

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/199784 A1

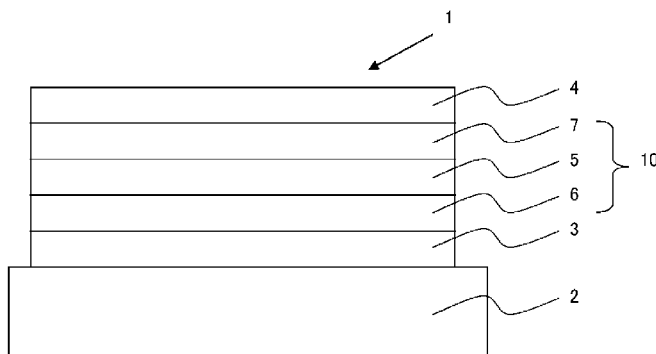
- (51) 国際特許分類:
C07C 211/61 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 333/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066975
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 7 日(07.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-116176 2015 年 6 月 8 日(08.06.2015) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 朋希(KATO, Tomoki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 河村 昌宏(KAWAMURA, Masahiro); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (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 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND, MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ELECTRONIC DEVICE

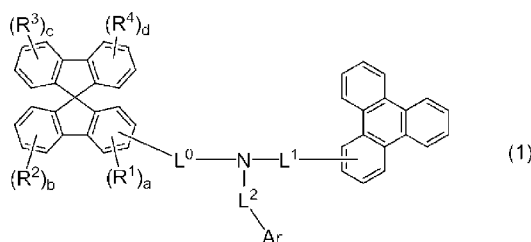
(54) 発明の名称: 化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、及び電子機器

【図1】



(57) Abstract: A compound represented by formula (1) is a material which enables the achievement of an organic electroluminescent element having a long service life and being able to be driven at a low voltage. (In formula (1), R¹-R⁴, a-d, L⁰-L² and Ar are as defined in the description.)

(57) 要約: 式 (1) で表される化合物 (式 (1) において、R¹~R⁴、a~d、L⁰~L²、及びAr は明細書において定義したとおりである。) は、低電圧駆動が可能な長寿命有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる材料である。





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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、及び電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、化合物、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、及び電子機器に関する。

背景技術

[0002] 一般に有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は陽極、陰極、及び陽極と陰極に挟まれた1以上の層を含む有機薄膜層から構成されている。両電極間に電圧が印加されると、陰極側から電子、陽極側から正孔が発光領域に注入され、注入された電子と正孔は発光領域において再結合して励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際に光を放出する。従って、電子又は正孔を効率よく発光領域に輸送し、電子と正孔との再結合を容易にする化合物の開発は高効率有機EL素子を得る上で重要である。

[0003] 特許文献1は、9, 9'-スピロビフルオレン、9, 9-ジメチルフルオレン、及びフェナントレンが同一の窒素原子に直接結合したアミン化合物を記載している。特許文献1のアミン化合物は正孔輸送材料として適していると記載されているが、前記アミン化合物を含む有機EL素子の性能は記載されていない。

特許文献2は、9, 9'-スピロビフルオレン、3個のフェニル基で置換されたトリフェニレン、及びベンゼン、ナフタレン、9, 9-ジメチルフルオレン、フェナントレンなどから選ばれるアレーンが同一の窒素原子に直接結合したアミン化合物を記載している。特許文献2のアミン化合物は発光層又は正孔輸送層に使用されることが記載されているが、前記アミン化合物を含む有機EL素子の性能は記載されていない。

特許文献3は、置換もしくは無置換のトリフェニレン、9, 9-ジメチル

フルオレン、及びビフェニル又はターフェニルが同一の窒素原子に結合したアミン化合物を記載している。実施例で作製された有機ＥＬ素子では、これらのアミン化合物は正孔輸送層に含まれている。

特許文献４は、ビフェニル、９，９－ジフェニルフルオレン、及びフェニル基で置換されたトリフェニレンが同一の窒素原子に結合したアミン化合物を記載している。特許文献４のアミン化合物は正孔輸送層などに使用されることが記載されているが、前記アミン化合物を含む有機ＥＬ素子の性能は記載されていない。

特許文献１～４に記載のアミン化合物は、有機ＥＬ素子性能、特に駆動電圧と寿命に関してさらなる改善が必要であった。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開２０１３－５４４７５７号公報
特許文献２：特開２０１０－１３２６３８号公報
特許文献３：特開２０１４－５０９３０６号公報
特許文献４：韓国２０１３００７８７４９Ａ号公報

発明の概要

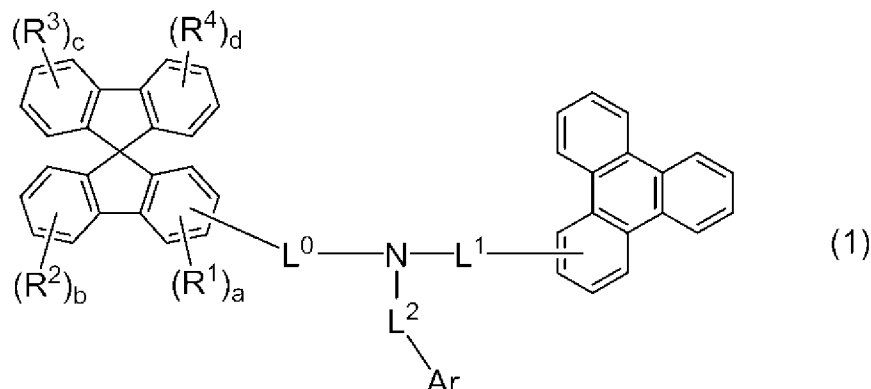
発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、低電圧駆動が可能な長寿命有機ＥＬ素子及びこれを実現することができる有機ＥＬ素子用材料を提供することとする。

課題を解決するための手段

- [0006] 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、下記式（１）で表される化合物を用いることにより、低電圧駆動が可能で長寿命の有機ＥＬ素子が見出された。
- [0007] すなわち、一態様において、本発明は式（１）で表される化合物を提供する。

[化1]



〔式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基、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のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリールオキシ基、又はシアノ基を表す。

a は0～3の整数であり、 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。 $(R^1)_0$ 、 $(R^2)_0$ 、 $(R^3)_0$ 、及び $(R^4)_0$ は、それぞれ、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が存在しないことを意味する。 a 、 b 、 c 又は d が2以上の整数を表す場合、2又は3個の R^1 、2～4個の R^2 、2～4個の R^3 、及び2～4個の R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、隣接する2つの R^1 、隣接する2つの R^2 、隣接する2つの R^3 、及び隣接する2つの R^4 はそれぞれ互いに結合して、環構造を形成してもよい。

$L^0 \sim L^2$ 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5～50のヘテロアリーレン基を表す。

Ar 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を表す。

前記「置換もしくは無置換」というときの任意の置換基は、炭素数1～2

0のアルキル基；環形成炭素数3～50のシクロアルキル基；環形成炭素数6～10のアリール基；環形成炭素数6～10のアリール基を有する炭素数7～30のアラルキル基；炭素数1～20のアルコキシ基；環形成炭素数6～10のアリールオキシ基；炭素数1～20のアルキル基及び環形成炭素数6～10のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基；炭素数1～20のハロアルキル基；炭素数1～20のハロアルコキシ基；ハロゲン原子；シアノ基；及び、ニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基である。]

[0008] 他の態様において、本発明は化合物（1）を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

[0009] さらに他の態様において、本発明は陰極、陽極、及び該陰極と該陽極の間に配置された有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層は1又は複数の層を含み、該有機薄膜層は発光層を含み、該有機薄膜層の少なくとも1層が化合物（1）を含む有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

[0010] さらに他の態様において、本発明は、前記有機エレクトロルミネッセンス素子を備える電子機器を提供する。

発明の効果

[0011] 前記化合物（1）を用いて作製した有機EL素子は低電圧駆動が可能で長寿命である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一態様に係る有機EL素子の概略構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数XX～YYのZZ基」という表現における「炭素数XX～YY」は、ZZ基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

[0014] 本明細書において、「置換もしくは無置換の原子数XX～YYのZZ基」

という表現における「原子数X X～Y Y」は、Z Z基が無置換である場合の原子数を表すものであり、置換されている場合の置換基の原子数は含めない。

[0015] 本明細書において、「置換もしくは無置換のZ Z基」という場合における「無置換Z Z基」とは、Z Z基の水素原子が置換基で置換されていないことを意味する。

[0016] 本明細書において、「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素 (protium)、重水素 (deuterium)、及び三重水素 (tritium) を包含する。

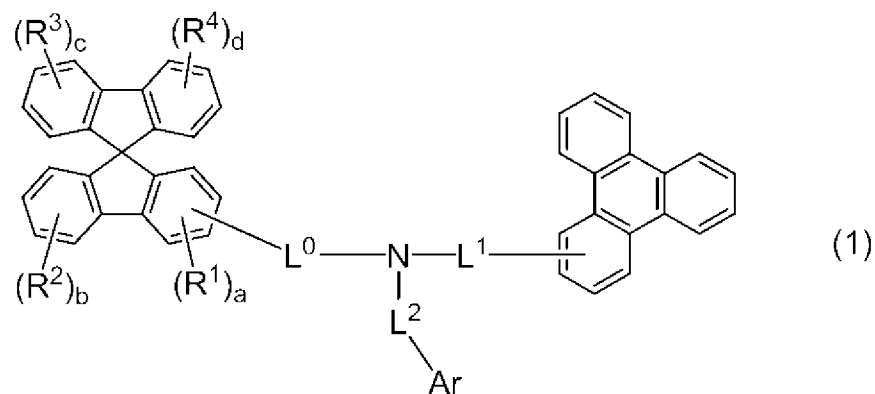
[0017] 本明細書において、「環形成炭素数」とは、原子が環状に結合した構造の化合物（例えば、単環化合物、縮合環化合物、架橋化合物、炭素環化合物、複素環化合物）の当該環自体を構成する原子のうちの炭素原子の数を表す。当該環が置換基によって置換される場合、置換基に含まれる炭素は環形成炭素には含まない。以下で記される「環形成炭素数」については、特筆しない限り同様とする。例えば、ベンゼン環は環形成炭素数が6であり、ナフタレン環は環形成炭素数が10であり、ピリジニル基は環形成炭素数5であり、フラニル基は環形成炭素数4である。また、ベンゼン環やナフタレン環に置換基として例えばアルキル基が置換している場合、当該アルキル基の炭素数は、環形成炭素数の数に含めない。また、フルオレン環に置換基として例えばフルオレン環が結合している場合（スピロフルオレン環を含む）、置換基としてのフルオレン環の炭素数は環形成炭素数に含めない。

[0018] 本明細書において、「環形成原子数」とは、原子が環状に結合した構造（例えば単環、縮合環、環集合）の化合物（例えば単環化合物、縮合環化合物、架橋化合物、炭素環化合物、複素環化合物）の当該環自体を構成する原子の数を表す。環を構成しない原子（例えば環を構成する原子の結合手を終端する水素原子）や、当該環が置換基によって置換される場合の置換基に含まれる原子は環形成原子数には含まない。以下で記される「環形成原子数」については、特筆しない限り同様とする。例えば、ピリジン環は環形成原子数

は6であり、キナゾリン環は環形成原子数が10であり、フラン環の環形成原子数は5である。ピリジン環やキナゾリン環の環形成炭素原子にそれぞれ結合している水素原子や置換基を構成する原子は、環形成原子数の数に含めない。また、フルオレン環に置換基として例えばフルオレン環が結合している場合（スピロビフルオレン環を含む）、置換基としてのフルオレン環の原子数は環形成原子数の数に含めない。

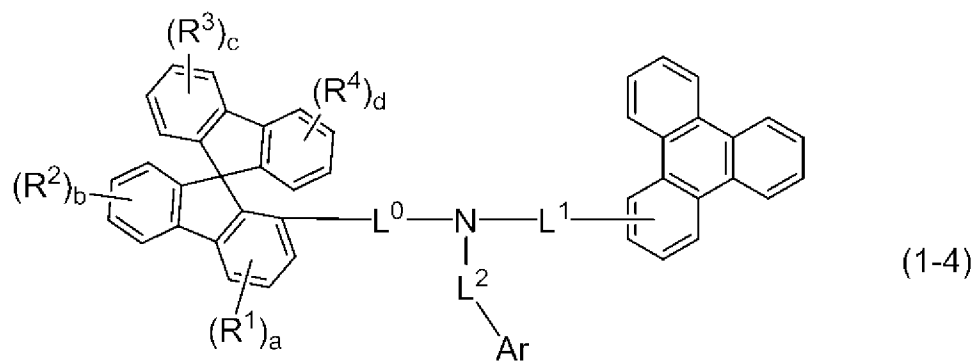
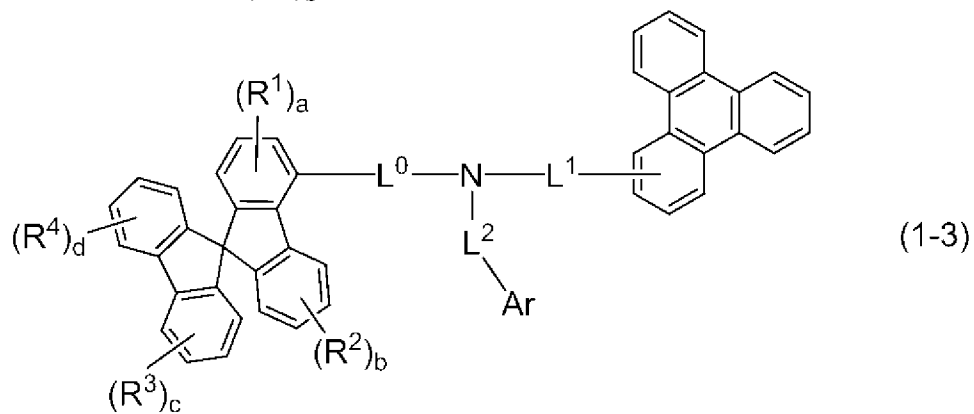
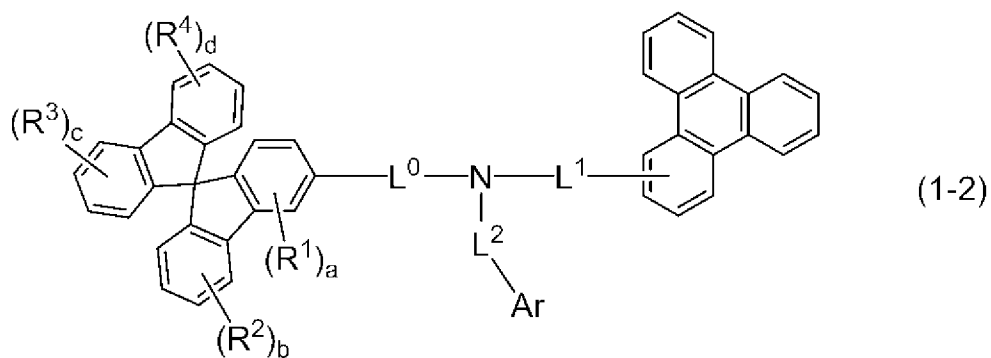
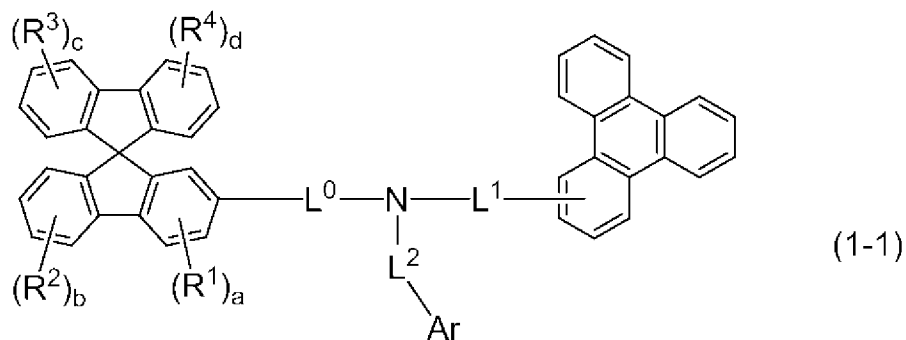
[0019] 本発明の一態様に係る化合物は式（1）で表される（以下、「化合物（1）」と称することもある）。

[化2]



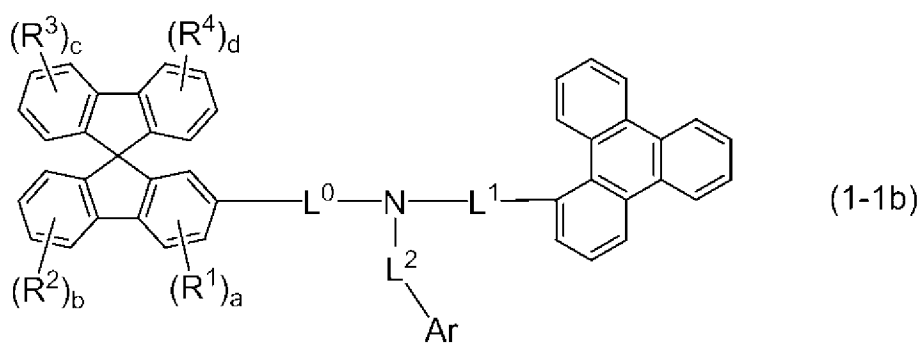
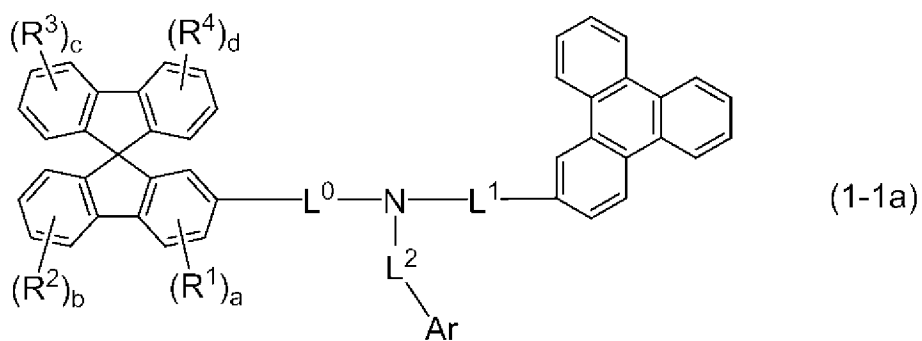
[0020] 化合物（1）は好ましくは下記式（1-1）～（1-4）のいずれかで表される。

[化3]



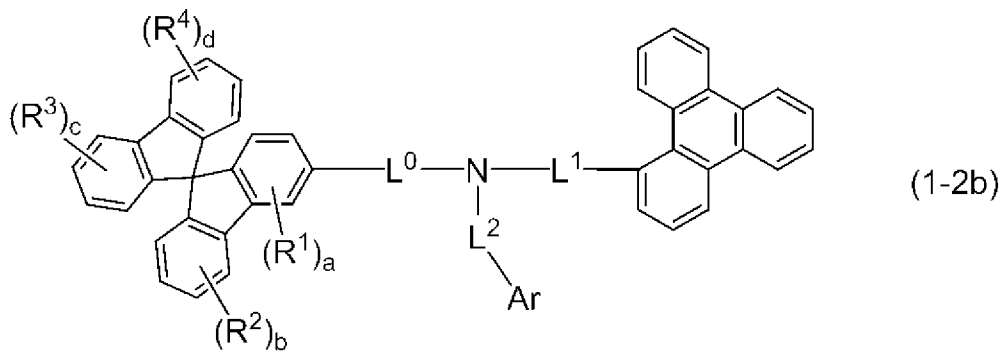
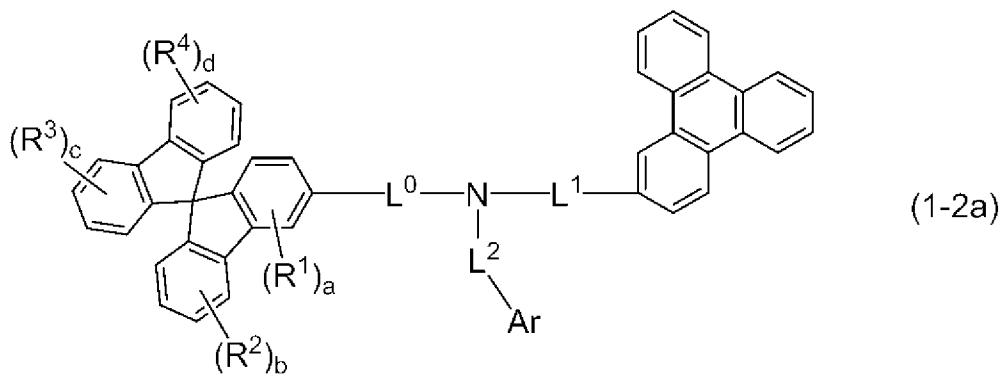
[0021] 前記式(1-1)は好ましくは記式(1-1a)又は(1-1b)で表される。

[化4]



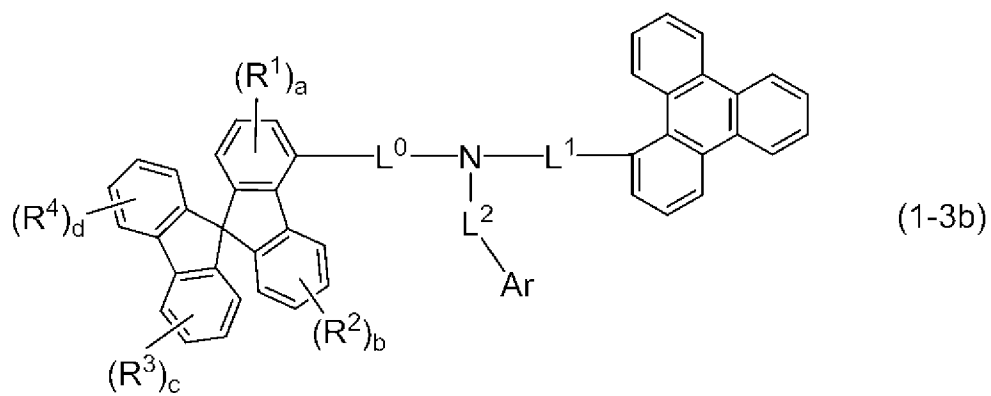
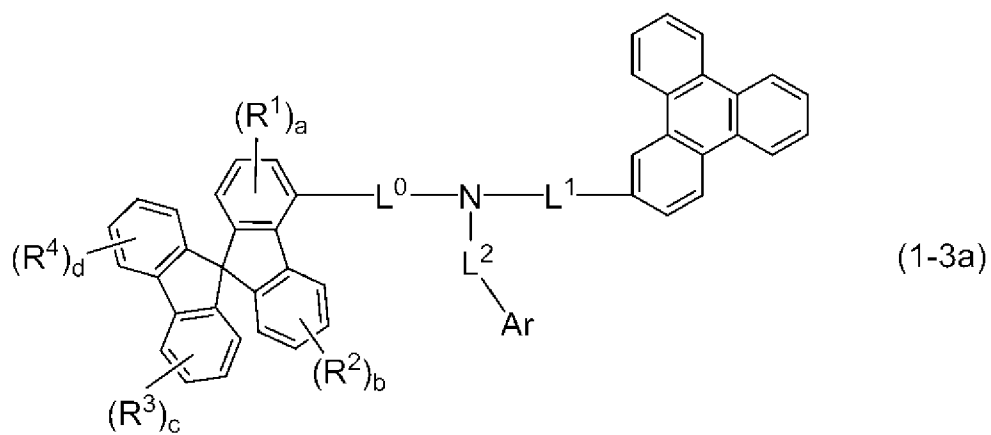
[0022] 前記式(1-2)は好ましくは記式(1-2a)又は(1-2b)で表される。

[化5]



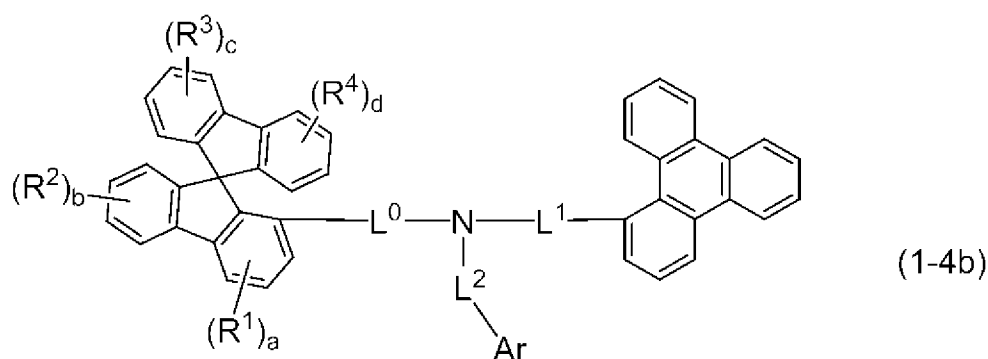
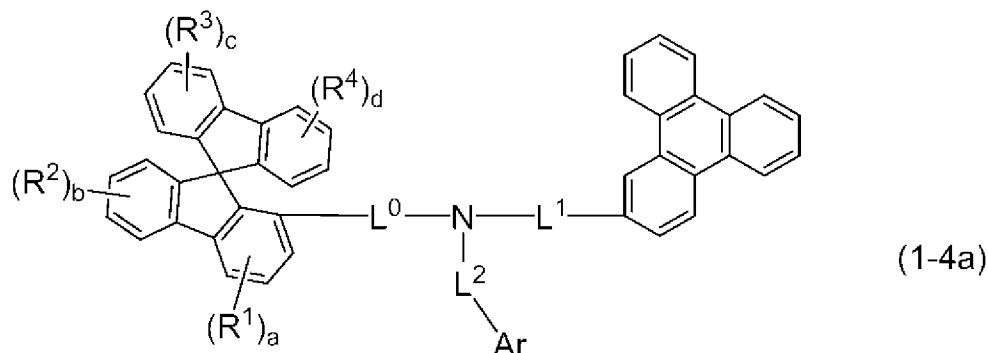
[0023] 前記式(1-3)は好ましくは記式(1-3a)又は(1-3b)で表される。

[化6]



[0024] 前記式(1-4)は好ましくは記式(1-4a)又は(1-4b)で表される。

[化7]



[0025] $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4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1～5、より好ましくは1～4のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリーロキシ基、又はシアノ基を表す。

$R^1 \sim R^4$ は、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基、及びハロゲン原子から選ばれることが好ましい。

[0026] 前記置換もしくは無置換の炭素数1～20アルキル基において、該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチ

ル基（異性体を含む）、ヘキシル基（異性体を含む）、ヘプチル基（異性体を含む）、オクチル基（異性体を含む）、ノニル基（異性体を含む）、デシル基（異性体を含む）、ウンデシル基（異性体を含む）、及びドデシル基（異性体を含む）等が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、及びペンチル基（異性体を含む）が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、及び*t*-ブチル基がより好ましく、メチル基及び*t*-ブチル基がさらに好ましい。

[0027] 前記置換もしくは無置換の環炭素数6～10のアリール基において、該アリール基としては、フェニル基及びナフチル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0028] 前記ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子であり、フッ素原子が好ましい。

[0029] 前記置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基において、該フルオロアルキル基としては、例えば、上記の炭素数1～20のアルキル基の少なくとも1個、好ましくは1～7個水素原子、又は全ての水素原子をフッ素原子で置換して得られる基が挙げられ、ヘプタフルオロプロピル基（異性体を含む）、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

[0030] 前記置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基は $-OR^{11}$ で表され、 R^{11} は上記の置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基を表す。該アルコキシ基としては、*t*-ブトキシ基、プロポキシ基（異性体を含む）、エトキシ基、メトキシ基が好ましくエトキシ基、メトキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

[0031] 前記置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルコキシ基は $-O$

R^{12} で表され、 R^{12} は上記の置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基を表す。該フルオロアルコキシ基としては、ヘプタフルオロプロポキシ基（異性体を含む）、ペンタフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基が好ましく、ペンタフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基がより好ましく、トリフルオロメトキシ基がさらに好ましい。

[0032] 前記置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリールオキシ基は— OR^{13} で表され、 R^{13} は上記の置換もしくは無置換の環炭素数6～10のアリール基を表す。該アリール基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

[0033] a は0～3の整数、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1である。 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0～4の整数、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1である。本発明の一態様においては a ～ d のすべてが0であることが好ましく、他の態様においては b 、 c 及び d から選ばれる1～3個が1であることが好ましい。

a ～ d のそれぞれが0である場合、すなわち、 $(R^1)_0$ 、 $(R^2)_0$ 、 $(R^3)_0$ 、及び $(R^4)_0$ は、それぞれ、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が存在しないこと、すなわち、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で置換されていないことを意味する。

a 、 b 、 c 又は d が2以上の整数を表す場合、2又は3個の R^1 、2～4個の R^2 、2～4個の R^3 、及び2～4個の R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、隣接する2つの R^1 、隣接する2つの R^2 、隣接する2つの R^3 、及び隣接する2つの R^4 は、それぞれ、互いに結合して環構造を形成してもよいし、環構造を形成しなくてもよい。環構造は、芳香族炭化水素環、及び窒素原子、酸素原子、硫黄原子などの環形成ヘテロ原子を有する芳香族複素環が好ましい。

[0034] A_r は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50、好ましくは6～24、より好ましくは6～12のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50、好ましくは5～24、より好ましくは5～18のヘテロ

アリール基を表す。

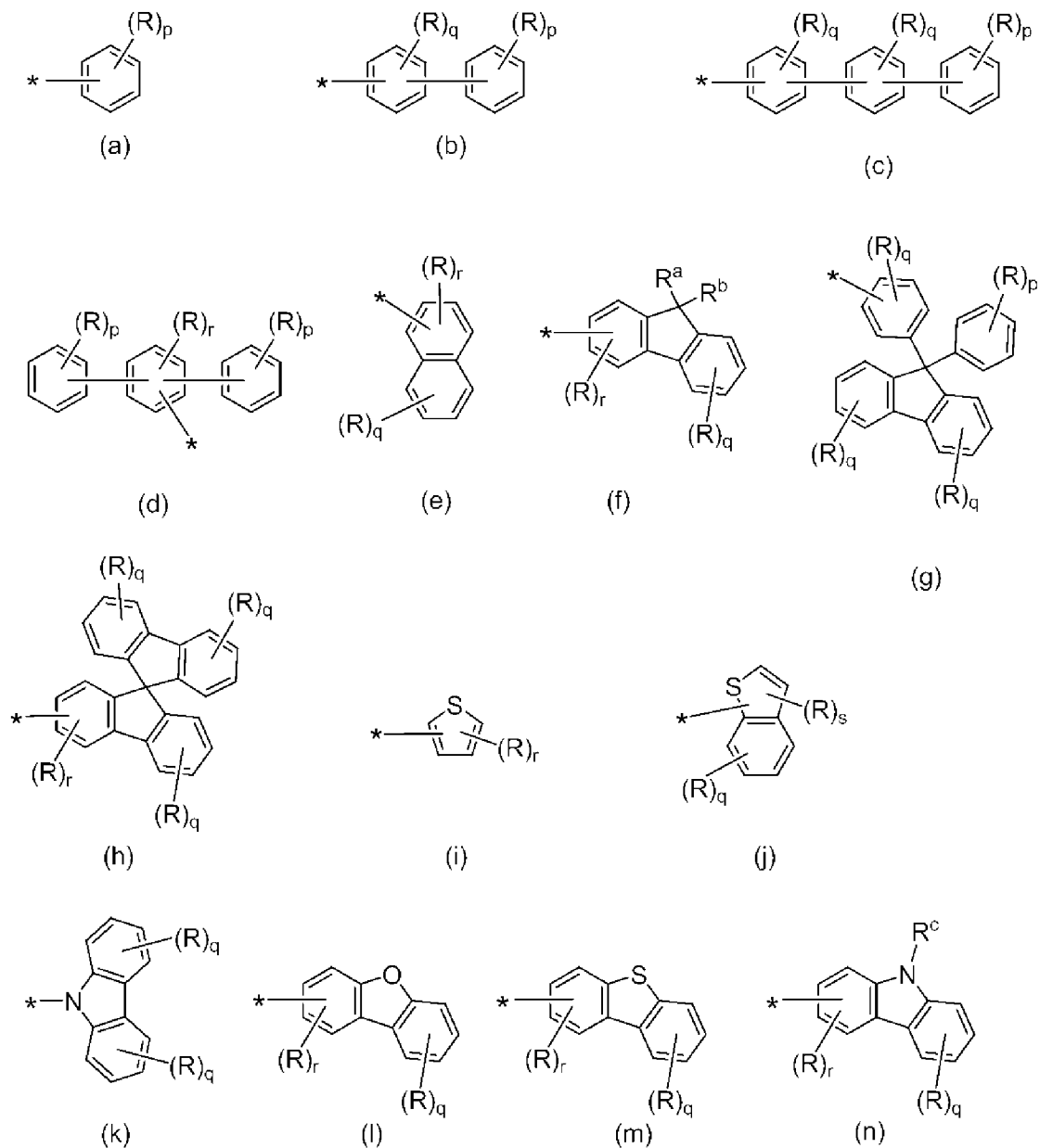
[0035] Arの置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基において、該アリール基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビフェニレニル基、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、ベンゾフェナントリル基、トリフェニレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、ペンタセニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾクリセニル基、s-インダセニル基、a s-インダセニル基、フルオランテニル基、及びペリレニル基等が挙げられ、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、及びフルオレニル基が好ましい。

[0036] Arの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において、該ヘテロアリール基は1～5個、好ましくは1～3個、より好ましくは1～2個の環形成ヘテロ原子、例えば、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子を含む。該ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、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（ベンゾチエニル基、以下同様）、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ナフトベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基（ジベンゾチエニル基、以下同様）、ナフトベンゾチオフェニル基（ナフトベンゾチエニル基、以下同様）、カルバゾリル基（N-カルバゾリル基及びC-カルバゾリル基、以下同様）、ベンゾカルバゾリル基（ベンゾ-N-カルバゾリル基及びベンゾ-C-カルバゾリル基、以下同様）、

フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサントニル基が挙げられ、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ナフトベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフトベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、及びベンゾカルバゾリル基が好ましく、チエニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ナフトベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフトベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基及びベンゾカルバゾリル基がより好ましい。

[0037] 本発明の好ましい態様において、A_rは下記式（a）～（n）のいずれかで表される。

[化8]



[0038] 式 (a) ~ (n) において、*は前記式 (1) 中の L^2 との結合を表す。

[0039] 式 (a) ~ (n) において、Rは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1~20、好ましくは1~5、より好ましくは1~4のアルキル基；置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50、好ましくは3~6、より好ましくは5又は6のシクロアルキル基；置換もしくは無置換の環形成炭素数6~10、好ましくは6のアリール基；置換もしくは無置換の環形成炭素数6~10、好ましくは6のアリール基を有する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炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルコキシ基；置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリールオキシ基；置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基；置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4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1～5、より好ましくは1～4のハロアルコキシ基；ハロゲン原子；シアノ基；及び、ニトロ基からなる群より選ばれる基を表す。

[0040] 本発明の一態様において、式(a)～(n)、好ましくは式(k)～(n)の2つの隣接するRが互いに結合し、該2つの隣接するRが結合する環形成炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい。

本発明の他の態様において、隣接する2つのRは互いに結合していなくてもよい。

[0041] Rは、好ましくは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基、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のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリールオキシ基、及びシアノ基から選ばれる。

[0042] Rが表す置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基、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のフルオロアルコキシ基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリールオキシ基の詳細は、R¹～R⁴に関して記載したとおりである。

[0043] Rが表す置換もしくは無置換の環形成炭素数3～50のシクロアルキル基

において、該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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基が挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0044] Rが表す、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基を有する置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基は、 $R^1 \sim R^4$ に関して上記した置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基の1個の水素原子を $R^1 \sim R^4$ に関して上記した置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基で置換して得られる基である。

[0045] Rが表す、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基は、 $R^1 \sim R^4$ に関して上記した置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基及び $R^1 \sim R^4$ に関して上記した置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基から選ばれる基で置換されたシリル基であり、例えば、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、プロピルジメチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基が挙げられる。

[0046] Rが表す置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルキル基において、該ハロアルキル基は、 $R^1 \sim R^4$ に関して上記した炭素数1～20のアルキル基の少なくとも1個、好ましくは1～7個水素原子、又は全ての水素原子をフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換して得られる基であり、ヘptaフルオロプロピル基（異性体を含む）、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、トリフルオロメチル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

[0047] Rが表す置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルコキシ基は—O

R¹⁴で表され、R¹⁴は上記の置換もしくは無置換の炭素数1～20のハロアルキル基、好ましくは炭素数1～20のフルオロアルキル基を表す。該ハロアルコキシ基としては、ヘプタフルオロプロポキシ基（異性体を含む）、ペントフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基が好ましく、ペントフルオロエトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基がより好ましく、トリフルオロメトキシ基がさらに好ましい。

[0048] 式(a)～(n)において、pはそれぞれ独立に0～5の整数、好ましくは0～3の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0を表す。qはそれぞれ独立に0～4の整数、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0を表す。rはそれぞれ独立に0～3の整数、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0又は1、さらに好ましくは0を表す。sは0又は1、好ましくは0を表す。

[0049] p、q、又はrが2以上の整数を表す場合、2～5個、2～4個、又は2～3個のRはそれぞれ同一でも異なってもよく、隣接する2つのRは互いに結合して、環構造を形成してもよい。隣接する2つのRとこれらが結合している2つの環形成炭素原子が形成する環としては、芳香族炭化水素環、及び窒素原子、酸素原子、硫黄原子などの環形成ヘテロ原子を有する芳香族複素環が好ましい。

[0050] p～sのいずれかが0である場合、(R)₀はRが存在しないこと、すなわち、Rで置換されていないことを意味する。本発明の一態様において、式(a)～(n)で表される基は、1又は2個のRを有することが好ましく、1個のRを有することがより好ましい。本発明の他の態様において、式(a)～(n)で表される基はRで置換されていないことが好ましい。

[0051] 式(f)において、R^a及びR^bは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5

、より好ましくは1～4のフルオロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4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1～5、より好ましくは1～4のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリールオキシ基、又はシアノ基を表す。R、R^a及びR^bから選ばれる2つが互いに結合して環構造を形成してもよい。

[0052] R^a及びR^bは、好ましくは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基から選ばれる。

[0053] R^a及びR^bが表す各基の詳細は、R¹～R⁴に関して上記した各基と同様である。

[0054] 式(n)において、R^cは、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリール基を表す。

[0055] R^cは、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基であることが好ましく、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基であることがより好ましい。

[0056] R^cが表す各基の詳細は、R¹～R⁴に関して上記した各基と同様である。

[0057] 式(b)は、好ましくは、Rで置換されていてもよい2-、3-又は4-ビフェニル基を表す。

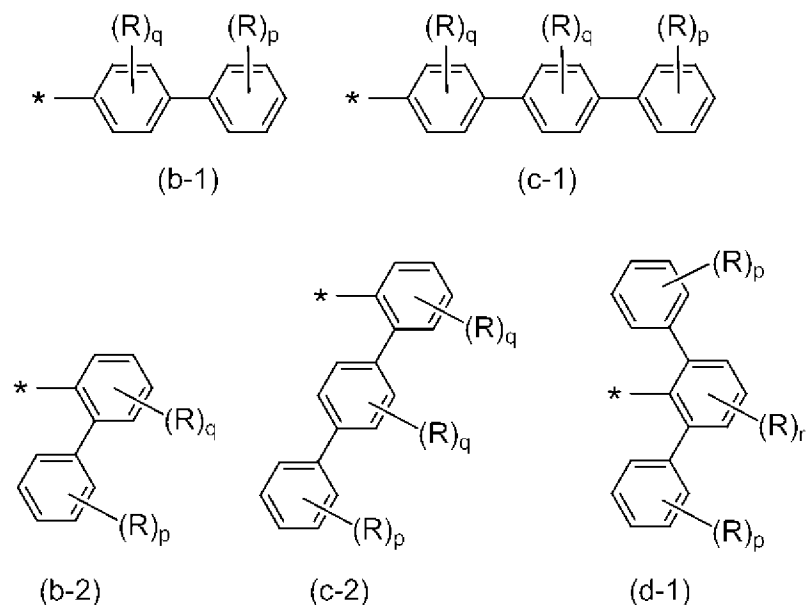
[0058] 式(c)は、好ましくは、それぞれRで置換されていてもよい、2-、3-又は4-p-ターフェニル基、2-、3-又は4-m-ターフェニル基、又は2-、3-又は4-o-ターフェニル基を表す。

[0059] 式(d)は、好ましくは、それぞれRで置換されていてもよい、2'-p-ターフェニル基、2'-、4'-、又は5'-m-ターフェニル基、又は4'-o-ターフェニル基を表す。

[0060] 式(b)、(c)及び(d)は、好ましくは、下記式(b-1)、(b-

2)、(c-1)、(c-2)、及び(d-1)のいずれかで表される。

[化9]



[式中、R、p、q、r及び*は前記と同様である。]

[0061] 式(e)は、好ましくは、それぞれRで置換されていてもよい、1-ナフチル基又は2-ナフチル基を表す。

[0062] 式(f)において、 R^a 及び R^b は共にメチル基またはフェニル基であること、又は、 R^a 及び R^b の一方がメチル基、他方がフェニル基であることが好ましい。式(f)で表される基は、フルオレン環の1~4位、好ましくは2位又は4位で式(1)の L^2 と結合する。

[0063] 式(g)は好ましくは、Rで置換されていてもよい、4-(9-フェニルフルオレン-9-イル)フェニル基を表す。

[0064] 式(h)で表される基は、フルオレン環の1~4位、好ましくは2位又は4位で式(1)の L^2 と結合する。

[0065] 式(i)で表される基は、チオフェン環の2位で式(1)の L^2 と結合するのが好ましい。

[0066] 式(j)で表される基は、ベンゾチオフェン環の2位で式(1)の L^2 と結合するのが好ましい。

[0067] 式(l)で表される基は、ジベンゾフラン環の1~4位、好ましくは2位

又は4位で式(1)の L^2 と結合する。

[0068] 式(m)で表される基は、ジベンゾチオフェン環の1～4位、好ましくは2位又は4位で式(1)の L^2 と結合する。

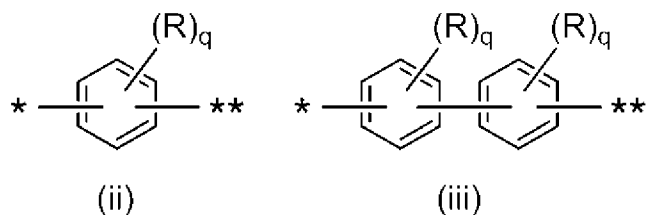
[0069] 式(n)において、 R^o は好ましくはフェニル基であり、式(n)で表される基は、カルバゾール環の1～4位、好ましくは3位で式(1)の L^2 と結合する。

[0070] $L^0 \sim L^2$ 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、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原子数5～50、好ましくは5～24、より好ましくは5～18のヘテロアリーレン基を表す。

[0071] 前記置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基において、該アリーレン基は、 A_r に関して上記した環形成炭素数6～50のアリール基から1個の水素原子を除いて得られる基であり、前記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において、該ヘテロアリーレン基は、 A_r に関して上記した環形成原子数5～50のヘテロアリール基から1個の水素原子を除いて得られる基である。

[0072] $L^0 \sim L^2$ は、それぞれ独立に、単結合又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50アリーレン基であることが好ましい。該置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50アリーレン基は下記式(ii)又は(iii)で表されることが好ましい。

[化10]



[0073] 式中、 R と q は式(a)～(n)に関して定義したとおりである。

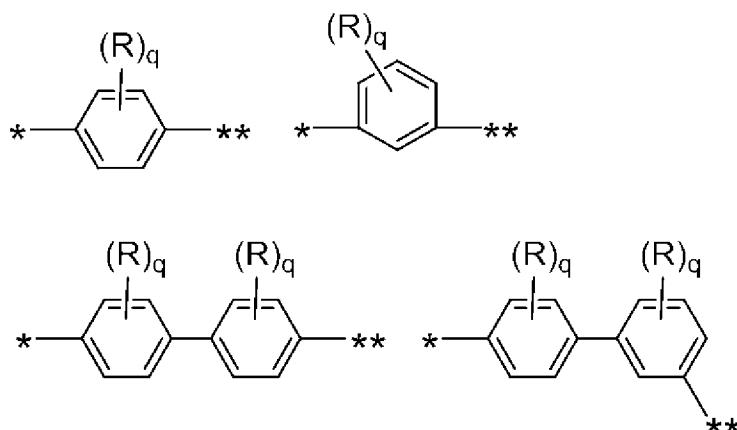
L^0 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方はスピロビフルオレン構造との結合を表し、他方は窒素原子との結合を表し、

L^1 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方はトリフェニレンとの結合を表し、他方は窒素原子との結合を表し、

L^2 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方は A_r との結合を表し、他方は窒素原子との結合を表す。

[0074] 式(ii)及び(iii)は好ましくは下記式で表される。

[化11]



[0075] 本発明の一態様において、 $L^0 \sim L^2$ が単結合であり、 A_r が前記式(a)～(h)のいずれかで表されるアリール基である化合物(1)が好ましい。

[0076] 本発明の他の態様において、 L^0 及び L^1 が単結合であり、 L^2 が置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50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ヘテロアリーレン基、好ましくは置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50アリーレン基、より好ましくは前記式(ii)又は(iii)で表されるアリーレン基であり、 A_r が前記式(i)～(n)で表されるヘテロアリーール基である化合物(1)が好ましい。

[0077] L^0 は、9, 9'-スピロビフルオレン環の2～4位に結合することが好ましく、2位又は4位に結合することがより好ましい。

L^1 は、トリフェニレン環の2位に結合することが好ましい。

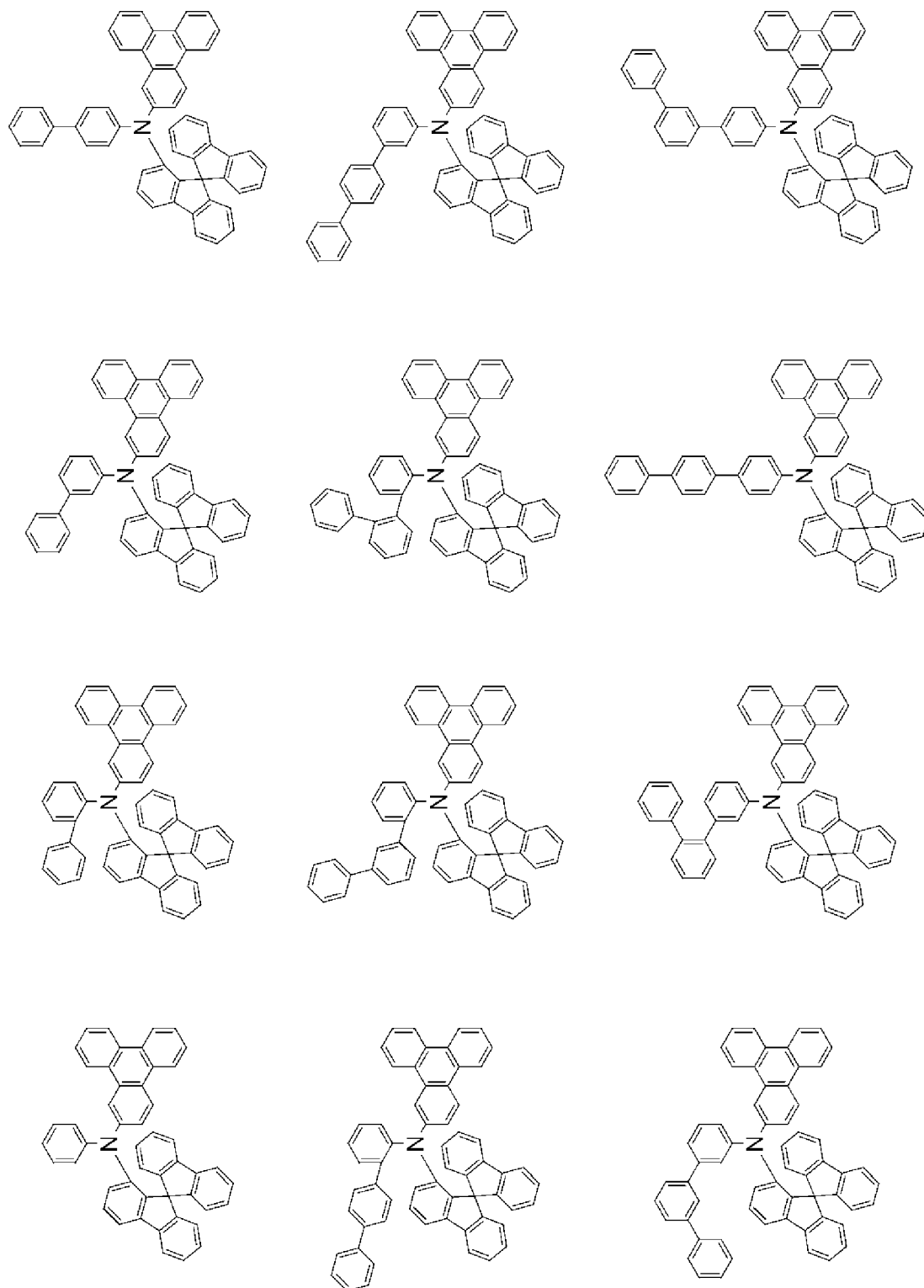
[0078] 本明細書において「置換もしくは無置換」というときの任意の置換基は、炭素数1～20、好ましくは1～5、より好ましくは1～4のアルキル基；環形成炭素数3～50、好ましくは3～6、より好ましくは5又は6のシク

ロアルキル基；環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリール基；環形成炭素数6～10のアリール基を有する炭素数7～30のアラルキル基；炭素数1～20のアルコキシ基；環形成炭素数6～10、好ましくは6のアリールオキシ基；炭素数1～20のアルキル基及び環形成炭素数6～10のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基；炭素数1～20のハロアルキル基；炭素数1～20のハロアルコキシ基；ハロゲン原子；シアノ基；及び、ニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基である。前記任意の置換基の詳細は、Rその他の基に関して記載した各置換基と同様である。

[0079] 化合物（1）の具体例を以下に示すが、以下の化合物に限定されるものではない。

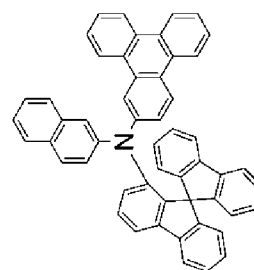
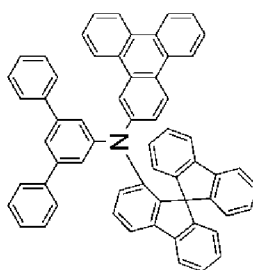
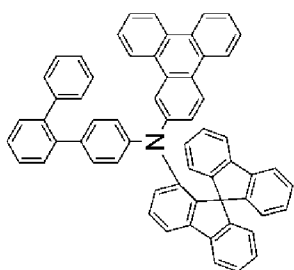
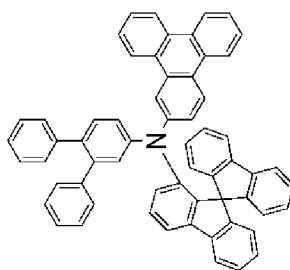
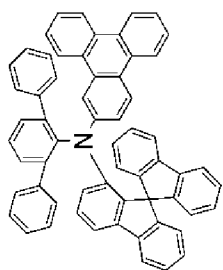
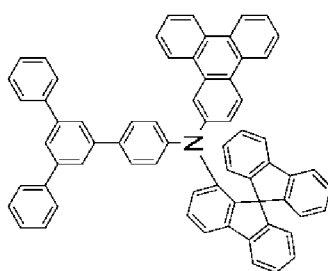
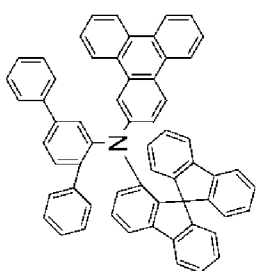
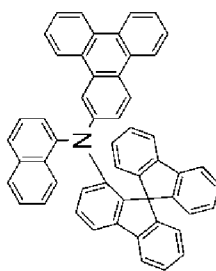
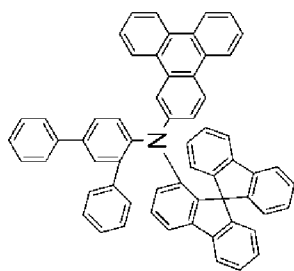
[0080]

[化12]



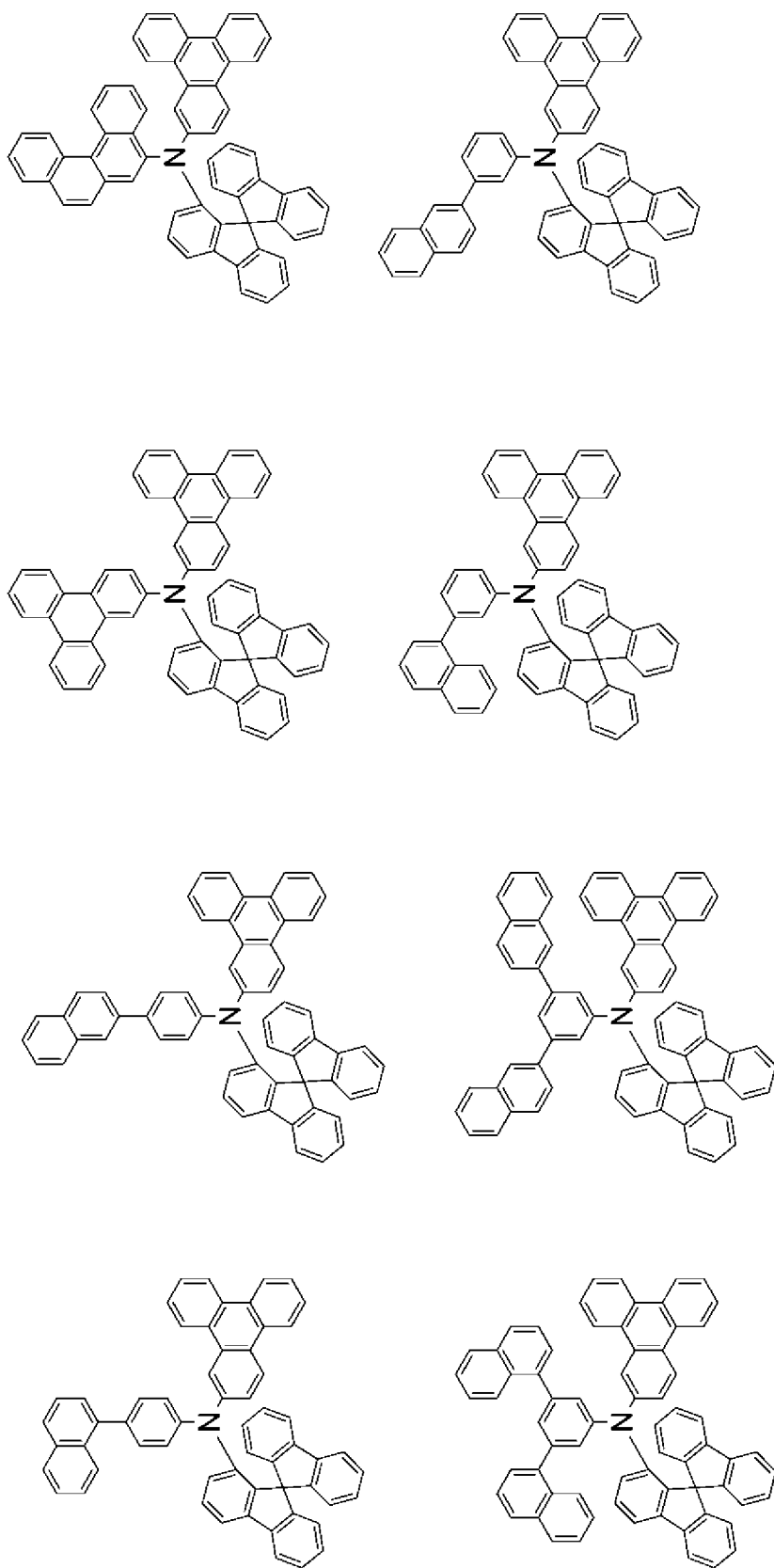
[0081]

[化13]

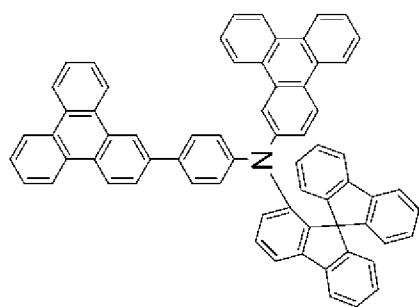
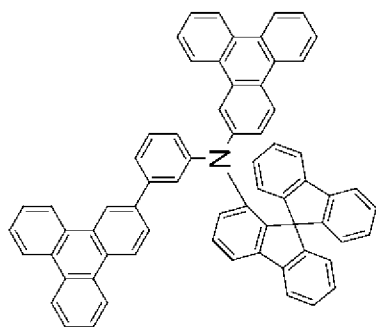


[0082]

[化14]

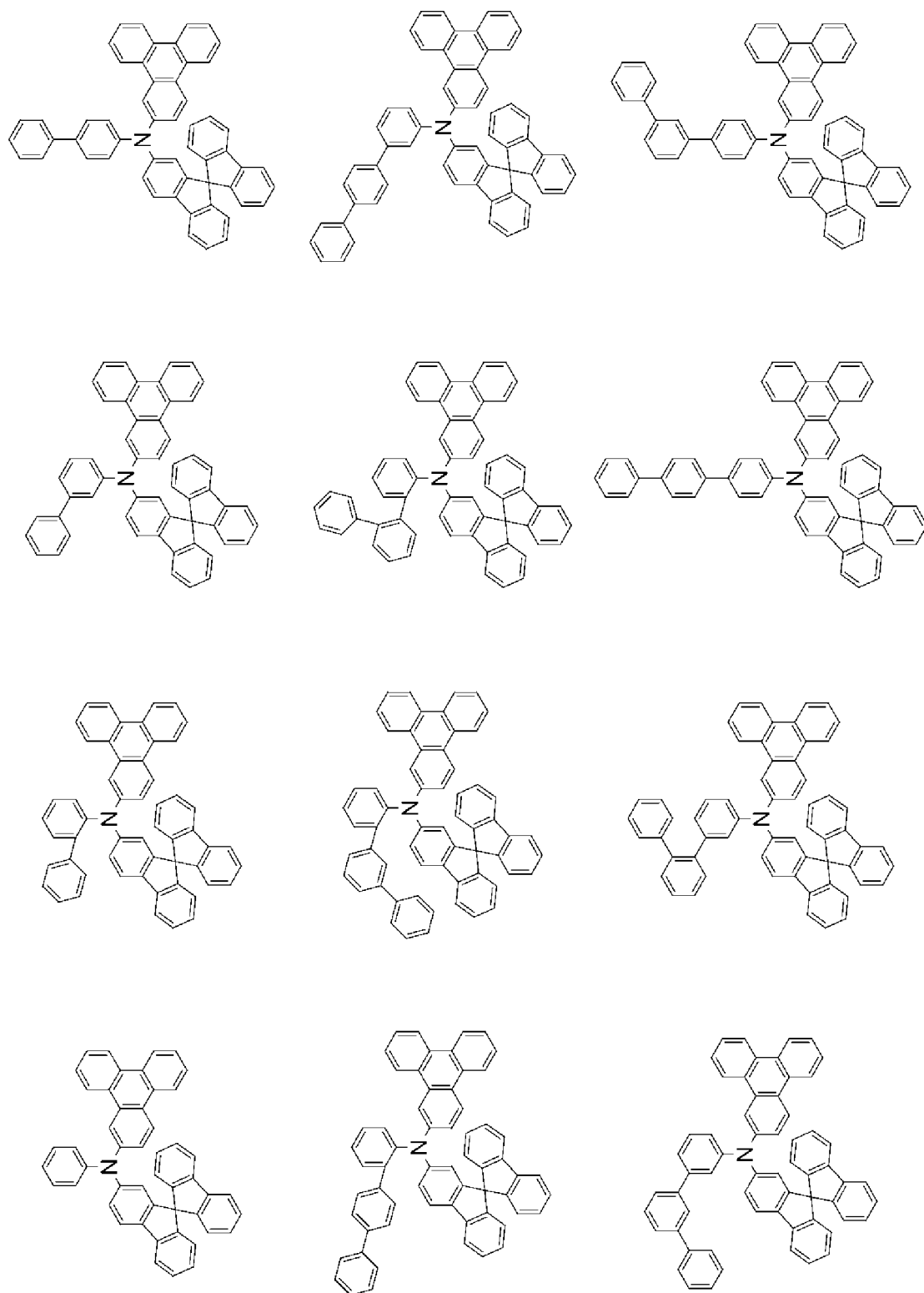


[0083] [化15]



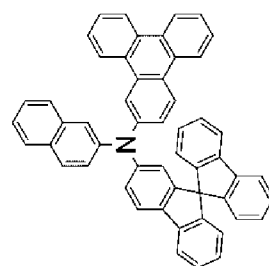
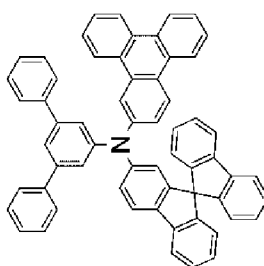
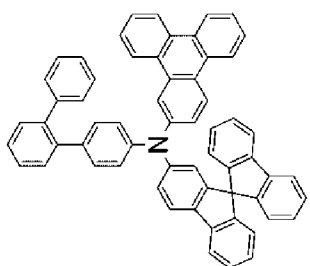
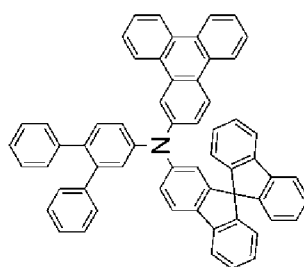
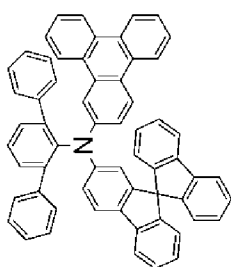
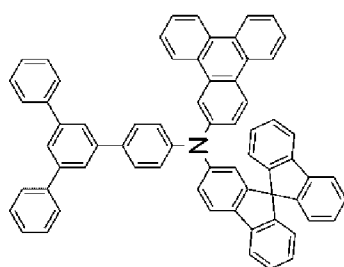
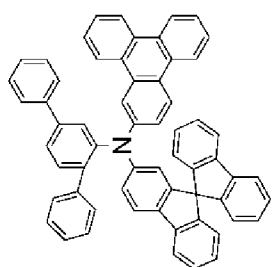
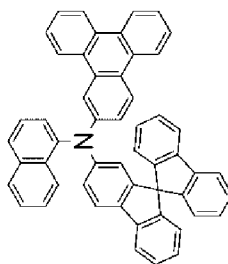
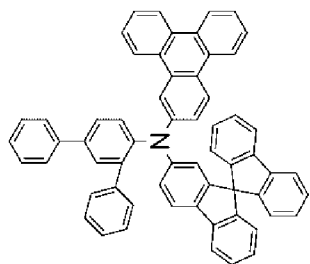
[0084]

[化16]



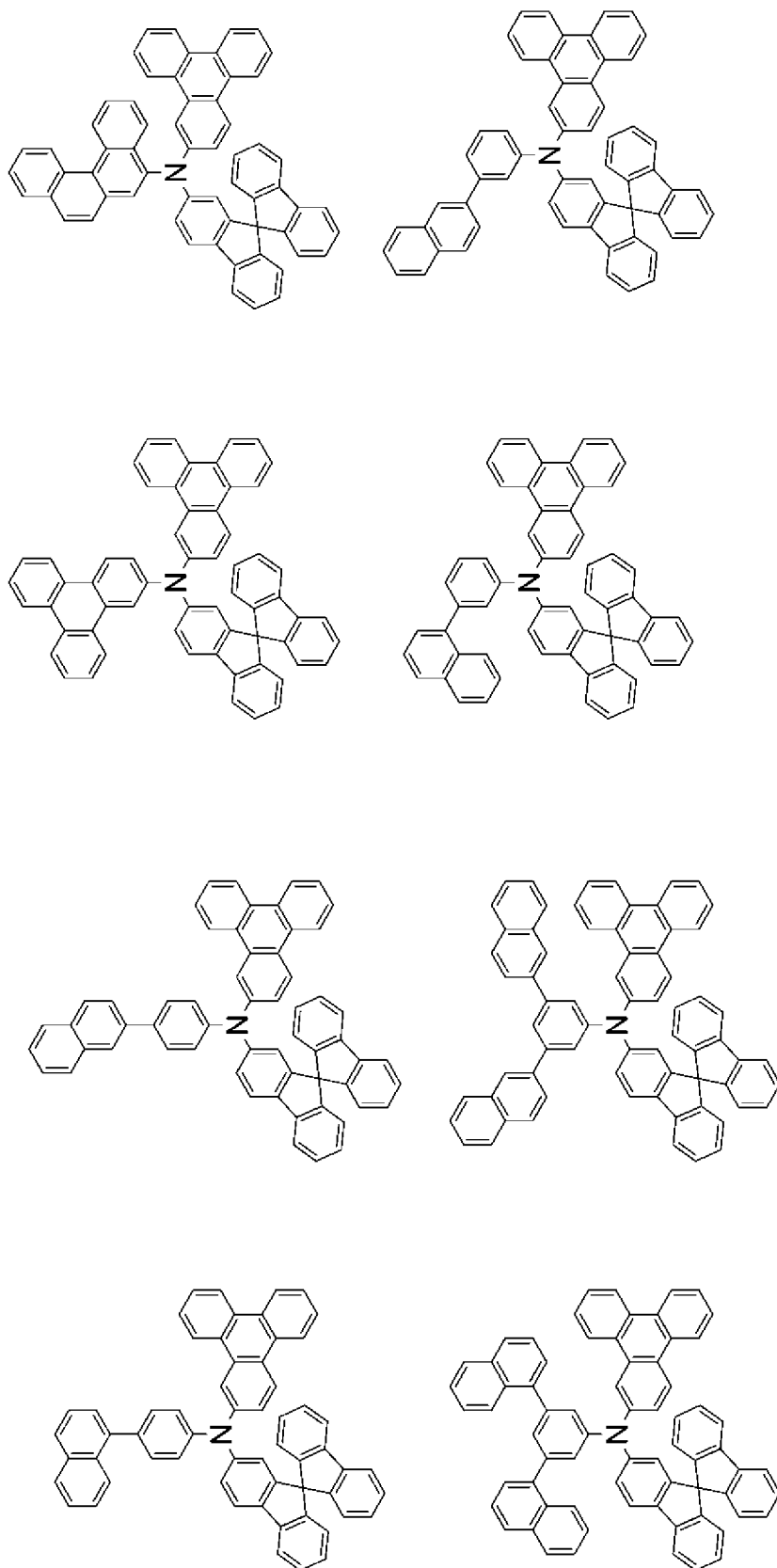
[0085]

[化17]

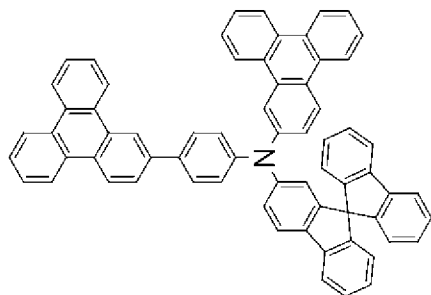
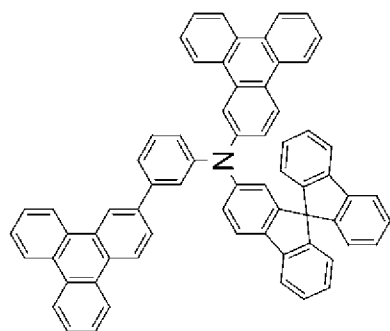


[0086]

[化18]

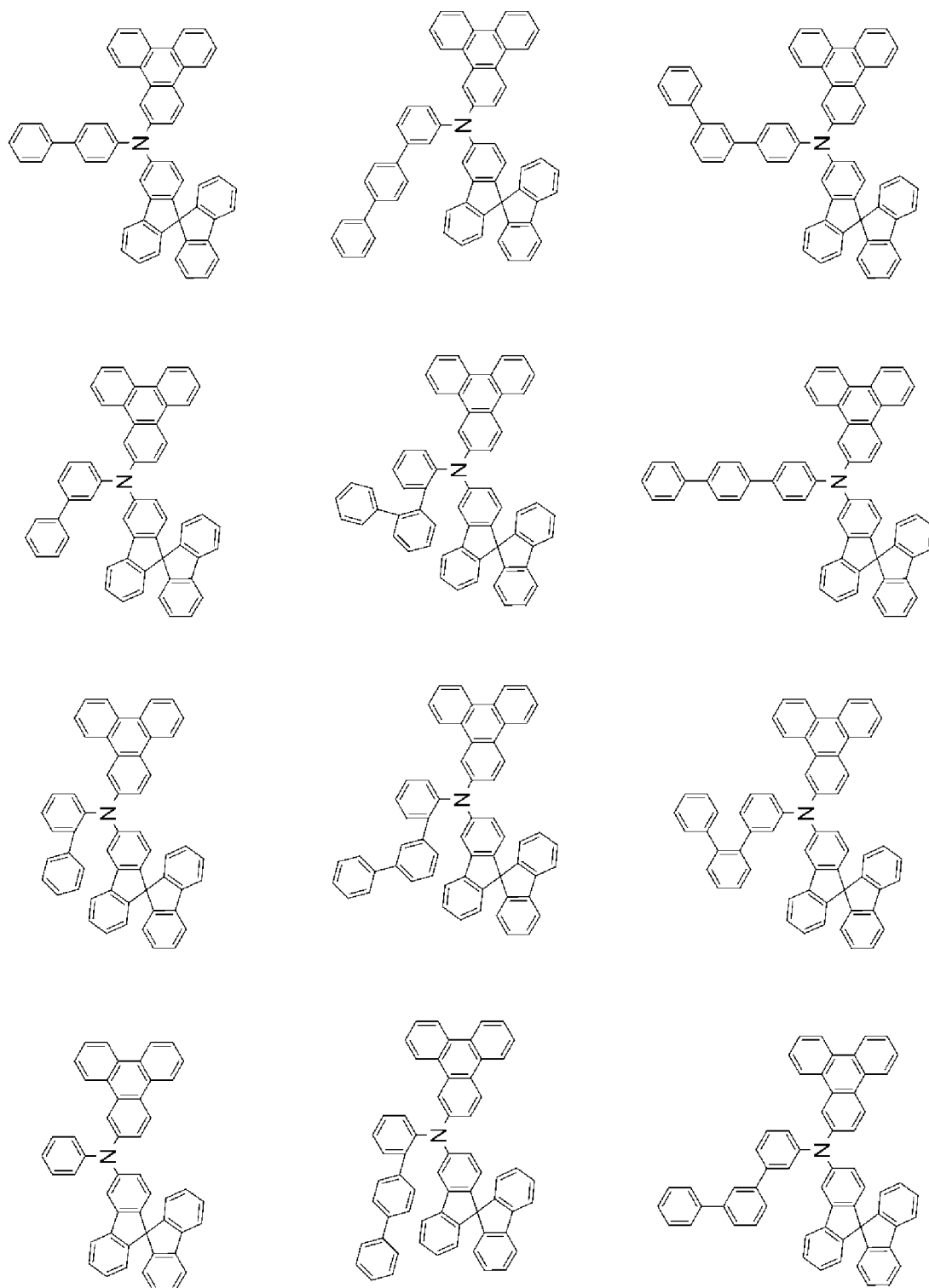


[0087] [化19]



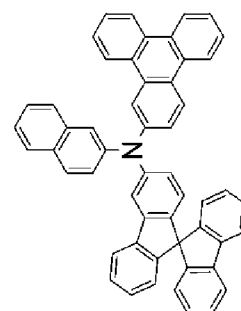
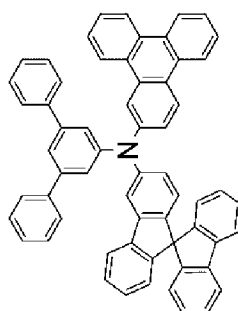
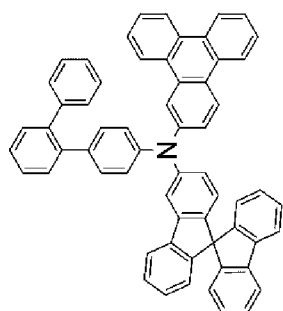
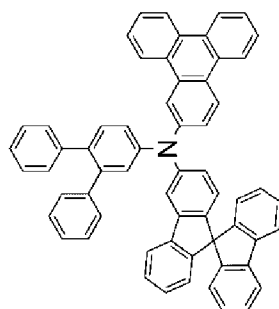
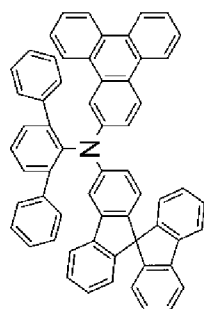
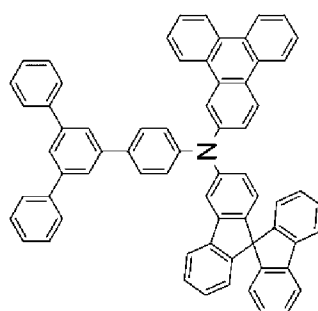
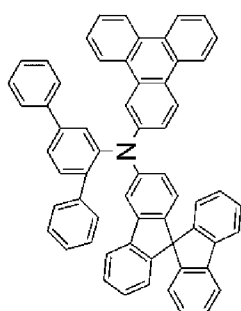
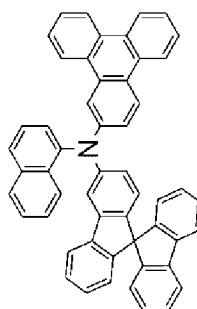
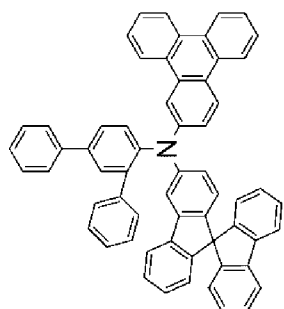
[0088]

[化20]



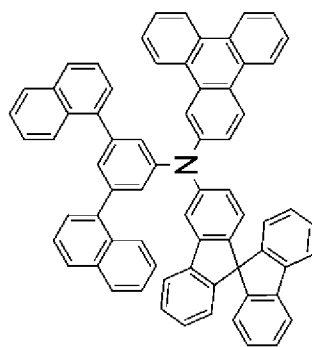
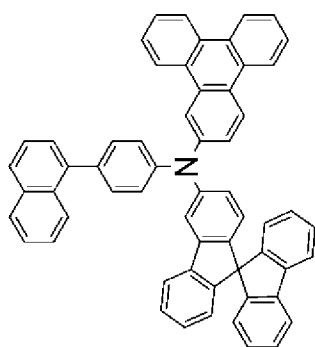
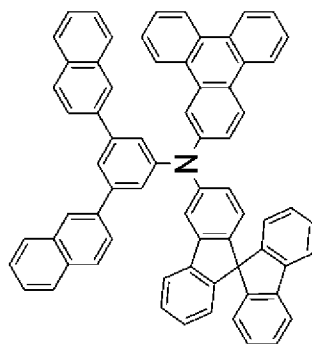
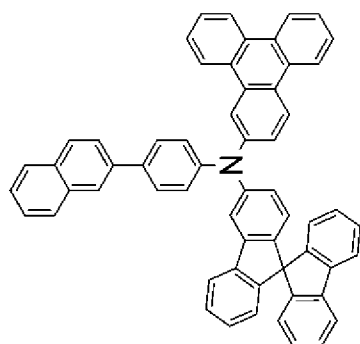
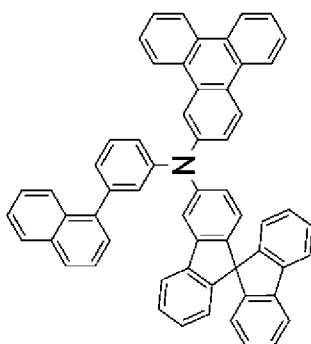
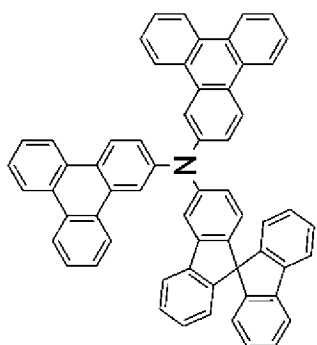
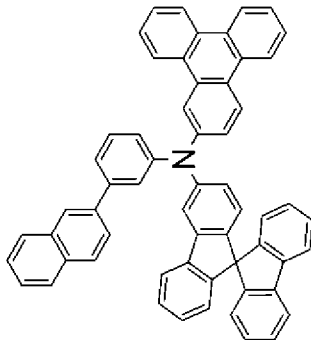
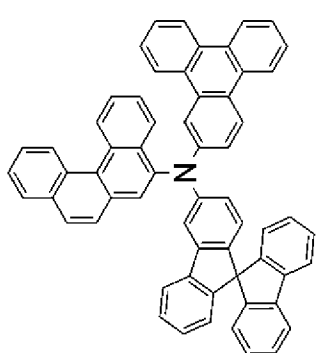
[0089]

[化21]

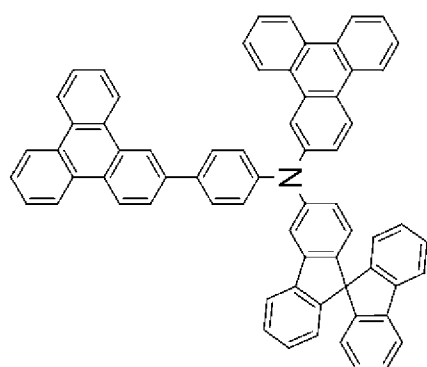
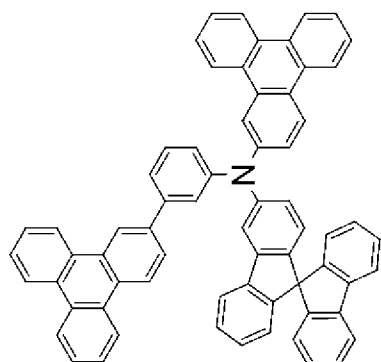


[0090]

[化22]

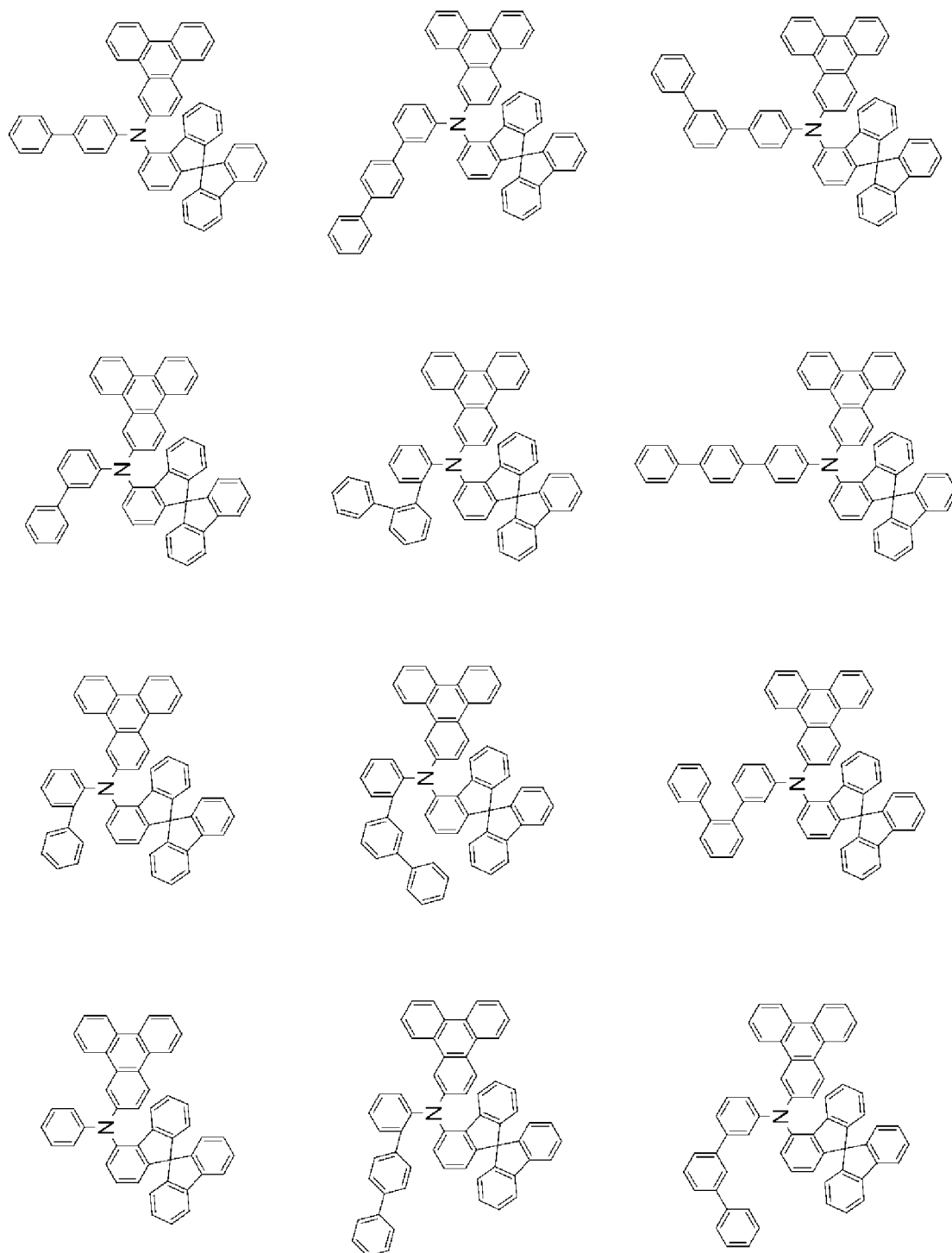


[0091] [化23]



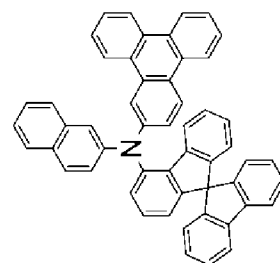
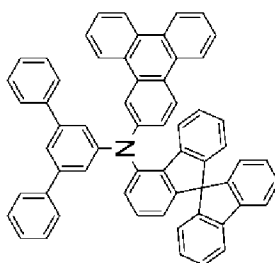
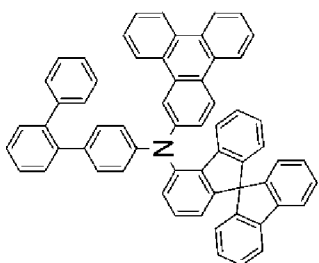
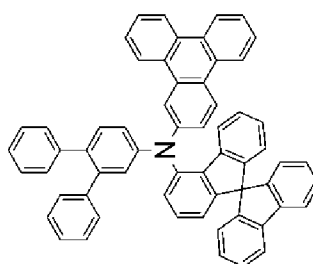
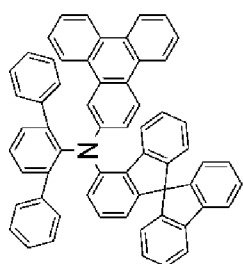
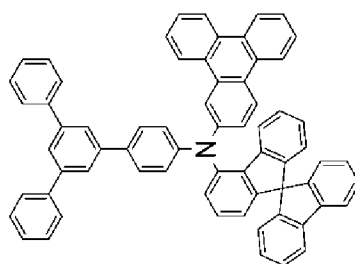
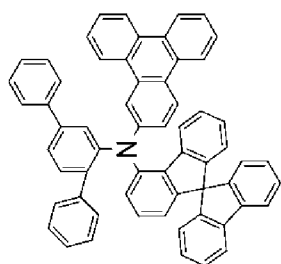
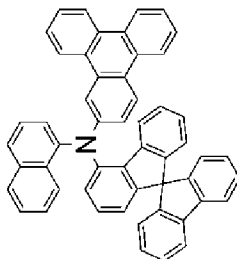
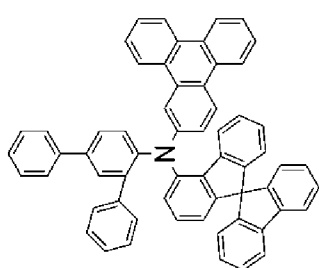
[0092]

[化24]



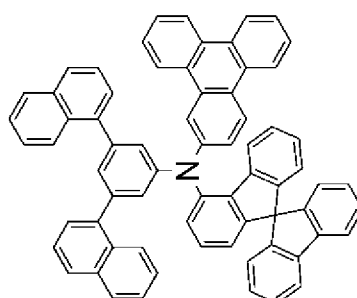
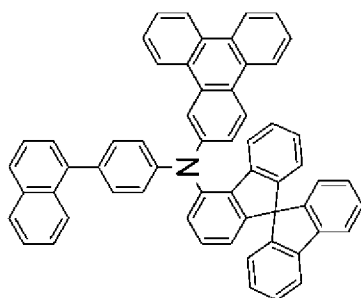
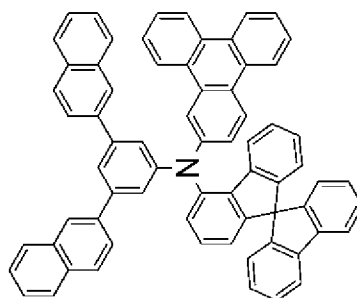
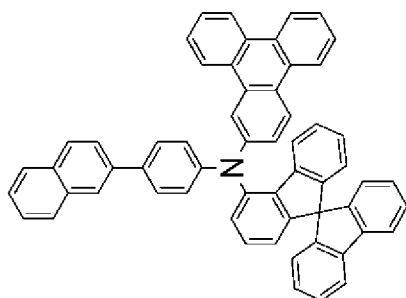
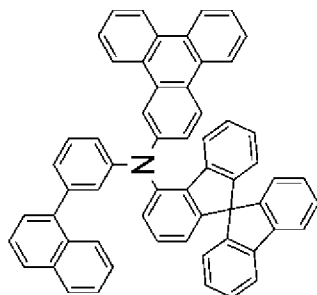
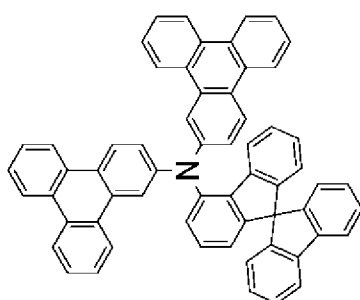
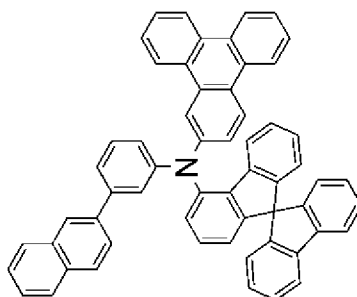
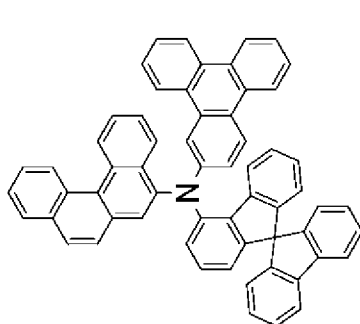
[0093]

[化25]

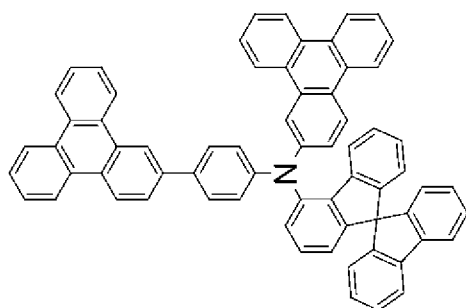
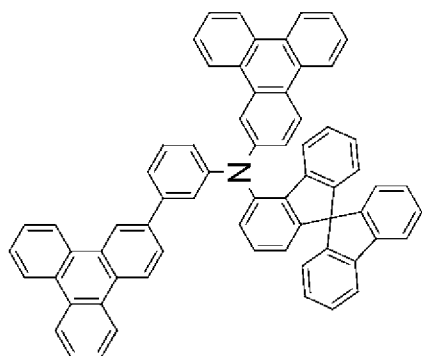


[0094]

[化26]

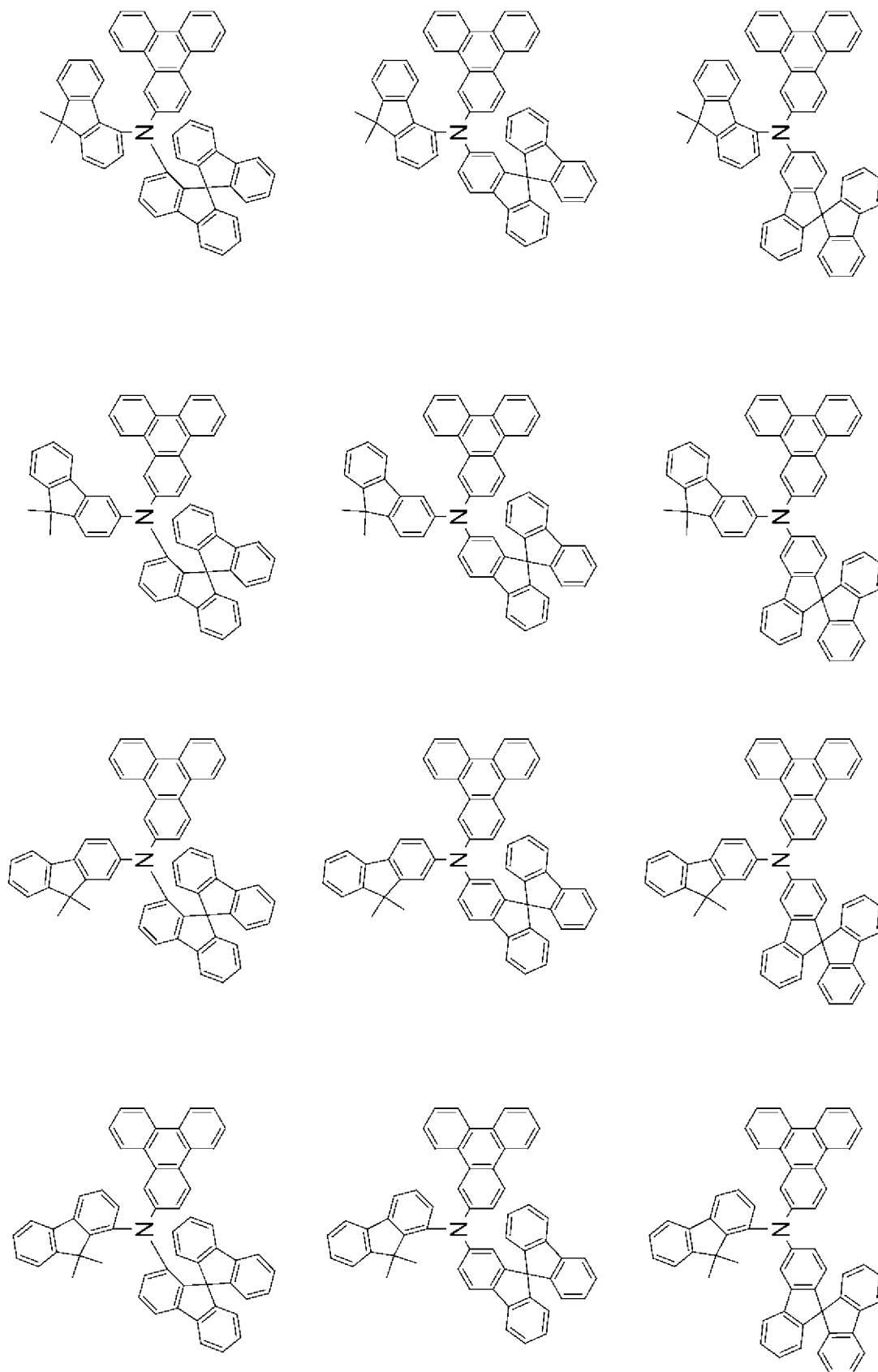


[0095] [化27]

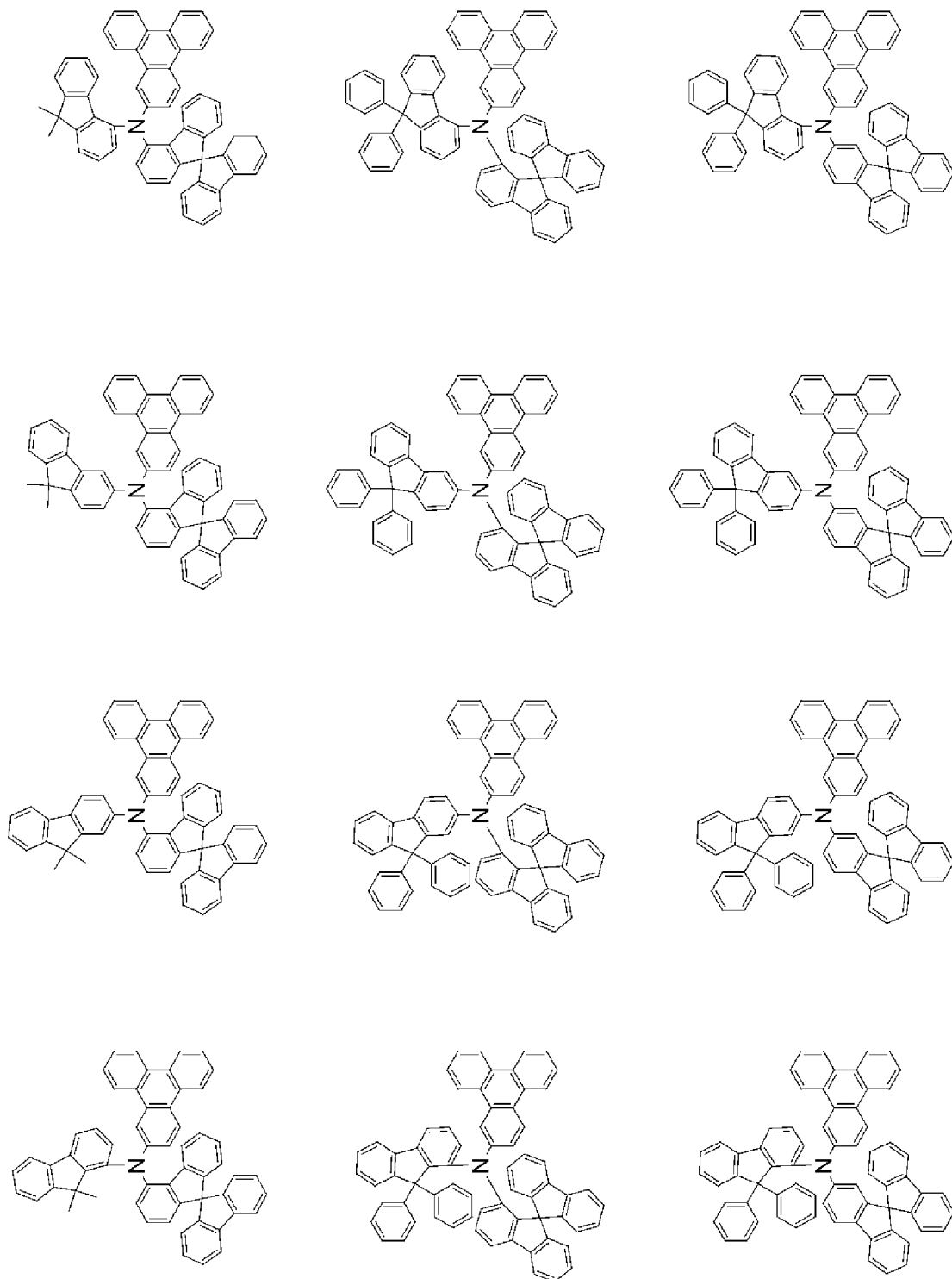


[0096]

[化28]

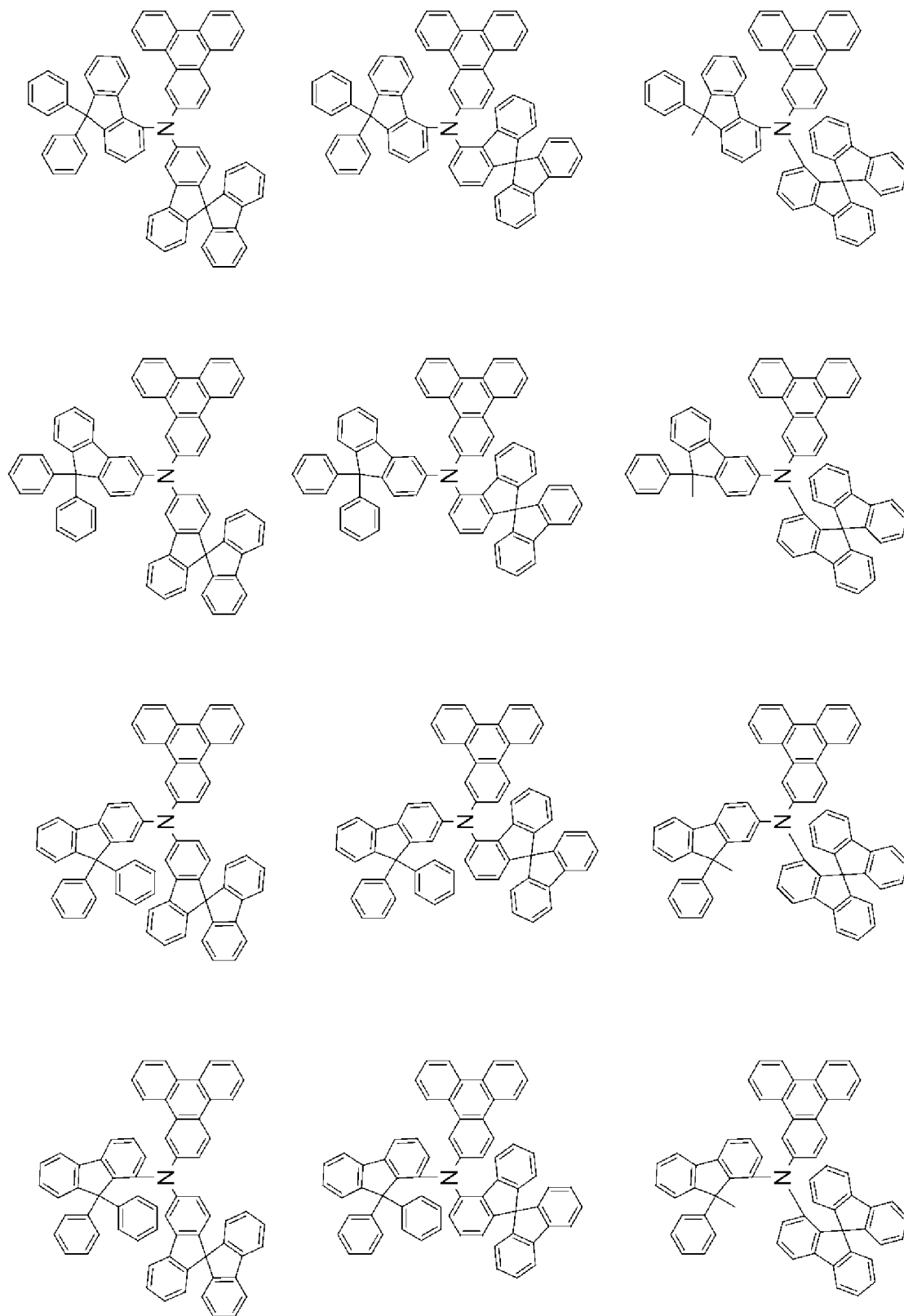


[0097] [化29]



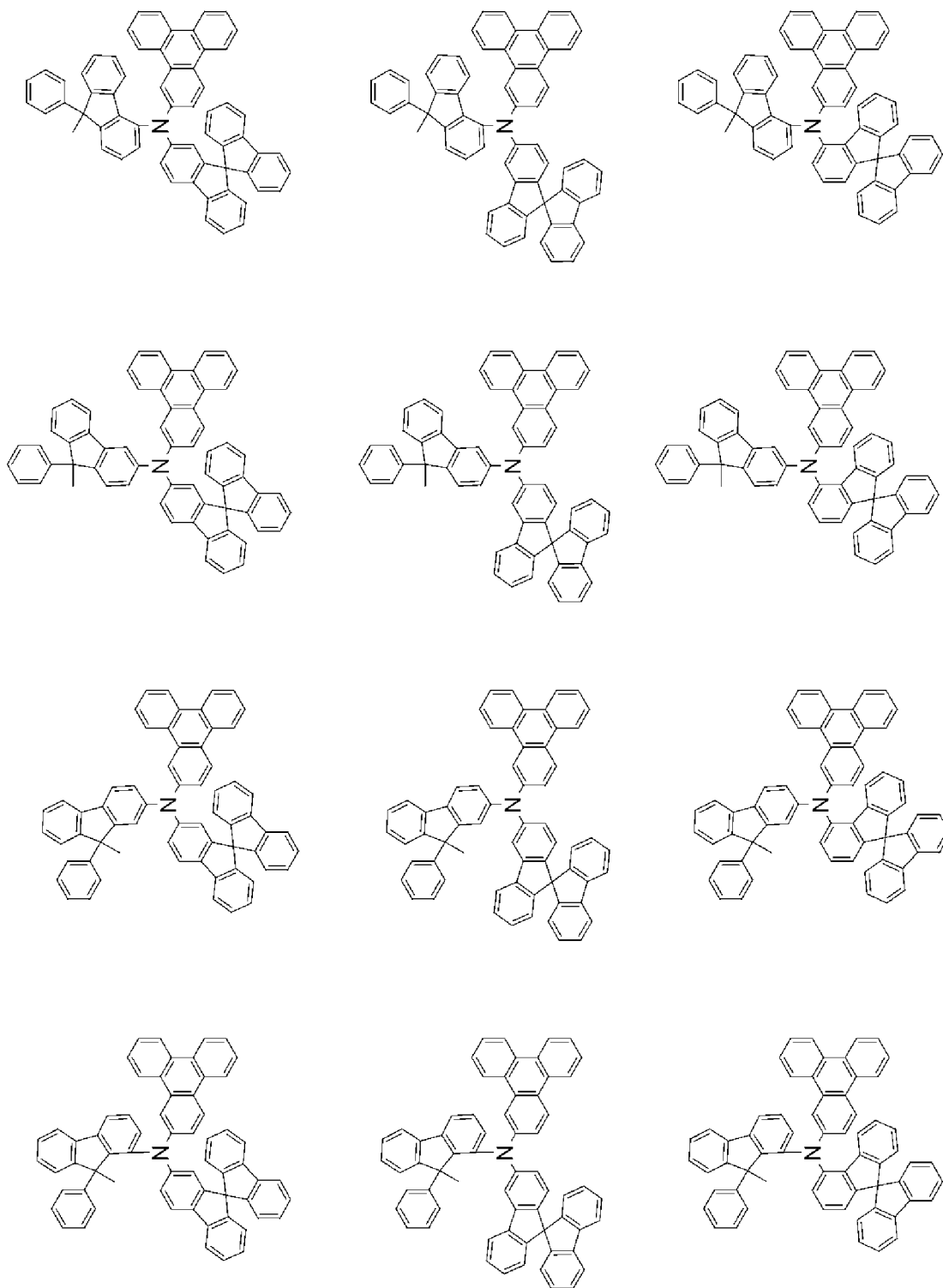
[0098]

[化30]



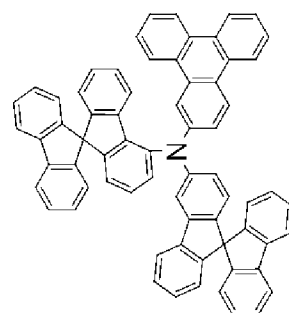
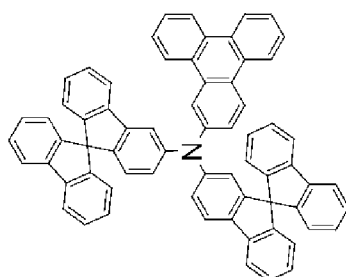
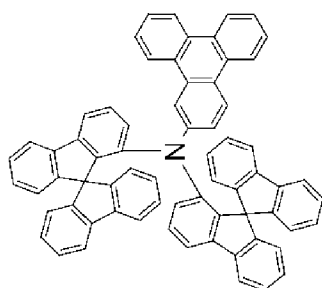
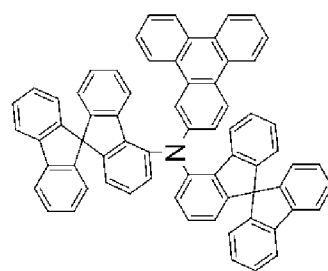
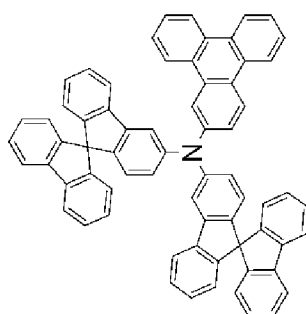
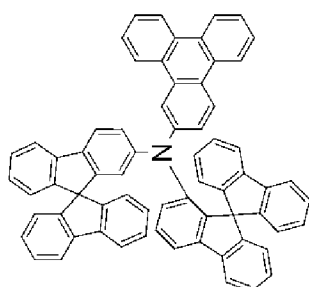
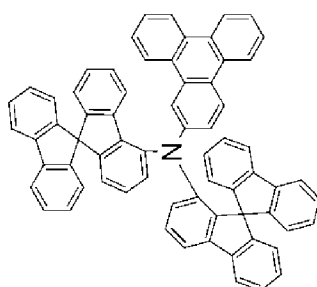
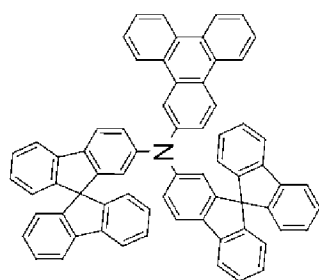
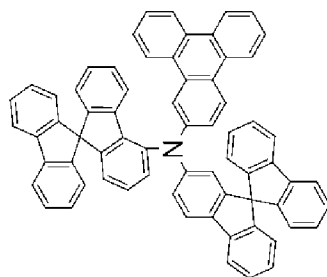
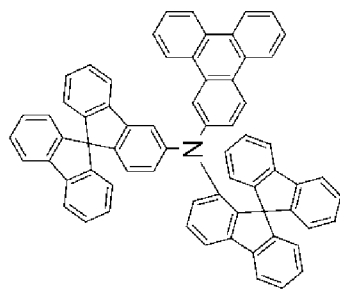
[0099]

[化31]



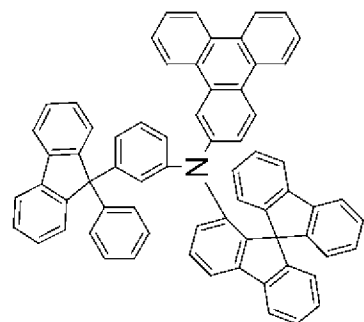
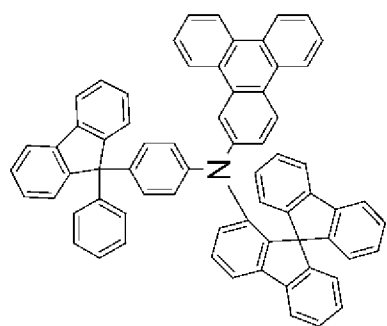
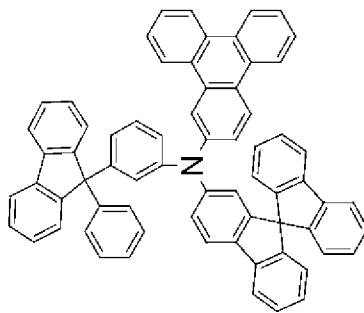
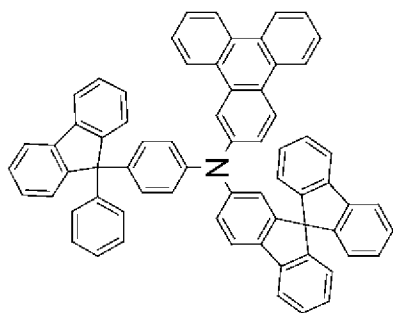
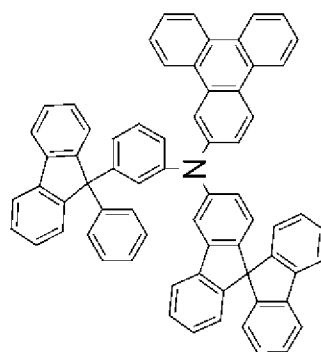
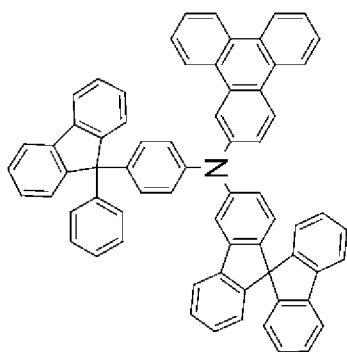
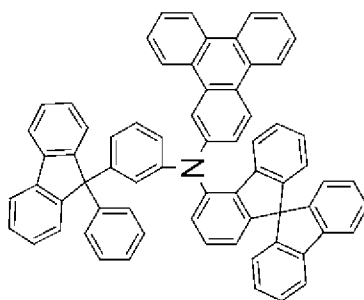
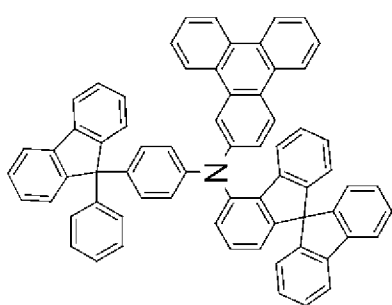
[0100]

[化32]

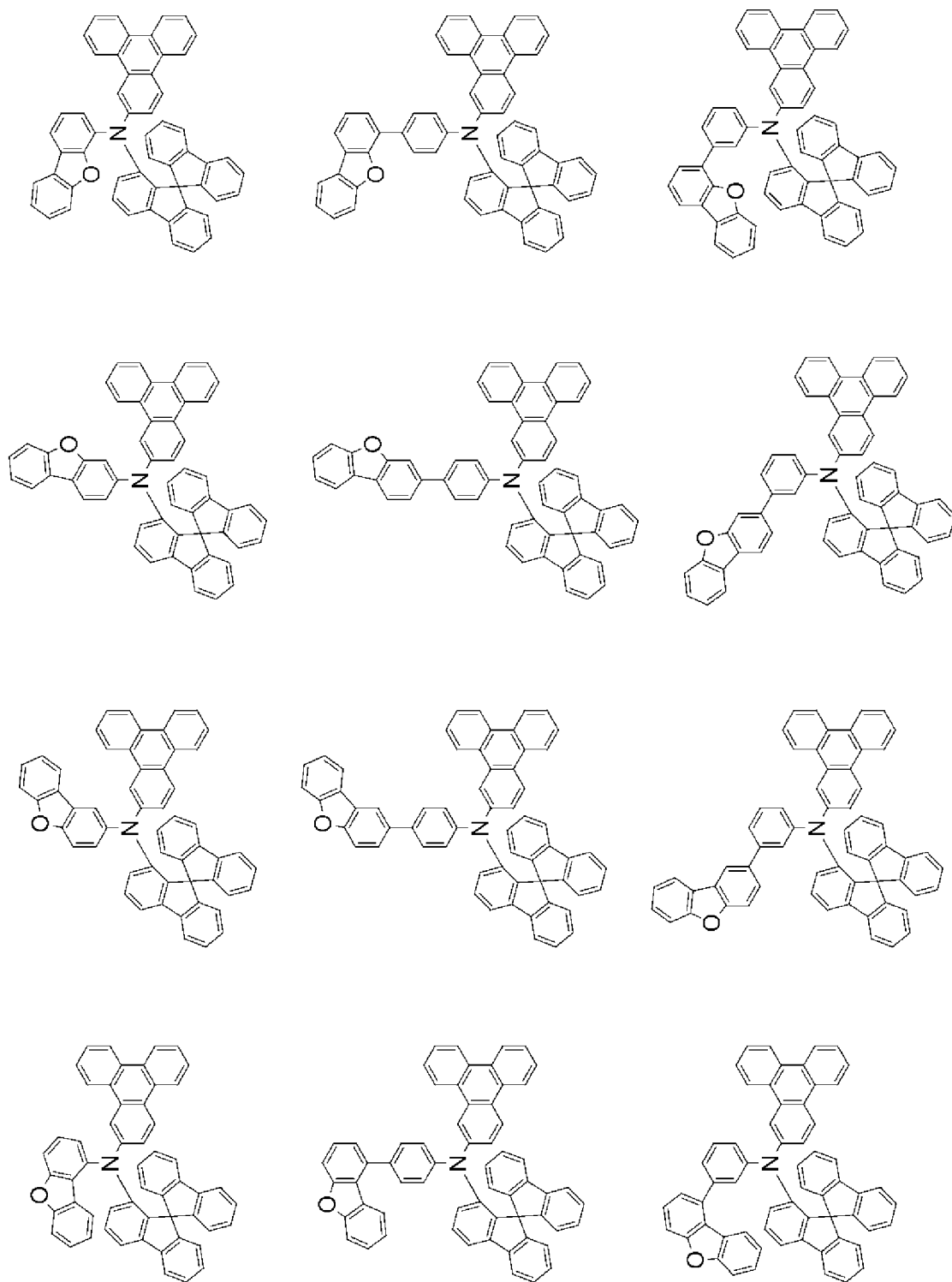


[0101]

[化33]

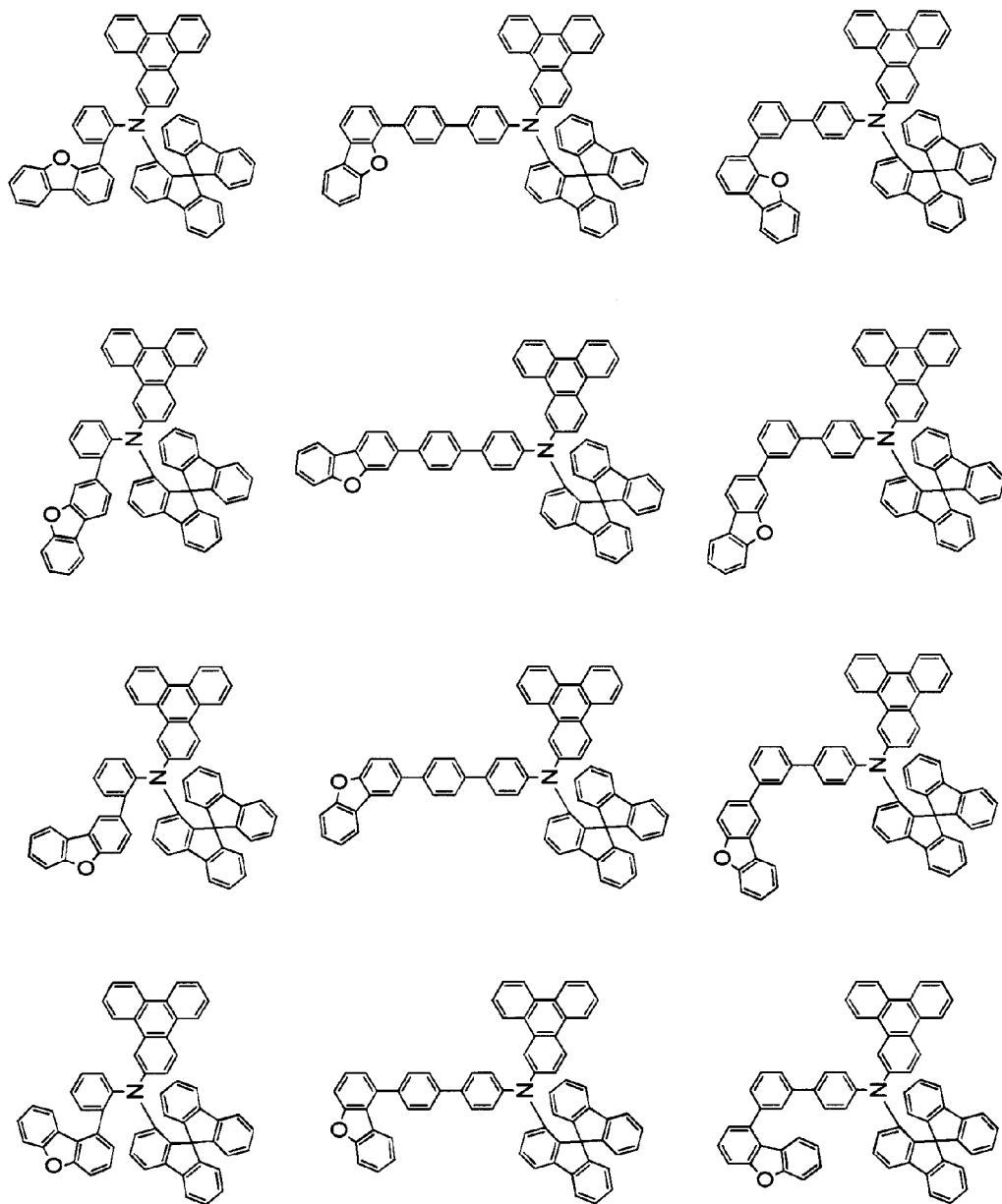


[0102] [化34]



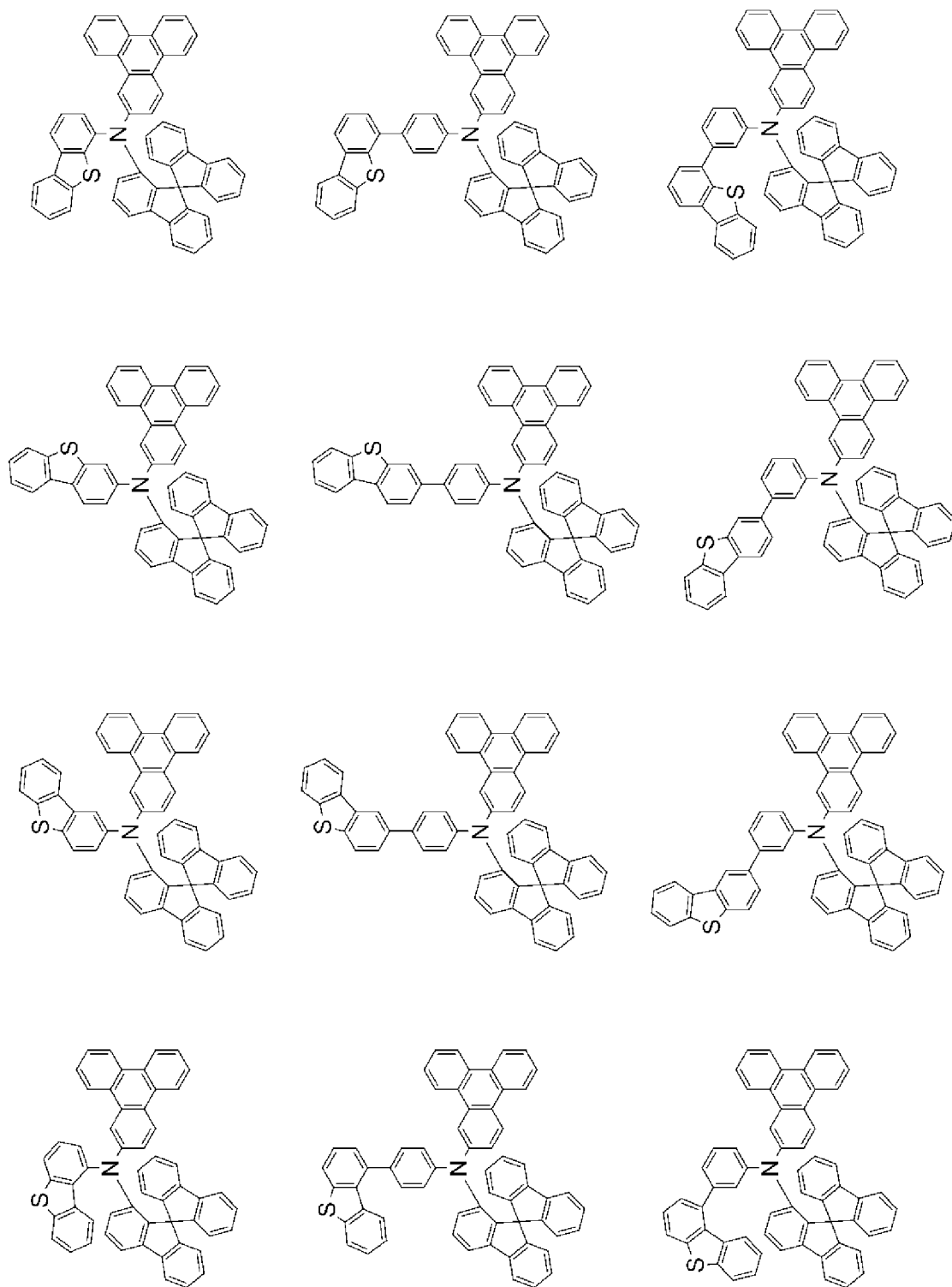
[0103]

[化35]



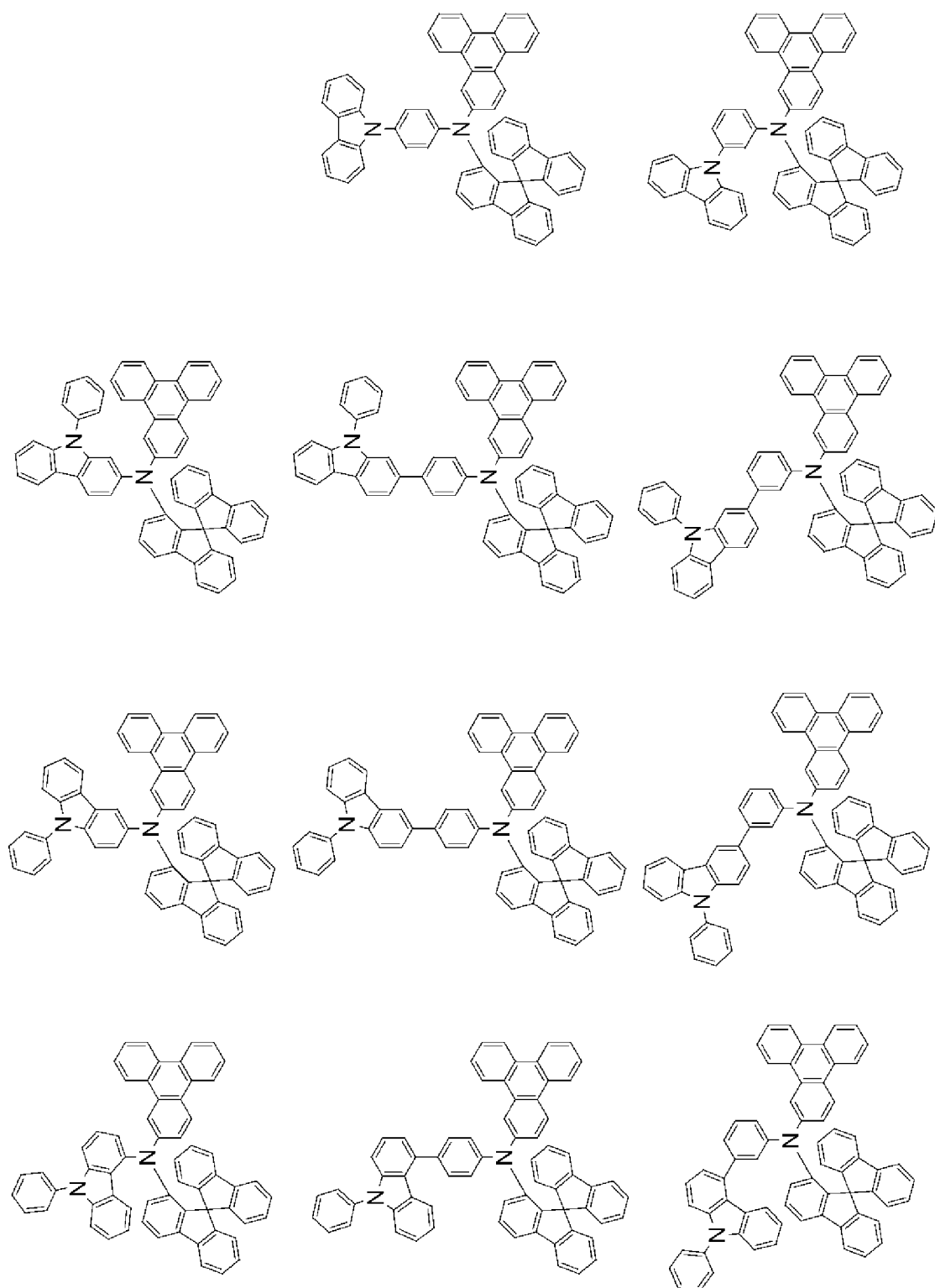
[0104]

[化36]



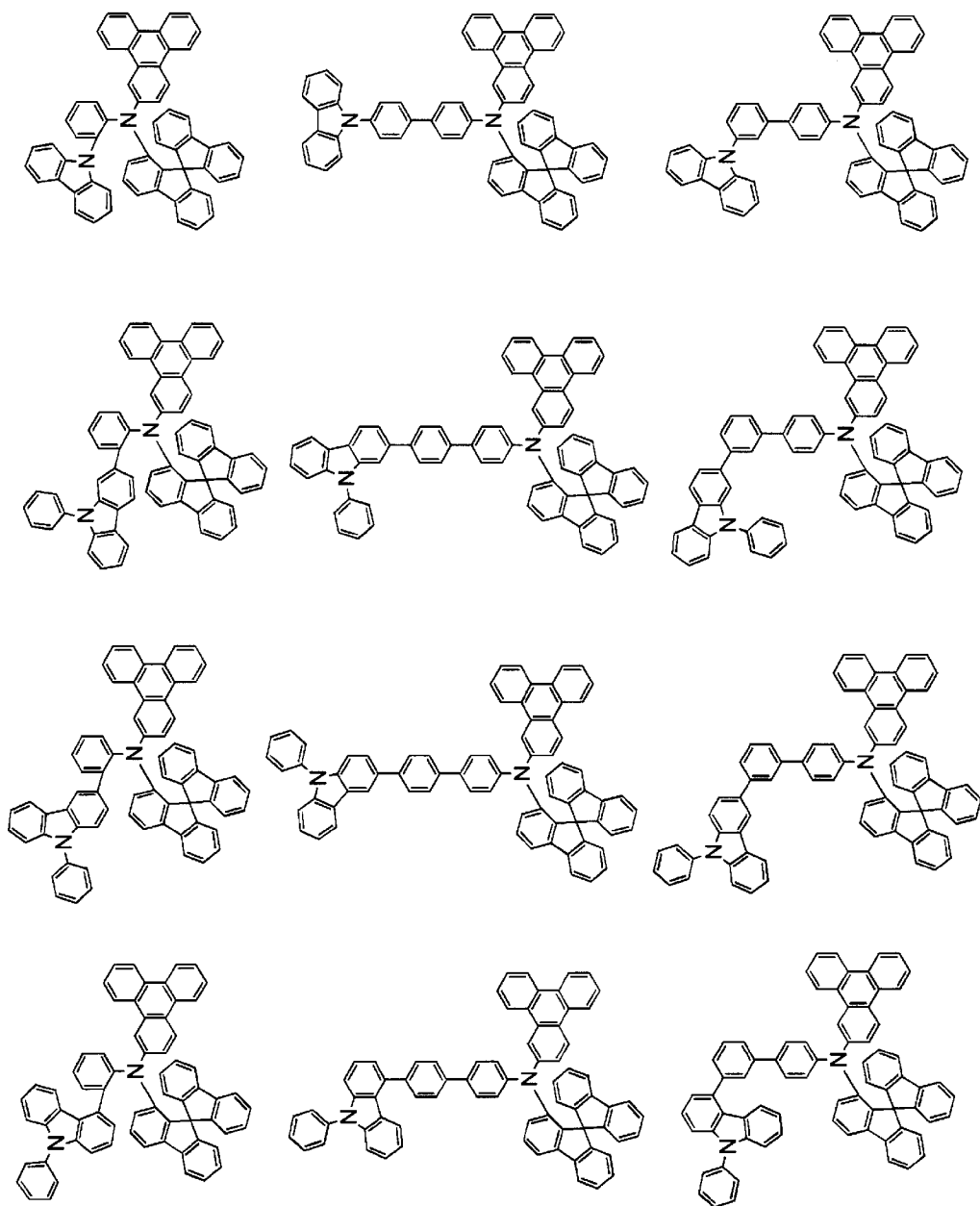
[0105]

[化38]



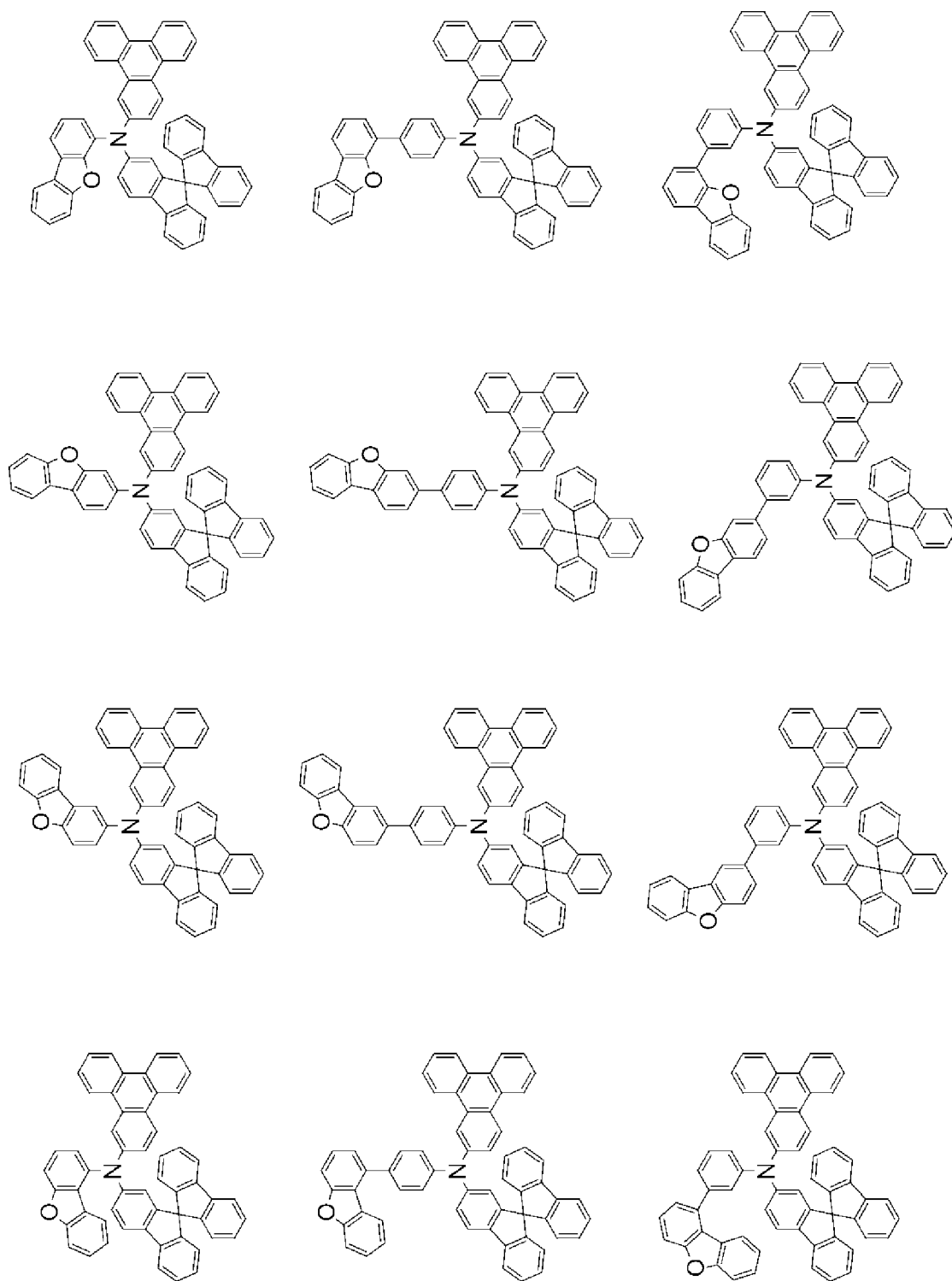
[0107]

[化39]



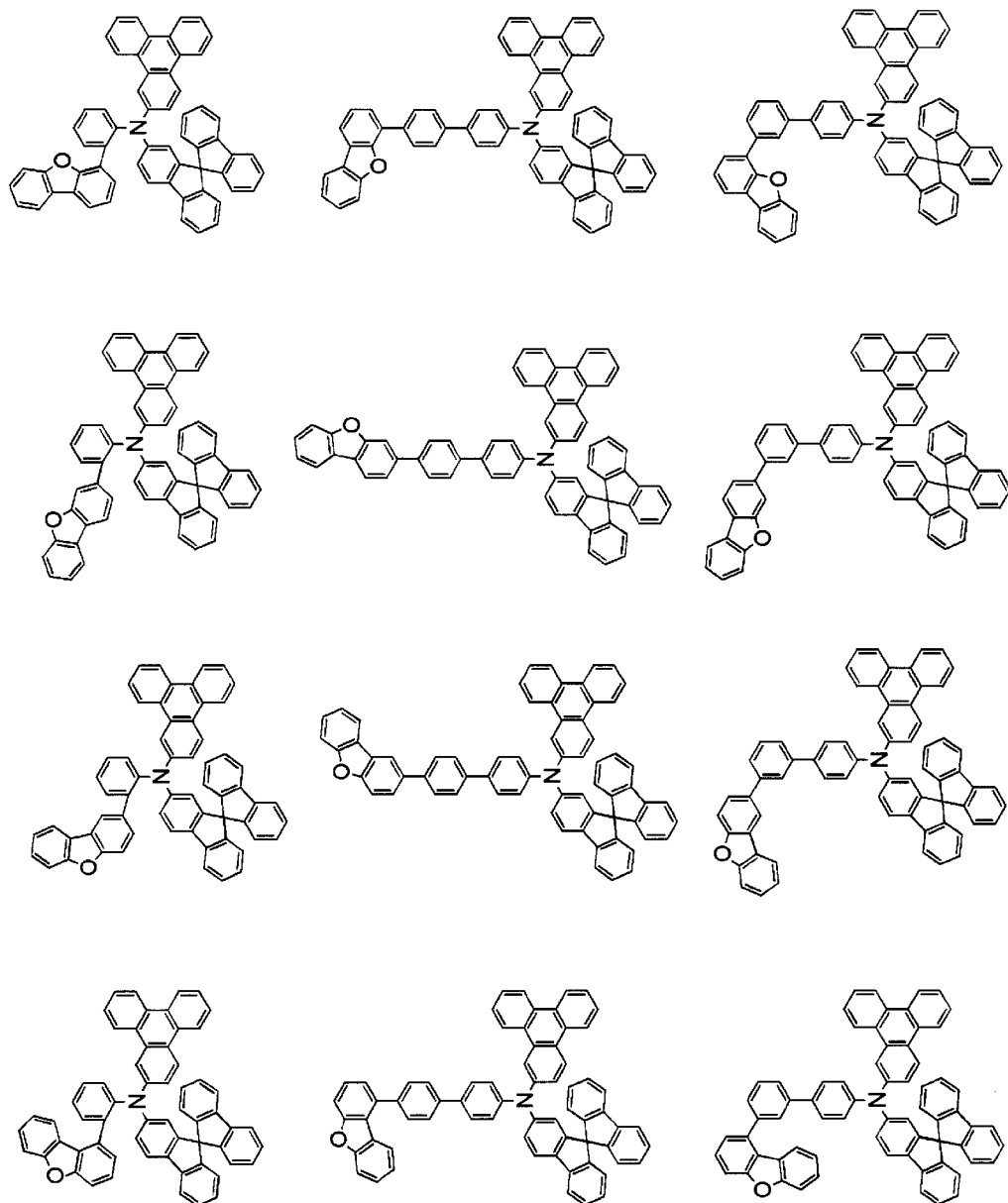
[0108]

[化40]



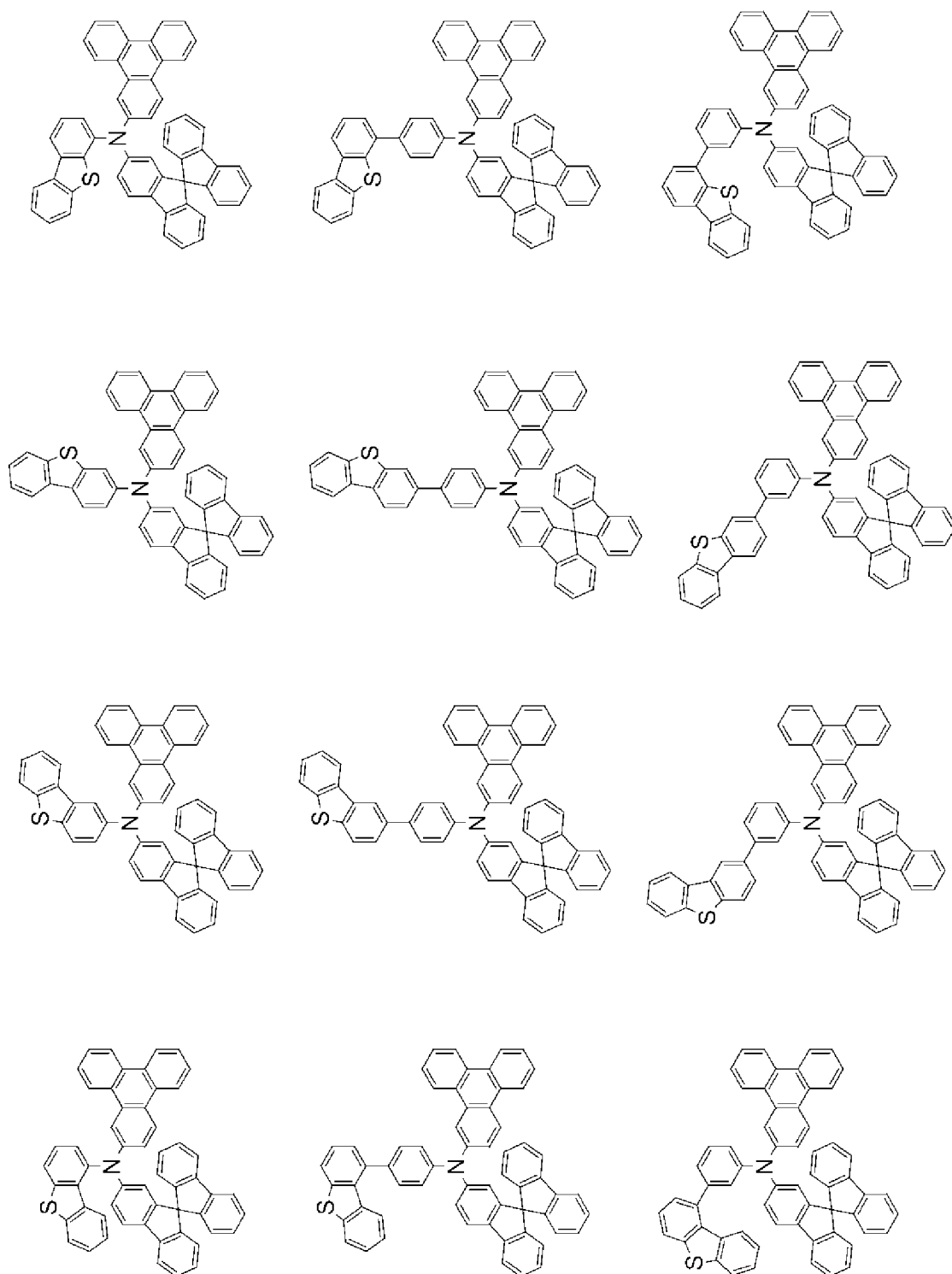
[0109]

[化41]



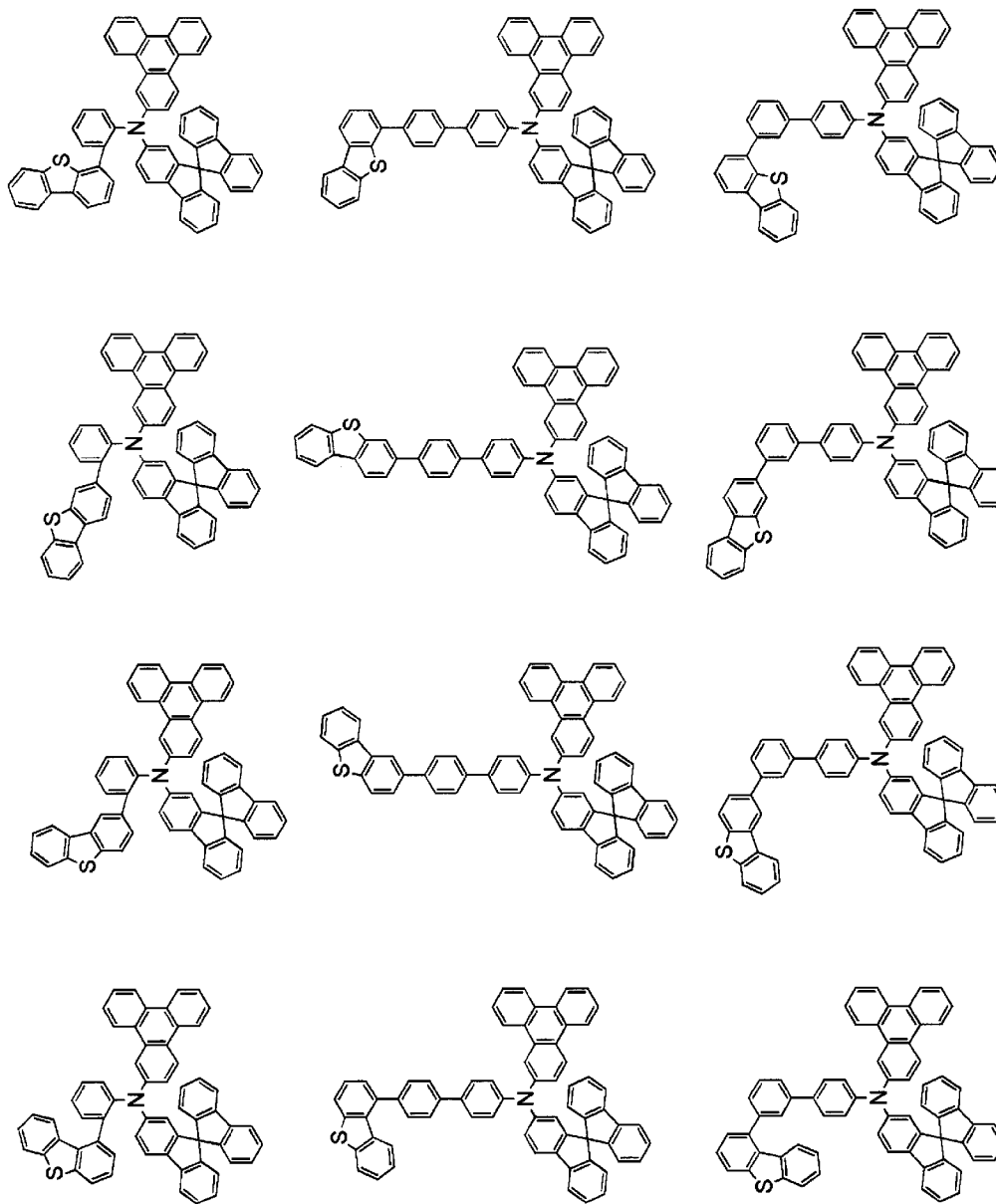
[0110]

[化42]



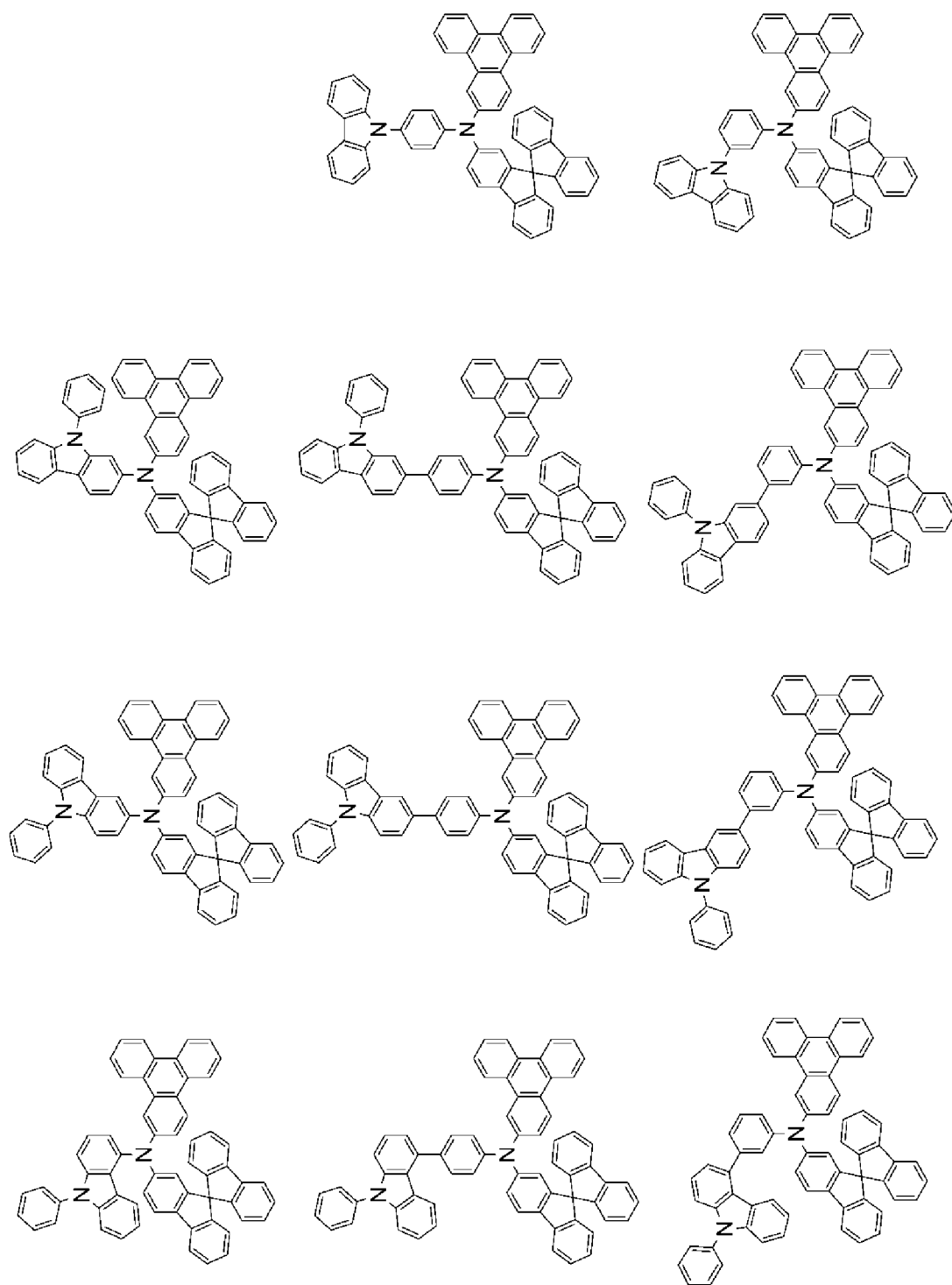
[0111]

[化43]



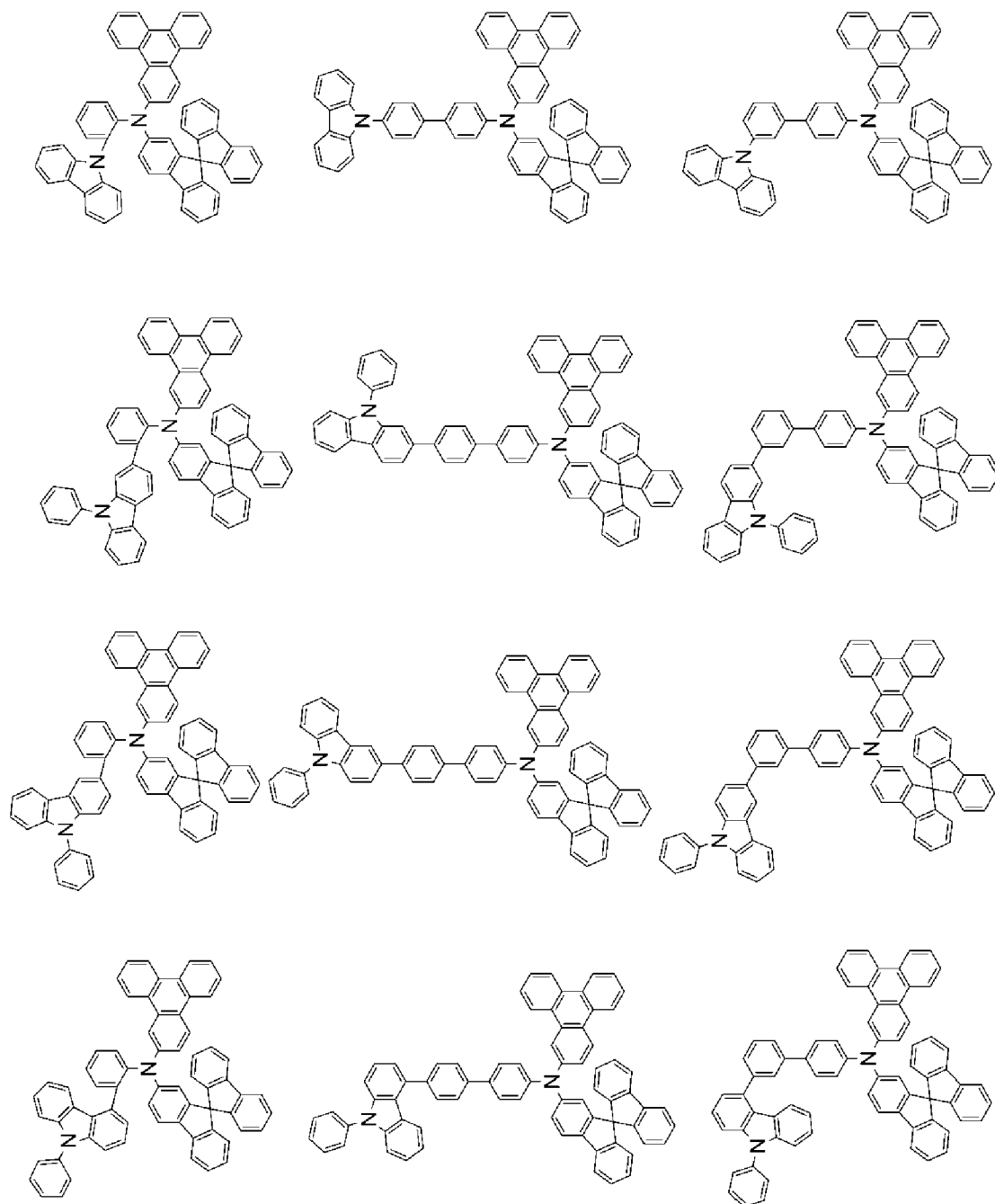
[0112]

[化44]



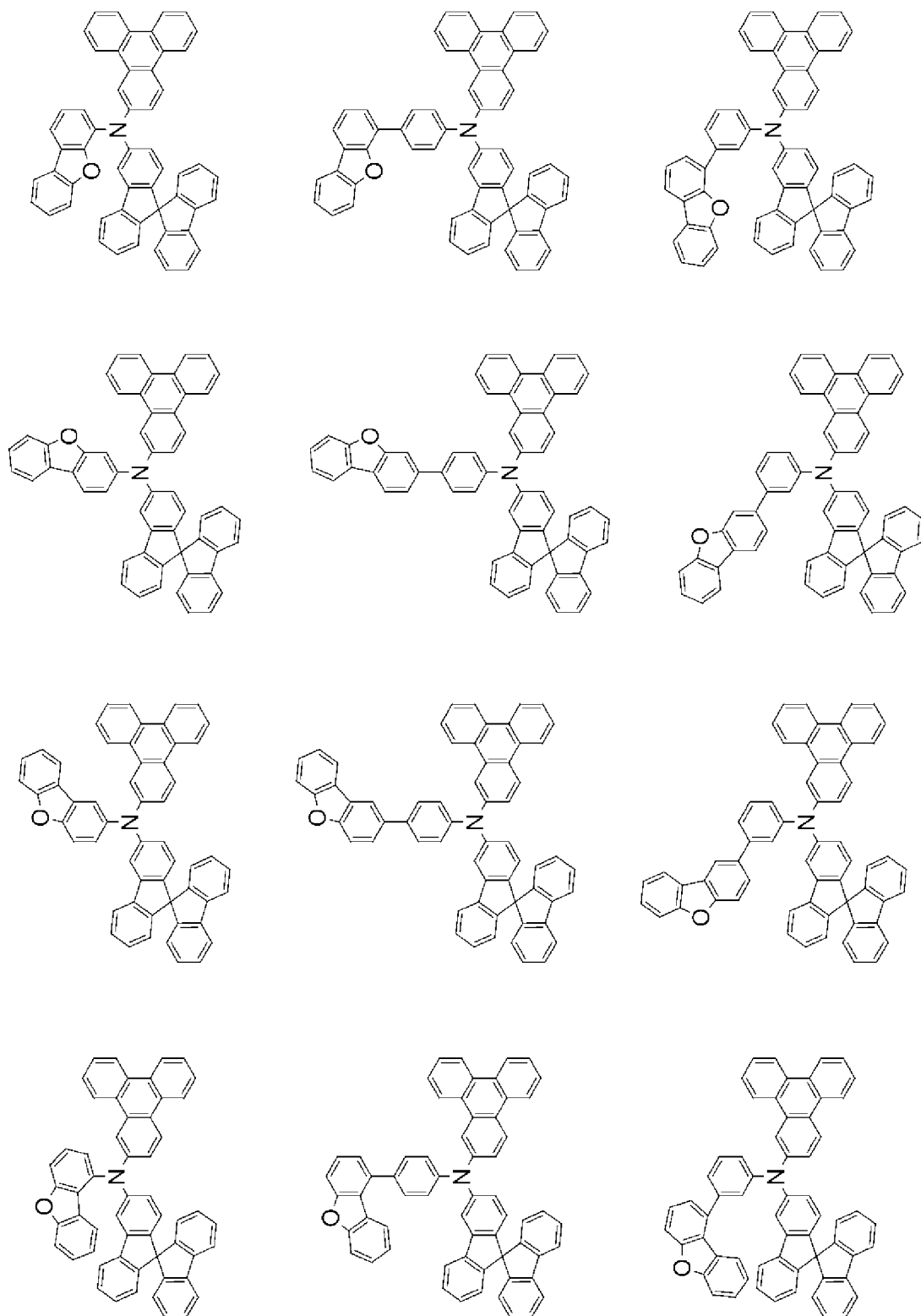
[0113]

[化45]



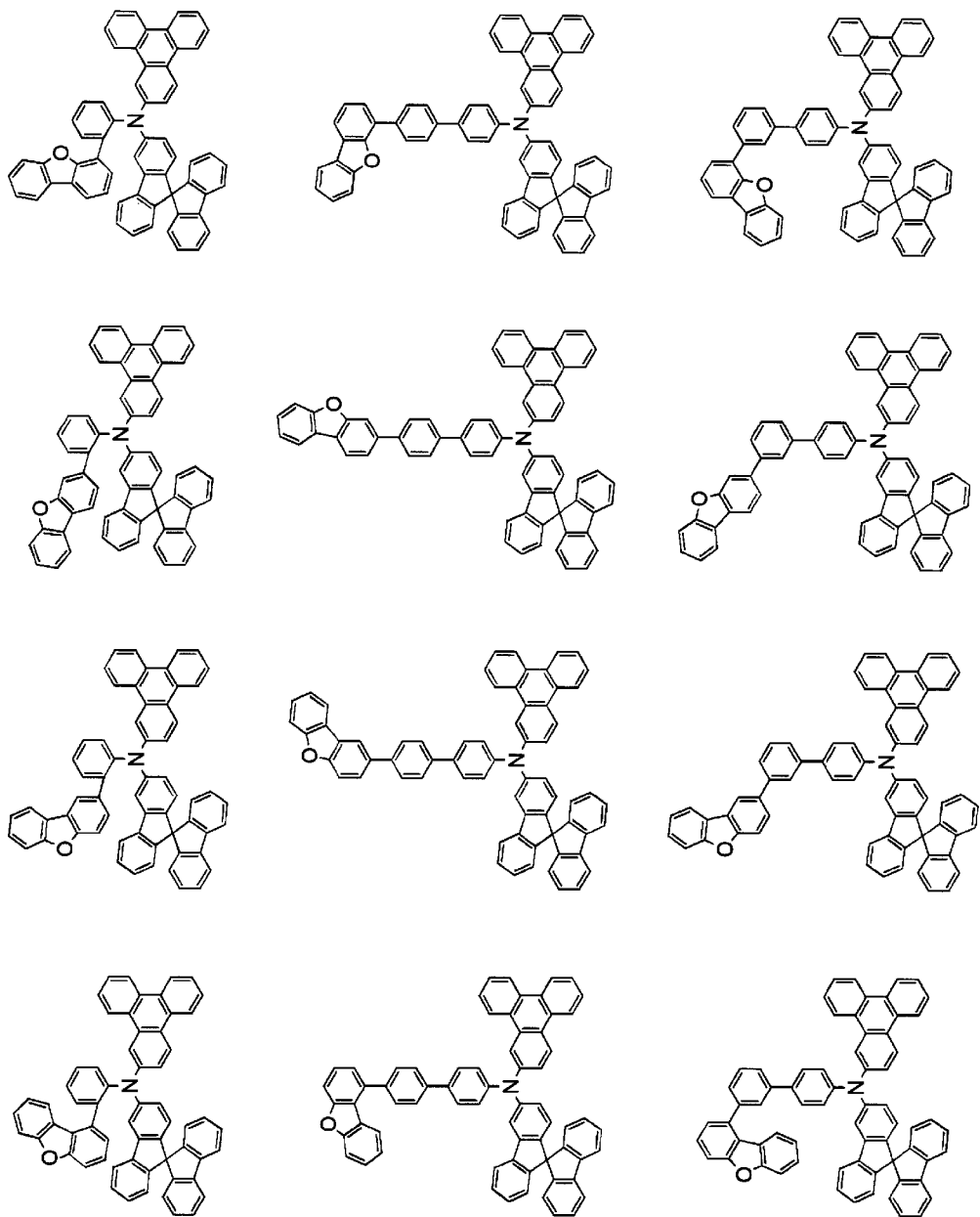
[0114]

[化46]



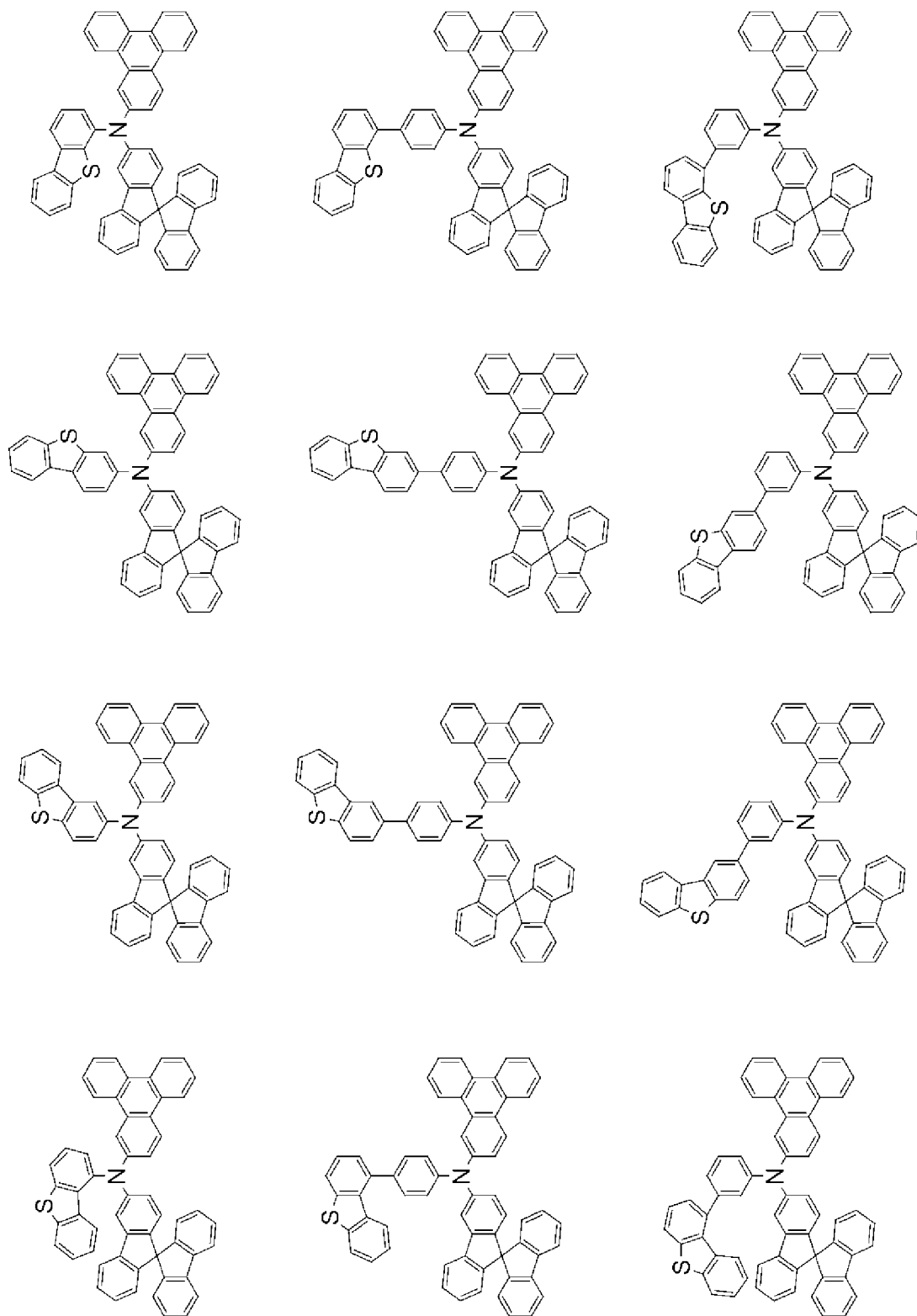
[0115]

[化47]



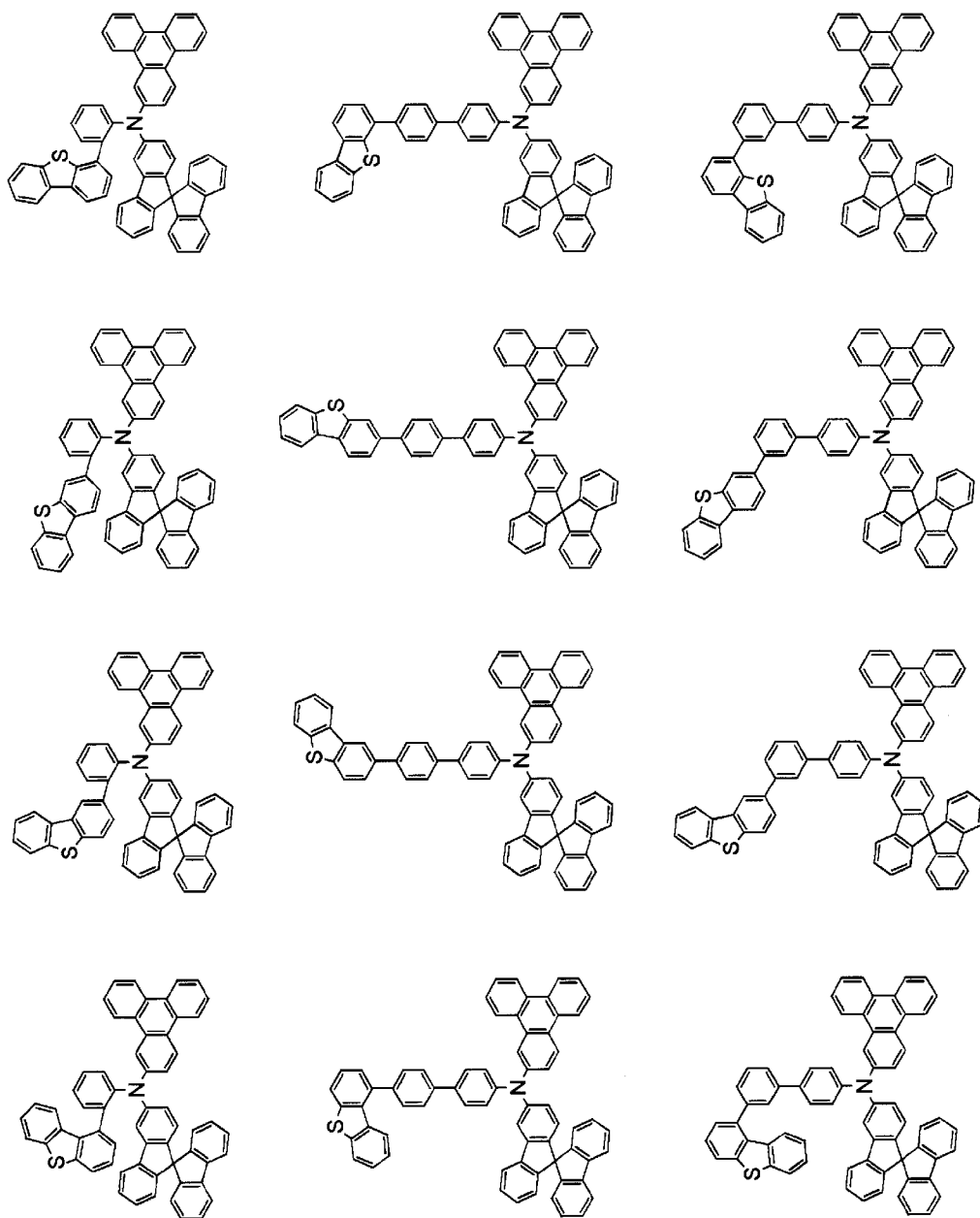
[0116]

[化48]



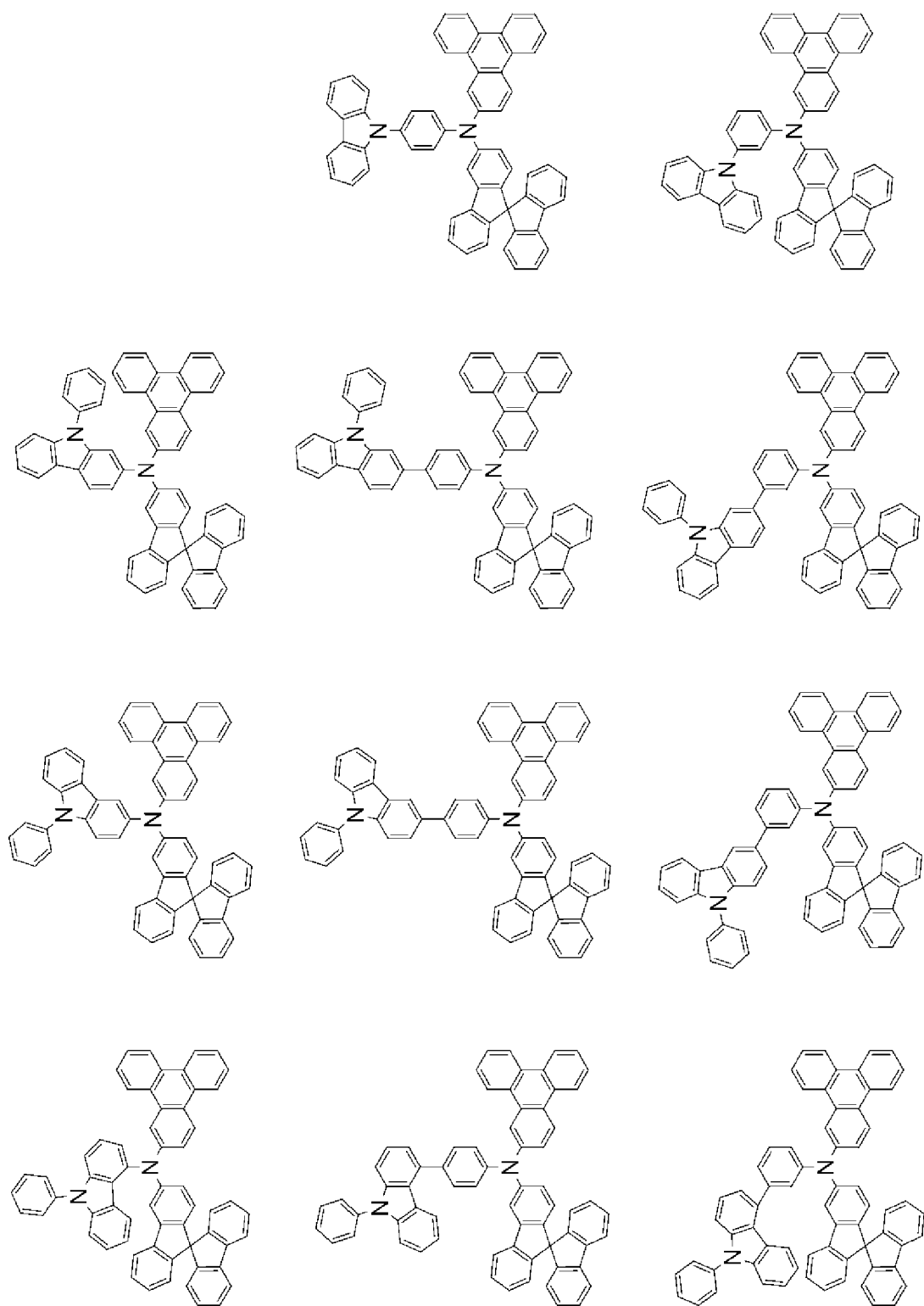
[0117]

[化49]



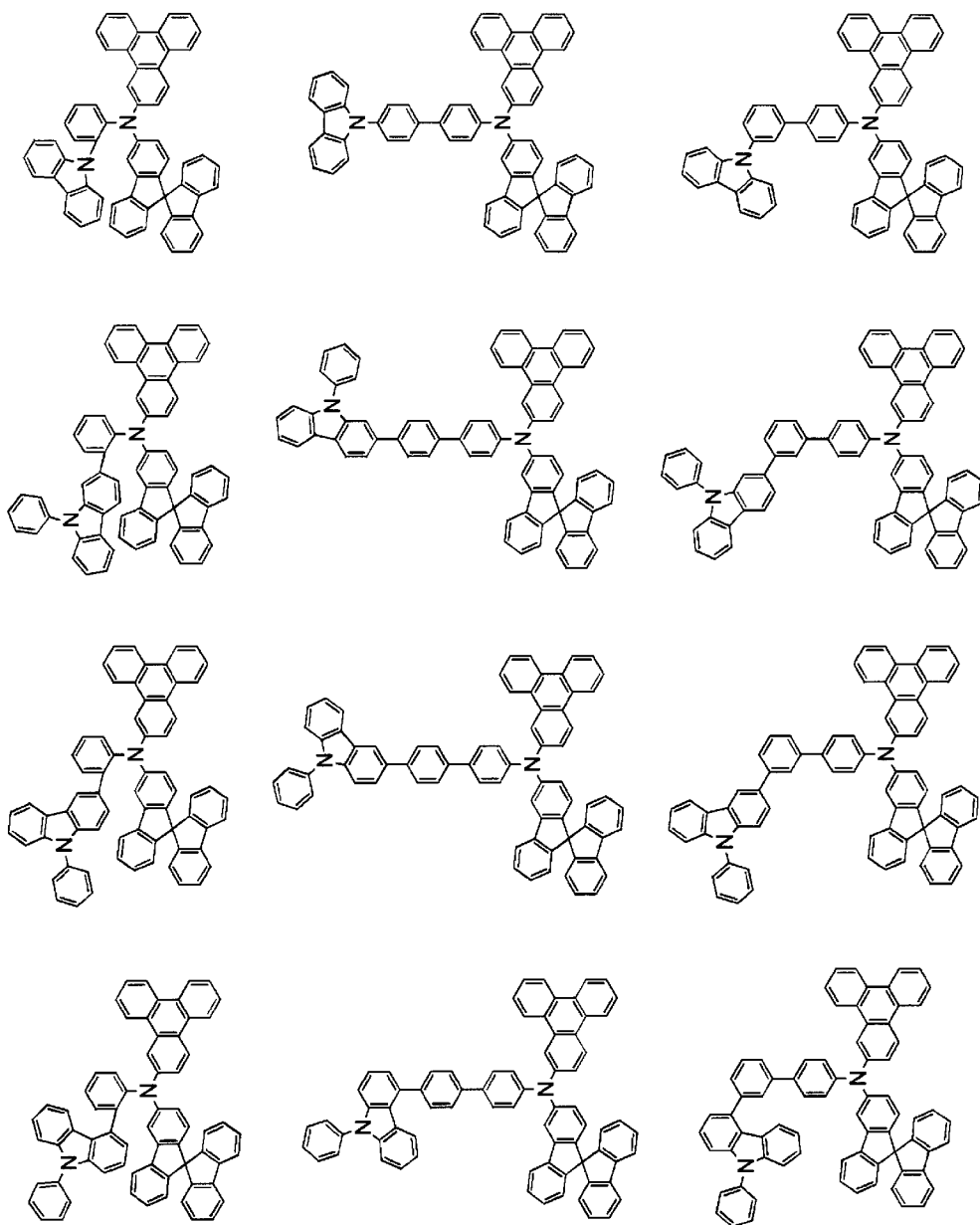
[0118]

[化50]



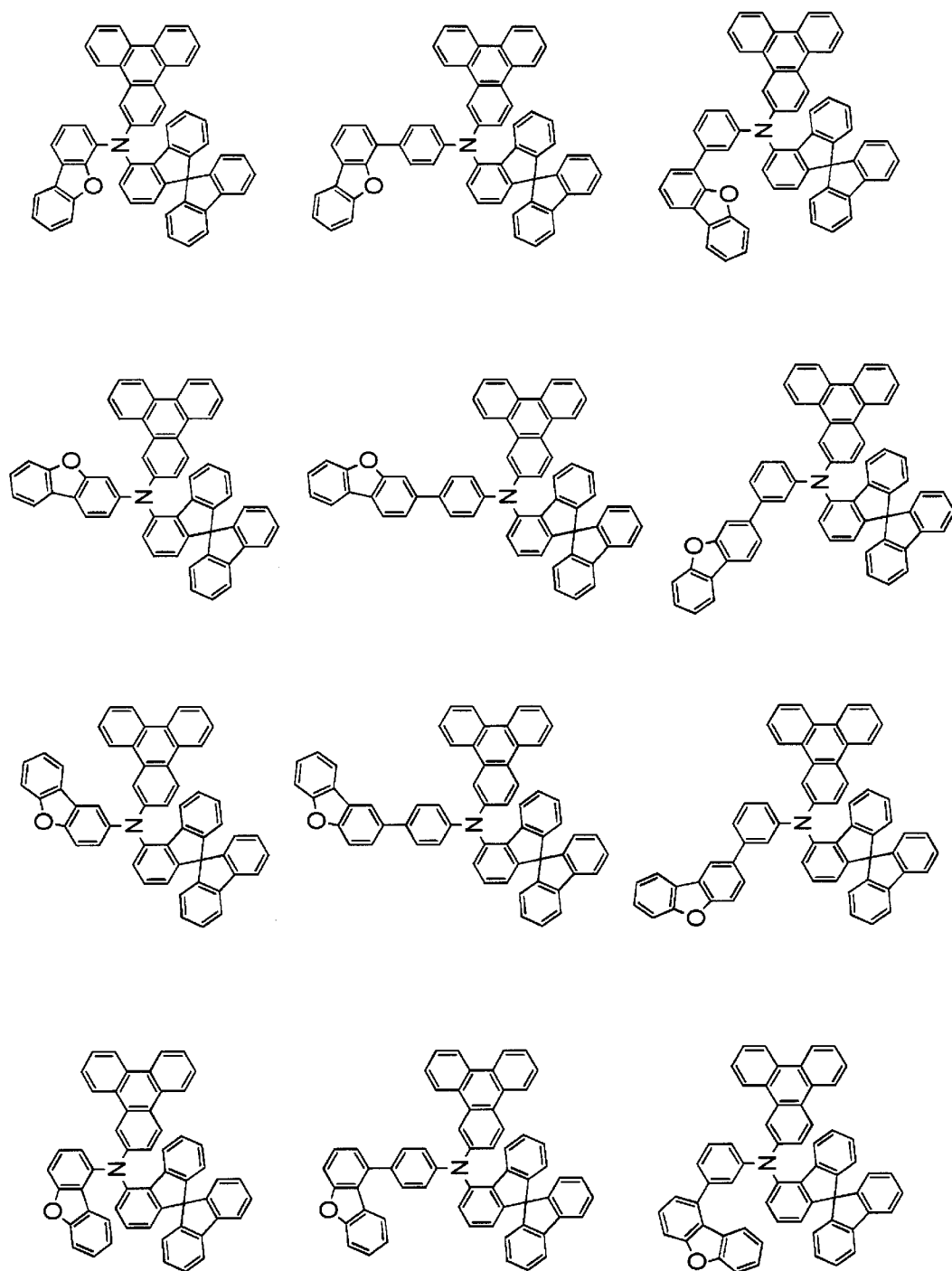
[0119]

[化51]



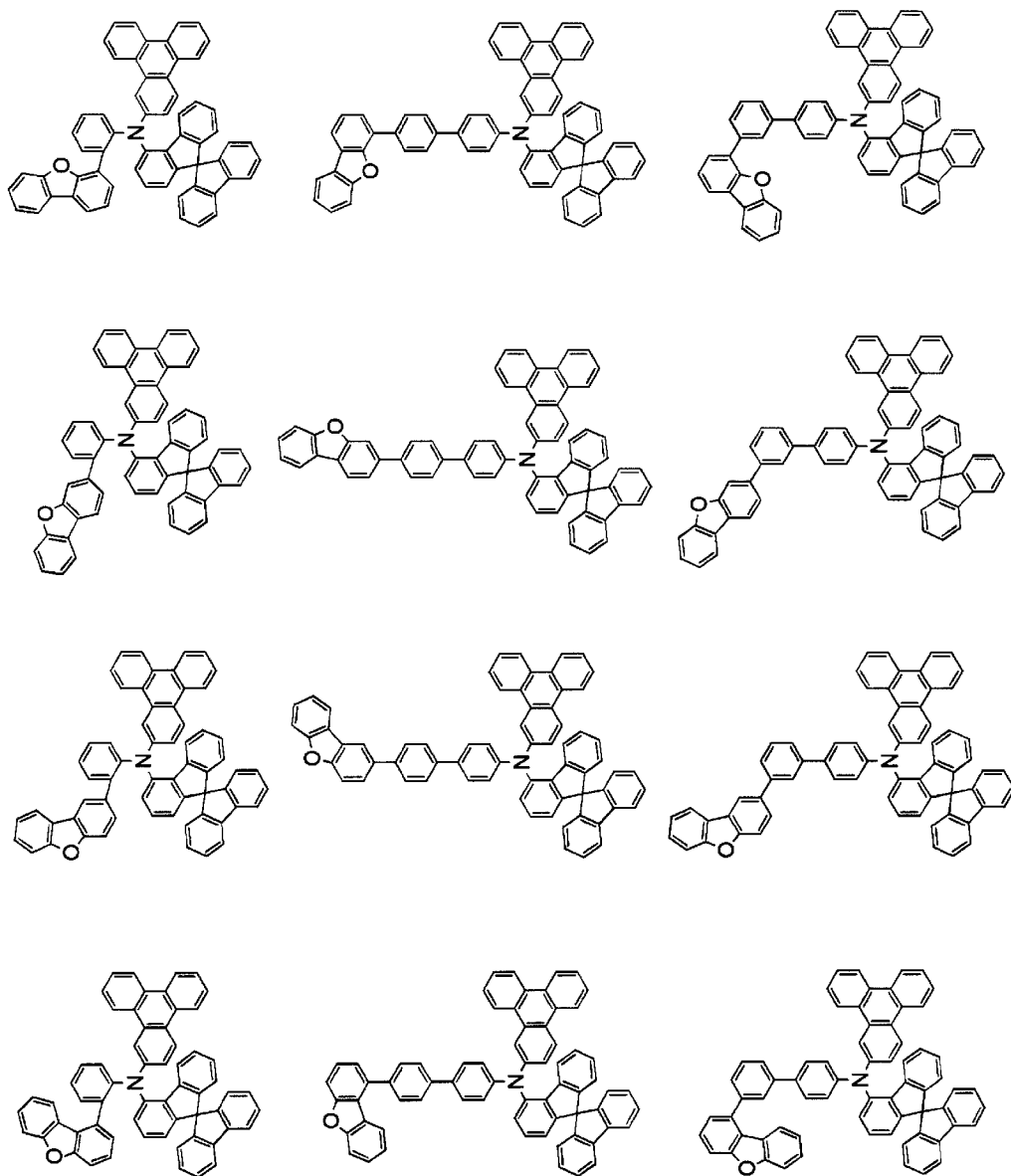
[0120]

[化52]



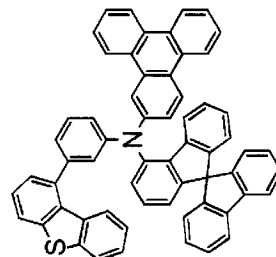
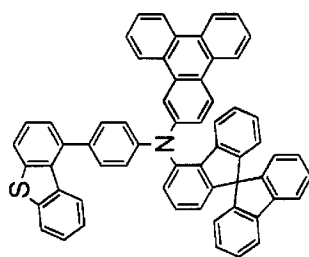
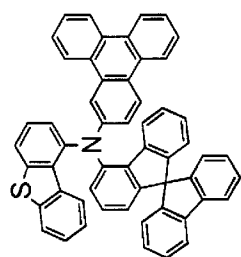
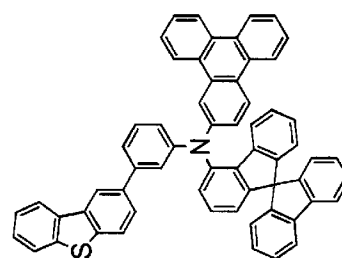
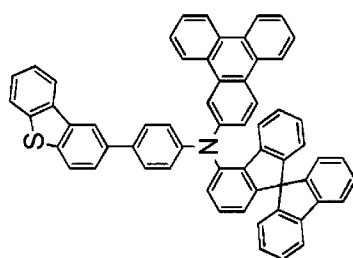
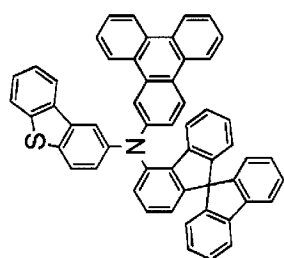
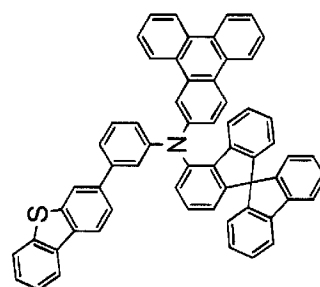
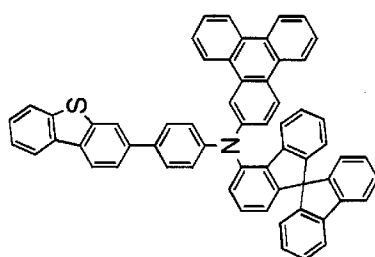
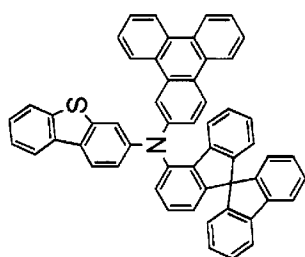
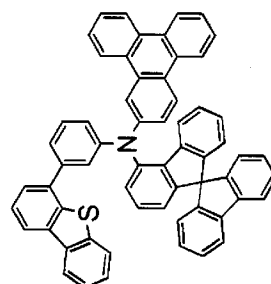
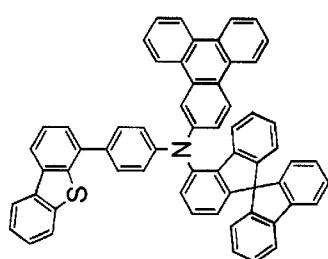
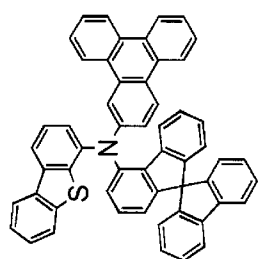
[0121]

[化53]



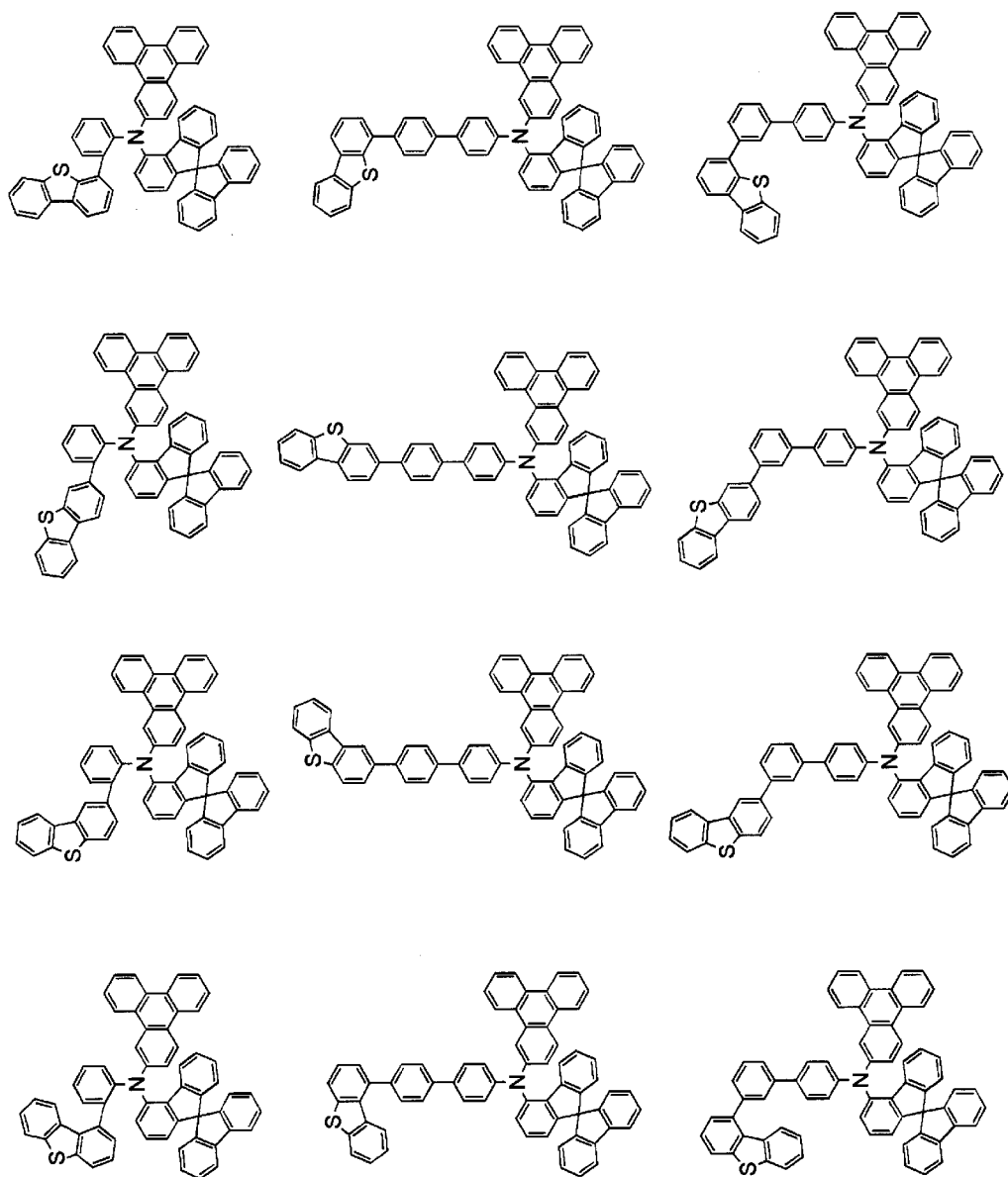
[0122]

[化54]



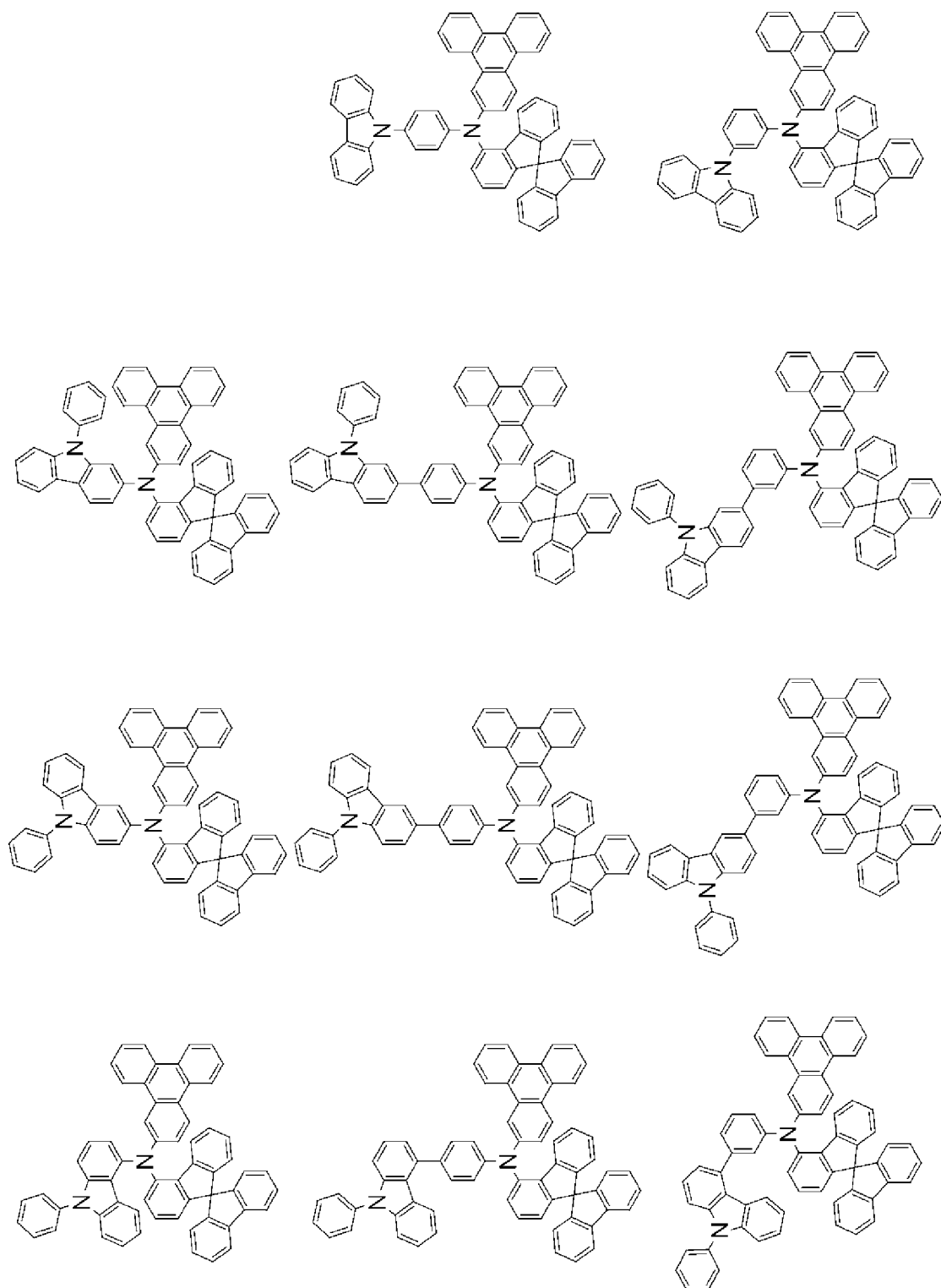
[0123]

[化55]



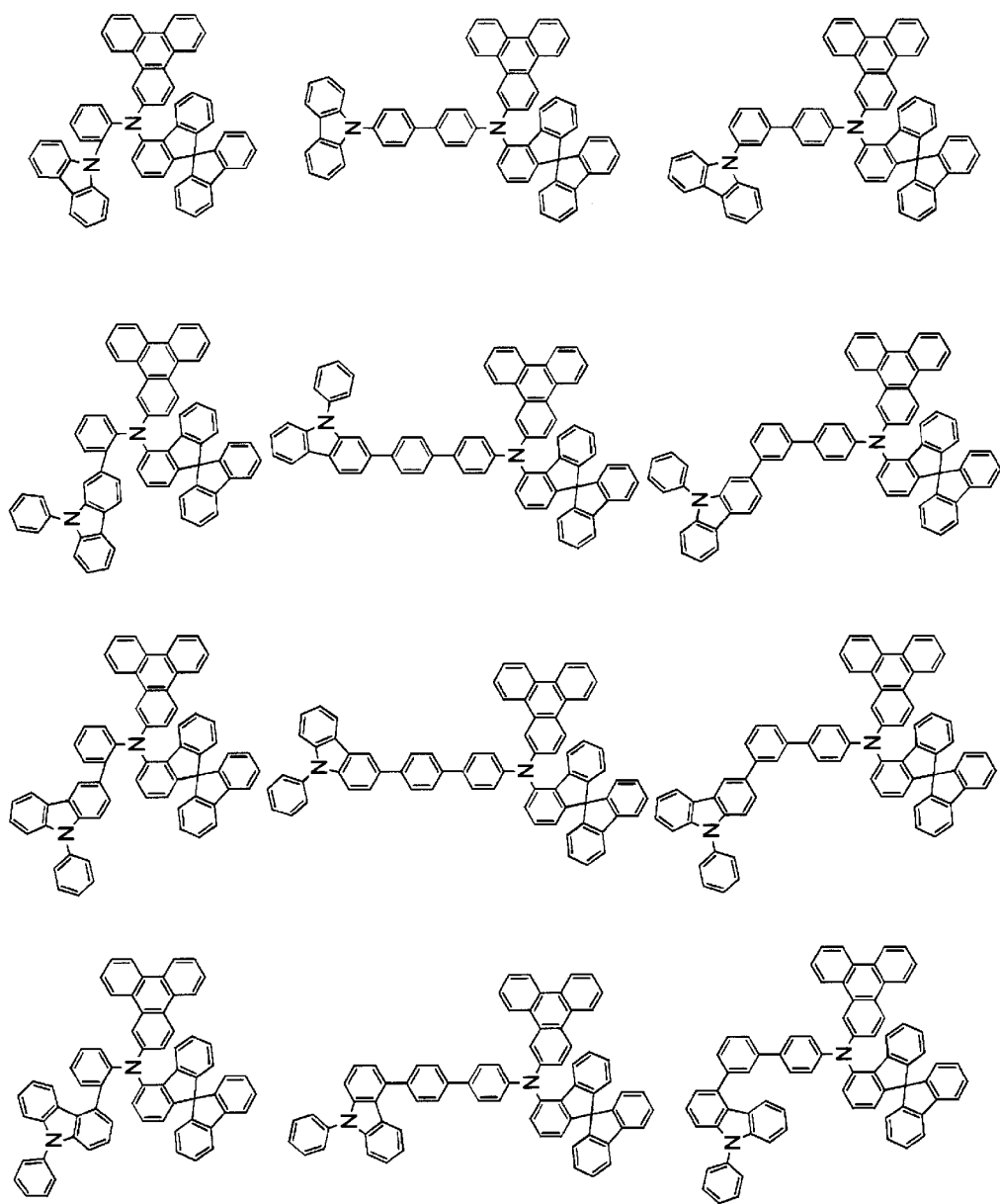
[0124]

[化56]



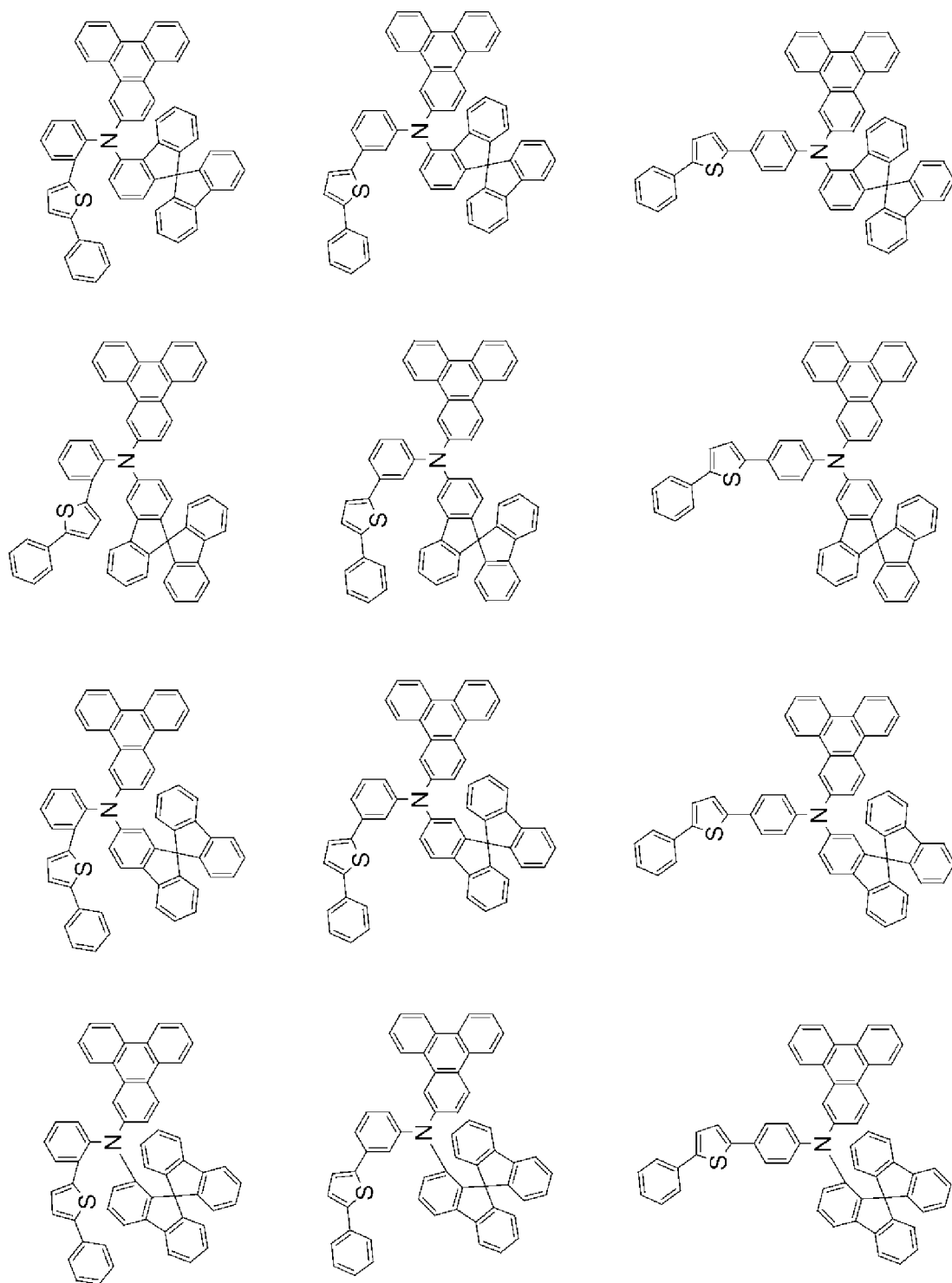
[0125]

[化57]



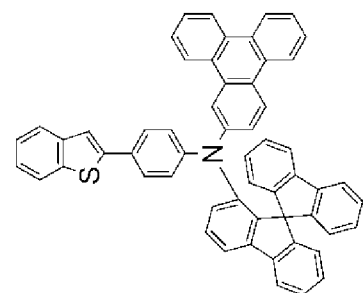
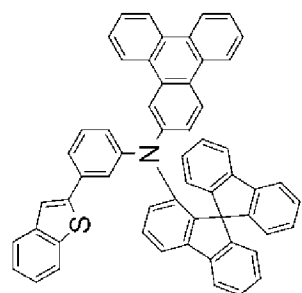
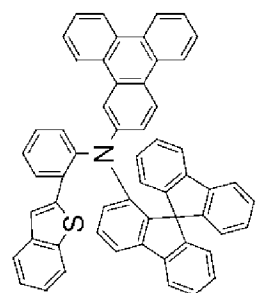
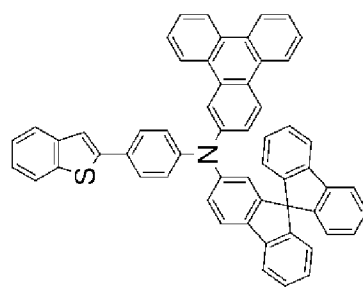
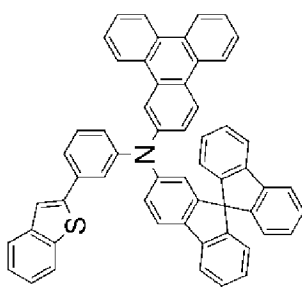
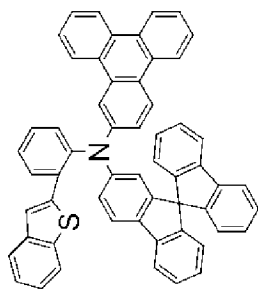
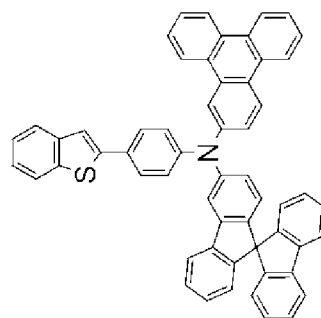
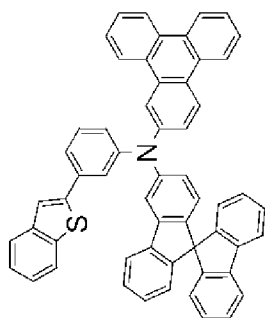
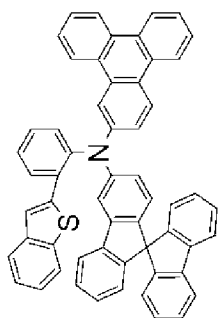
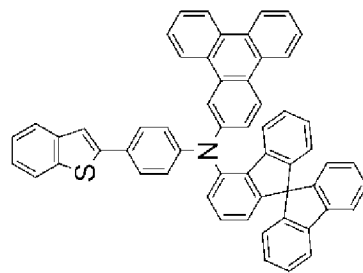
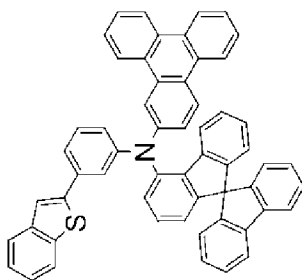
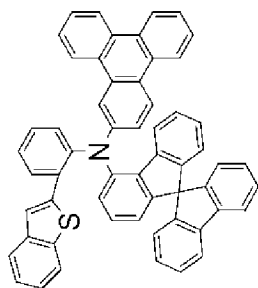
[0126]

[化58]



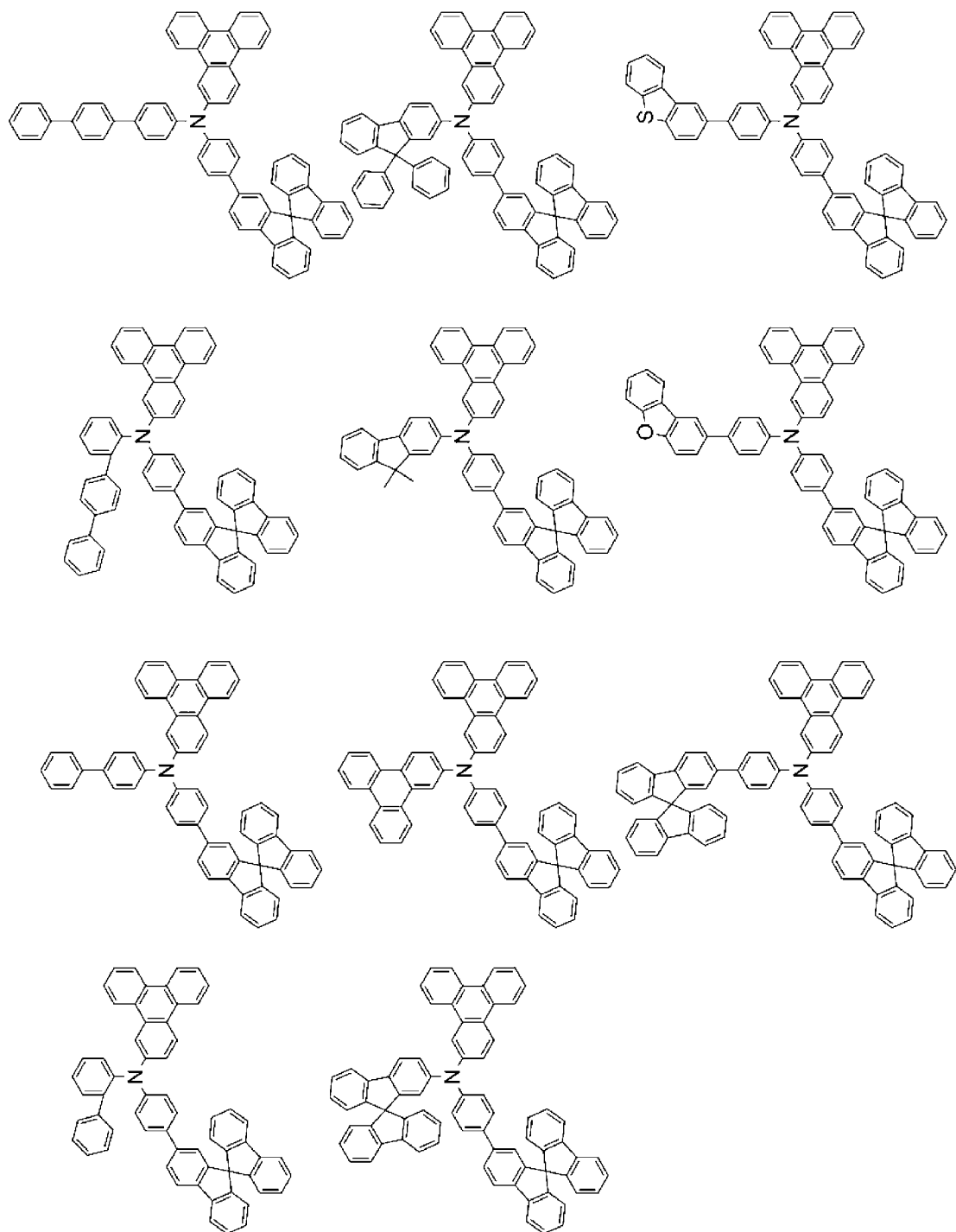
[0127]

[化59]



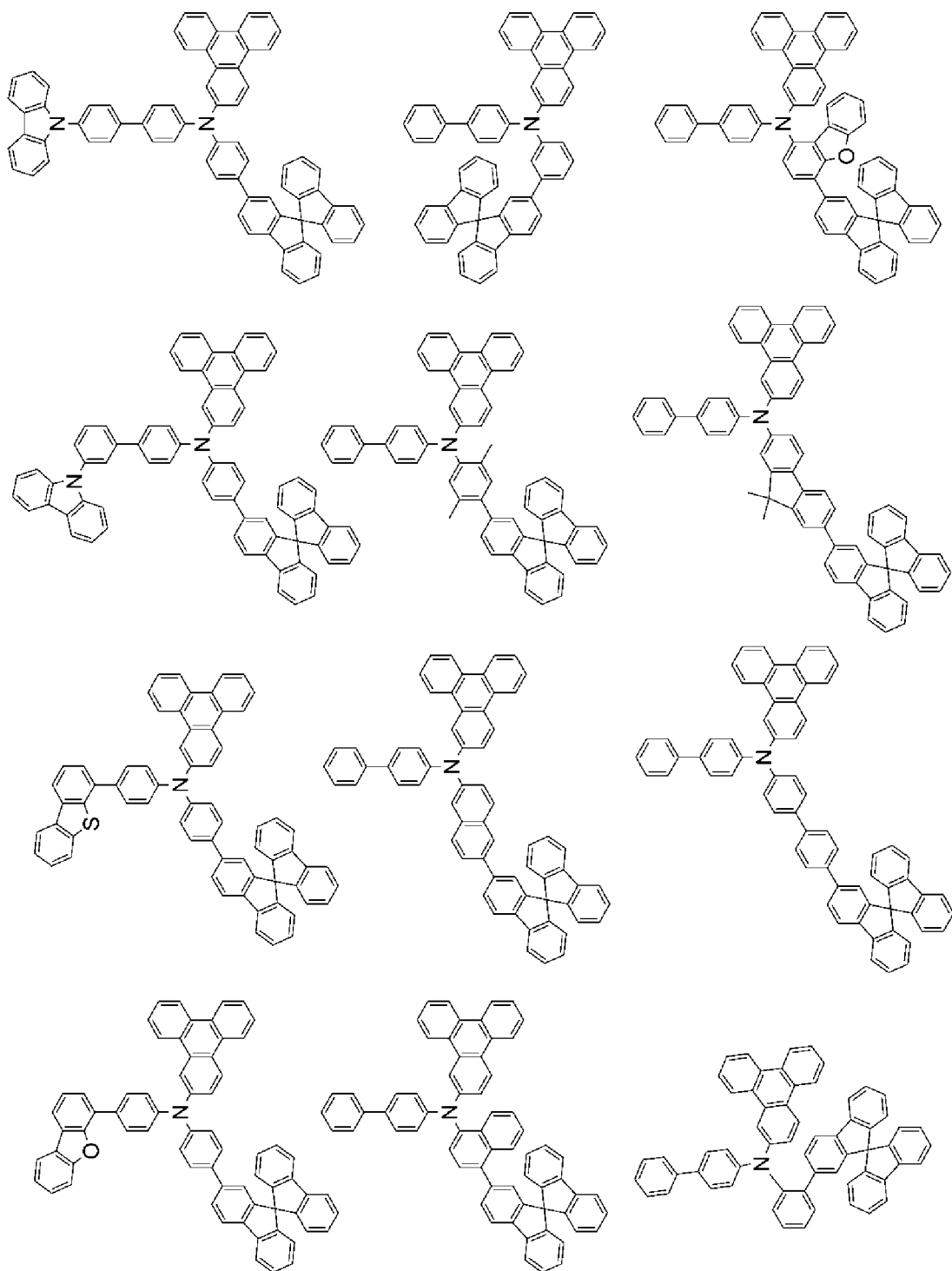
[0128]

[化60]



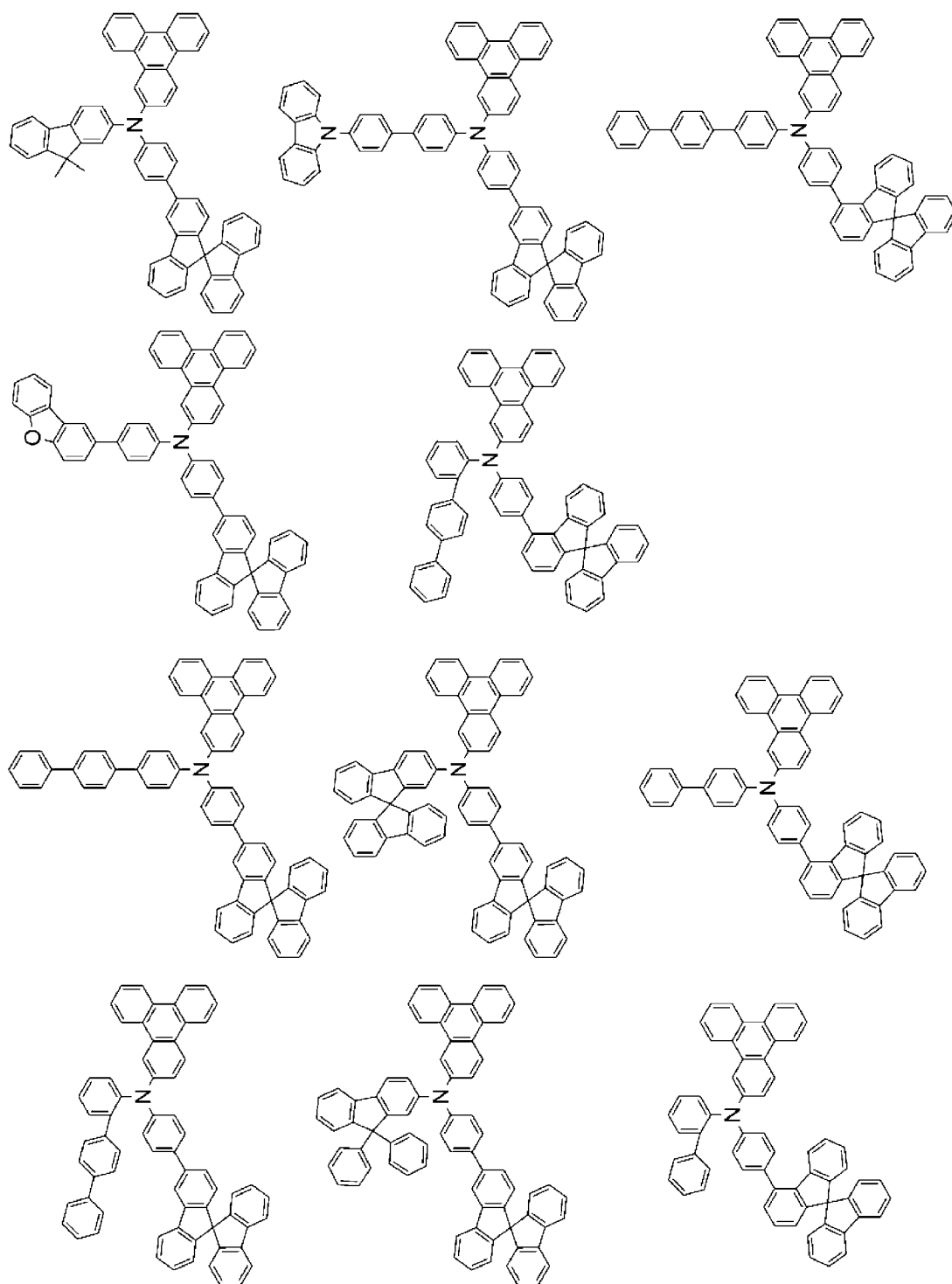
[0129]

[化61]



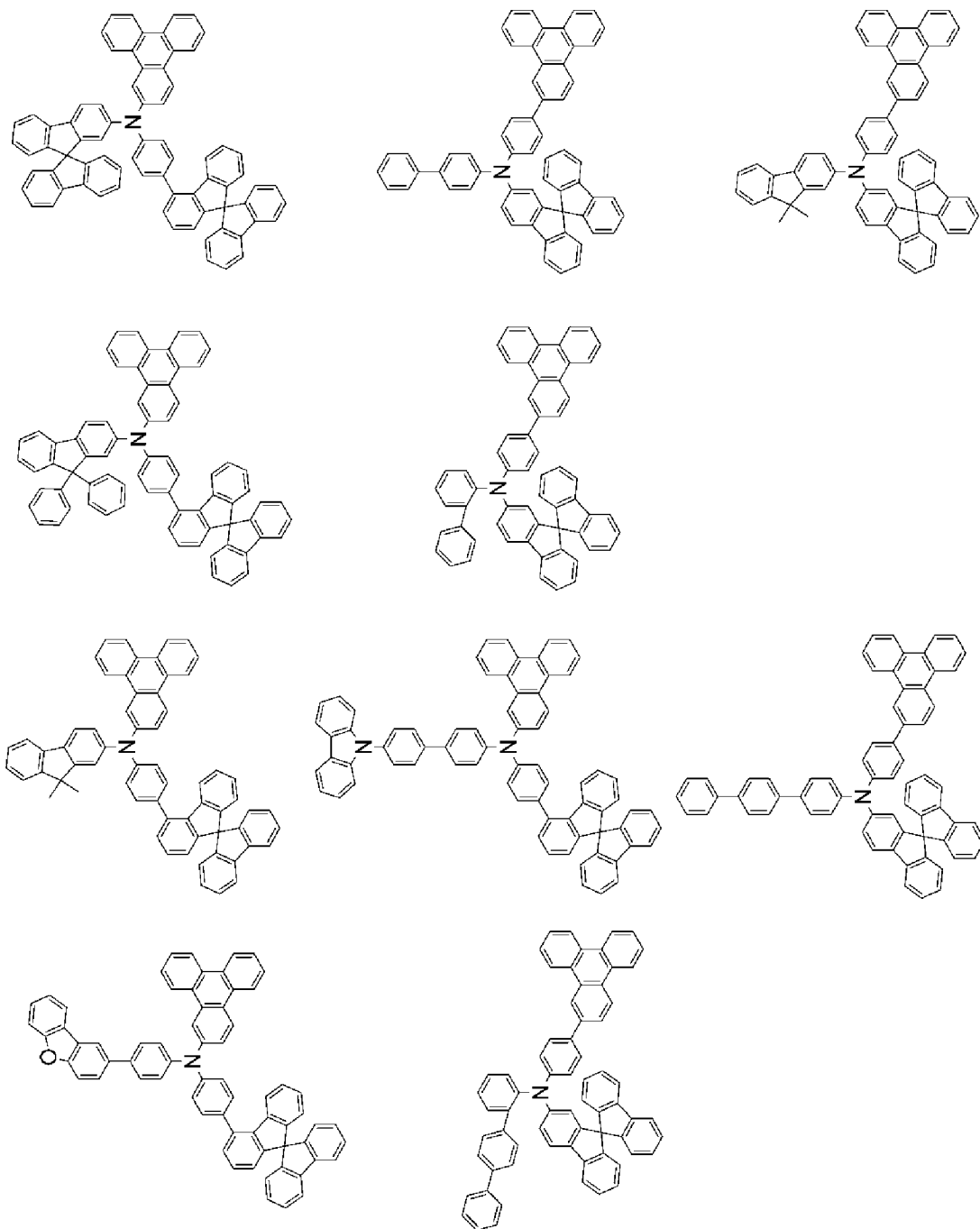
[0130]

[化63]



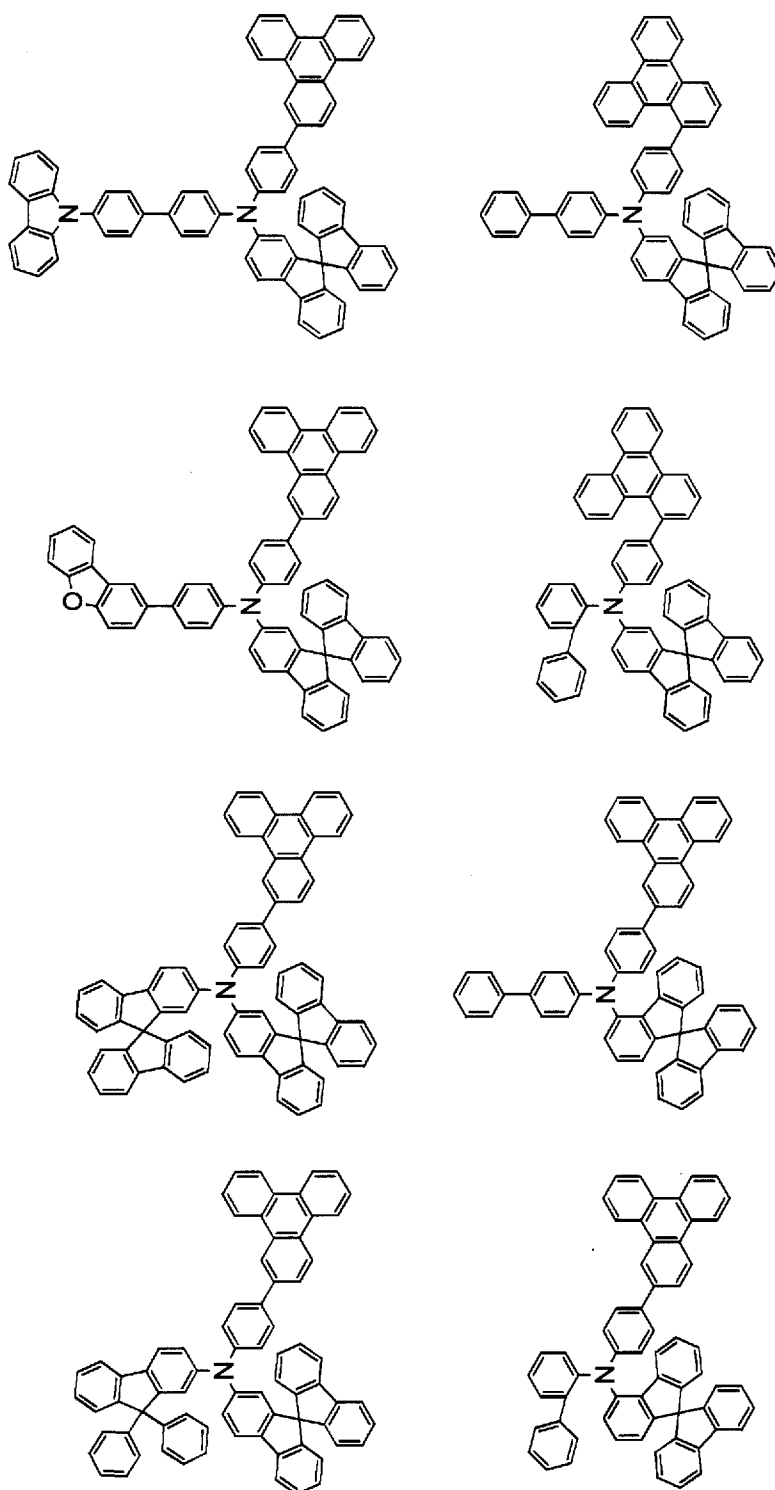
[0132]

[化64]



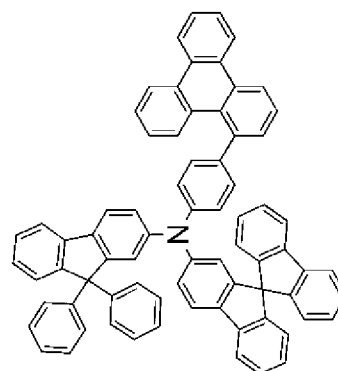
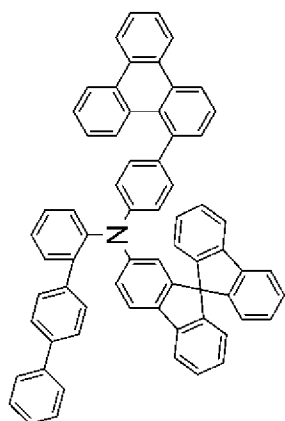
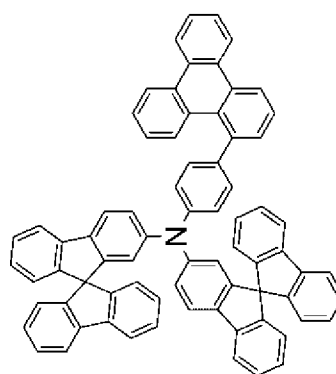
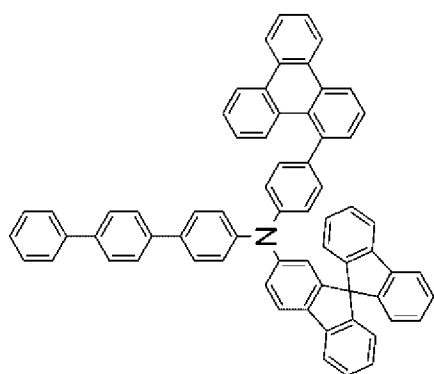
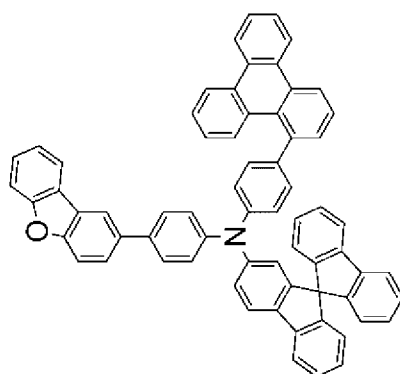
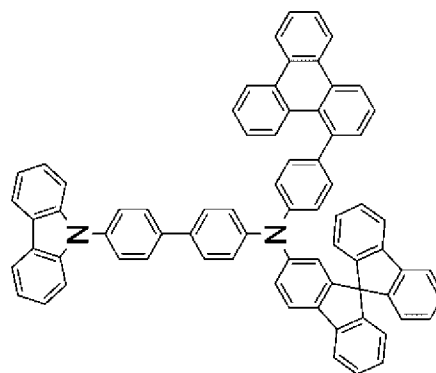
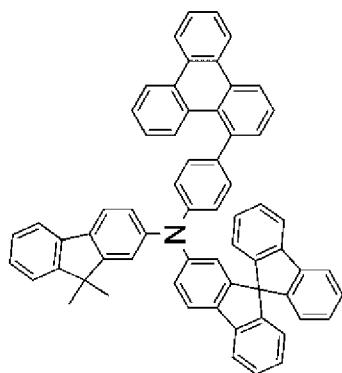
[0133]

[化65]

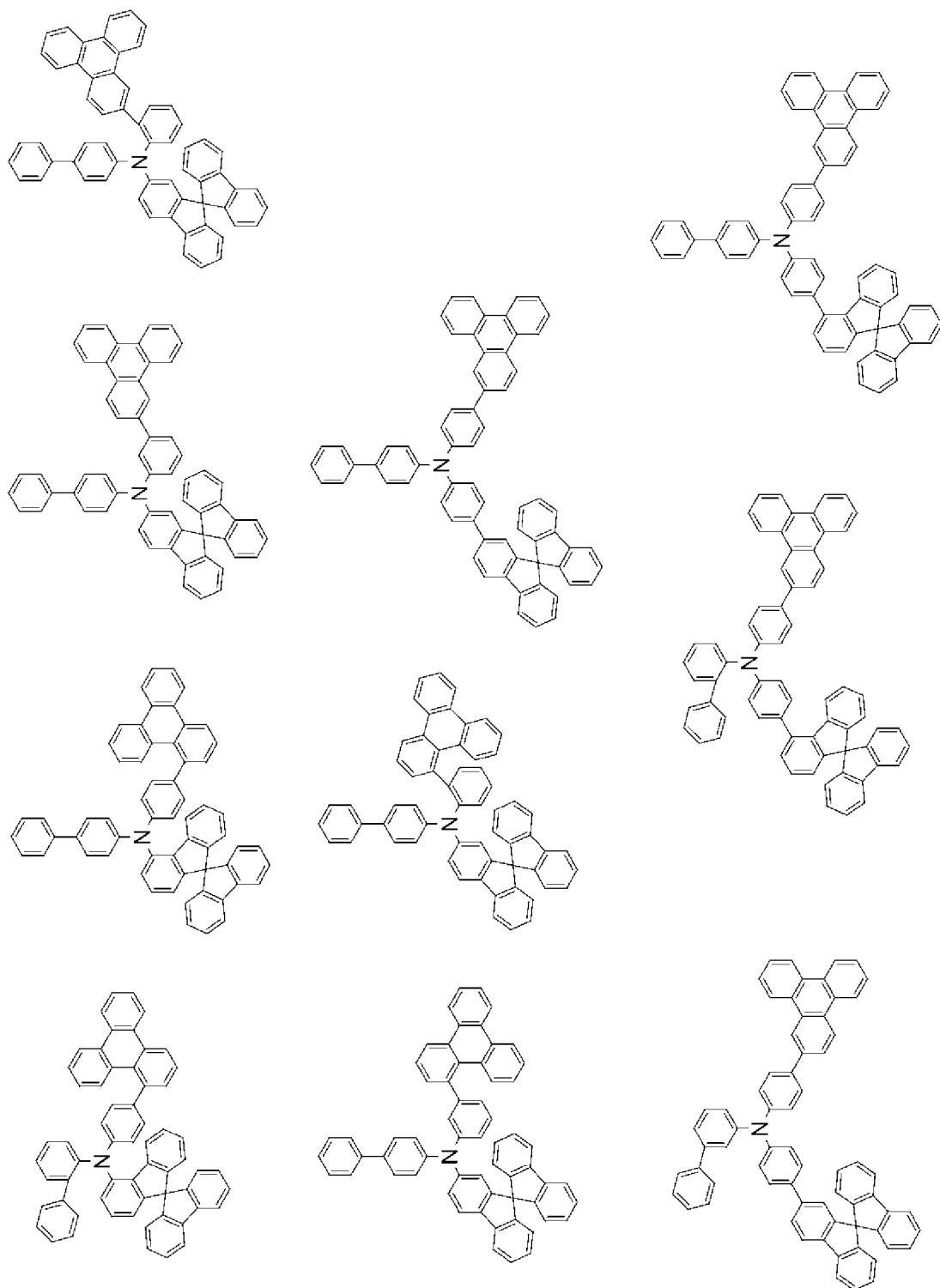


[0134]

[化66]

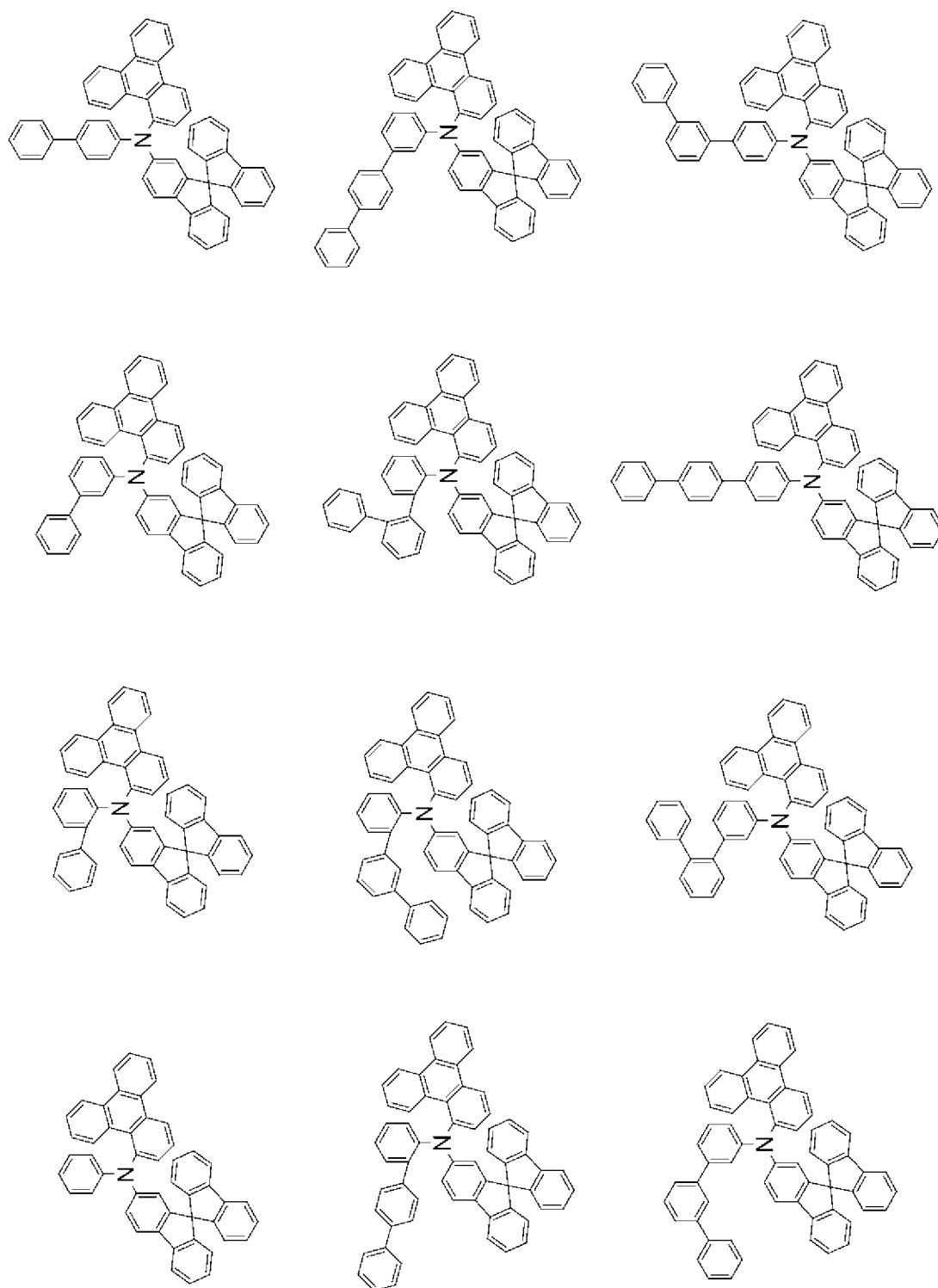


[0135] [化67]



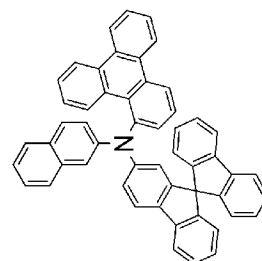
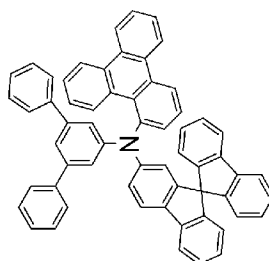
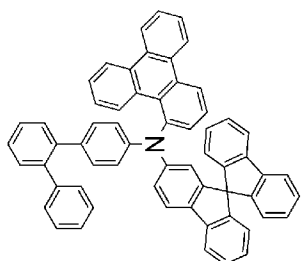
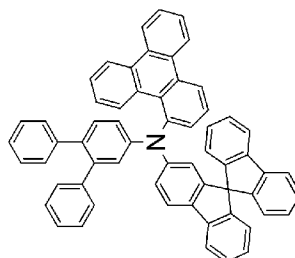
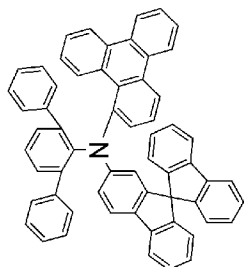
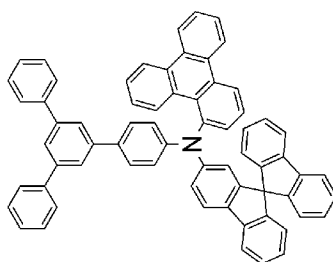
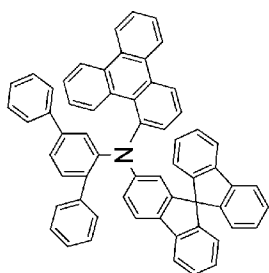
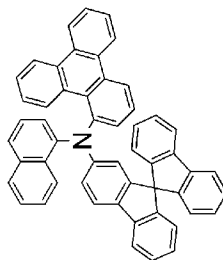
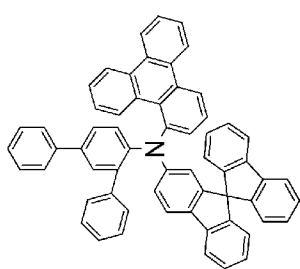
[0136]

[化68]



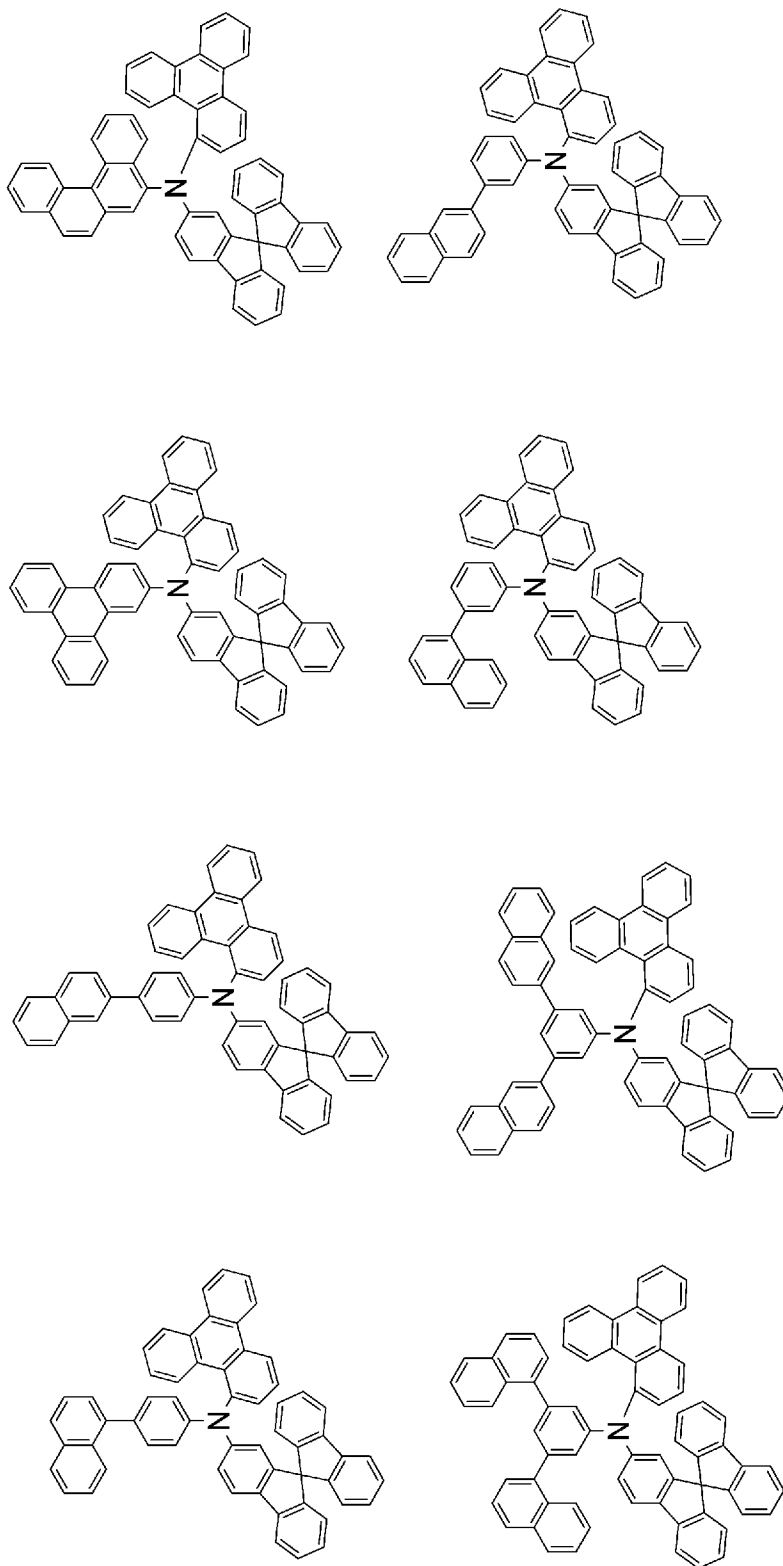
[0137]

[化69]



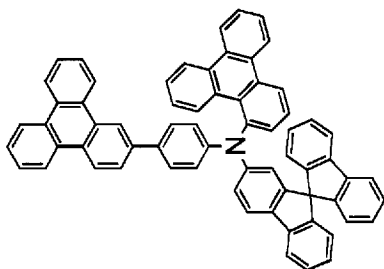
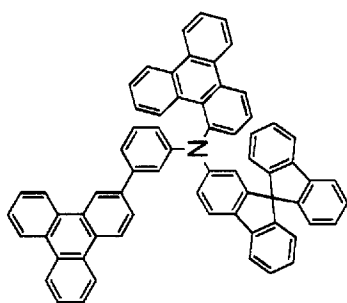
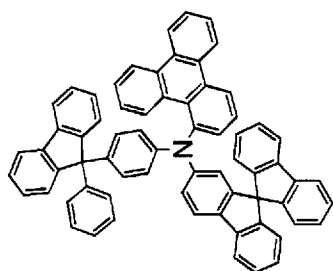
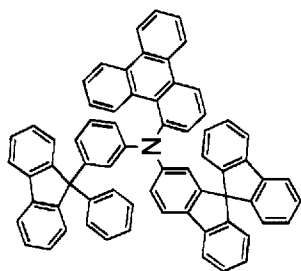
[0138]

[化70]



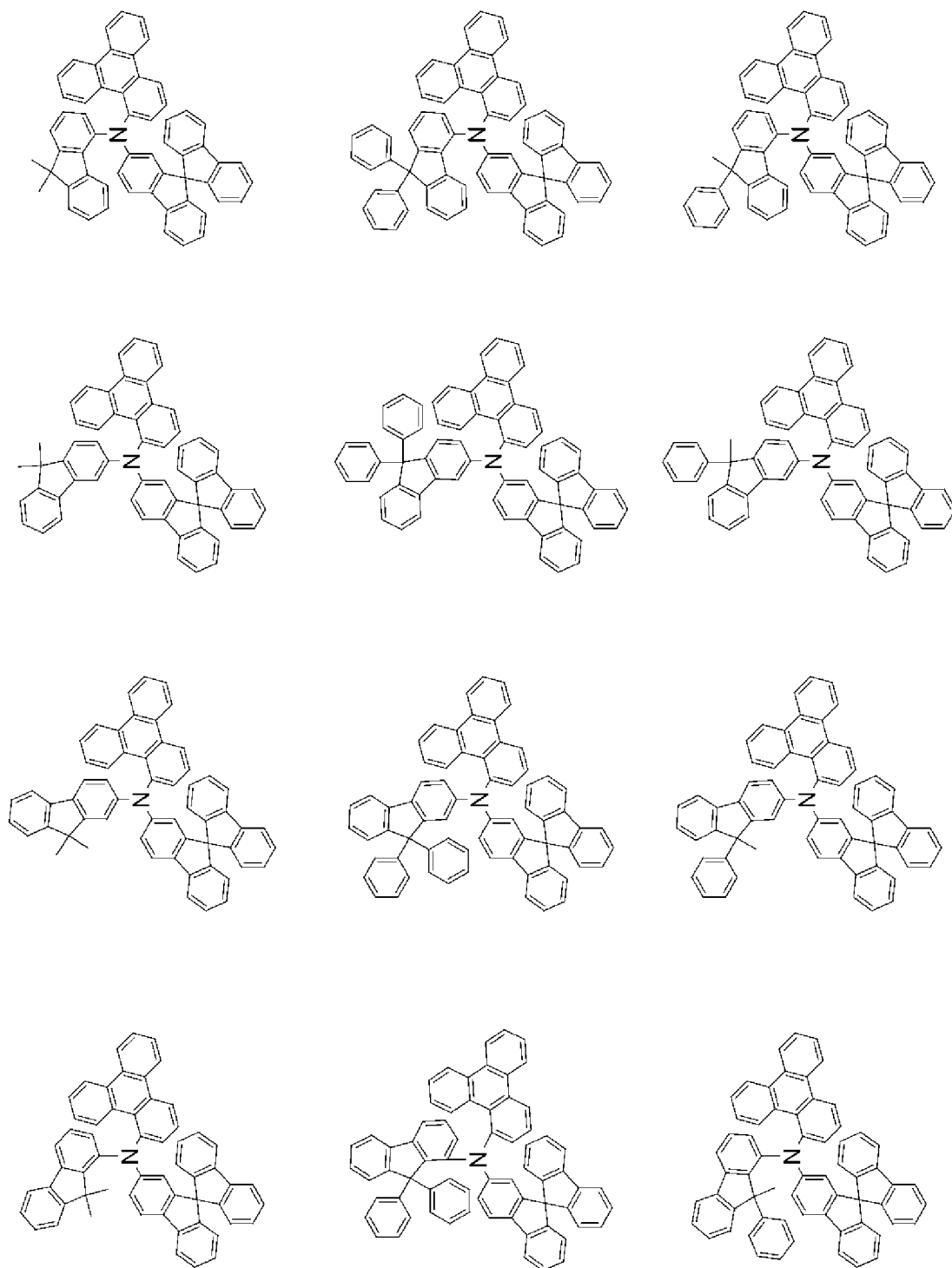
[0139]

[化71]



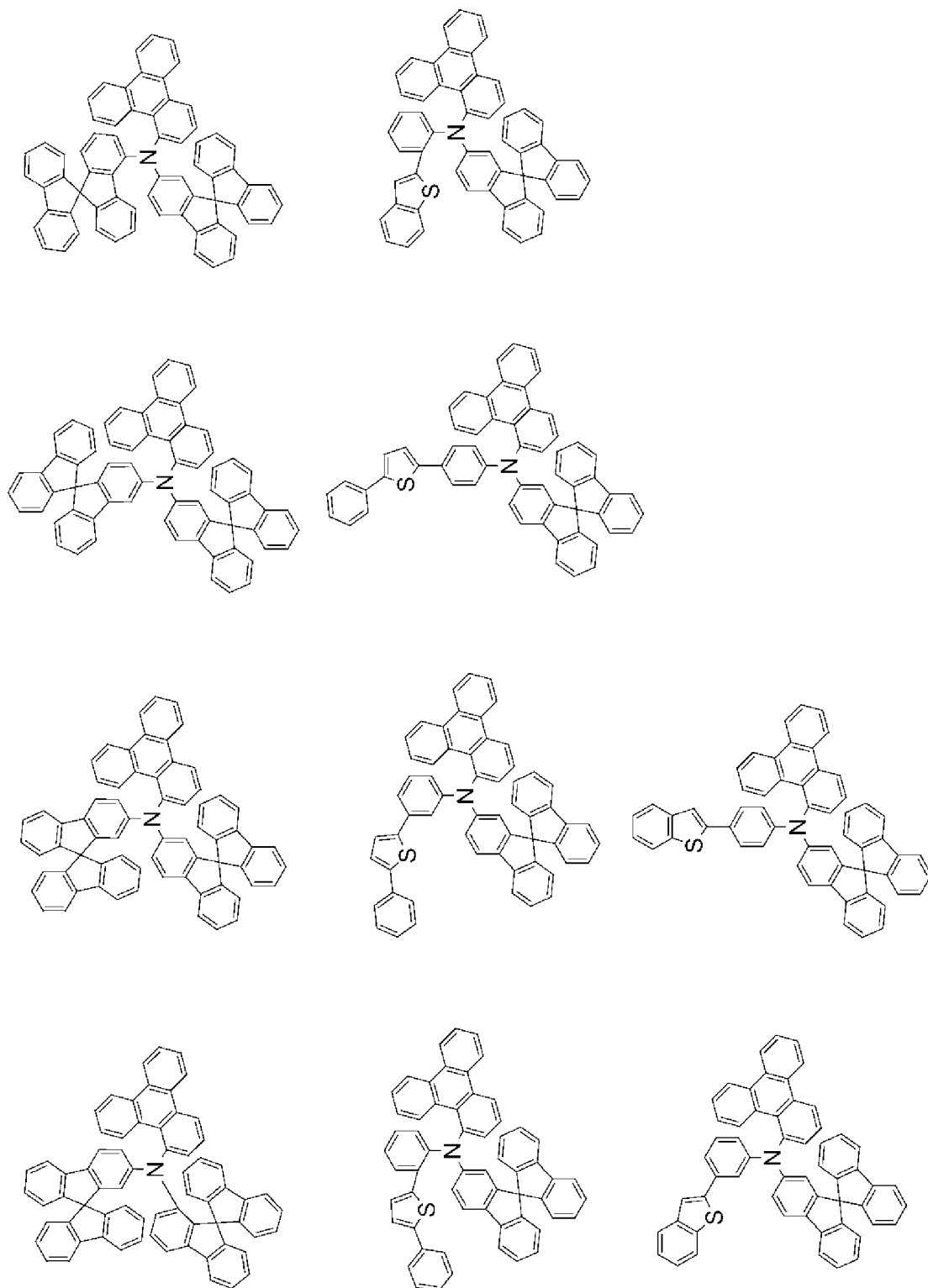
[0140]

[化72]



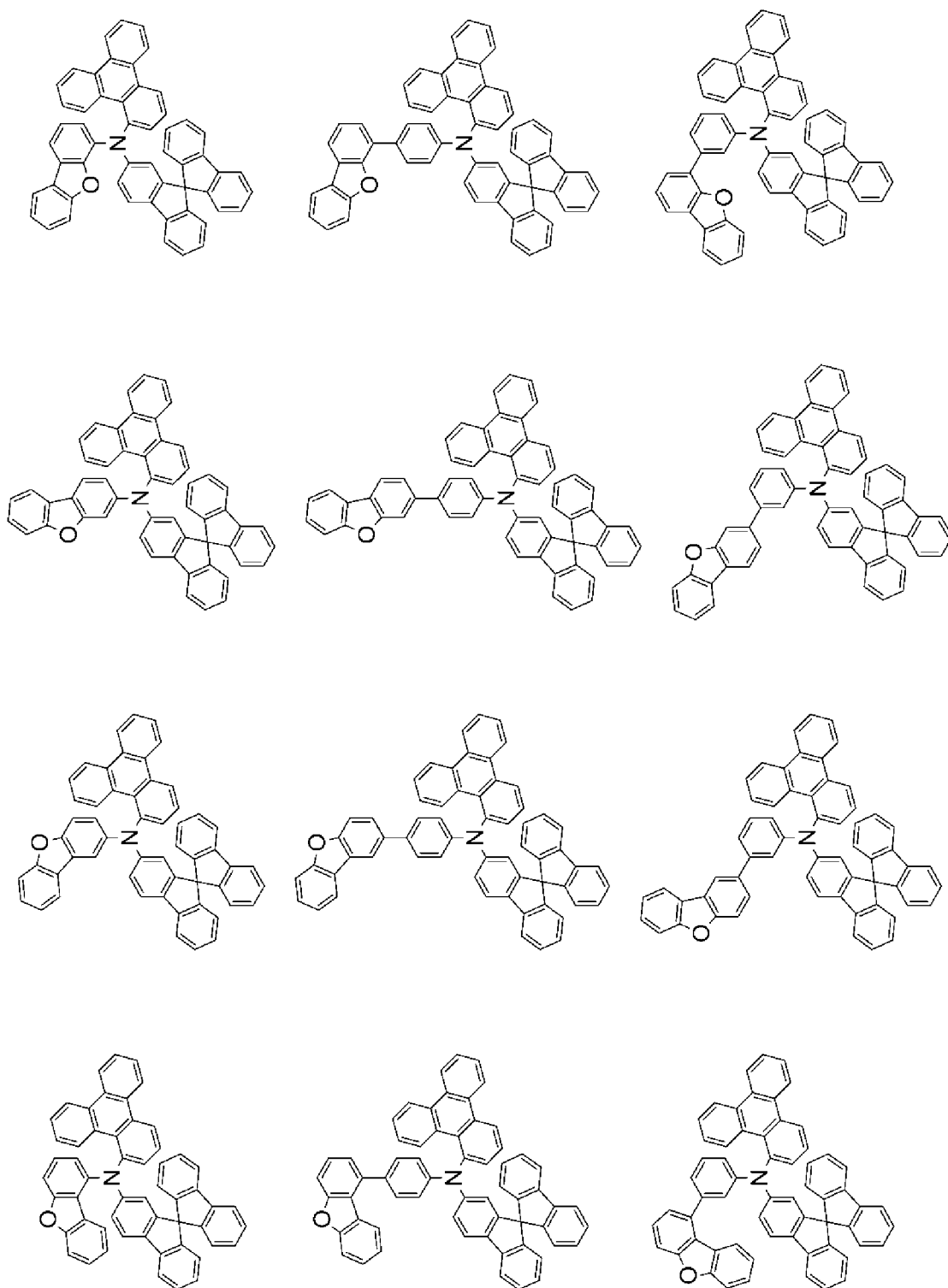
[0141]

[化73]



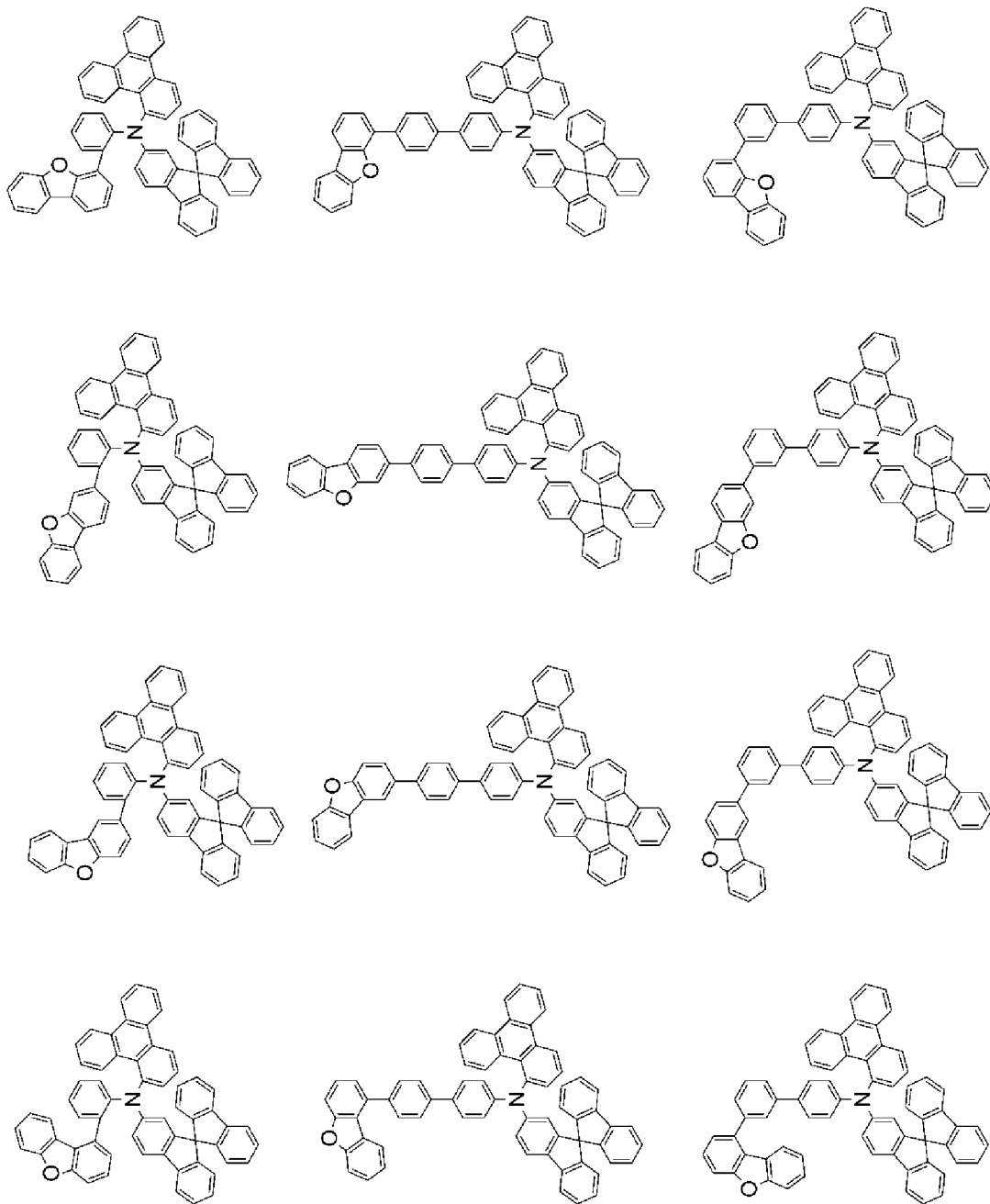
[0142]

[化74]



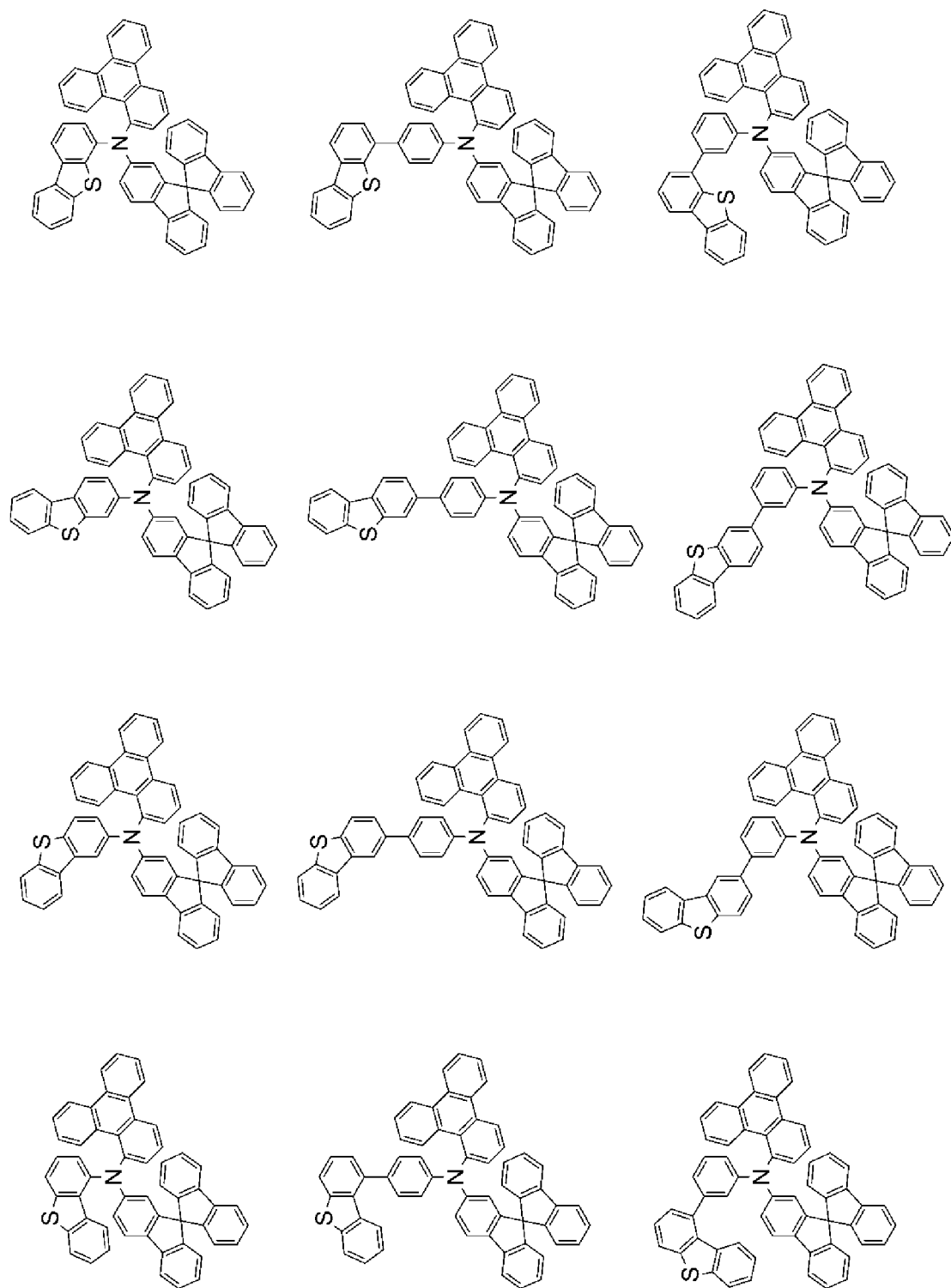
[0143]

[化75]



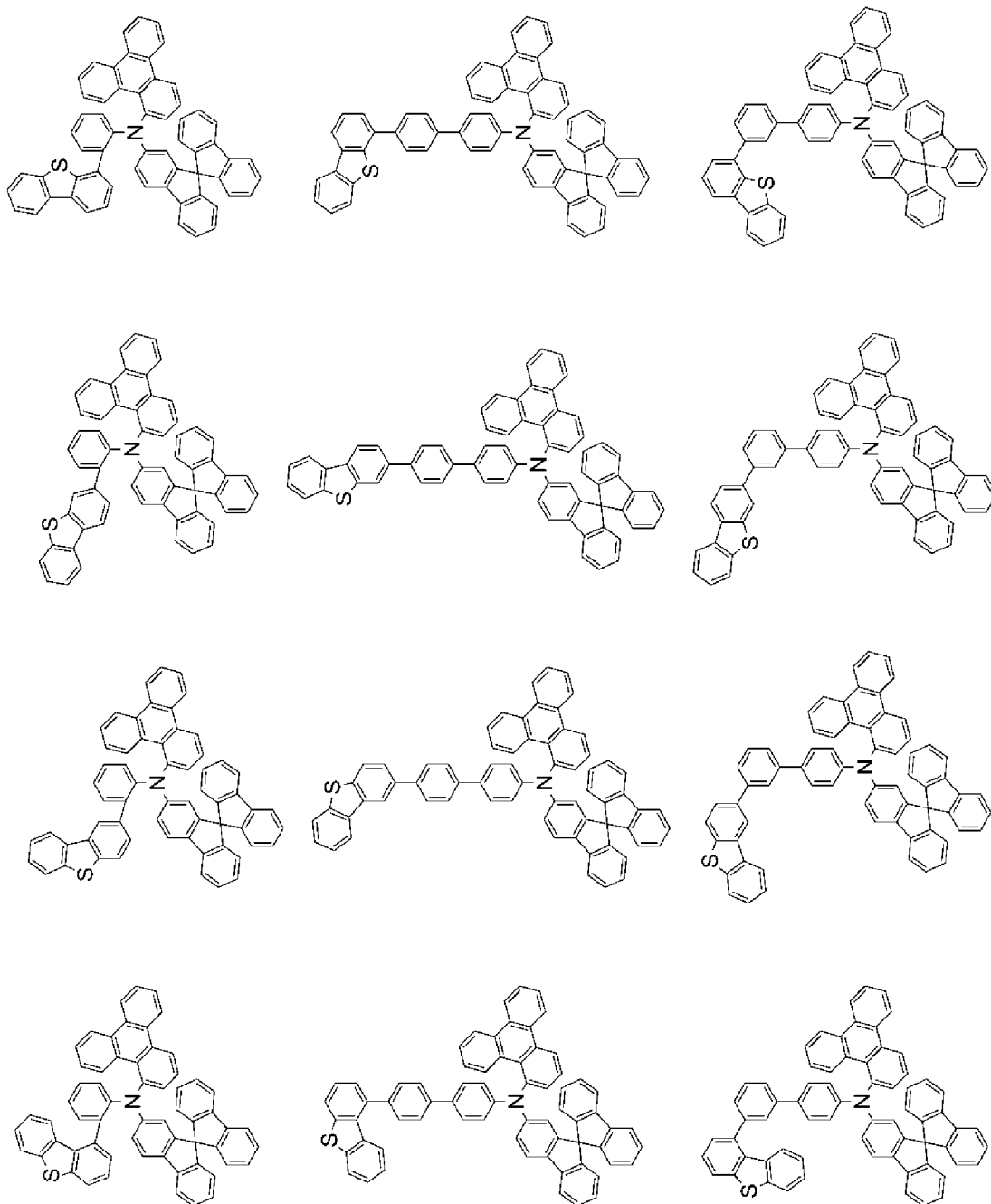
[0144]

[化76]



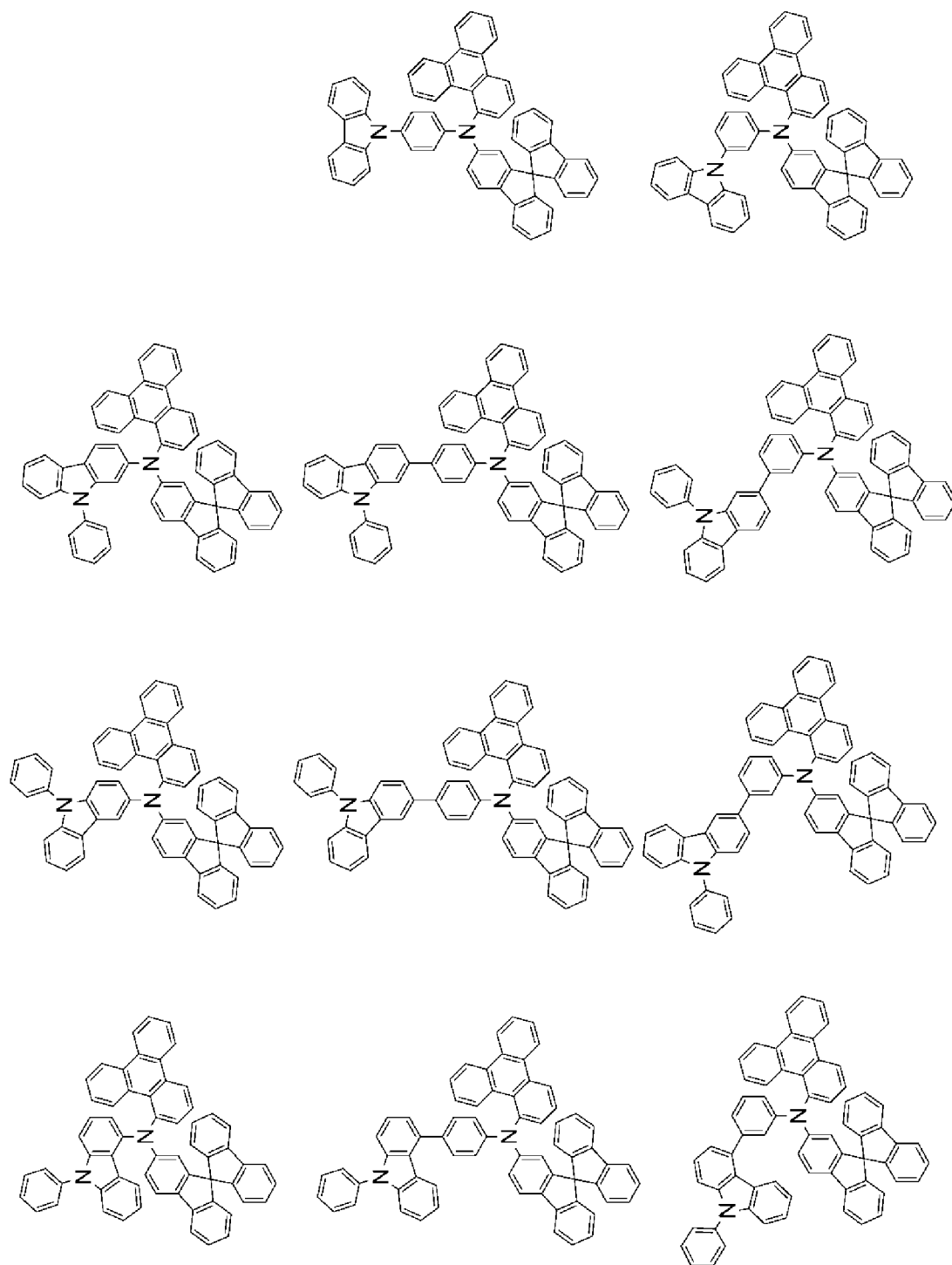
[0145]

[化77]



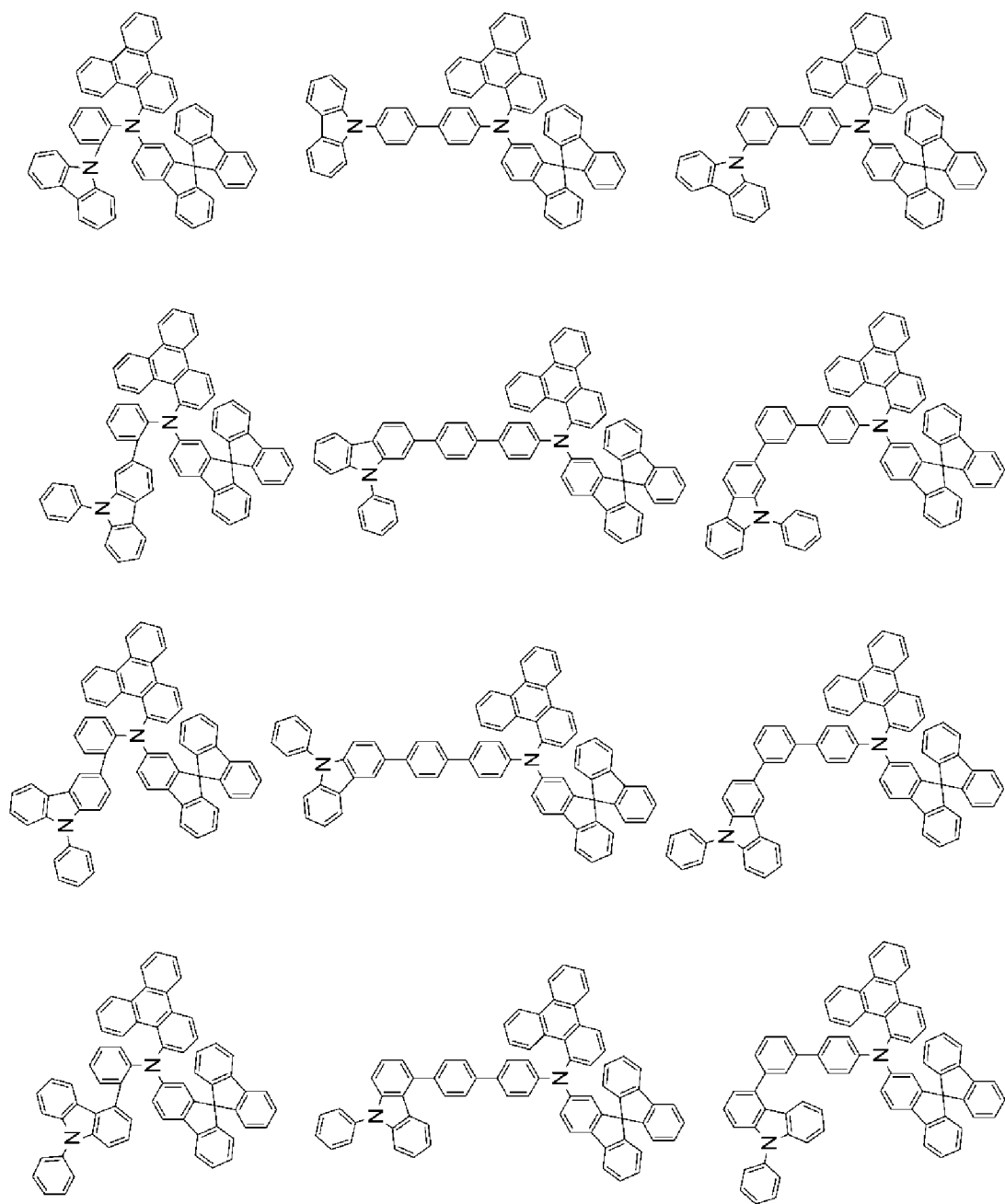
[0146]

[化78]



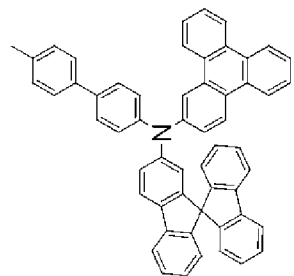
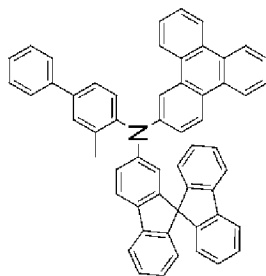
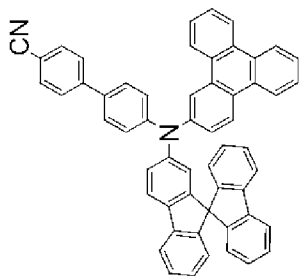
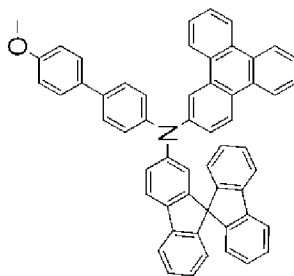
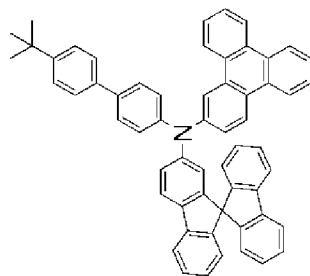
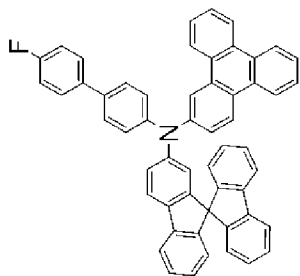
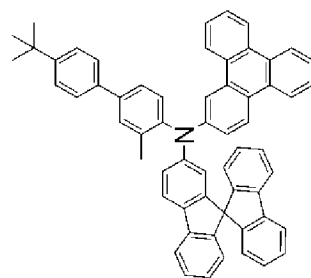
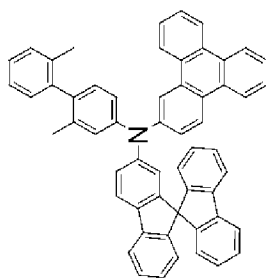
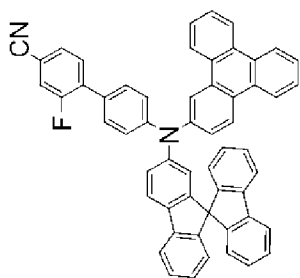
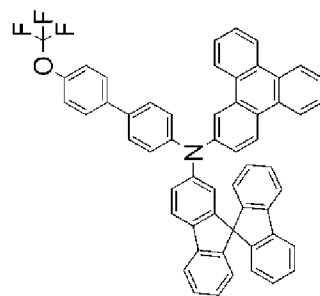
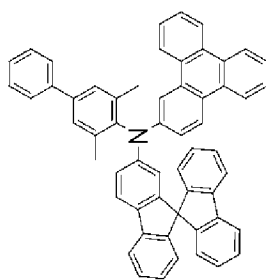
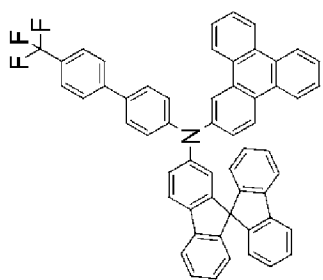
[0147]

[化79]



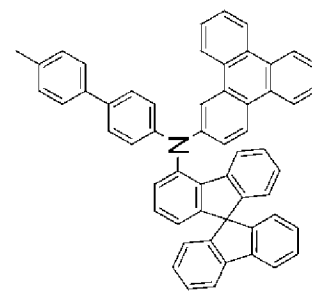
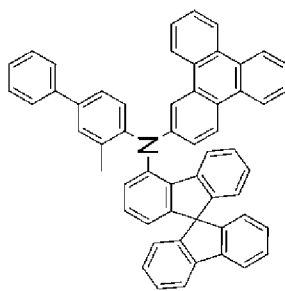
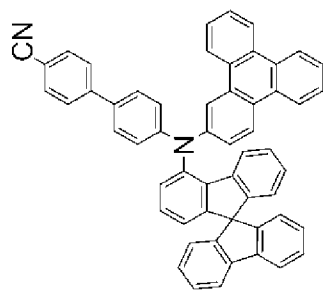
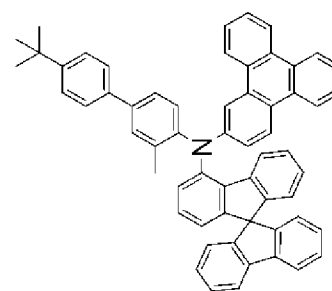
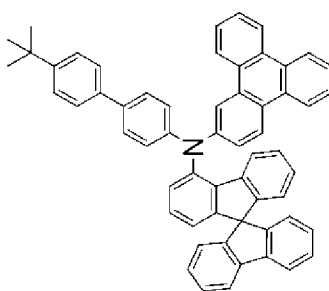
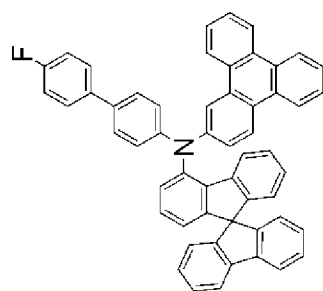
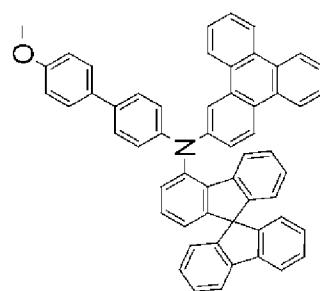
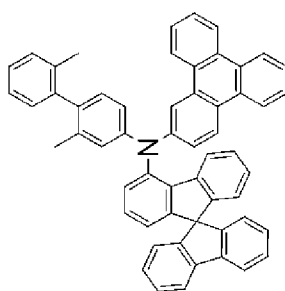
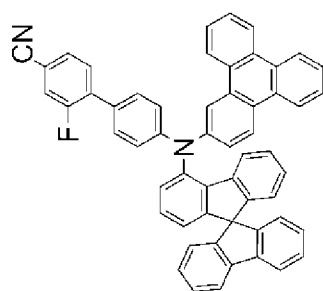
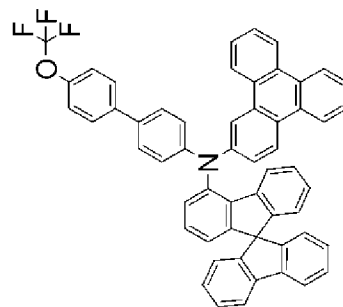
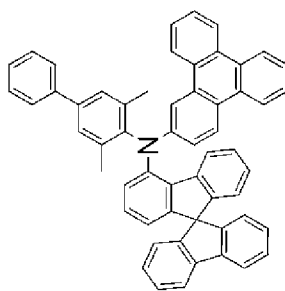
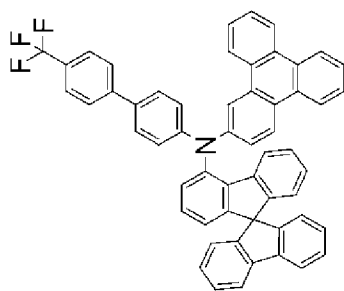
[0148]

[化80]



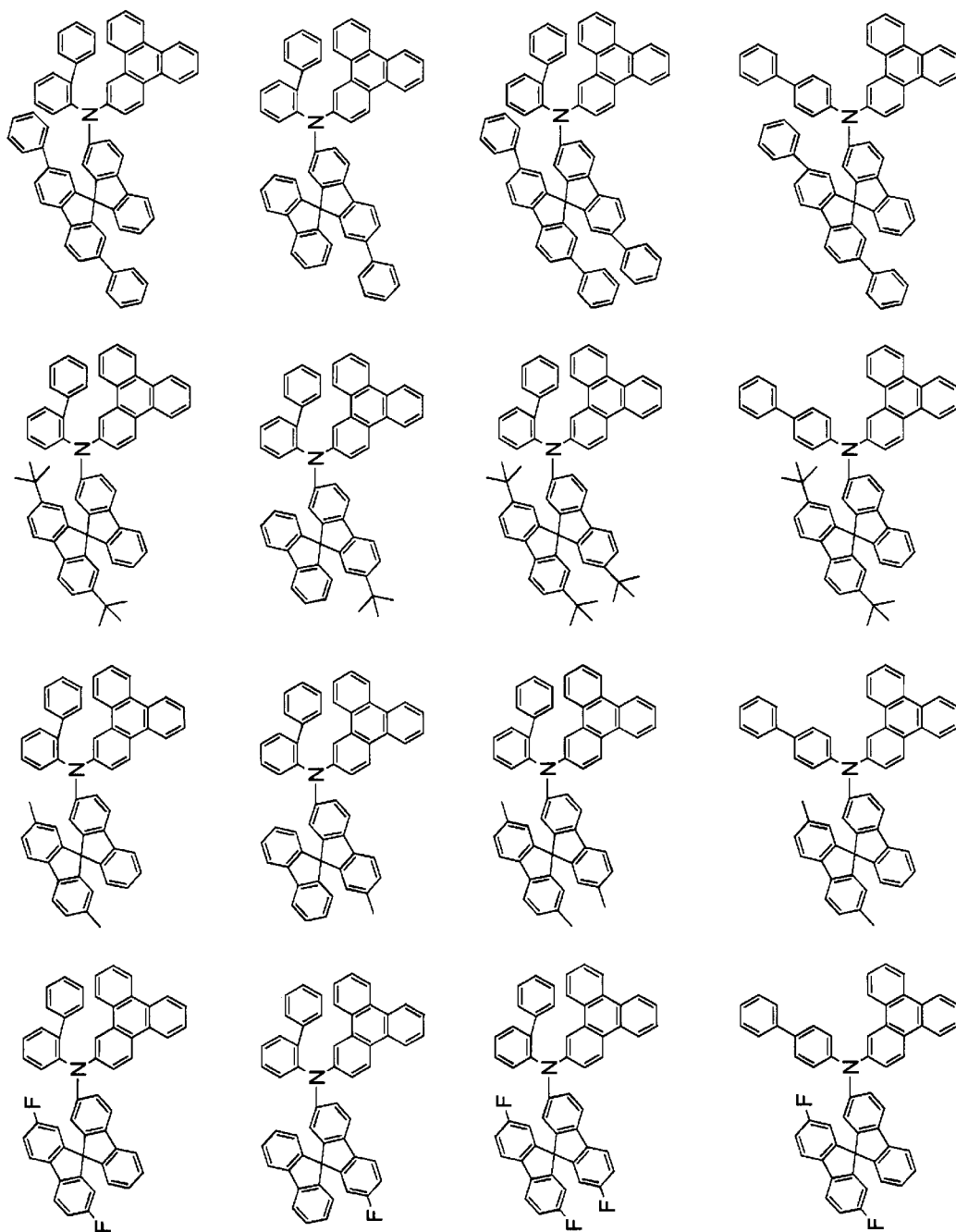
[0149]

[化81]



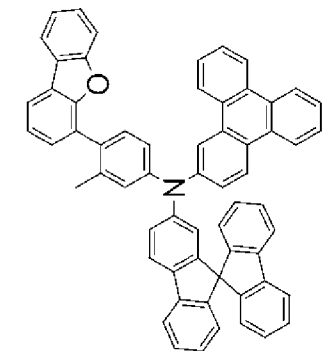
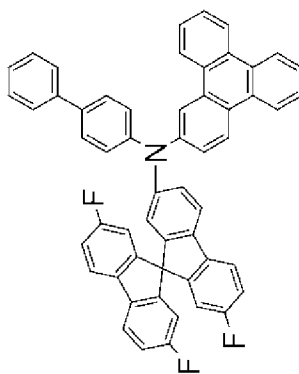
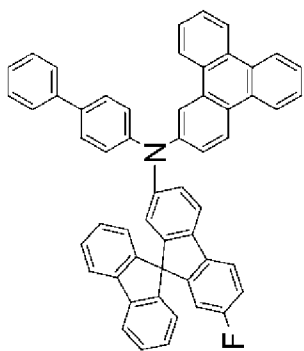
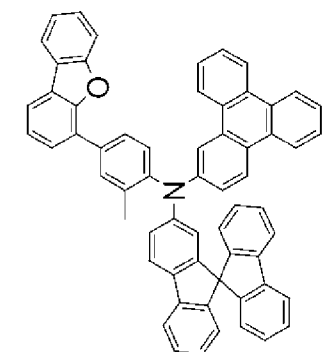
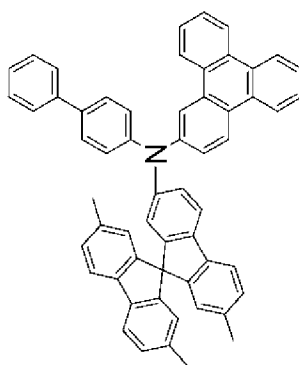
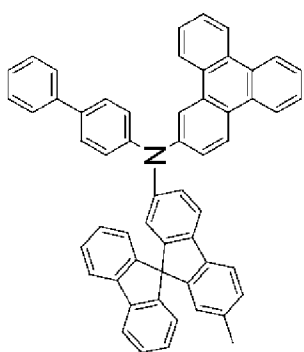
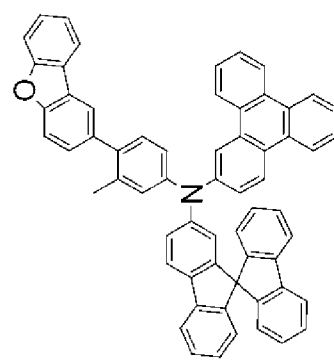
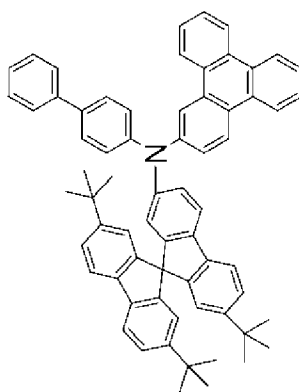
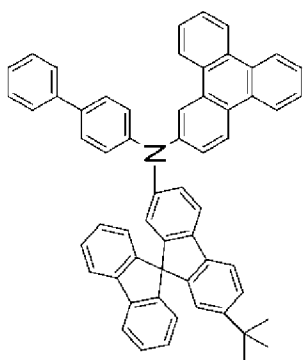
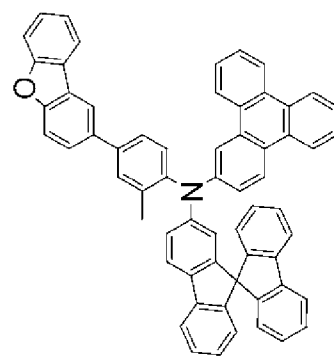
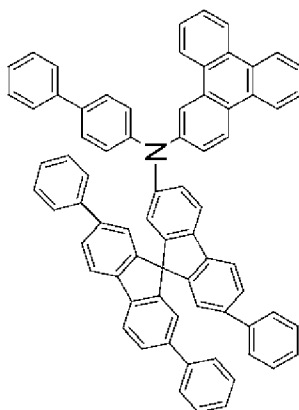
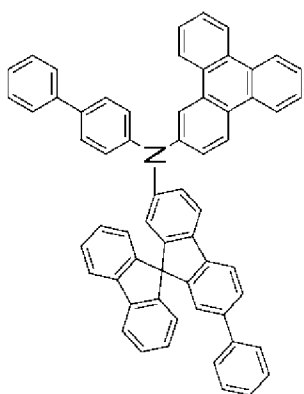
[0150]

[化82]

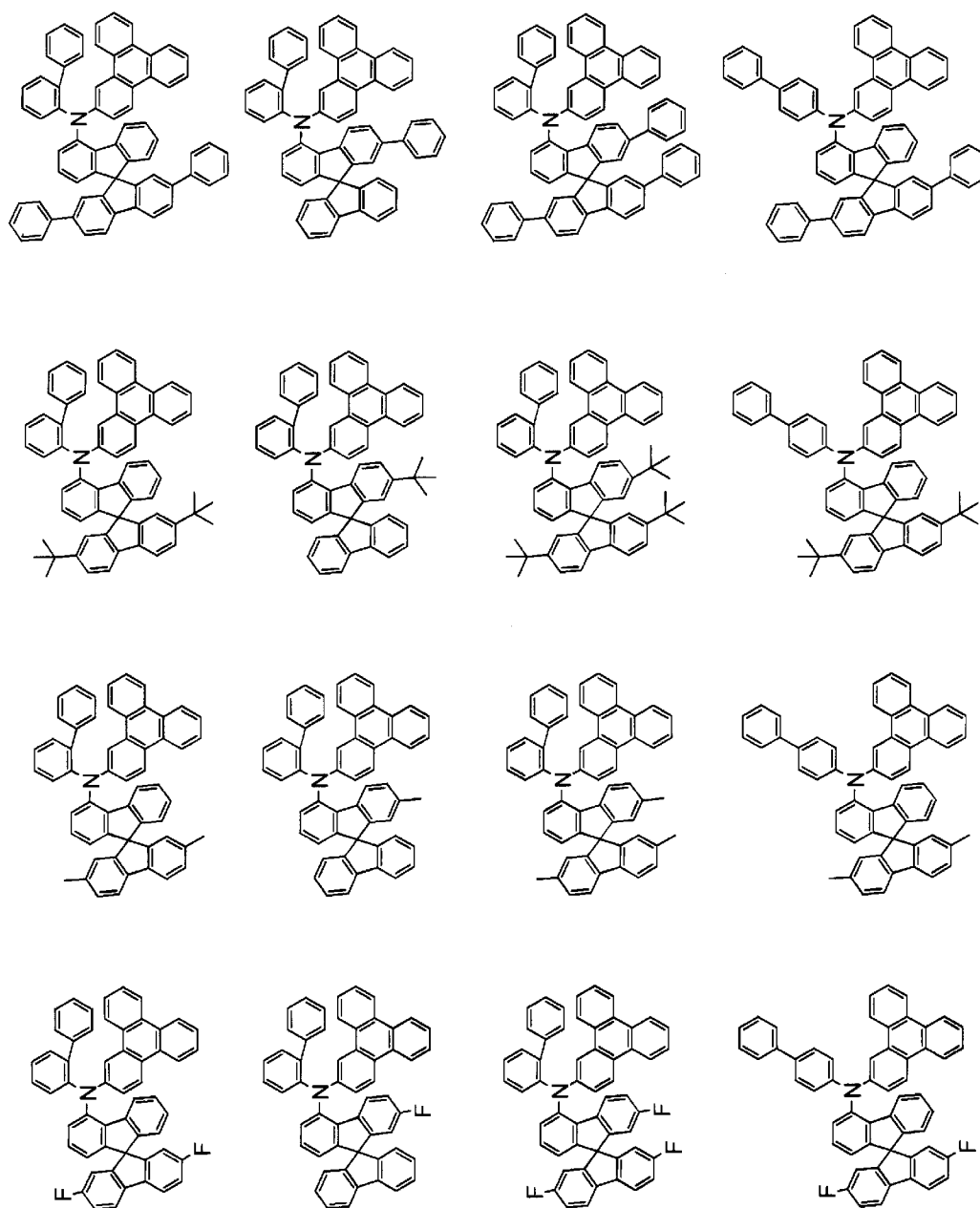


[0151]

[化83]

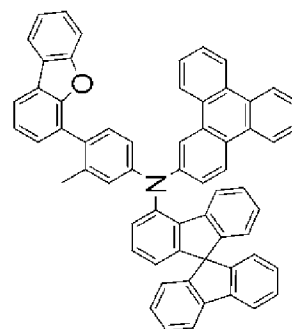
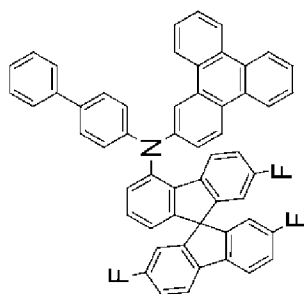
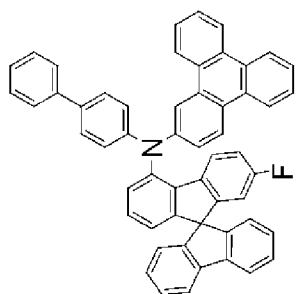
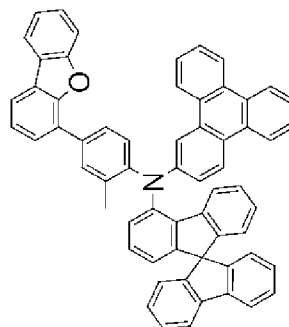
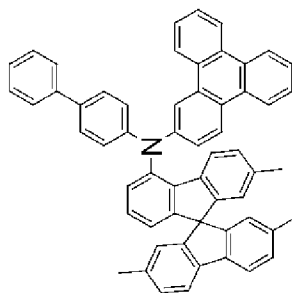
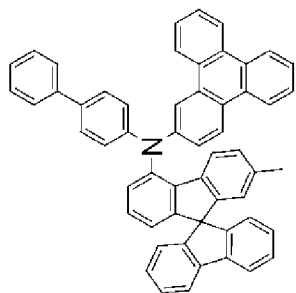
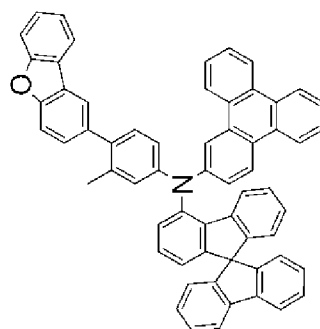
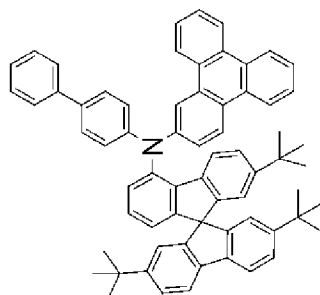
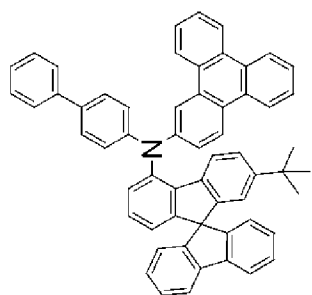
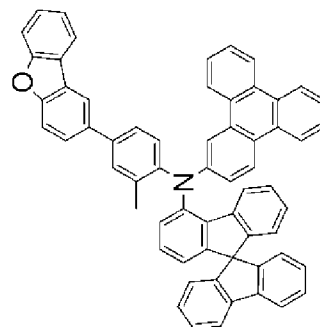
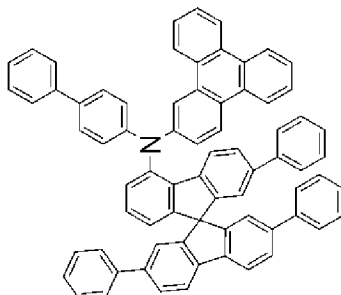
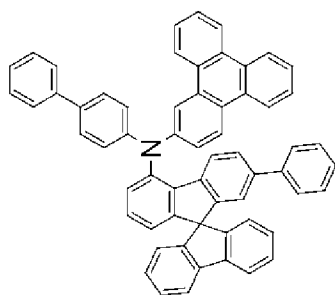


[0152] [化84]



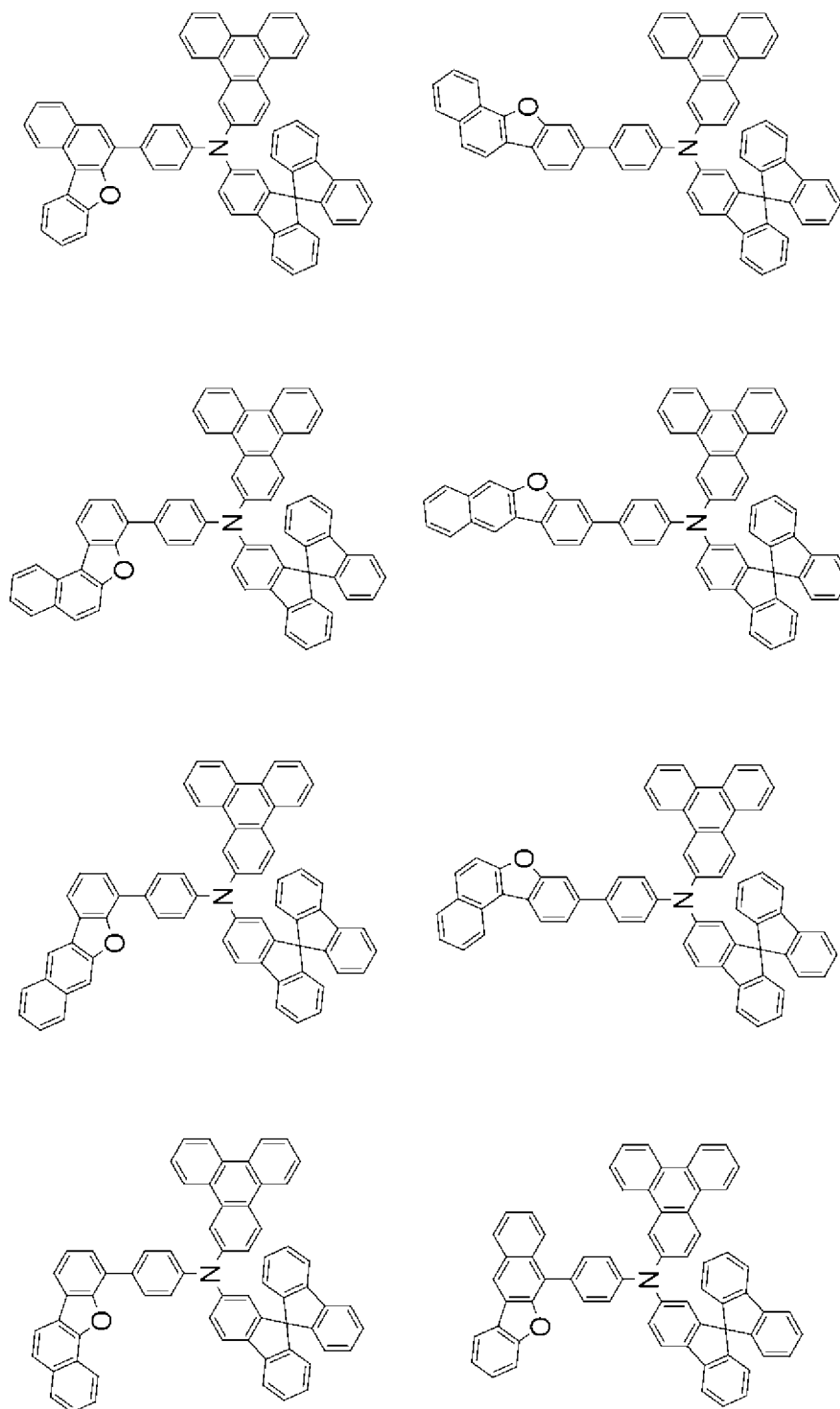
[0153]

[化85]



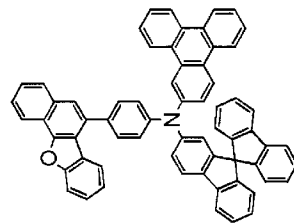
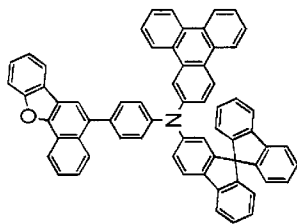
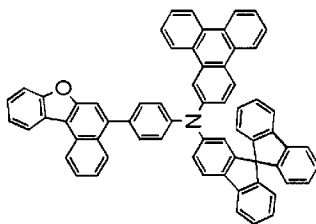
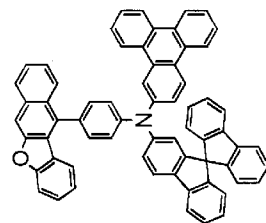
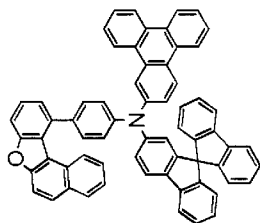
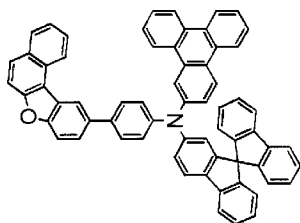
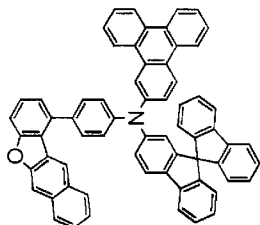
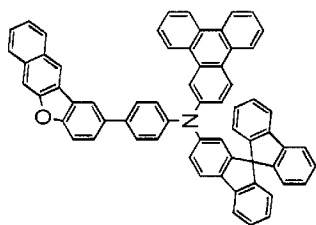
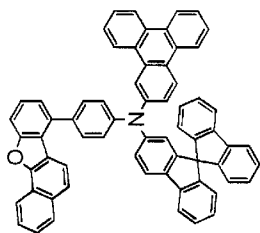
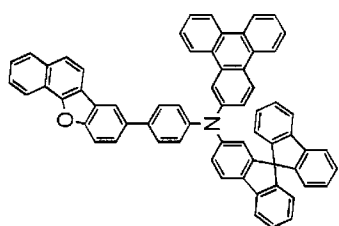
[0154]

[化86]



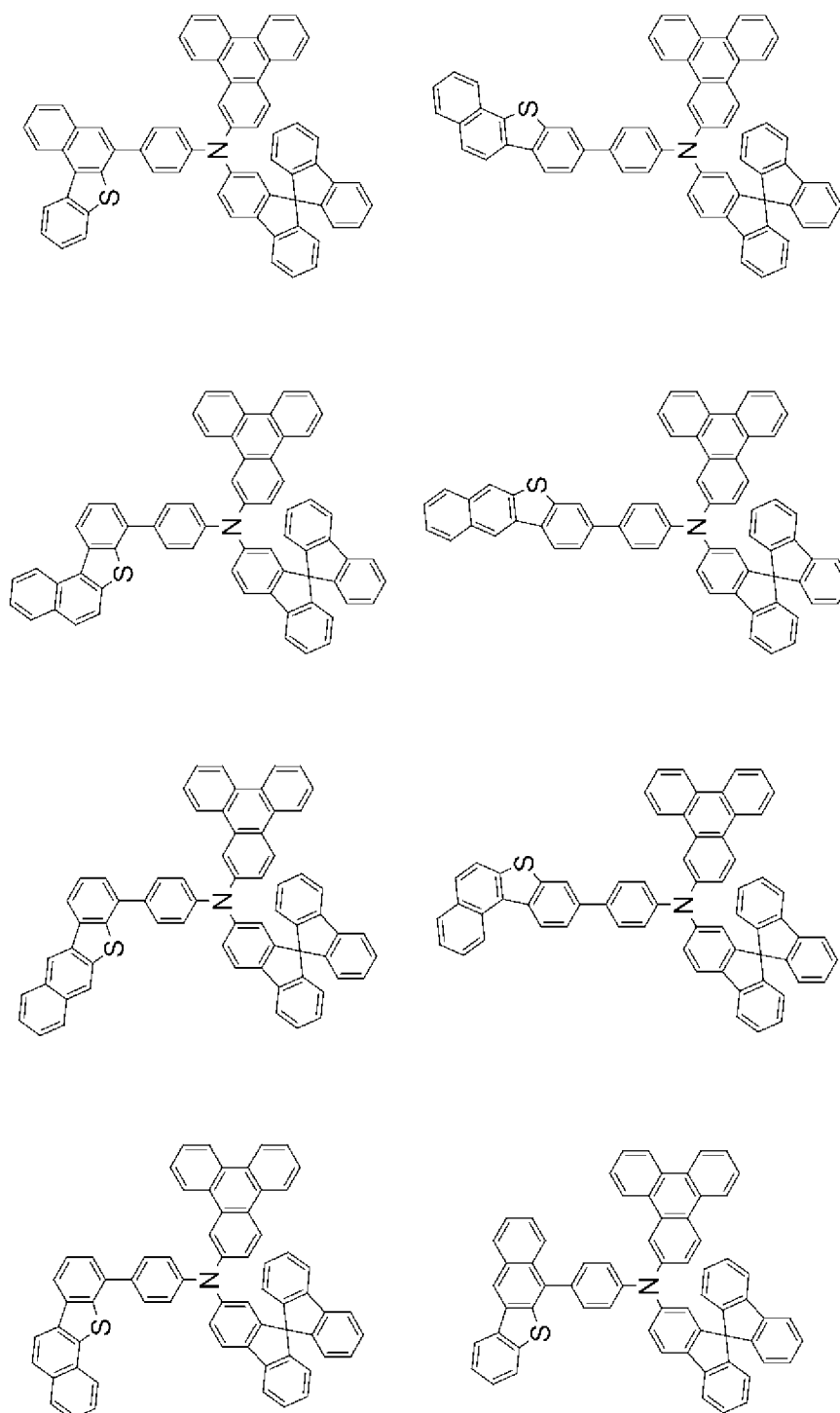
[0155]

[化87]



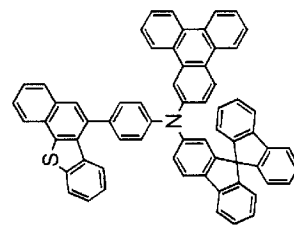
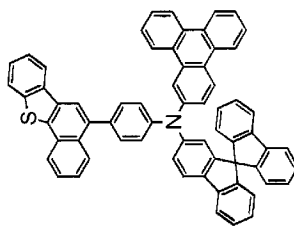
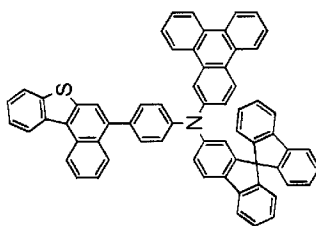
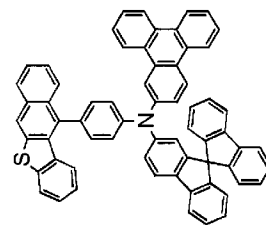
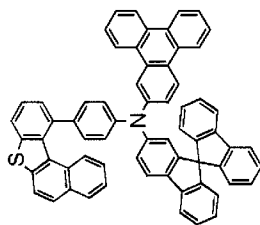
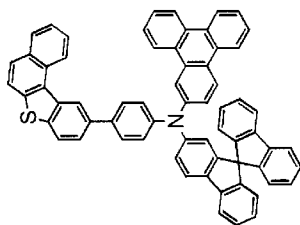
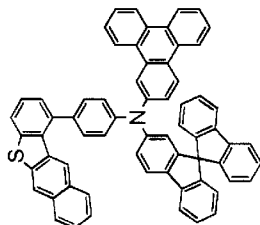
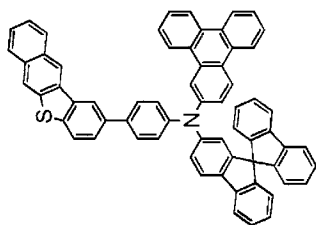
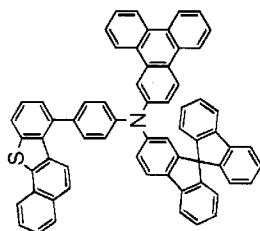
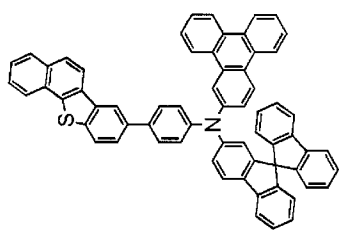
[0156]

[化88]



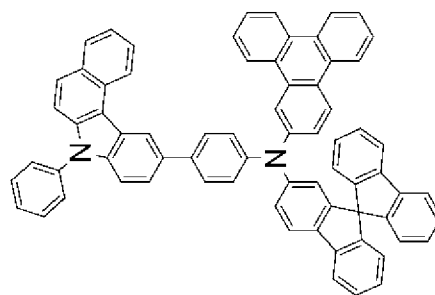
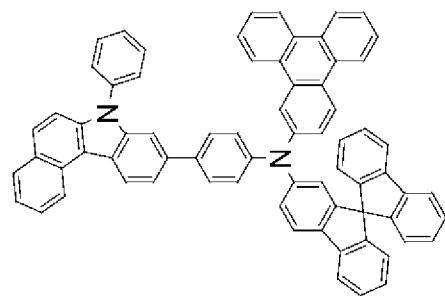
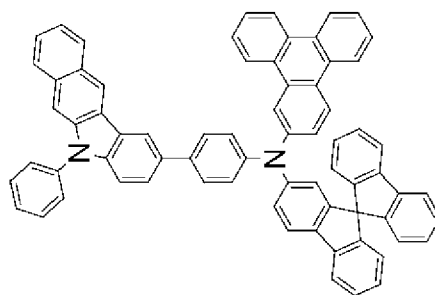
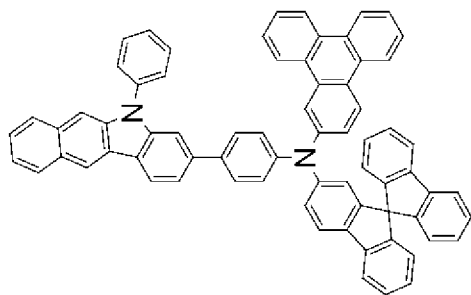
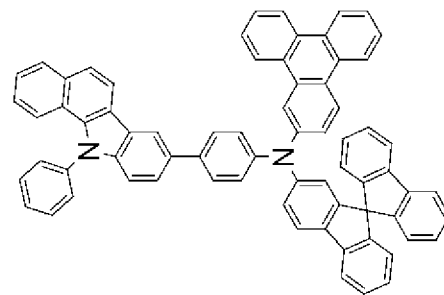
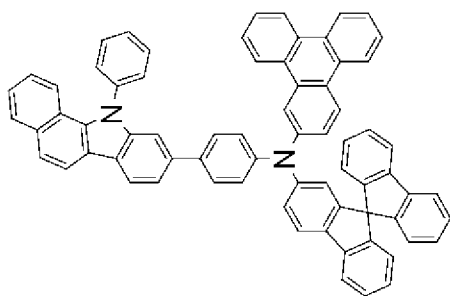
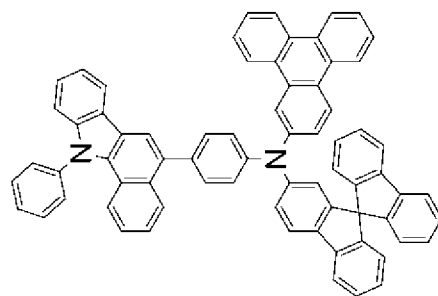
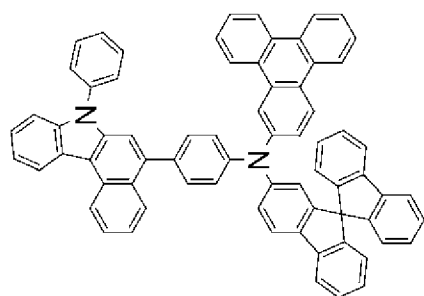
[0157]

[化89]



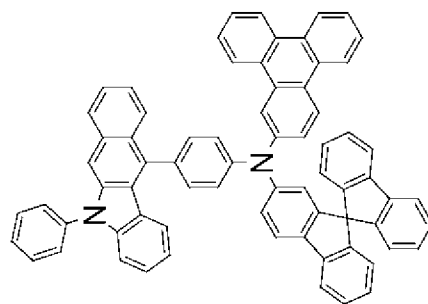
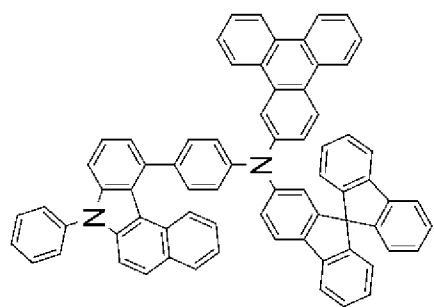
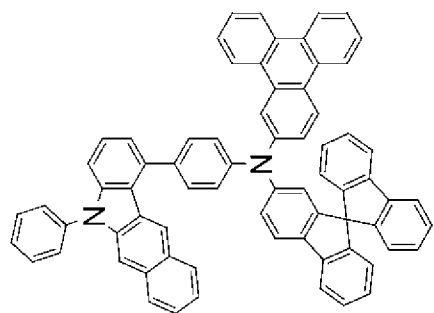
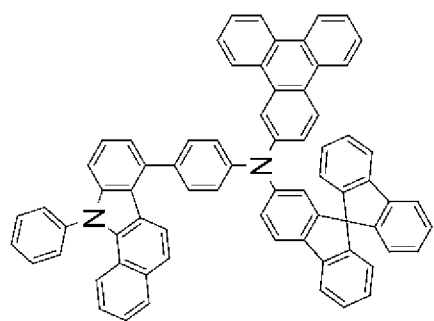
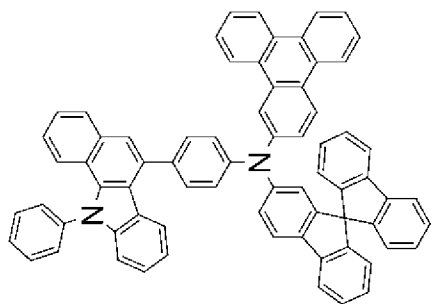
[0158]

[化90]



[0159]

[化91]



[0160] 有機EL素子

次に、本発明の一態様の有機EL素子について説明する。

有機EL素子は、陰極と陽極の間に1以上の層を含む有機薄膜層を有する。この有機薄膜層は発光層を含み、有機薄膜層の少なくとも一層が前記式(1)で表される化合物(化合物(1))を含む。

前記化合物(1)が含まれる有機薄膜層の例としては、陽極と発光層との間に設けられる陽極側有機薄膜層(正孔輸送層、正孔注入層等)、発光層、スペース層、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。例えば、蛍光発光ユニットの発光層におけるホスト材料やドーパント材料、正孔注入層材料、正孔輸送層材料として用いることができる。また、燐光発光ユニットの発光層におけるホスト材料、正孔注入層材料、正孔輸送層材料として用いることができる。

[0161] 本発明の一態様に係る有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光／燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシンプル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよく、中でも、蛍光発光型の素子であることが好ましい。ここで、「発光ユニット」とは、1以上の層を含む有機薄膜層を含み、そのうちの少なくとも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最小単位をいう。

[0162] 例えば、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。シンプル型発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) (正孔注入層／)正孔輸送層／蛍光発光層(／電子輸送層)

(b) (正孔注入層／)正孔輸送層／第一燐光蛍光発光層／第二燐光発光層(／電子輸送層)

- (c) (正孔注入層／) 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) (正孔注入層／) 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) (正孔注入層／) 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) (正孔注入層／) 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)
- (g) (正孔注入層／) 正孔輸送層／電子障壁層／蛍光発光層 (／電子輸送
層)
- (h) (正孔注入層／) 正孔輸送層／蛍光発光層／正孔障壁層 (／電子輸送
層)
- (i) (正孔注入層／) 正孔輸送層／蛍光発光層／トリプレット障壁層 (／
電子輸送層)

[0163] 上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光ユニット (d) において、(正孔注入層／) 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等が挙げられる。

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。

[0164] 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から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。

[0165] 図1に、前記有機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、少なくとも一つの発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔注入／輸送層6（陽極側有機薄膜層）等、発光層5と陰極4との間に電子注入／輸送層7（陰極側有機薄膜層）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（図示せず）を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層（図示せず）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さらに高めることができる。

[0166] なお、本発明において、蛍光ドーパント（蛍光発光材料）と組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。すなわち、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形成する材料を意味し、蛍光発光層を形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。蛍光ホストについても同様である。

[0167] 基板

基板は、有機EL素子の支持体として用いられる。基板としては、例えば、ガラス、石英、プラスチックなどの板を用いることができる。また、可撓性基板を用いてもよい。可撓性基板とは、折り曲げることができる（フレキシブル）基板のことであり、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルフォン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニルからなるプラスチック基板等が挙げられる。また、無機蒸着フィルムを用いることもできる。

[0168] 陽極

基板上に形成される陽極には、仕事関数の大きい（具体的には4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム－酸化スズ（ITO : Indium Tin Oxide）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム－酸化スズ、酸化インジウム－酸化亜鉛、酸化タングステンおよび酸化亜鉛を含有した酸化インジウム、グラフェン等が挙げられる。その他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、チタン（Ti）、または前記金属の窒化物（例えば、窒化チタン）等が挙げられる。

[0169] これらの材料は、通常、スパッタリング法により成膜される。例えば、酸化インジウム－酸化亜鉛は、酸化インジウムに対し1～10 wt %の酸化亜鉛を加えたターゲットを、酸化タングステンおよび酸化亜鉛を含有した酸化インジウムは、酸化インジウムに対し酸化タングステンを0.5～5 wt %、酸化亜鉛を0.1～1 wt %含有したターゲットを用いることにより、スパッタリング法で形成することができる。その他、真空蒸着法、塗布法、インクジェット法、スピコート法などにより作製してもよい。

[0170] 陽極に接して形成される正孔注入層は、陽極の仕事関数に関係なく正孔注入が容易である材料を用いて形成されるため、電極材料として一般的に使用される材料（例えば、金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物、元素周期表の第1族または第2族に属する元素）を用いることができる。

仕事関数の小さい材料である、元素周期表の第1族または第2族に属する元素、すなわちリチウム（Li）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属、およびマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金（例えば、MgAg、AlLi）、ユーロピウム（Eu）、イッテルビウム（Yb）等の希土類金属お

よびこれらを含む合金等を用いることもできる。なお、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびこれらを含む合金を用いて陽極を形成する場合には、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることができる。さらに、銀ペーストなどを用いる場合には、塗布法やインクジェット法などを用いることができる。

[0171] 正孔注入層

正孔注入層は、正孔注入性の高い材料（正孔注入性材料）を含む層である。前記化合物（１）を単独又は下記の材料と組み合わせて正孔注入層に用いてもよい。

[0172] 正孔注入性材料としては、モリブデン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。

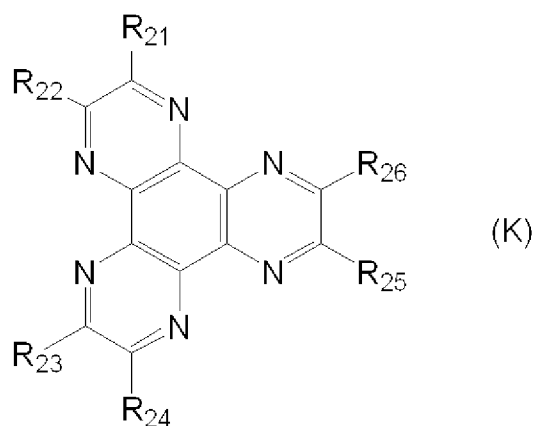
[0173] 低分子の有機化合物である４，４′，４′′ートリス（Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（略称：ＴＤＡＴＡ）、４，４′，４′′ートリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（略称：ＭＴＤＡＴＡ）、４，４′－ビス〔Ｎ－（４－ジフェニルアミノフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ビフェニル（略称：ＤＰＡＢ）、４，４′－ビス（Ｎ－〔４－〔Ｎ′－（３－メチルフェニル）－Ｎ′－フェニルアミノ〕フェニル〕－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル（略称：ＤＮＴＰＤ）、１，３，５－トリス〔Ｎ－（４－ジフェニルアミノフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ベンゼン（略称：ＤＰＡ３Ｂ）、３－〔Ｎ－（９－フェニルカルバゾール－３－イル）－Ｎ－フェニルアミノ〕－９－フェニルカルバゾール（略称：ＰＣｚＰＣＡ１）、３，６－ビス〔Ｎ－（９－フェニルカルバゾール－３－イル）－Ｎ－フェニルアミノ〕－９－フェニルカルバゾール（略称：ＰＣｚＰＣＡ２）、３－〔Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－（９－フェニルカルバゾール－３－イル）アミノ〕－９－フェニルカルバゾール（略称：ＰＣｚＰＣＮ１）等の芳香族アミン化合物等も正孔注入層材料として挙げ

られる。

[0174] 高分子化合物（オリゴマー、デンドリマー、ポリマー等）を用いることもできる。例えば、ポリ（*N*-ビニルカルバゾール）（略称：PVK）、ポリ（4-ビニルトリフェニルアミン）（略称：PVTPA）、ポリ〔*N*-（4-〔*N'*-〔4-（4-ジフェニルアミノ）フェニル〕フェニル-*N'*-フェニルアミノ〕フェニル）メタクリルアミド〕（略称：PTPDMA）、ポリ〔*N*, *N'*-ビス（4-ブチルフェニル）-*N*, *N'*-ビス（フェニル）ベンジジン〕（略称：Poly-TPD）などの高分子化合物が挙げられる。また、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）、ポリアニリン／ポリ（スチレンスルホン酸）（PAni／PSS）等の酸を添加した高分子化合物を用いることもできる。

[0175] さらに、下記式（K）で表されるヘキサアザトリフェニレン（HAT）化合物などのアクセプター材料を化合物（1）と組み合わせて用いることも好ましい。

[化92]



[0176] （上記式中、 $R_{21} \sim R_{26}$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立にシアノ基、 $-\text{CONH}_2$ 、カルボキシル基、又は $-\text{COOR}_{27}$ （ R_{27} 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）を表す。また、 R_{21} 及び R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} 、及び R_{25} 及び R_{26} において、隣接する2つの基が互いに結合して $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ で示される基を形

成してもよい。)

R_{27} としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-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。

[0177] 正孔輸送層

正孔輸送層は、正孔輸送性の高い材料（正孔輸送性材料）を含む層である。前記化合物（1）を単独又は下記の化合物と組み合わせて正孔輸送層に用いてもよい。

[0178] 正孔輸送性材料としては、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体等を使用する事ができる。芳香族アミン化合物としては、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPB）やN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（略称：TPD）、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン（略称：BAFLP）、4, 4'-ビス[N-(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：DFLDPBi）、4, 4', 4''-トリス(N, N-ジフェニルアミノ)トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン（略称：MTDATA）、4, 4'-ビス[N-(スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：BSPB）が挙げられる。上記化合物は、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する。

[0179] 正孔輸送層には、4, 4'-ジ(9-カルバゾリル)ビフェニル（略称：CBP）、9-[4-(9-カルバゾリル)フェニル]-10-フェニルアントラセン（略称：CzPA）、9-フェニル-3-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール（略称：PCzPA）等のカルバゾール誘導体や、2-*t*-ブチル-9, 10-ジ(2-ナフチル)

ル) アントラセン (略称: t-BuDNA)、9, 10-ジ(2-ナフチル) アントラセン (略称: DNA)、9, 10-ジフェニルアントラセン (略称: DPAnth) 等のアントラセン誘導体を用いてもよい。ポリ(N-ビニルカルバゾール) (略称: PVK) やポリ(4-ビニルトリフェニルアミン) (略称: PVTPA) 等の高分子化合物を用いることもできる。

但し、電子輸送性よりも正孔輸送性の方が高い化合物であれば、上記以外の化合物を用いてもよい。なお、正孔輸送性の高い化合物を含む層は、単層でもよく、上記化合物を含む2以上の層からなる積層でもよい。例えば、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。この場合、前記化合物(1)は第1正孔輸送層と第2正孔輸送層のいずれに含まれていてもよい。

[0180] 発光層のドーパント材料

発光層は、発光性の高い材料(ドーパント材料)を含む層であり、種々の材料を用いることができる。例えば、蛍光発光材料や燐光発光材料をドーパント材料として用いることができる。蛍光発光材料は一重項励起状態から発光する化合物であり、燐光発光材料は三重項励起状態から発光する化合物である。

[0181] 発光層に用いることができる青色系の蛍光発光材料として、ピレン誘導体、スチリルアミン誘導体、クリセン誘導体、フルオランテン誘導体、フルオレン誘導体、ジアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体等が使用できる。具体的には、N, N'-ビス[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N, N'-ジフェニルスチルベン-4, 4'-ジアミン(略称: YGA2S)、4-(9H-カルバゾール-9-イル)-4'-(10-フェニル-9-アントリル)トリフェニルアミン(略称: YGAPA)、4-(10-フェニル-9-アントリル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称: PCBAPA)などが挙げられる。

[0182] 発光層に用いることができる緑色系の蛍光発光材料として、芳香族アミン

誘導体等を使用できる。具体的には、N-（9，10-ジフェニル-2-アントリル）-N，9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：2PCAPA）、N-[9，10-ビス（1，1'-ビフェニル-2-イル）-2-アントリル]-N，9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：2PCABPhA）、N-（9，10-ジフェニル-2-アントリル）-N，N'，N'-トリフェニル-1，4-フェニレンジアミン（略称：2DPAPA）、N-[9，10-ビス（1，1'-ビフェニル-2-イル）-2-アントリル]-N，N'，N'-トリフェニル-1，4-フェニレンジアミン（略称：2DPABPhA）、N-[9，10-ビス（1，1'-ビフェニル-2-イル）]-N-[4-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル]-N-フェニルアントラセン-2-アミン（略称：2YGABPhA）、N，N，9-トリフェニルアントラセン-9-アミン（略称：DPhAPhA）などが挙げられる。

[0183] 発光層に用いることができる赤色系の蛍光発光材料として、テトラセン誘導体、ジアミン誘導体等が使用できる。具体的には、N，N，N'，N'-テトラキス（4-メチルフェニル）テトラセン-5，11-ジアミン（略称：p-mPhTD）、7，14-ジフェニル-N，N，N'，N'-テトラキス（4-メチルフェニル）アセナフト[1，2-a]フルオランテン-3，10-ジアミン（略称：p-mPhAFD）などが挙げられる。

[0184] 発光層に用いることができる青色系の燐光発光材料として、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使用される。具体的には、ビス[2-（4'，6'-ジフルオロフェニル）ピリジナト-N，C2']イリジウム（III）テトラキス（1-ピラゾリル）ボラート（略称：FIr6）、ビス[2-（4'，6'-ジフルオロフェニル）ピリジナト-N，C2']イリジウム（III）ピコリナート（略称：FIrpic）、ビス[2-（3'，5'-ビストリフルオロメチルフェニル）ピリジナト-N，C2']イリジウム（III）ピコリナート（略称：Ir(CF₃ppy)₂(pic)）、ビス[2-（4'，6'-ジフルオロフェニル）ピリジナト-

N, C 2'] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : F l r a c a c) などが挙げられる。

[0185] 発光層に用いることができる緑色系の燐光発光材料として、イリジウム錯体等が使用される。トリス (2-フェニルピリジナート-N, C 2') イリジウム (I I I) (略称 : I r (p p y) 3) 、ビス (2-フェニルピリジナート-N, C 2') イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (p p y) 2 (a c a c)) 、ビス (1, 2-ジフェニル-1H-ベンゾイミダゾラト) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (p b i) 2 (a c a c)) 、ビス (ベンゾ [h] キノリナト) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (b z q) 2 (a c a c)) などが挙げられる。

[0186] 発光層に用いることができる赤色系の燐光発光材料として、イリジウム錯体、白金錯体、テルビウム錯体、ユーロピウム錯体等の金属錯体が使用される。具体的には、ビス [2- (2'-ベンゾ [4, 5- α] チエニル) ピリジナート-N, C 3'] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (b t p) 2 (a c a c)) 、ビス (1-フェニルイソキノリナート-N, C 2') イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (p i q) 2 (a c a c)) 、 (アセチルアセトナート) ビス [2, 3-ビス (4-フルオロフェニル) キノキサリナト] イリジウム (I I I) (略称 : I r (F d p q) 2 (a c a c)) 、 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金 (I I) (略称 : P t O E P) 等の有機金属錯体が挙げられる。

[0187] 発光層に用いることができる赤色系の燐光発光材料として、イリジウム錯体、白金錯体、テルビウム錯体、ユーロピウム錯体等の金属錯体が使用される。具体的には、ビス [2- (2'-ベンゾ [4, 5- α] チエニル) ピリジナート-N, C 3'] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (b t p) 2 (a c a c)) 、ビス (1-フェニルイソキノリナート-N, C 2') イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : I r (p i

q) 2 (a c a c))、(アセチルアセトナート)ビス [2, 3-ビス (4-フルオロフェニル) キノキサリナト] イリジウム (I I I) (略称: I r (F d p q) 2 (a c a c))、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金 (I I) (略称: P t O E P) 等の有機金属錯体が挙げられる。

[0188] また、トリス (アセチルアセトナート) (モノフェナントロリン) テルビウム (I I I) (略称: T b (a c a c) 3 (P h e n))、トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト) (モノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I) (略称: E u (D B M) 3 (P h e n))、トリス [1-(2-テノイル)-3, 3, 3-トリフルオロアセトナト] (モノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I) (略称: E u (T T A) 3 (P h e n)) 等の希土類金属錯体は、希土類金属イオンからの発光 (異なる多重度の電子遷移) であるため、燐光発光材料として用いることができる。

[0189] 発光層のホスト材料

発光層としては、上述したドーパント材料を他の材料 (ホスト材料) に分散させた構成としてもよい。ホスト材料としては、各種のものをを用いることができ、ドーパント材料よりも最低空軌道準位 (L U M O 準位) が高く、最高占有軌道準位 (H O M O 準位) が低い材料を用いることが好ましい。

[0190] ホスト材料としては、例えば

- (1) アルミニウム錯体、ベリリウム錯体、又は亜鉛錯体等の金属錯体、
- (2) オキサジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、又はフェナントロリン誘導体等の複素環化合物、
- (3) カルバゾール誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、又はクリセン誘導体等の縮合芳香族化合物、
- (4) トリアリールアミン誘導体又は縮合多環芳香族アミン誘導体等の芳香族アミン化合物が使用される。

[0191] 例えば、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (I I I) (略称: A l q) 、トリス (4-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム (I I I))

(略称: A l m q 3)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム(11)(略称: B e B q 2)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(111)(略称: B A l q)、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(11)(略称: Z n q)、ビス[2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラト]亜鉛(11)(略称: Z n P B O)、ビス[2-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(11)(略称: Z n B T Z)などの金属錯体;

2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称: P B D)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称: O X D-7)、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称: T A Z)、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス(1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール)(略称: T P B I)、バソフェナントロリン(略称: B P h e n)、バソキュプロイン(略称: B C P)などの複素環化合物;

9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: C z P A)、3,6-ジフェニル-9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: D P C z P A)、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン(略称: D P P A)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: D N A)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: t-B u D N A)、9,9'-ビアントリル(略称: B A N T)、9,9'-(スチルベン-3,3'-ジイル)ジフェナントレン(略称: D P N S)、9,9'-(スチルベン-4,4'-ジイル)ジフェナントレン(略称: D P N S 2)、3,3',3''-(ベンゼン-1,3,5-トリイル)トリピレン(略称: T P B 3)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称: D P A n t h)、6,12-ジメトキシ-5,11-ジフェニル

クリセンなどの縮合芳香族化合物；及び

N, N-ジフェニル-9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：CzA1PA）、4-(10-フェニル-9-アントリル)トリフェニルアミン（略称：DPHPA）、N, 9-ジフェニル-N-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：PCAPA）、N, 9-ジフェニル-N-{4-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]フェニル}-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：PCAPBA）、N-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)-N, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：2PCAPA）、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPBまたは α -NPD）、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（略称：TPD）、4, 4'-ビス[N-(9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：DFLDPBi）、4, 4'-ビス[N-(スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：BSPB）などの芳香族アミン化合物を用いることができる。ホスト材料は複数種用いてもよい。

[0192] 電子輸送層

電子輸送層は電子輸送性の高い材料（電子輸送性材料）を含む層である。電子輸送層には、例えば、

- (1) アルミニウム錯体、ベリリウム錯体、亜鉛錯体等の金属錯体、
- (2) イミダゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、アジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントロリン誘導体等の複素芳香族化合物、
- (3) 高分子化合物を使用することができる。

[0193] 金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)（略称：Alq）、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム（略称：Almq3）、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノ

リナト)ベリリウム(略称:BeBq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(4-フェニルフェノラト)アルミニウム(111)(略称:BA1q)、ビス(8-キノリノラト)亜鉛(11)(略称:Znq)、ビス[2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラト]亜鉛(11)(略称:ZnPB O)、ビス[2-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(11)(略称:ZnBTZ)が挙げられる。

[0194] 複素芳香族化合物としては、例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:PBD)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称:OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:p-EtTAZ)、バソフェナントロリン(略称:BPhen)、バソキュプロイン(略称:BCP)、4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン(略称:BzOs)が挙げられる。

[0195] 高分子化合物としては、例えば、ポリ[(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(ピリジン-3,5-ジイル)](略称:PF-Py)、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(2,2'-ビピリジン-6,6'-ジイル)](略称:PF-BPy)が挙げられる。

[0196] 上記材料は、主に $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する材料である。なお、正孔輸送性よりも電子輸送性の高い材料であれば、上記以外の材料を電子輸送層に用いてもよい。また、電子輸送層は、単層のものだけでなく、上記材料からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

[0197] 電子注入層

電子注入層は、電子注入性の高い材料を含む層である。電子注入層には、

リチウム (Li)、セシウム (Cs)、カルシウム (Ca)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF₂)、リチウム酸化物 (LiO_x) 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を用いることができる。その他、電子輸送性を有する材料にアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を含有させたもの、具体的には Alq 中にマグネシウム (Mg) を含有させたもの等を用いてもよい。なお、この場合には、陰極からの電子注入をより効率良く行うことができる。

あるいは、電子注入層に、有機化合物と電子供与体 (ドナー) とを混合してなる複合材料を用いてもよい。このような複合材料は、有機化合物が電子供与体から電子を受け取るため、電子注入性および電子輸送性に優れている。この場合、有機化合物としては、受け取った電子の輸送に優れた材料であることが好ましく、具体的には、例えば上述した電子輸送層を構成する材料 (金属錯体や複素芳香族化合物等) を用いることができる。電子供与体としては、有機化合物に対し電子供与性を示す材料であればよい。具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属が好ましく、リチウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、エルビウム、イッテルビウム等が挙げられる。また、アルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物が好ましく、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、バリウム酸化物等が挙げられる。また、酸化マグネシウムのようなルイス塩基を用いることもできる。また、テトラシアフルバレン (略称: TTF) 等の有機化合物を用いることもできる。

[0198] 陰極

陰極には、仕事関数の小さい (具体的には 3.8 eV 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の第 1 族または第 2 族に属する元素、すなわちリチウム (Li) やセシウム (Cs) 等のアルカリ金属、およびマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (例えば、MgAg、

A l i)、ユーロピウム (E u)、イッテルビウム (Y b) 等の希土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。

なお、アルカリ金属、アルカリ土類金属、これらを含む合金を用いて陰極を形成する場合には、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることができる。また、銀ペーストなどを用いる場合には、塗布法やインクジェット法などを用いることができる。

なお、電子注入層を設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、A l、A g、I T O、グラフェン、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム-酸化スズ等様々な導電性材料を用いて陰極を形成することができる。これらの導電性材料は、スパッタリング法やインクジェット法、スピコート法等を用いて成膜することができる。

[0199] 絶縁層

有機E L素子は、超薄膜に電界を印加するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層からなる絶縁層を挿入してもよい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。なお、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0200] スペース層

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

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね

備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが 2.6 eV 以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

[0201] 障壁層

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などの障壁層を設けてもいい。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発光層で生成した励起子が周辺の層へ拡散することを防止し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

[0202] 前記有機EL素子の各層は従来公知の蒸着法、塗布法等により形成することができる。例えば、真空蒸着法、分子線蒸着法（MBE法）などの蒸着法、あるいは、層を形成する化合物の溶液を用いた、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

[0203] 各層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い駆動電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常 $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $10\text{ nm} \sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0204] 前記有機EL素子は、有機ELパネルモジュール等の表示部品、テレビ、携帯電話、パーソナルコンピュータ等の表示装置、及び、照明、車両用灯具の発光装置等の電子機器に使用できる。

実施例

[0205] 以下、実施例を用いて本発明の態様をさらに詳細に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。

[0206] 中間体合成例 1-1（中間体 1-1 の合成）

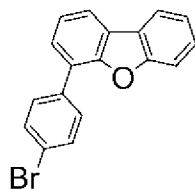
アルゴン雰囲気下、4-ヨードブロモベンゼン 28.3 g （ 100.0 mmol ）

mol)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸 22.3 g (105.0 mmol)、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ 2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 ml、ジメトキシエタン 150 ml、2 M Na_2CO_3 水溶液 150 ml (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流撹拌した。

反応終了後、室温に冷却し、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_4 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 分析 (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 81%)

[化93]

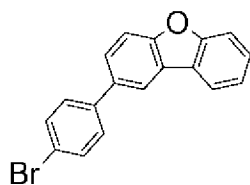


中間体 1-1

[0207] 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、ジベンゾフラン-4-ボロン酸の代わりにジベンゾフラン-2-ボロン酸を 22.3 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、27.4 g 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 85%)

[化94]



中間体 1-2

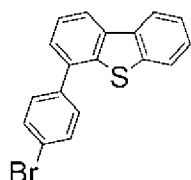
[0208] 中間体合成例 1-3 (中間体 1-3 の合成)

アルゴン雰囲気下、4-ヨードブロモベンゼン 28.3 g (100.0 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸 23.9 g (105.0 mmol)、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ 2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 ml、ジメトキシエタン 150 ml、2 M Na_2CO_3 水溶液 150 ml (

300.0 mmol)を加え、10時間加熱還流撹拌した。

反応終了後、室温に冷却し、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MgSO₄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、27.1gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体1-3と同定した。(収率80%)

[化95]

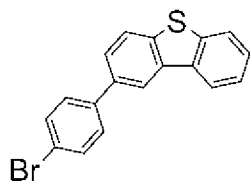


中間体 1-3

[0209] 中間体合成例1-4 (中間体1-4の合成)

中間体合成例1-3において、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸の代わりにジベンゾチオフェン-2-ボロン酸を23.9g用いた以外は同様に反応を行ったところ、27.2g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80%)

[化96]



中間体 1-4

[0210] 中間体合成例1-5 (中間体1-5の合成)

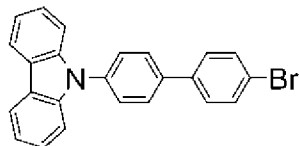
アルゴン雰囲気下、4-ヨードブロモベンゼン28.3g (100.0 mmol)、4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニルボロン酸30.1g (105.0 mmol)、Pd[PPh₃]₄ 2.31g (2.00 mmol)にトルエン150ml、ジメトキシエタン150ml、2M Na₂CO₃水溶液150ml (300.0 mmol)を加え、10時間加熱還流撹拌した。

反応終了後、室温に冷却し、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MgSO₄で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲル

ルカラムクロマトグラフィーにて精製し、29.9 gの白色固体を得た。FD-MS分析（電界脱離質量分析）により、下記中間体1-5と同定した。

（収率75%）

[化97]

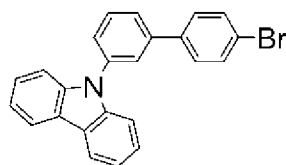


中間体 1-5

[0211] 中間体合成例 1-6（中間体 1-6 の合成）

中間体合成例 1-5 において、4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニルボロン酸の代わりに3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニルボロン酸を30.1 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、27.2 gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体1-6と同定した。（収率68%）

[化98]

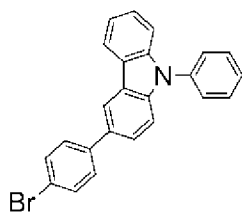


中間体 1-6

[0212] 中間体合成例 1-7（中間体 1-7 の合成）

中間体合成例 1-5 において、4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニルボロン酸の代わりに9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸を30.1 g用いた以外は同様に反応を行ったところ、31.5 gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体1-7と同定した。（収率79%）

[化99]



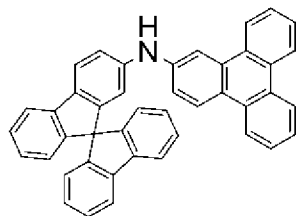
中間体 1-7

[0213] 中間体合成例 2-1（中間体 2-1 の合成）

アルゴン雰囲気下、2-アミノトリフェニレン 12.2 g (50.0 mmol)、2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレン 19.8 g (50.0 mmol)、t-ブトキシナトリウム 9.6 g (100.0 mmol) に脱水トルエン 250 ml を加え、攪拌した。酢酸パラジウム 225 mg (1.0 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 202 mg (1.0 mmol) を加え、80℃にて8時間反応した。

冷却後、反応混合物をセライト／シリカゲルを通して濾過し、濾液を減圧下で濃縮した。得られた残渣をトルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥し、18.1 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 65%)

[化100]

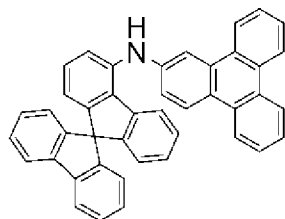


中間体 2-1

[0214] 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、2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの代わりに 4-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンを 19.8 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、16.7 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 2-2 と同定した。(収率 60%)

[化101]



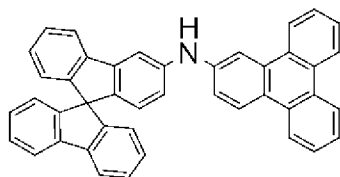
中間体 2-2

[0215] 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、2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの代わりに 3-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンを 19.8 g 用いた以

外は同様に反応を行ったところ、19.5gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-3と同定した。（収率70%）

[化102]

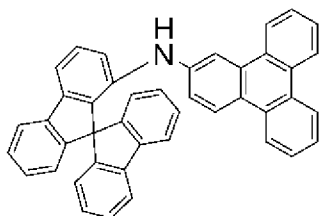


中間体2-3

[0216] 中間体合成例2-4（中間体2-4の合成）

中間体合成例2-1において、2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの代わりに1-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレンを19.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.8gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-4と同定した。（収率35%）

[化103]

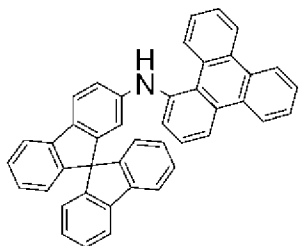


中間体2-4

[0217] 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、2-アミノトリフェニレンの代わりに1-アミノトリフェニレンを12.2g用いた以外は同様に反応を行ったところ、11.2gの白色結晶を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2-5と同定した。（収率40%）

[化104]



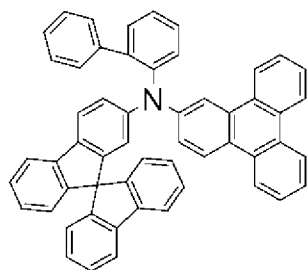
中間体2-5

[0218] 合成実施例1（芳香族アミン誘導体H1の製造）

アルゴン雰囲気下、2-ブロモビフェニル 2.3 g (10.0 mmol)、中間体 2-1 6.5 g (10.0 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.14 g (0.15 mmol)、 $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$ 0.087 g (0.3 mmol)、 t -ブトキシナトリウム 1.9 g (20.0 mmol) に、無水キシレン 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℃ に冷却し、セライト／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、2.5 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 1 と同定した。(収率 35%)

[化105]

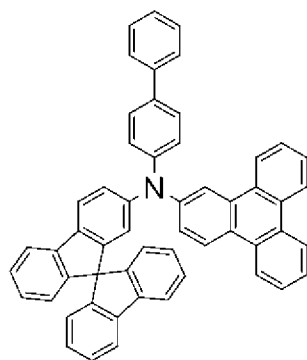


H 1

[0219] 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、2-ブロモビフェニルの代わりに 4-ブロモビフェニルを 2.3 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 2 と同定した。(収率 40%)

[化106]

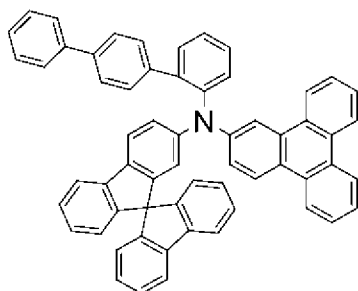


H 2

[0220] 合成実施例 3（芳香族アミン誘導体 H 3 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-1,1':4',1''-ターフェニルを 3.1 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、2.4 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 3 と同定した。（収率 30%）

[化107]

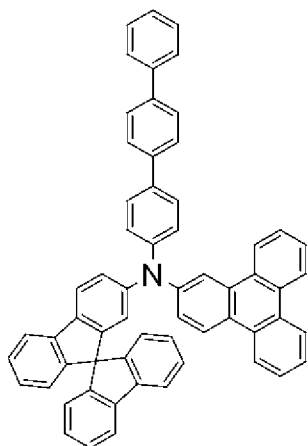


H 3

[0221] 合成実施例 4（芳香族アミン誘導体 H 4 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 4-ブロモ-1,1':4',1''-ターフェニルを 3.1 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 4 と同定した。（収率 42%）

[化108]



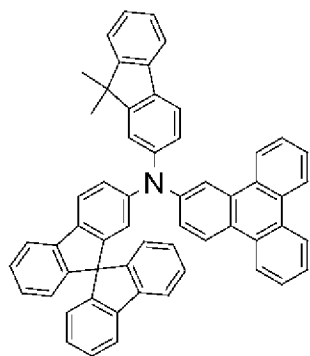
H 4

[0222] 合成実施例 5（芳香族アミン誘導体 H 5 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンを 2.7 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。FD-MSの分析により、下記芳香族アミン誘導体H5と同定した。（収率46%）

[化109]

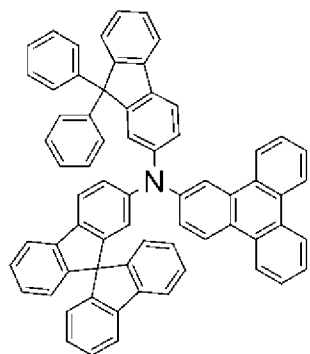


H5

[0223] 合成実施例6（芳香族アミン誘導体H6の製造）

合成実施例1において、2-ブロモビフェニルの代わりに2-ブロモ-9,9-ジフェニルフルオレンを4.0g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.3g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H6と同定した。（収率38%）

[化110]

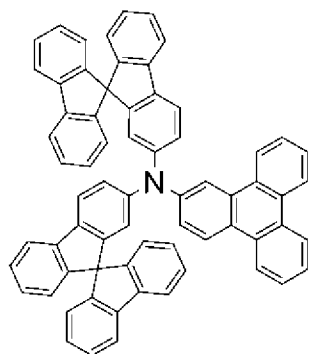


H6

[0224] 合成実施例7（芳香族アミン誘導体H7の製造）

合成実施例1において、2-ブロモビフェニルの代わりに2-ブロモ-9,9-スピロビフルオレンを4.0g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H7と同定した。（収率40%）

[化111]

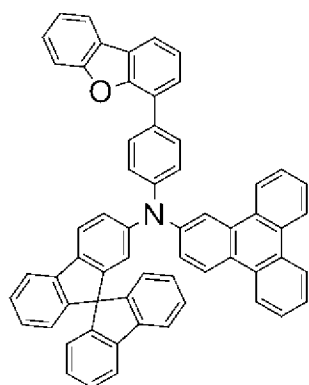


H 7

[0225] 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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-1 を 3.2 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 8 と同定した。（収率 45%）

[化112]

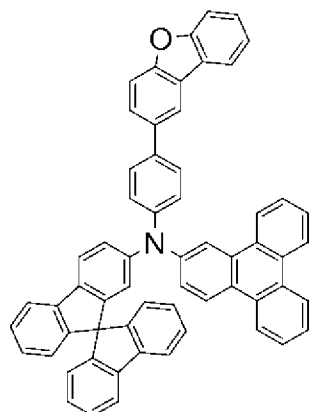


H 8

[0226] 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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-2 を 3.2 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。FD-MS 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 42%）

[化113]



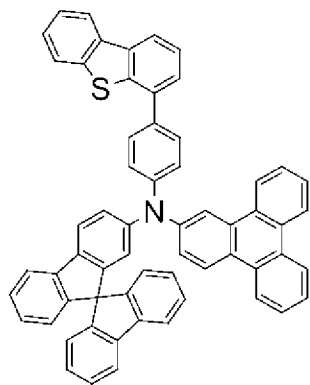
H 9

[0227] 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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-3 を 3.4 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.7 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 10 と同定した。

（収率 45%）

[化114]



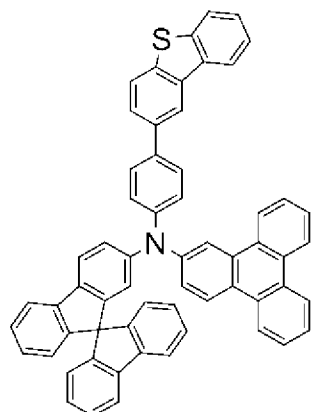
H 1 0

[0228] 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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-4 を 3.4 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 11 と同定した。

（収率 40%）

[化115]

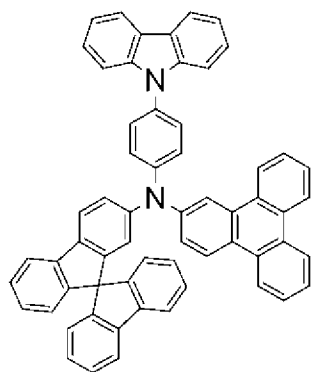


H 1 1

[0229] 合成実施例 1 2（芳香族アミン誘導体 H 1 2 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 9-(4-ブロモフェニル)カルバゾールを 3.2 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 1 2 と同定した。（収率 45%）

[化116]

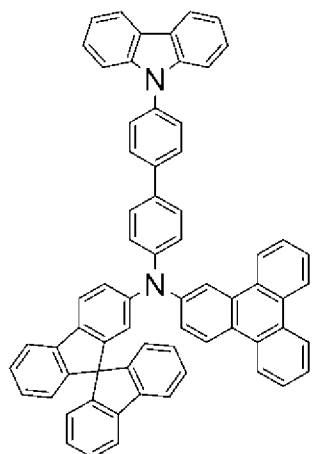


H 1 2

[0230] 合成実施例 1 3（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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-5 を 4.0 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。FD-MS 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 50%）

[化117]



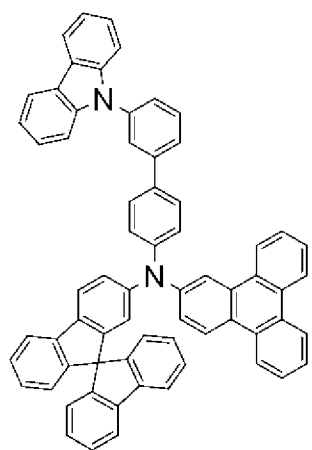
H 1 3

[0231] 合成実施例 1 4（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、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-6 を 4.0 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 1 4 と同定した。

（収率 48%）

[化118]



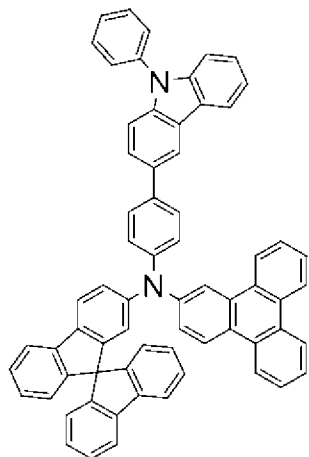
H 1 4

[0232] 合成実施例 1 5（芳香族アミン誘導体 H 1 5 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-7 を 4.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.1 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 5 と同定した。

（収率 47%）

[化119]

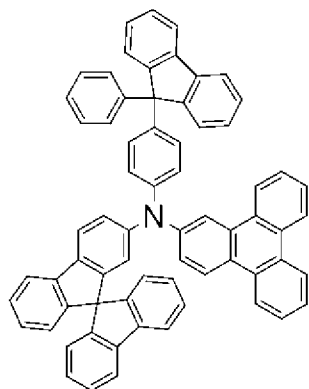


H 1 5

[0233] 合成実施例 1 6（芳香族アミン誘導体 H 1 6 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 9-(4-ブロモフェニル)-9-フェニルフルオレンを 4.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.2 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 1 6 と同定した。（収率 37%）

[化120]

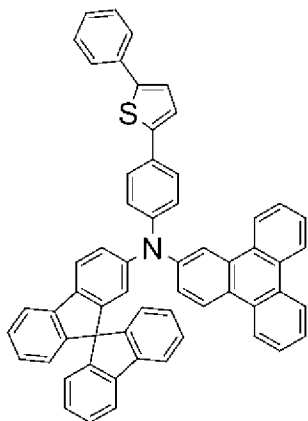


H 1 6

[0234] 合成実施例 1 7（芳香族アミン誘導体 H 1 7 の製造）

合成実施例 1 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-(4-ブロモフェニル)-5-フェニルチオフェンを 3.2 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。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 H 1 7 と同定した。（収率 44%）

[化121]



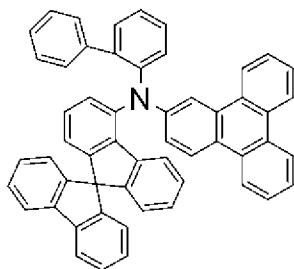
H 1 7

[0235] 合成実施例 18（芳香族アミン誘導体 H 1 8 の製造）

アルゴン雰囲気下、中間体 2-2 5.6 g (10.0 mmol)、2-ブロモビフェニル 2.3 g (10.0 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.14 g (0.15 mmol)、 $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$ 0.087 g (0.3 mmol)、 t -ブトキシナトリウム 1.9 g (20.0 mmol) に、無水キシレン 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℃ に冷却し、セライト／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、2.3 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 1 8 と同定した。（収率 33%）

[化122]



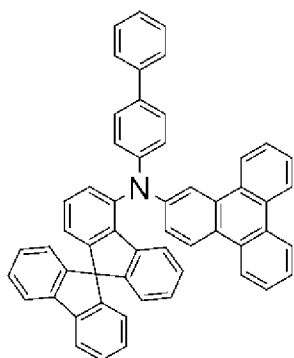
H 1 8

[0236] 合成実施例 19（芳香族アミン誘導体 H 1 9 の製造）

合成実施例 18 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 4-ブロモビフェニルを 2.3 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.2 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H19と
同定した。（収率45%）

[化123]

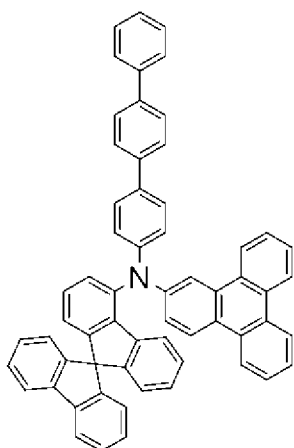


H 1 9

[0237] 合成実施例20（芳香族アミン誘導体H20の製造）

合成実施例18において、2-ブロモビフェニルの代わりに4-ブロモ-
1,1':4',1''-ターフェニルを3.1g用いた以外は同様に反応を行った
ところ、3.1g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H20と同定した。（収率40%）

[化124]

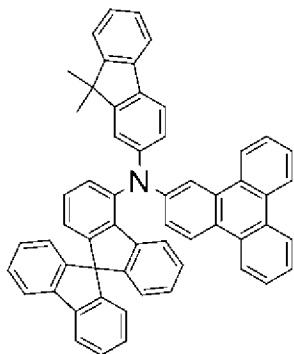


H 2 0

[0238] 合成実施例21（芳香族アミン誘導体H21の製造）

合成実施例18において、2-ブロモビフェニルの代わりに2-ブロモ-
9,9-ジメチルフルオレンを2.7g用いた以外は同様に反応を行ったとこ
ろ、3.0g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H21と同定した。（収率40%）

[化125]

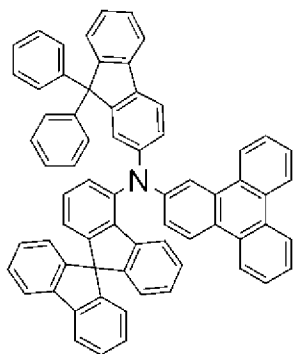


H 2 1

[0239] 合成実施例 2 2（芳香族アミン誘導体 H 2 2 の製造）

合成実施例 1 8 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-ジフェニルフルオレンを 4.0 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 2 2 と同定した。（収率 43%）

[化126]

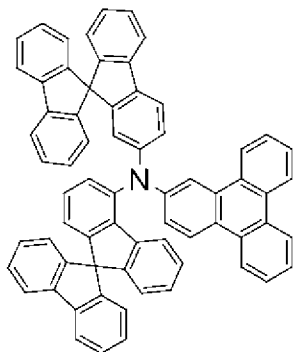


H 2 2

[0240] 合成実施例 2 3（芳香族アミン誘導体 H 2 3 の製造）

合成実施例 1 8 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-スピロビフルオレンを 4.0 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。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 H 2 3 と同定した。（収率 40%）

[化127]

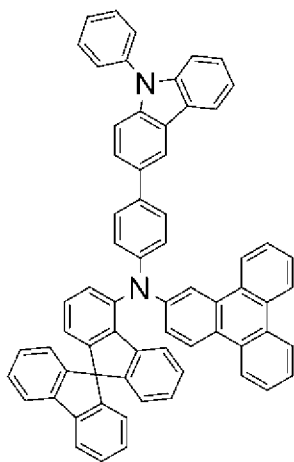


H 2 3

[0241] 合成実施例 24（芳香族アミン誘導体 H 2 4 の製造）

合成実施例 18 において、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-7 を 4.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.9 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 4 と同定した。（収率 45%）

[化128]



H 2 4

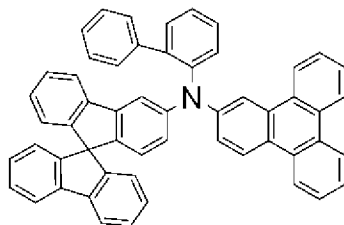
[0242] 合成実施例 25（芳香族アミン誘導体 H 2 5 の製造）

アルゴン雰囲気下、中間体 2-3 5.6 g (10.0 mmol)、2-ブロモビフェニル 2.3 g (10.0 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.14 g (0.15 mmol)、 $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$ 0.087 g (0.3 mmol)、 t -ブトキシナトリウム 1.9 g (20.0 mmol) に、無水キシレン 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℃ に冷却し、セライト／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、2.4 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H25と同定した。（収率34%）

[化129]

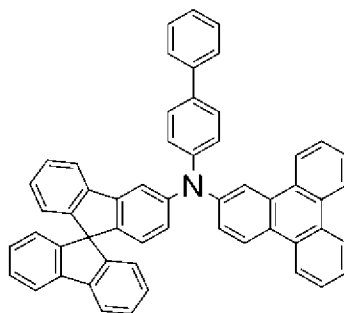


H 2 5

[0243] 合成実施例26（芳香族アミン誘導体H26の製造）

合成実施例25において、2-ブロモビフェニルの代わりに4-ブロモビフェニルを2.3 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。FD-MSの分析により、下記芳香族アミン誘導体H26と同定した。（収率50%）

[化130]

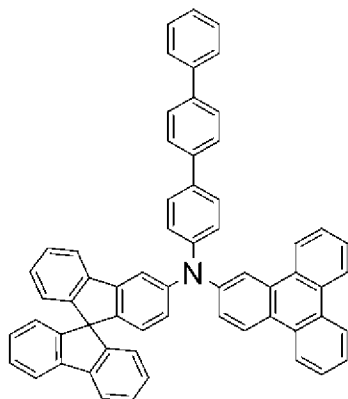


H 2 6

[0244] 合成実施例27（芳香族アミン誘導体H27の製造）

合成実施例25において、2-ブロモビフェニルの代わりに4-ブロモ-1,1':4',1''-ターフェニルを3.1 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。FD-MSの分析により、下記芳香族アミン誘導体H27と同定した。（収率45%）

[化131]

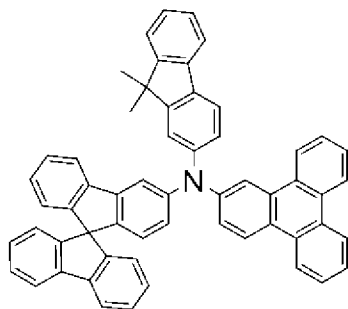


H 2 7

[0245] 合成実施例 2 8（芳香族アミン誘導体 H 2 8 の製造）

合成実施例 2 5 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンを 2.7 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。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 H 2 8 と同定した。（収率 45%）

[化132]

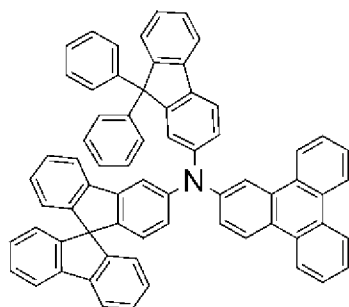


H 2 8

[0246] 合成実施例 2 9（芳香族アミン誘導体 H 2 9 の製造）

合成実施例 2 5 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-ジフェニルフルオレンを 4.0 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.1 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 2 9 と同定した。（収率 47%）

[化133]

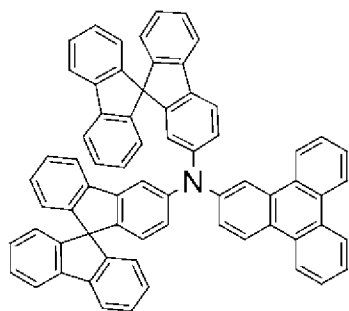


H 2 9

[0247] 合成実施例 30（芳香族アミン誘導体 H 30 の製造）

合成実施例 25 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 2-ブロモ-9,9-ス피ロビフルオレンを 4.0 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。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 H 30 と同定した。（収率 40%）

[化134]

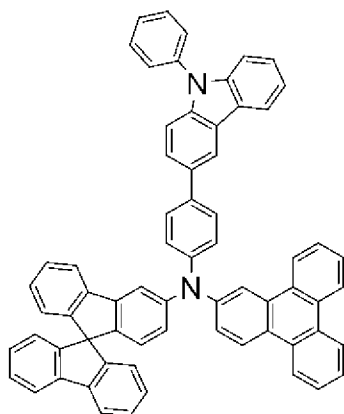


H 3 0

[0248] 合成実施例 31（芳香族アミン誘導体 H 31 の製造）

合成実施例 25 において、2-ブロモビフェニルの代わりに中間体 1-7 を 4.0 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 31 と同定した。（収率 38%）

[化135]



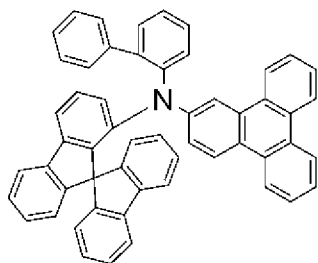
H 3 1

[0249] 合成実施例 3 2（芳香族アミン誘導体 H 3 2 の製造）

アルゴン雰囲気下、中間体 2-4 5.6 g (10.0 mmol)、2-ブロモビフェニル 2.3 g (10.0 mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 0.14 g (0.15 mmol)、 $\text{P}(\text{tBu})_3\text{HBF}_4$ 0.087 g (0.3 mmol)、 t -ブトキシナトリウム 1.9 g (20.0 mmol) に、無水キシレン 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℃ に冷却し、セライト／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、1.1 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 3 2 と同定した。（収率 15%）

[化136]



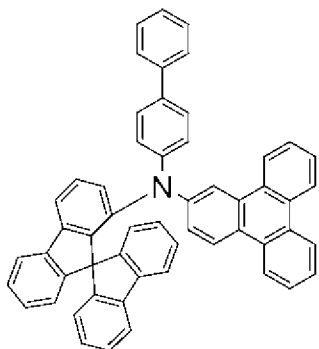
H 3 2

[0250] 合成実施例 3 3（芳香族アミン誘導体 H 3 3 の製造）

合成実施例 3 2 において、2-ブロモビフェニルの代わりに 4-ブロモビフェニルを 2.3 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、1.4 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H33と
同定した。（収率20%）

[化137]



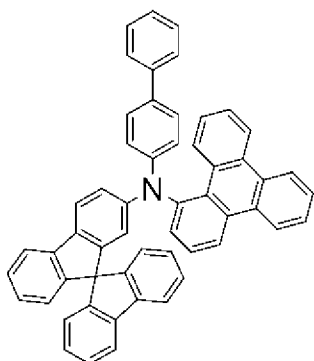
H 3 3

[0251] 合成実施例34（芳香族アミン誘導体H34の製造）

アルゴン雰囲気下、中間体2-5 5.6g（10.0mmol）、4-
ブロモビフェニル 2.3g（10.0mmol）、Pd₂（dba）₃ 0.
14g（0.15mmol）、P（tBu）₃ HBF₄ 0.087g（0.3
mmol）、t-ブトキシナトリウム1.9g（20.0mmol）に、無
水キシレン50mlを加えて8時間加熱還流した。

反応終了後、反応液を50℃に冷却し、セライト／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、
1.8g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H34と同定した。（収率25%）

[化138]



H 3 4

[0252] 実施例1-1（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電子注入性化合物Aを蒸着し、膜厚5 nmの膜Aを成膜した。

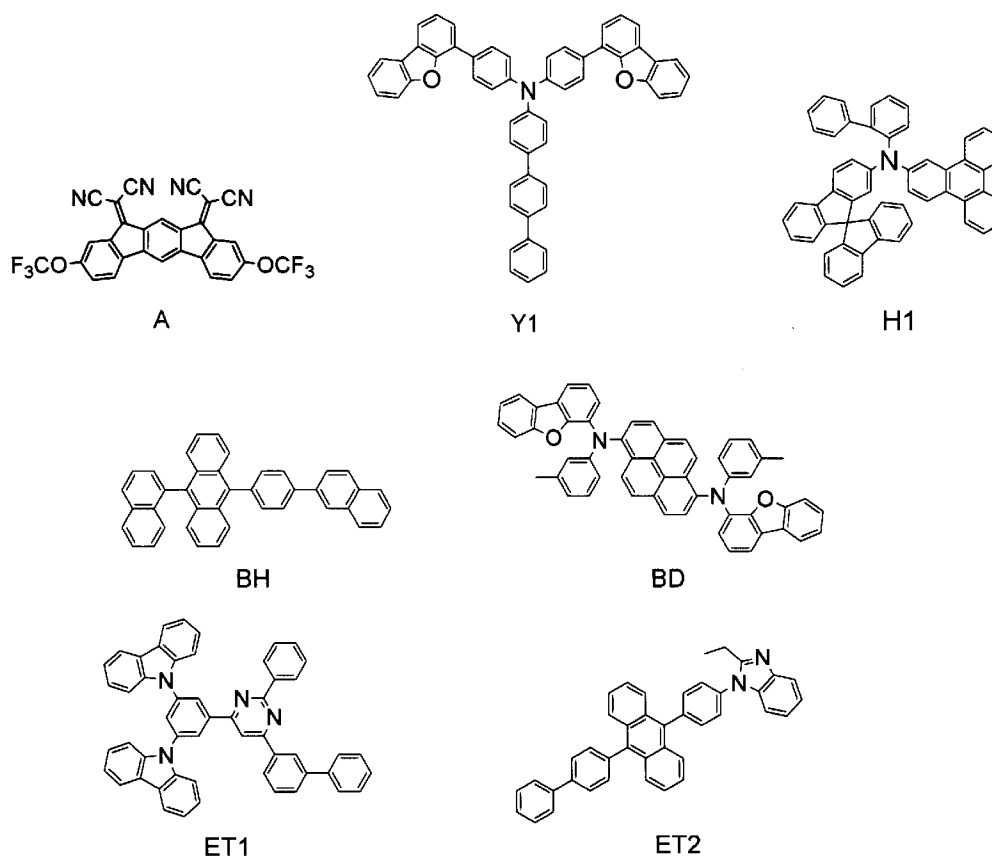
この膜A上に、第1正孔輸送材料として合成実施例1で得た芳香族アミン誘導体H1を蒸着し、膜厚80 nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体Y1を蒸着し、膜厚10 nmの第2正孔輸送層を成膜した。

この正孔輸送層上に、下記ホスト化合物BHとドーパント化合物BDとを厚さ25 nmで共蒸着し、発光層を成膜した。発光層中のドーパント化合物BDの濃度は4質量%であった。

続いて、この発光層上に、下記化合物ET1を厚さ10 nm、続いて下記化合物ET2を厚さ15 nm、及びLiFを厚さ1 nmで蒸着し、電子輸送／注入層を成膜した。さらに、金属Alを厚さ80 nmで蒸着して陰極を形成し、有機EL素子を製造した。

[0253]

[化139]



[0254] 実施例 1-2 ~ 1-34

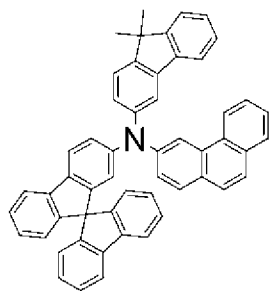
第 1 正孔輸送材料として、合成実施例 2 ~ 34 で得た芳香族アミン誘導体 H2 ~ H34 を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして実施例 1-2 ~ 1-34 の各有機 EL 素子を作製した。

[0255] 比較例 1-1 及び 1-2

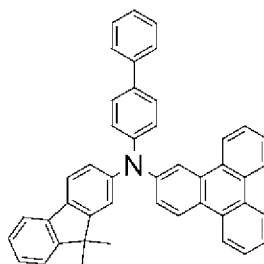
第 1 正孔輸送材料として下記比較化合物 1（特許文献 1 に記載の化合物）又は比較化合物 2（特許文献 3 に記載の化合物）を用いた以外は実施例 1-1 と同様にして各有機 EL 素子を作製した。

[0256]

[化140]



比較化合物 1



比較化合物 2

[0257] 有機EL素子の発光性能評価

以上のようにして作製した有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度（L）、電流密度を測定し、測定結果から電流密度 10 mA/cm^2 における外部量子効率（EQE）、駆動電圧（V）を求めた。さらに電流密度 50 mA/cm^2 における90%寿命を求めた。ここで、90%寿命とは、定電流駆動時において、輝度が初期輝度の90%に減衰するまでの時間をいう。結果を表1に示す。

[0258]

[表1]

表 1

	第 1 正孔 輸送材料	第 2 正孔 輸送材料	測定結果		
			発光効率 (EQE, %)	駆動電圧 (V)	90%寿命
			@10 mA/cm ²	@10 mA/cm ²	(時間)
実施例					
1-1	H1	Y1	9.6	3.7	240
1-2	H2	Y1	9.3	3.8	240
1-3	H3	Y1	9.8	3.7	270
1-4	H4	Y1	9.6	3.7	270
1-5	H5	Y1	10.3	3.7	240
1-6	H6	Y1	10.0	3.8	300
1-7	H7	Y1	10.0	3.7	320
1-8	H8	Y1	9.8	3.7	230
1-9	H9	Y1	9.9	3.7	380
1-10	H10	Y1	9.8	3.7	230
1-11	H11	Y1	9.9	3.7	380
1-12	H12	Y1	9.4	3.9	230
1-13	H13	Y1	9.5	3.8	380
1-14	H14	Y1	10.0	4.0	380
1-15	H15	Y1	9.3	3.7	350
1-16	H16	Y1	9.8	3.8	350
1-17	H17	Y1	9.0	3.6	270
1-18	H18	Y1	8.7	4.0	280
1-19	H19	Y1	9.1	3.9	350
1-20	H20	Y1	9.4	3.8	360
1-21	H21	Y1	9.8	3.7	280
1-22	H22	Y1	9.6	3.9	340
1-23	H23	Y1	9.7	3.9	340
1-24	H24	Y1	9.5	3.9	350
1-25	H25	Y1	9.6	3.7	360
1-26	H26	Y1	9.9	3.7	310
1-27	H27	Y1	10.2	3.7	340
1-28	H28	Y1	9.7	3.6	300
1-29	H29	Y1	10.0	3.7	350
1-30	H30	Y1	10.0	3.7	340
1-31	H31	Y1	9.5	3.7	350
1-32	H32	Y1	9.2	4.0	300
1-33	H33	Y1	9.4	4.0	340
1-34	H34	Y1	9.8	3.8	270
比較例					
1-1	比較化合物 1	Y1	9.0	4.3	180
1-2	比較化合物 2	Y1	8.2	3.8	200

[0259] 表 1 の結果から、本発明の式 (1) に包含される化合物 (H 1) ~ (H 3 4) を用いることにより、高水準の発光効率を維持しながら、低電圧で駆動

でき、且つ、長寿命の有機EL素子が得られることがわかる。

[0260] 実施例2-1（有機EL素子の作製）

25mm×75mm×1.1mmのITO透明電極ライン付きガラス基板（ジオマテック社製）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上記電子注入性化合物Aを蒸着し、膜厚5nmの膜Aを成膜した。

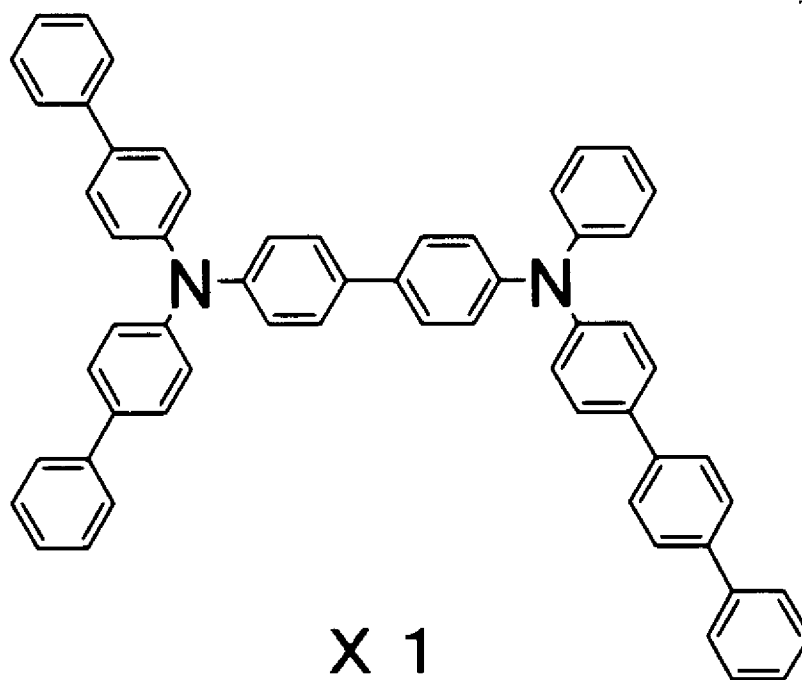
この膜A上に、第1正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体X1を蒸着し、膜厚80nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として合成実施例1で得た芳香族アミン誘導体H1を蒸着し、膜厚10nmの第2正孔輸送層を成膜した。

この正孔輸送層上に、ホスト化合物BHとドーパント化合物BDとを厚さ25nmで共蒸着し、発光層を成膜した。発光層中のドーパント化合物BDの濃度は4質量%であった。

続いて、この発光層上に、化合物ET1を厚さ10nm、続いて化合物ET2を厚さ15nm、及びLiFを厚さ1nmで蒸着し、電子輸送／注入層を成膜した。さらに、金属Alを厚さ80nmで蒸着して陰極を形成し、有機EL素子を製造した。

[0261]

[化141]



[0262] 実施例 2-2 ~ 2-10

第 2 正孔輸送材料として表 2 に記載の芳香族アミン誘導体を用いた以外は実施例 2-1 と同様にして各有機 EL 素子を作製した。

[0263] 比較例 2-1 及び 2-2

第 2 正孔輸送材料として上記比較化合物 1 又は 2 を用いた以外は実施例 2-1 と同様にして各有機 EL 素子を作製した。

[0264] 有機 EL 素子の発光性能評価

以上のようにして作製した有機 EL 素子について、上記と同様にして、電流密度 10 mA/cm^2 における外部量子効率 (EQE)、駆動電圧 (V)、及び電流密度 50 mA/cm^2 における 90% 寿命を求めた。結果を表 2 に示す。

[0265]

[表2]

表 2

	第 1 正孔 輸送材料	第 2 正孔 輸送材料	測定結果		
			発光効率 (EQE, %)	駆動電圧 (V)	90%寿命
			@10 mA/cm ²	@10 mA/cm ²	(時間)
実施例					
2-1	X1	H1	10.0	3.7	100
2-2	X1	H2	9.0	3.7	125
2-3	X1	H4	9.2	3.6	140
2-4	X1	H9	9.7	3.6	95
2-5	X1	H10	9.5	3.6	80
2-6	X1	H13	10.0	3.7	118
2-7	X1	H14	10.6	3.9	106
2-8	X1	H15	10.6	4.0	100
2-9	X1	H19	9.9	3.9	45
2-10	X1	H20	10.1	3.8	77
比較例					
2-1	X1	比較化合物 1	9.5	3.9	30
2-2	X1	比較化合物 2	9.0	3.7	65

[0266] 表 2 の結果から、式 (1) に包含される芳香族アミン誘導体を用いることにより、高水準の発光効率を維持しながら、低電圧で駆動でき、且つ、長寿命の有機 EL 素子が得られることがわかる。

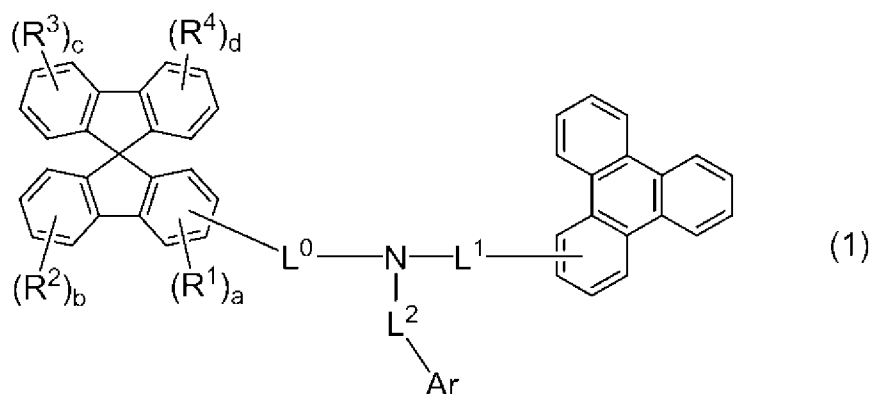
符号の説明

- [0267]
- 1 有機 EL 素子
 - 2 基板
 - 3 陽極
 - 4 陰極
 - 5 発光層
 - 6 陽極側有機薄膜層
 - 7 陰極側有機薄膜層
 - 10 発光ユニット

請求の範囲

〔請求項1〕 下記式（1）で表される化合物。

〔化1〕



〔式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のフルオロアルキル基、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のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～10のアリールオキシ基、又はシアノ基を表す。

a は0～3の整数であり、 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。 $(R^1)_0$ 、 $(R^2)_0$ 、 $(R^3)_0$ 、及び $(R^4)_0$ は、それぞれ、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が存在しないことを意味する。 a 、 b 、 c 又は d が2以上の整数を表す場合、2又は3個の R^1 、2～4個の R^2 、2～4個の R^3 、及び2～4個の R^4 はそれぞれ同一でも異なってもよく、隣接する2つの R^1 、隣接する2つの R^2 、隣接する2つの R^3 、及び隣接する2つの R^4 はそれぞれ互いに結合して、環構造を形成してもよい。

$L^0 \sim L^2$ 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

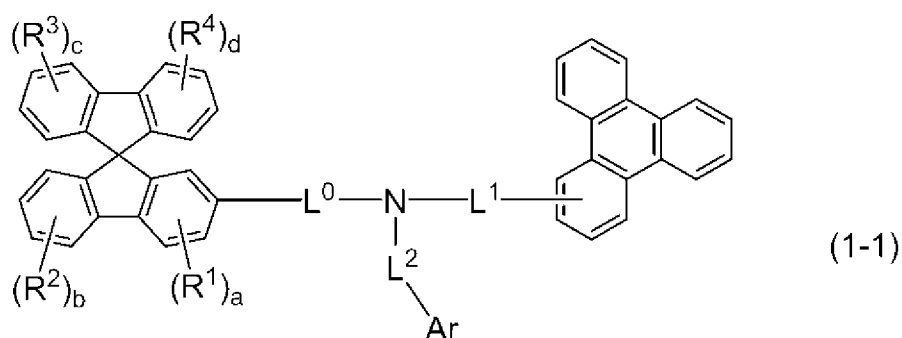
原子数 5 ～ 50 のヘテロアリーレン基を表す。

A r 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を表す。

前記「置換もしくは無置換」というときの任意の置換基は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基；環形成炭素数 3 ～ 50 のシクロアルキル基；環形成炭素数 6 ～ 10 のアリール基；環形成炭素数 6 ～ 10 のアリール基を有する炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基；炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基；環形成炭素数 6 ～ 10 のアリールオキシ基；炭素数 1 ～ 20 のアルキル基及び環形成炭素数 6 ～ 10 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基；炭素数 1 ～ 20 のハロアルキル基；炭素数 1 ～ 20 のハロアルコキシ基；ハロゲン原子；シアノ基；及び、ニトロ基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基である。]

[請求項2] 下記式 (1-1) で表される請求項 1 に記載の化合物。

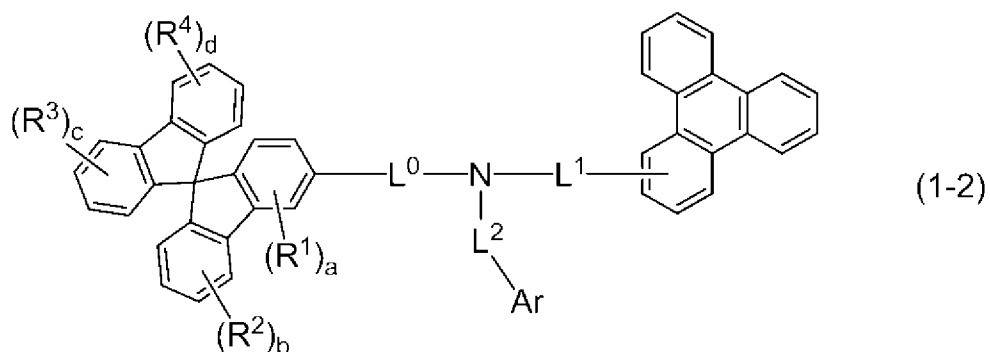
[化2]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び A r は式 (1) で定義したとおりである。〕

[請求項3] 下記式 (1-2) で表される請求項 1 に記載の化合物。

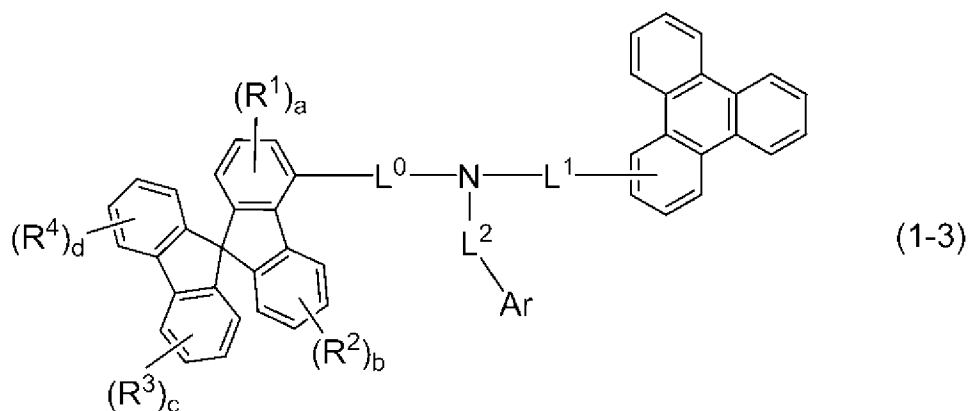
[化3]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

〔請求項4〕 下記式 (1-3) で表される請求項 1 に記載の化合物。

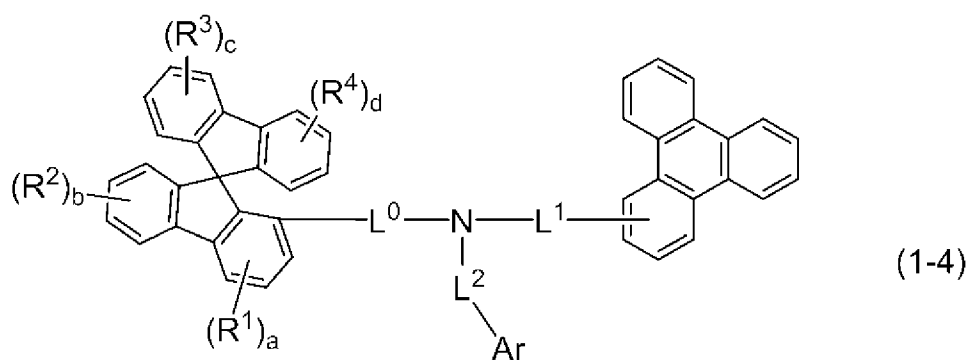
[化4]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

〔請求項5〕 下記式 (1-4) で表される請求項 1 に記載の化合物。

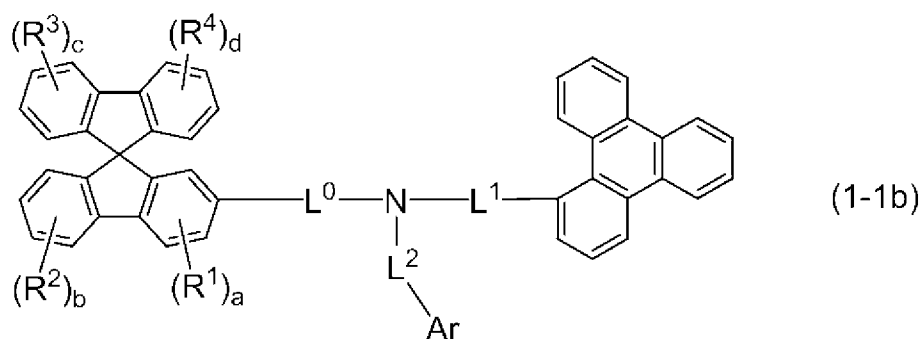
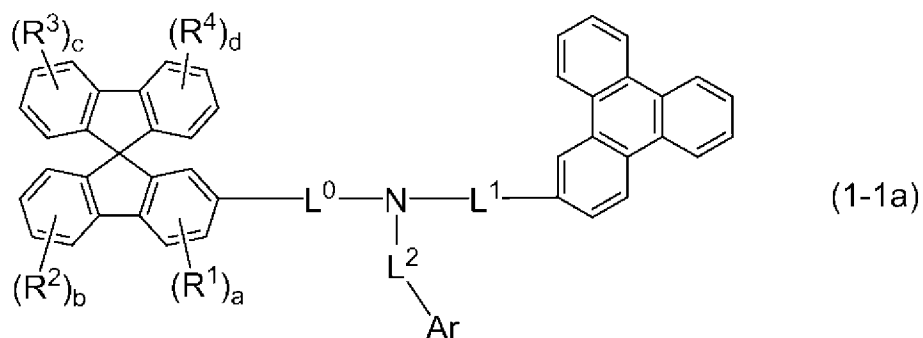
[化5]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

〔請求項6〕 下記式 (1-1 a) 又は (1-1 b) で表される請求項2に記載の化合物。

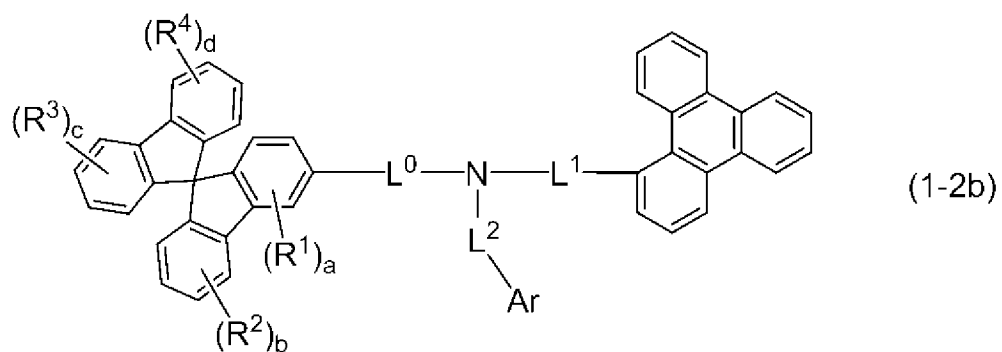
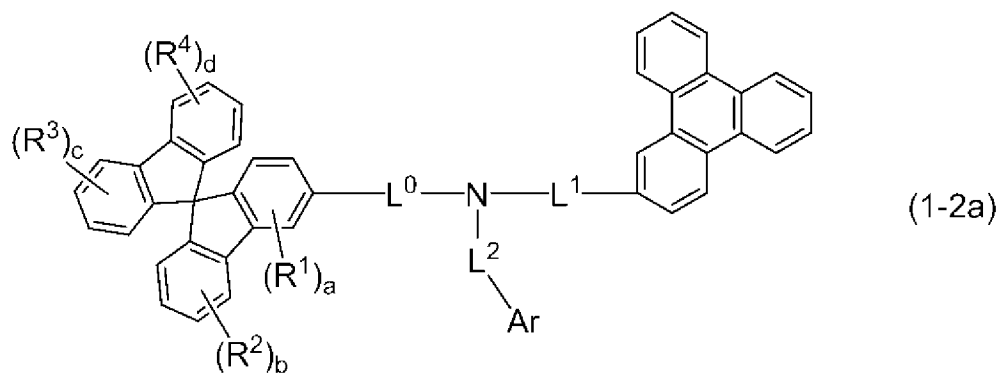
〔化6〕



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

〔請求項7〕 下記式 (1-2 a) 又は (1-2 b) で表される請求項3に記載の化合物。

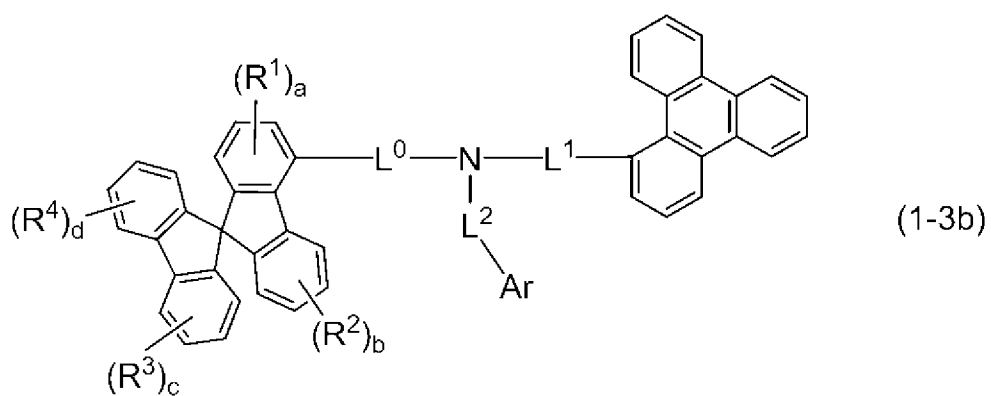
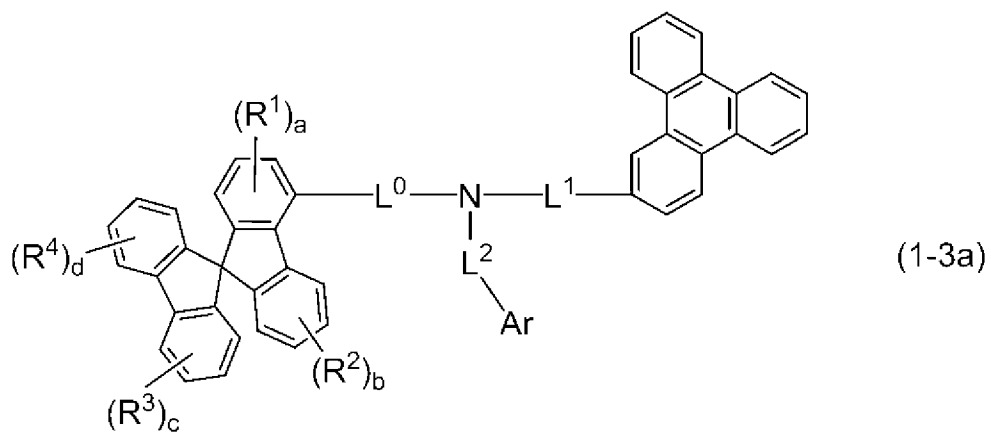
[化7]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

〔請求項8〕 下記式 (1-3 a) 又は (1-3 b) で表される請求項4 に記載の化合物。

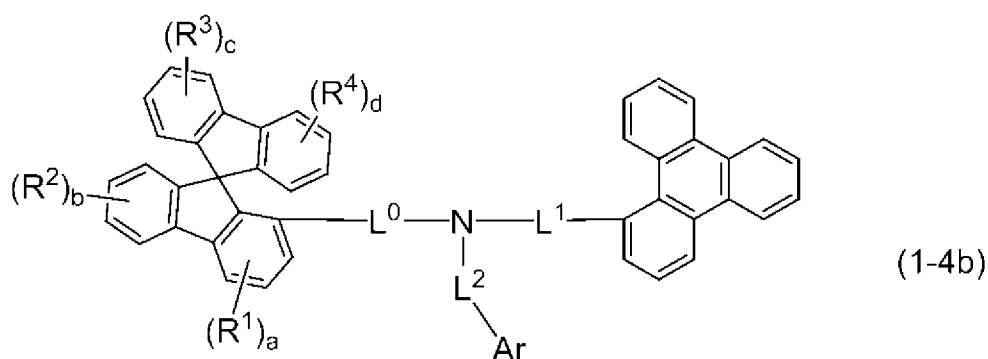
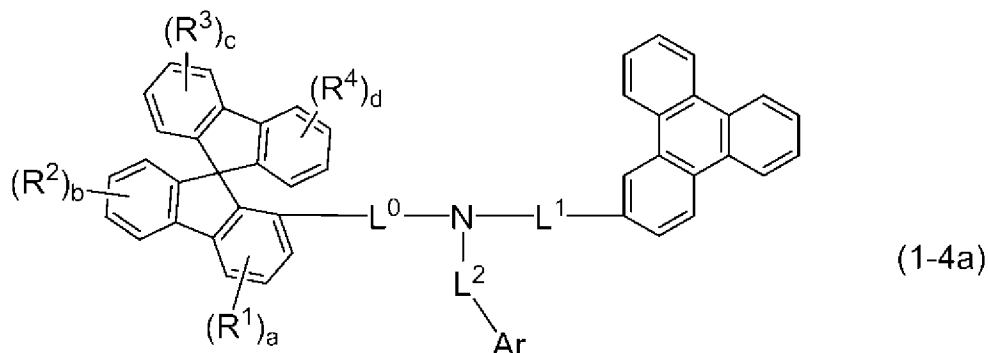
[化8]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及びArは式(1)で定義したとおりである。〕

〔請求項9〕 下記式(1-4a)又は(1-4b)で表される請求項5に記載の化合物。

[化9]



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 $a \sim d$ 、 $L^0 \sim L^2$ 、及び Ar は式 (1) で定義したとおりである。〕

[請求項10]

Ar が表す置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 50 のアリール基において、該アリール基は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビフェニレニル基、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、ベンゾフェナントリル基、トリフェニレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、ペンタセニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾクリセニル基、s-インダセニル基、a-s-インダセニル基、フルオランテニル基、及びペリレニル基からなる群より選ばれる請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物。

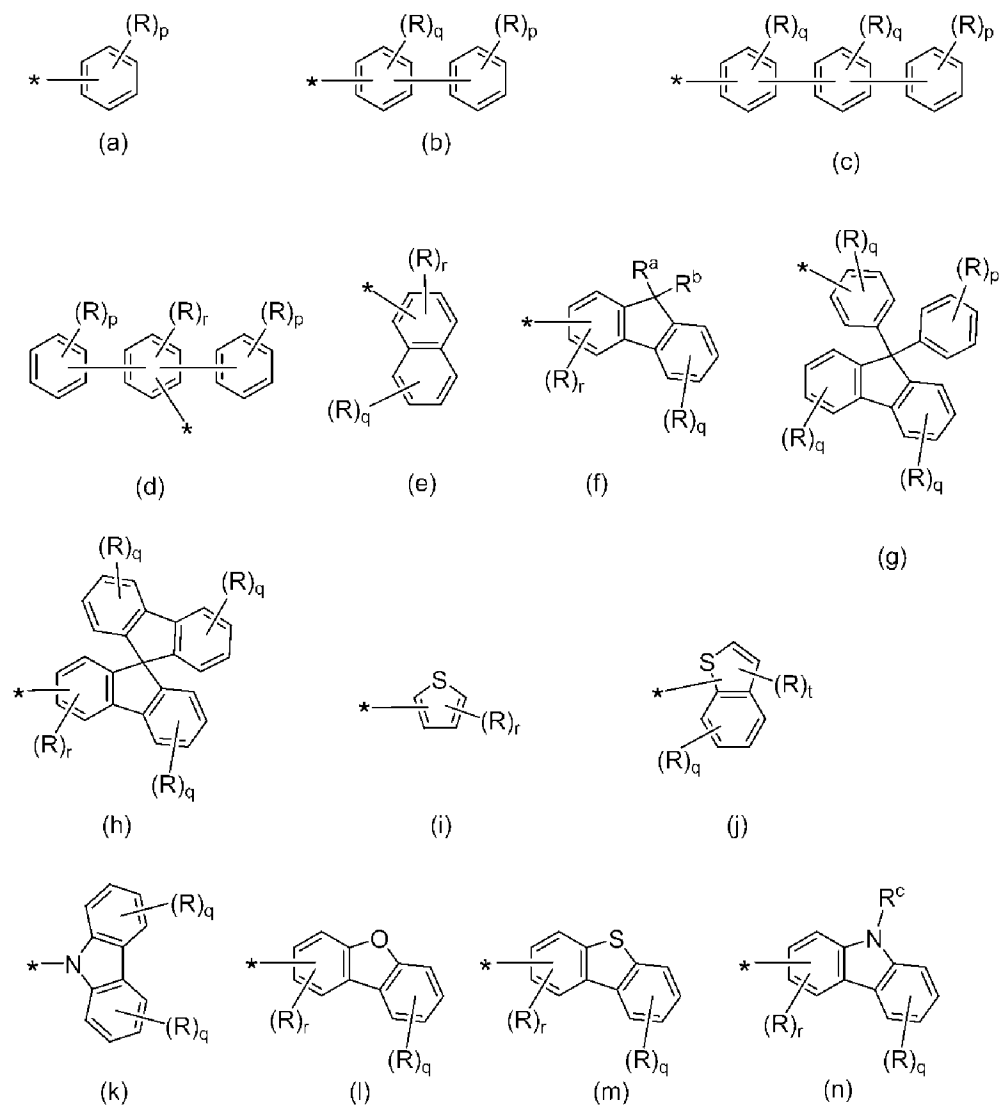
[請求項11]

Ar が表す置換もしくは無置換の形成原子数 5 ～ 50 のヘテロアリール基において、該ヘテロアリール基は、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、ジベンゾフラニル基、ナフトベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、ナフトベンゾチオフェニル基、N-カルバゾリル基、ベンゾ-N-カルバゾリル基、C-カルバゾリル基、ベンゾ-C-カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサンテニル基からなる群より選ばれる請求項1～9のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項12] A_r が下記式(a)～(n)のいずれかで表される請求項1～11のいずれか1項に記載の化合物。

[化10]



〔式 (a) ~ (n) において、

Rは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~10のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~10のアリール基を有する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6~10のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~10

のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、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 のハロアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はニトロ基を表す。

式 (a)～(n) のそれぞれにおいて、隣接する 2 つの R は互いに結合して、該 2 つの R が結合する環形成炭素原子と共にベンゼン環を形成してもよい。

p はそれぞれ独立に 0～5 の整数、q はそれぞれ独立に 0～4 の整数、r はそれぞれ独立に 0～3 の整数、s は 0 又は 1 を表す。(R)₀ は R が存在しないことを意味する。p、q、又は r が 2 以上の整数を表す場合、2～5 個、2～4 個、又は 2～3 個の R はそれぞれ同一でも異なってもよく、隣接する 2 つの R は互いに結合して、環構造を形成してもよい。

式 (f) において、R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～10 のアリール基、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のフルオロアルキル基、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 のフルオロアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～10 のアリールオキシ基、又はシアノ基を表す。R、R^a 及び R^b から選ばれる 2 つが互いに結合して、環構造を形成してもよい。

式 (n) において、R^c 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、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～10 のアリール基を表す。

＊は、前記式 (1) 中の L² との結合を表す。]

[請求項 13]

L⁰～L² が表す置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリーレン基において、該アリーレン基は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビフェニレニル基、ナフチル基、アセナフチレ

ニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ベンゾフェナントリル基、フェナレニル基、フルオレニル基、ペンタセニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾクリセニル基、s-インダセニル基、a s-インダセニル基、フルオランテニル基、及びペリレニル基から1個の水素原子を除いて得られる2価の基からなる群より選ばれる請求項1～12のいずれか1項に記載の化合物。

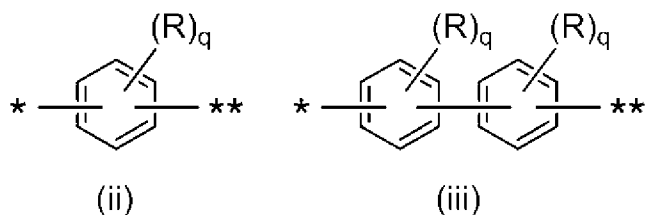
[請求項14]

$L^0 \sim L^2$ が表す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において、該ヘテロアリーレン基は、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、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾイソキサゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、N-カルバゾリル基、C-カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、及びキサンテニル基から1個の水素原子を除いて得られる2価の基からなる群より選ばれる請求項1～12のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項15]

$L^0 \sim L^2$ が、それぞれ独立に、単結合又は下記式 (ii) 及び (iii) のいずれかで表されるアリーレン基である請求項1～13のいずれか1項に記載の化合物。

[化11]

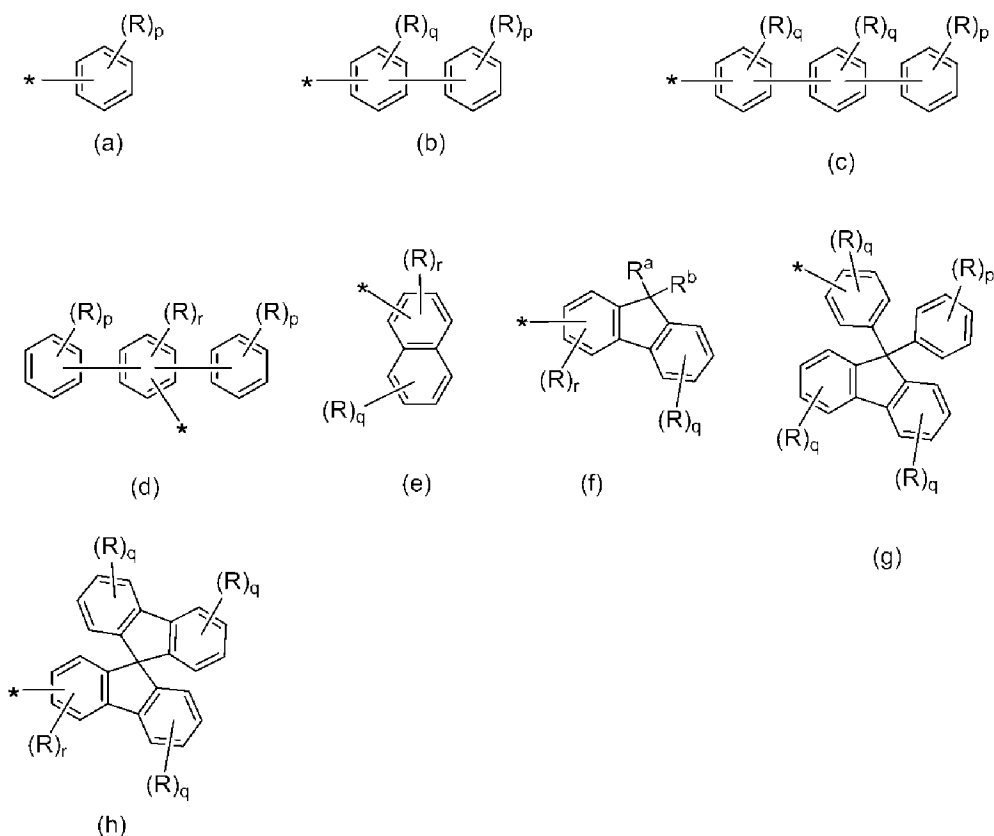


〔式中、Rとqは式(a)～(n)に関して定義したとおりであり、 L^0 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方はスピロビフルオレン構造との結合を表し、他方は窒素原子との結合を表し、 L^1 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方はトリフェニレンとの結合を表し、他方は窒素原子との結合を表し、 L^2 が式(ii)又は(iii)で表される場合、*と**の一方は A_r との結合を表し、他方は窒素原子との結合を表す。〕

[請求項16]

$L^0 \sim L^2$ が単結合であり、 A_r が下記式(a)～(h)のいずれかで表される請求項1～15のいずれか1項に記載の化合物。

[化12]

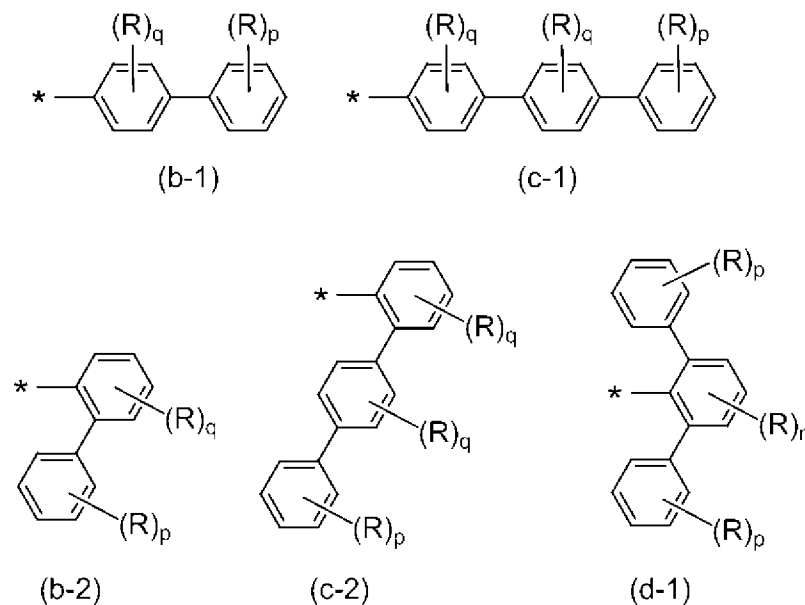


〔式中、R、R^a、R^b、p、q、r 及び*は前記と同様である。〕

[請求項17]

A_rが下記式 (b-1)、(b-2)、(c-1)、(c-2)、及び (d-1) のいずれかで表される請求項1～16のいずれか1項に記載の化合物。

[化13]

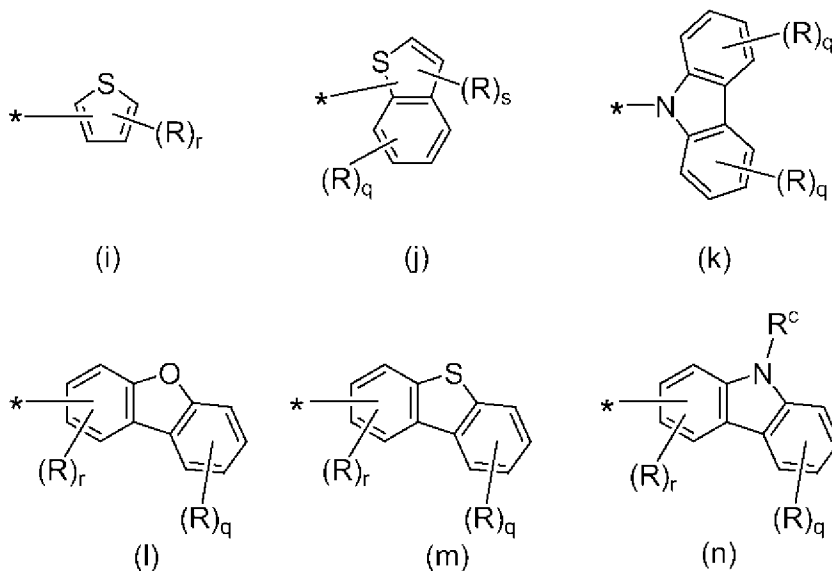


〔式中、R、p、q、r 及び*は前記と同様である。〕

[請求項18]

L⁰及びL¹が単結合であり、L²が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を表し、A_rが下記式 (i)～(n) のいずれかで表される請求項1～14のいずれか1項に記載の化合物。

[化14]

〔式中、R、R^c、q、r、s 及び*は前記と同様である。〕

[請求項19] 請求項1～18のいずれか1項に記載の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

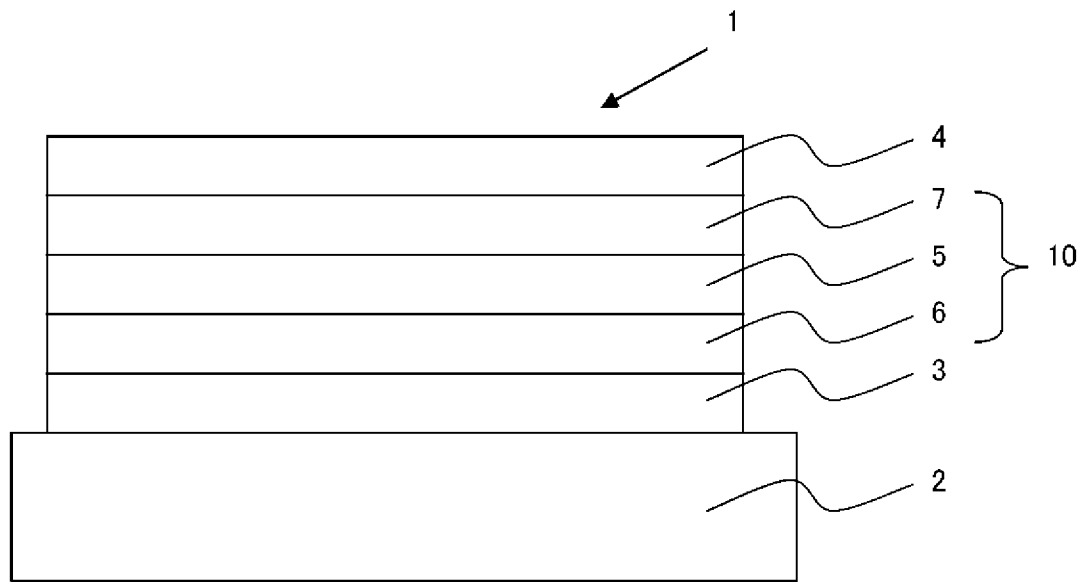
[請求項20] 陰極、陽極、及び該陰極と該陽極の間に配置された有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層が1又は複数の層を含み、該有機薄膜層が発光層を含み、該有機薄膜層の少なくとも1層が請求項1～18のいずれか1項に記載の化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項21] 陽極と発光層の間に少なくとも1層からなる陽極側有機薄膜層を含み、該陽極側有機薄膜層の少なくとも1層が前記化合物を含む請求項20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項22] 前記陽極側有機薄膜層が陽極側の正孔注入層と発光層側の正孔輸送層を含み、該正孔注入層と該正孔輸送層の少なくとも一方が前記化合物を含む請求項21に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項23] 請求項20～22のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える電子機器。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/61(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D307/91(2006.01)i,
C07D333/20(2006.01)i, C07D333/76(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C211/00, C07D209/00, C07D307/00, C07D333/00, C09K11/00, H01L51/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/0155491 A1 (Merck Patent GmbH), 04 June 2015 (04.06.2015), claims 18 to 35; pages 17 to 18, formulae 120 to 122; page 21, formula 145; page 36, formula 217; page 62, compounds 1 to 6 & JP 2015-529632 A & WO 2013/182263 A1 & EP 2858980 A1	1-23
X	KR 10-2012-0100031 A (Duksan Hi-Metal Co., Ltd.), 12 September 2012 (12.09.2012), claims 5 to 11; page 45, compound 313; page 50, compound 410 (Family: none)	1-23

☒ 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
10 August 2016 (10.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/012618 A1 (Rohm and Haas Electronic Materials Korea Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), & KR 10-2015-0012488 A & CN 105358654 A	1-23
A	US 2014/0138632 A1 (Samsung Display Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), & KR 10-2014-0064133 A	1-23
A	KR 10-2014-0109058 A (Duksan Hi-Metal Co., Ltd.), 15 September 2014 (15.09.2014), (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C211/61(2006.01)i, C07D209/82(2006.01)i, C07D307/91(2006.01)i, C07D333/20(2006.01)i, C07D333/76(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C211/00, C07D209/00, C07D307/00, C07D333/00, C09K11/00, H01L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2015/0155491 A1 (Merck Patent GmbH) 2015.06.04, クレーム 18-35、第17-18頁の式120-122、第21頁の式145、第36頁の式217、第62頁の化合物1-6 & JP 2015-529632 A & WO 2013/182263 A1 & EP 2858980 A1	1-23
X	KR 10-2012-0100031 A (Duksan Hi-Metal Co., Ltd) 2012.09.12, クレーム5-11、第45頁の化合物313、第50頁の化合物410 (ファミリーなし)	1-23

☑ 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

10.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

8318

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/012618 A1 (Rohm and Haas Electronic Materials Korea Ltd) 2015.01.29, & KR 10-2015-0012488 A & CN 105358654 A	1-23
A	US 2014/0138632 A1 (Samsung Display Co., Ltd) 2014.05.22, & KR 10-2014-0064133 A	1-23
A	KR 10-2014-0109058 A (Duksan Hi-Metal Co., Ltd) 2014.09.15, (フ ァミリーなし)	1-23