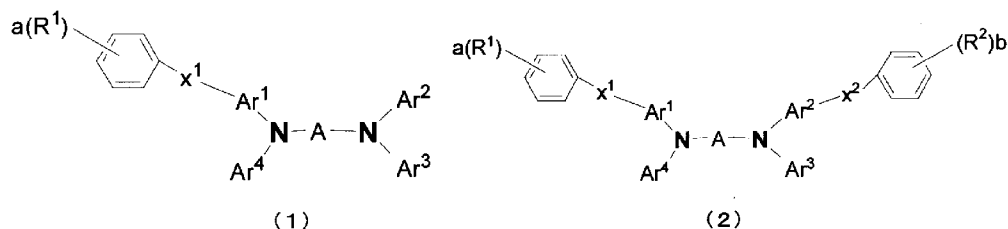
産業上の利用可能性

[0097] 以上詳細に説明したように、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても劣化しづらく寿命が長い。このため、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)又は(2)で表される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。

[化1]



[式中、Aは、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基(Ar^1 は2価、 Ar^2 は1価又は2価、 $Ar^3 \sim Ar^4$ はそれぞれ1価の基)を表す。

$X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-(CH_2)_x-(OCH_2)_{2x}-$ 、 $-(CH_2)_y-(OCH_2)_{2y}-$ (x 及び y は、それぞれ0～20の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない)、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキリデン基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルキレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～10の2価の脂肪族環基を表す。

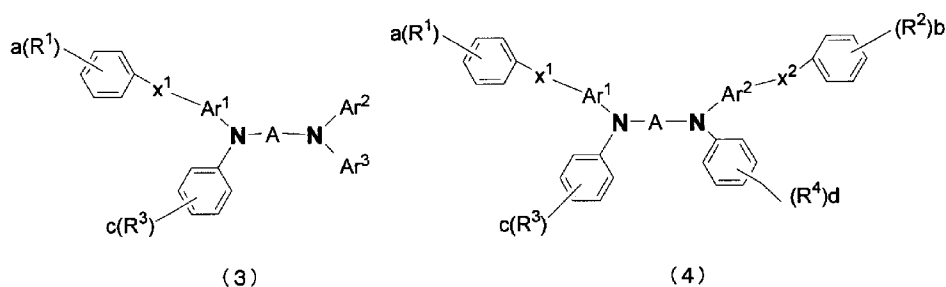
$R^1 \sim R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50

のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

a及びbは、それぞれ1～5の整数を表し、a, bが2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^2$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。]

- [2] 下記一般式(3)又は(4)で表される芳香族アミン誘導体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化2]

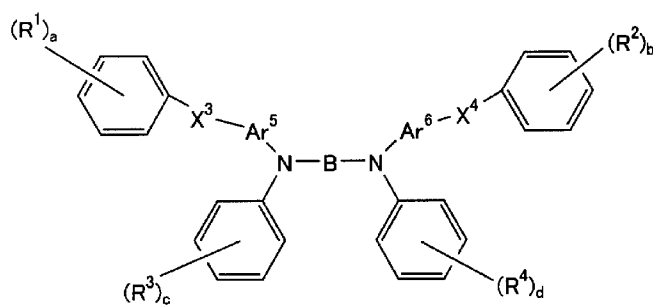


[式中、A及び $Ar^1 \sim Ar^3$ は前記と同じ、 $R^1 \sim R^4$ は、前記 $R^1 \sim R^2$ と同じである。

a～dは、それぞれ1～5の整数を表し、a～dが2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。]

- [3] 一般式(3)又は(4)において、 R^3 が2級又は3級アルキル基である芳香族アミン誘導体からなる請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [4] 一般式(3)又は(4)において、cが2～3の整数である芳香族アミン誘導体からなる請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [5] 下記一般式(5)で表される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。

[化3]



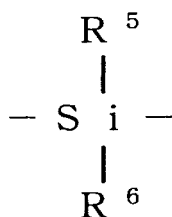
(5)

[式中、Bは、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基を表す。

$\text{X}^3 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[化4]



($\text{R}^5 \sim \text{R}^6$ 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1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表す。)

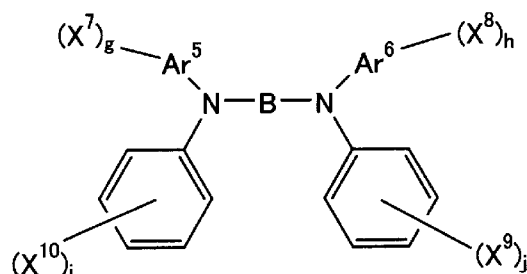
$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無

置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

a～dは、それぞれ1～5の整数を表し、a～dが2以上の場合、それぞれの()内の基は同一でも異なってもよく、 $R^1 \sim R^4$ のうち、隣接するもの同士で結合して環状構造を形成してもよい。]

[6] 下記一般式(6)で表される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。

[化5]



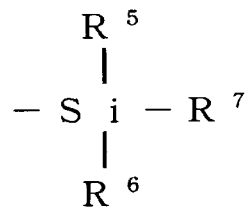
(6)

[式中、Bは、置換もしくは無置換の核炭素数10～40の芳香族炭化水素環基、置換もしくは無置換の核炭素数5～40の芳香族複素環基、それらの同種又は異なる2種以上の環構造単位が2～10個直接もしくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、核炭素数1～20個でヘテロ原子を含んでも良い鎖状構造単位あるいは脂肪族環基の少なくとも1個を介して連結した2価の基を表す。

$Ar^5 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素環基を表す。

$X^7 \sim X^{10}$ は、それぞれ独立に、下記式を表す。

[化6]

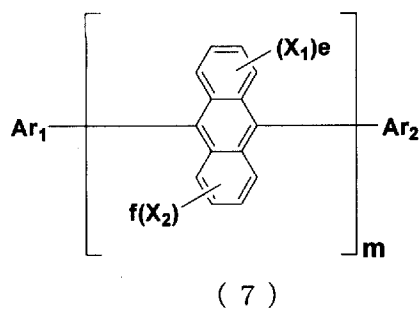


($\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～20のアリール基を表す。)

g、h、i及びjは、それぞれ0～1であり、g～jの全てが0である場合はない。]

- [7] 一般式(6)において、g、h、i及びjが1である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [8] 一般式(6)において、Bが、置換もしくは無置換のナフタレン、アントラセン、ピレン又はクリセンの2価の残基である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [9] 有機エレクトロルミネッセンス素子用のドーピング材料である請求項1、5又は6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [10] 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、5又は6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又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。
- [11] 前記発光層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [12] 前記発光層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を0.1～20重量%含有する請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [13] 前記発光層が、ドーピング材料として前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、ホスト材料として下記一般式(7)で表されるアントラセン誘導体含有する請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化7]



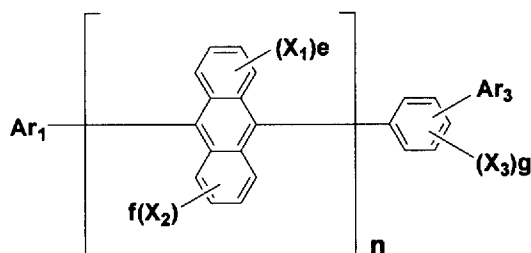
(式中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子を表わし、 e 、 f はそれぞれ独立に、0～4の整数を表わす。 e 、 f は2以上の場合、 X_1 、 X_2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Ar_1 、 Ar_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基であり、 Ar_1 、 Ar_2 の少なくとも一方は、置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合環アリール基又は置換もしくは無置換の炭素数10以上のアリール基を表す。

m は、1～3の整数である。 m が2以上の場合、[]内の基は、同じでも異なってもよい。）

- [14] 前記発光層が、ドーピング材料として前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、ホスト材料として下記一般式(8)で表されるアントラセン誘導体を含む請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化8]



(8)

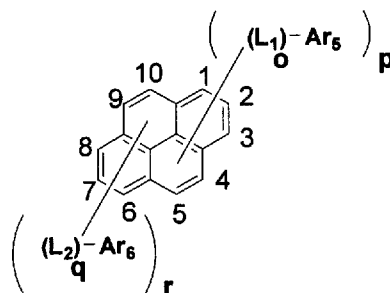
(式中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子を表わし、 e 、 f はそれぞれ独立に、0～4の整数を表わす。 e 、 f は2以上の場合、 X_1 、 X_2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Ar_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合環アリール基である。 Ar_3 は、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基である。

n は、1～3の整数である。 n が2以上の場合、[]内の基は、同じでも異なってもよい。))

- [15] 前記発光層が、ドーピング材料として前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、ホスト材料として下記一般式(9)で表されるピレン誘導体を含有する請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[化9]



(9)

(式中、 Ar_5 、 Ar_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基である。 L_1 及び L_2 は、それぞれ、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換ジベンゾシロリレン基である。

o は0～2の整数、 p は1～4の整数、 q は0～2の整数、 r は1～4の整数である。

また、 L_1 又は Ar_5 は、ピレンの1～5位のいずれかに結合し、 L_2 又は Ar_6 は、ピレンの6～10位のいずれかに結合する。

ただし、 $p+r$ が偶数の時、 Ar_5 、 Ar_6 、 L_1 、 L_2 は、下記(1)又は(2)を満たす。

(1) Ar_5 と Ar_6 が異なる基、及び／又は L_1 と L_2 が異なる基。

(2) Ar_5 と Ar_6 が同一な基、かつ L_1 と L_2 が同一な基の時

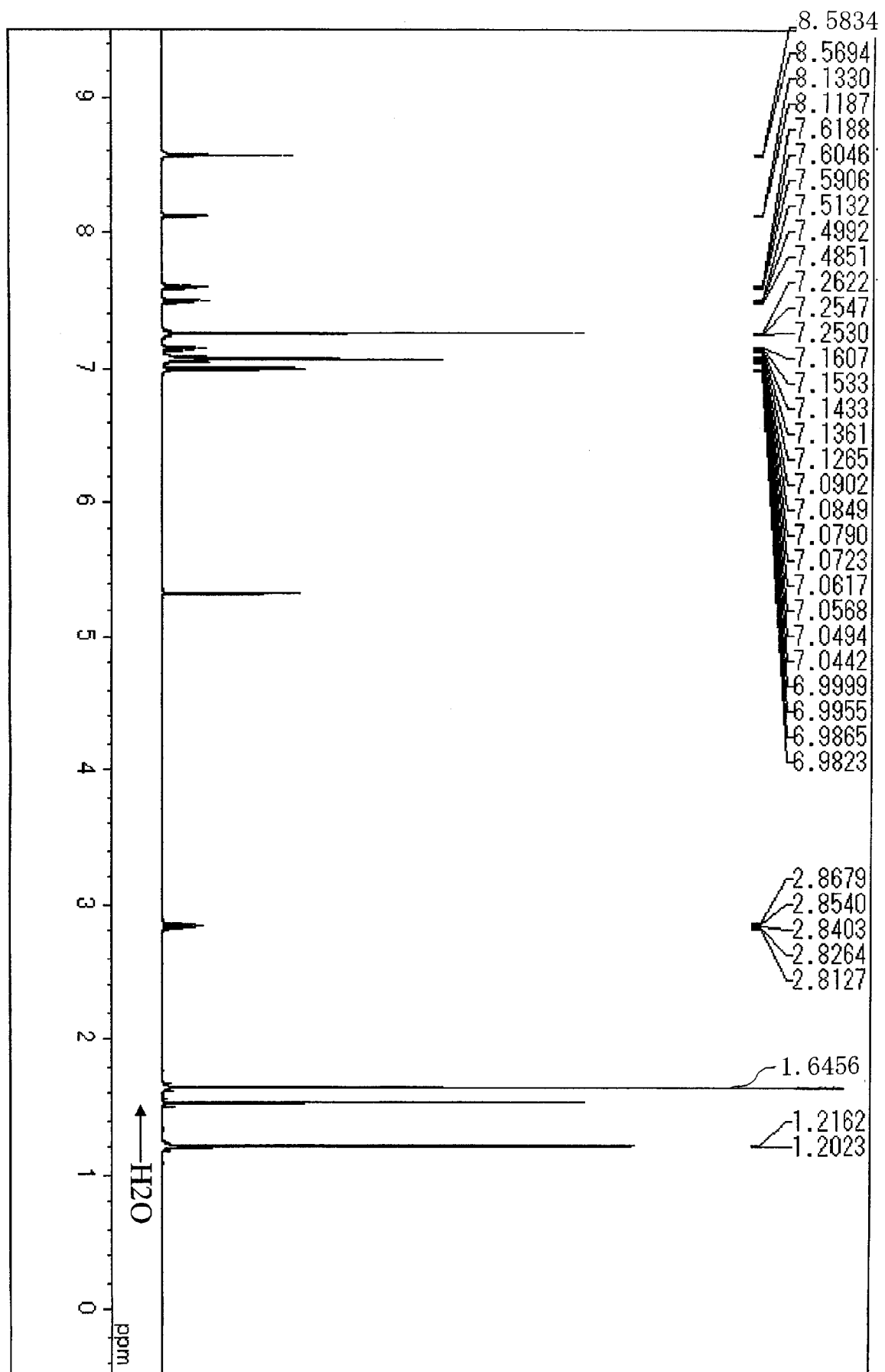
(2-1) $o \neq q$ 及び／又は $p \neq r$ 、又は

(2-2) $o = q$ かつ $p = r$ の時

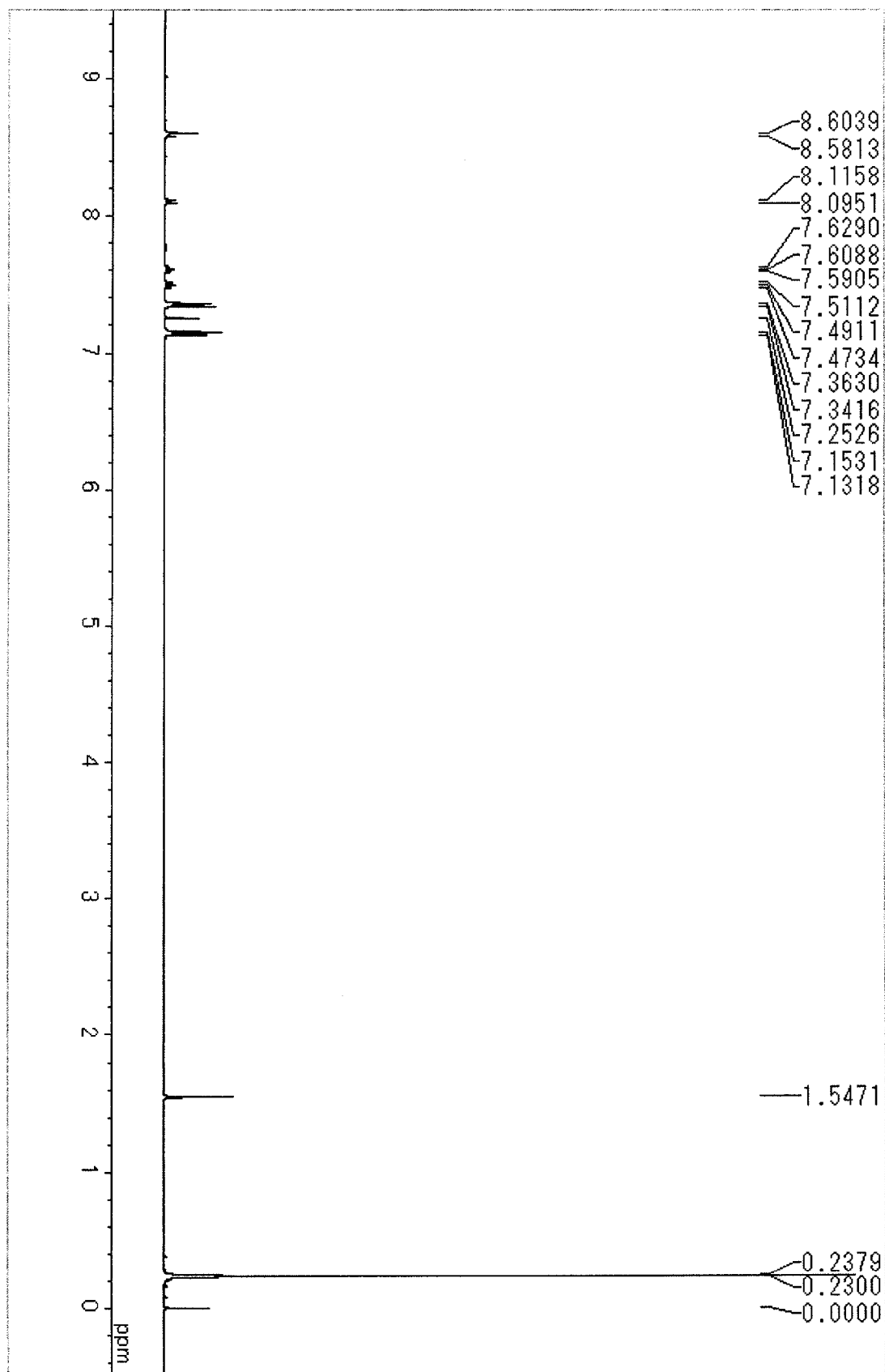
(2-2-1) L_1 及び L_2 、又はピレンが、それぞれ Ar_5 及び Ar_5 上の異なる結合位置に結合しているか、

(2-2-2) L_1 及び L_2 、又はピレンが、それぞれ Ar_5 及び Ar_5 上の同じ結合位置で結合している場合、 L_1 及び L_2 、又は Ar_5 及び Ar_5 のピレンにおける置換位置が1位と6位、又は2位と7位である場合はない。))

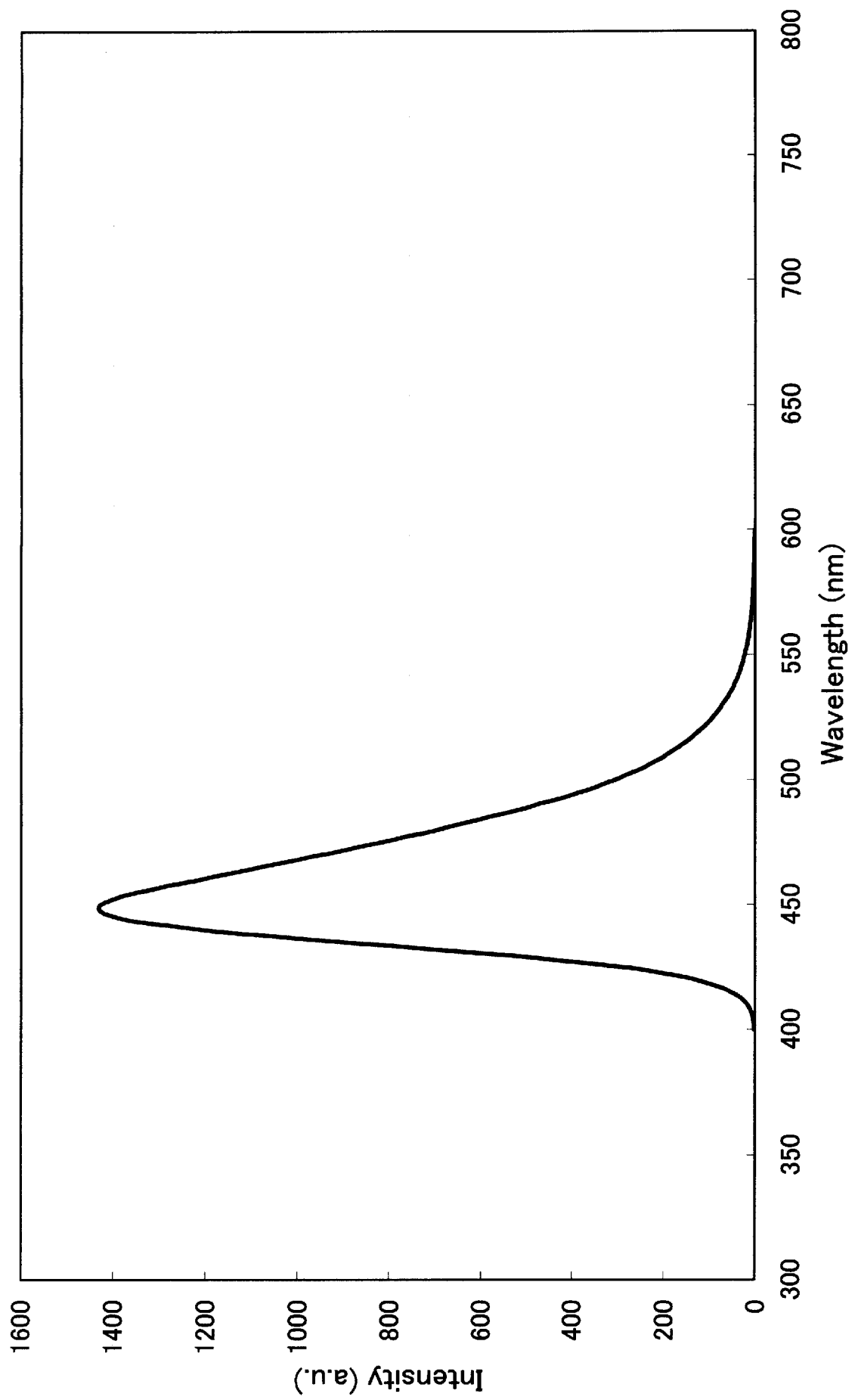
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/06(2006.01) i, C07C211/54(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)

C09K11/06, C07C211/54, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/025273 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims; Par. No. [0015]; page 8, line 19; Par. Nos. [0036] to [0115], chemical formulas D-22, D-133, D-239, D-320; Par. Nos. [0127] to [0141] & US 2006/0152146 A1 & EP 1792893 A1	1-15
X	JP 2004-204238 A (LG Electronics Inc.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claim 5, chemical formulas H-10 to H-30; Claim 10, chemical formulas S-29, S-74 & EP 1437395 A2 & US 2004/0137270 A1 & CN 1535089 A	6-15

☒ 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
23 October, 2007 (23.10.07)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2007 (20.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064920

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 10-72580 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), & US 6251531 B1 & EP 1146034 A1	1-15
A	JP 10-265773 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, C07C211/54(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. C09K11/06, C07C211/54, 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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

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

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2006/025273 A1（出光興産株式会社）2006.03.09 請求の範囲, [0015], 第8頁第19行, [0036]-[0115]化学式 D-22, D-133, D-239, D-320, [0127]-[0141] &US 2006/0152146 A1 &EP 1792893 A1	1-15
X	JP 2004-204238 A（エルジー電子株式会社）2004.07.22 【請求項5】化学式 H-10-H-30, 【請求項10】化学式 S-29, S-74 &EP 1437395 A2 &US 2004/0137270 A1 &CN 1535089 A	6-15

☒ 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

2 3 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 1 . 2 0 0 7

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）

大畑 通隆

4 V

9 4 4 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-72580 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 03. 17 &US 6251531 B1 &EP 1146034 A1	1-15
A	JP 10-265773 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 10. 06 (ファミリーなし)	1-15