

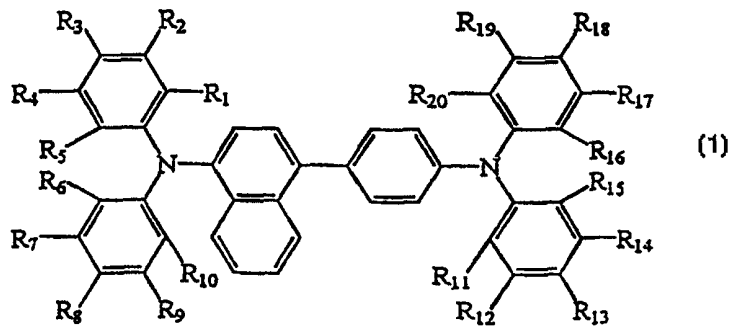
<p>(51) 国際特許分類 C07C 211/54, 211/57, C07D 213/38, H05B 33/14, 33/22, G03G 5/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/20596</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月29日(29.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04730</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月20日(20.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/304988 1997年10月20日(20.10.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0055 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 内田 学(UCHIDA, Manabu)[JP/JP] 泉澤勇昇(IZUMIZAWA, Takenori)[JP/JP] 〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号 Kanagawa, (JP) 古川顕治(FURUKAWA, Kenji)[JP/JP] 〒239-0831 神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号 Kanagawa, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 畑中芳実, 外(HATANAKA, Yoshimi et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町37番地 林道ビル5階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: AMINE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称 アミン誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子

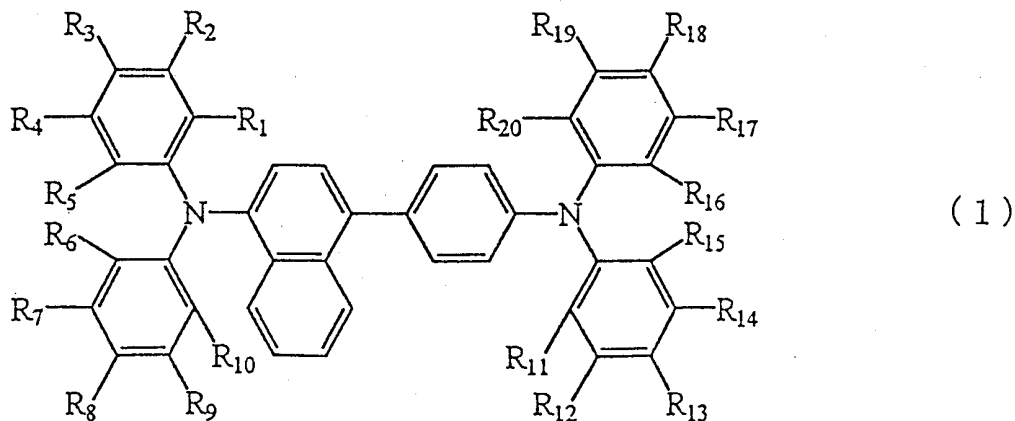
(57) Abstract

An organic electroluminescent device having high efficiency and long lifetime, which contains a specific amine represented by general formula (1) as the hole transport material or the luminescent material, wherein R₁ to R₂₀ are each independently hydrogen, halogeno, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, optionally substituted amino, optionally substituted aryl or an optionally substituted heterocyclic group, provided that the optionally substituted aryl or the optionally substituted heterocyclic group may have a structure fused at arbitrary positions.



(57)要約

有機電界発光素子に、一般式(1)で表される特定のアミン誘導体を正孔輸送材料、発光材料などとして含有させる。これにより、高効率で長寿命な有機EL素子を得る。



[一般式(1)中、R₁~R₂₀はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GB ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GA ガボン	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

アミン誘導体及びそれを用いた有機電界発光素子

5 技術分野

本発明は、有機電界発光素子などに使用されるアミン誘導体に関する。

背景技術

近年、これまでにない高輝度な平面ディスプレイの候補として有機電
10 界発光素子（以下、有機EL素子と略記する）が注目され、その研究開
発が活発化している。有機EL素子は発光層を2つの電極で挟んだ構造
を有し、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層
中で再結合して光を発する。有機EL素子に用いられる有機材料には低
15 分子材料と高分子材料があり、ともに高輝度な発光が可能であることが
知られている。

このような有機EL素子には2つのタイプがある。1つは、タン（C.
W.Tang）らによって発表された、蛍光色素を電子及び／又は正孔を輸
送する電荷輸送層中に添加したもの（ジャーナル・オブ・ジ・アプライ
ド・フィジックス（J.Appl.Phys.）,65,3610（1989））、もう1つは、
20 発光層に蛍光色素を単独で用いたものである（例えば、ジャパニーズ・
ジャーナル・オブ・ジ・アプライド・フィジックス（Jpn.J.Appl.Phys.
s.）,27,L269（1988）に記載されている素子）。

発光層に蛍光色素を単独で用いた有機EL素子は、大きく分けて、さ
らに3つのタイプに分けられる。1つ目は、発光層を電荷の1つである
25 正孔のみを輸送する正孔輸送層と電子のみを輸送する電子輸送層とで挟
んで三層としたもの、2つ目は、正孔輸送層と発光層とを積層して二層

としたもの、3つ目は、電子輸送層と発光層とを積層して二層としたものである。また、有機EL素子は、二層又は三層に積層することにより、発光効率が向上することが知られている。

しかしながら、これらの有機EL素子は、実用化のための十分な性能
5 を有していなかった。その大きな原因は、使用材料の耐久性の不足にあり、特に正孔輸送材料の耐久性が乏しいことにあった。

さらに、用いられている正孔輸送材料が、同時に用いられる発光材料、
電子輸送材料などとの間で、素子の効率を低下させる原因となる励起錯
10 体を形成しやすく、結果として使用できる発光材料及び電子輸送材料な
どの各種材料が制限される欠点を有していた。

そのために、有機EL素子に使用される正孔輸送材料としては、トリ
フェニルアミン誘導体を中心として多種多様の材料が知られているにも
かかわらず、同時に使用する各種材料の制限を受けず、しかも高発光効
率で長寿命を有するような実用化に適した材料は少ない。

15 例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(以下、TPDと略記する)が報告されているが(アプライド・フィジックス・レター第57巻第6号第531ページ1990年)、この化合物は熱安定性に乏しく、素子の寿命などに問題があった。また、米国特許第5047687号、米国特許
20 第4047948号、米国特許第4536457号、特開平5-239455号公報及び特開平8-87122号公報にも多くのトリフェニルアミン誘導体が記載されているが、実用上の特性をバランス良く併せ持つ化合物はない。

さらに、特開平4-308688号公報、特開平6-1972号公報
25 及びアドバンスド・マテリアル第6巻第677ページ1994年に記載されているスターバーストアミン誘導体、特開平7-126226号公

報、特開平7-126615号公報、特開平7-331238号公報、
特開平7-97355号公報、特開平8-48656号公報、特開平8
-100172号公報及びジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエ
ティー・ケミカル・コミュニケーション第2175ページ1996年に
5 記載されている化合物も、同時に使用する各種材料の制限を受けず、かつ高発光効率で長寿命であるという実用上の特性をバランス良く併せ持
っていない。

一方、特開平7-301927号公報には、ナフチルアミン誘導体を
電子写真材料に応用した例が報告されているが、有機EL素子への適用
10 には言及されていない。

上述のように、従来の有機EL素子に用いられる正孔輸送材料は、実
用上十分な性能を有しておらず、そのため優れた材料を使用すること
により、有機EL素子の発光効率及び寿命を高めることが望まれていると
いう課題があった。

15 本発明は、前述した従来技術が有する課題に鑑みてなされたものであ
り、その目的とするところは、高発光効率で長寿命を有する有機EL素
子、及び、該有機EL素子に用いられて、同時に使用する他の各種材料
に制限を受けない新規な正孔輸送材料及び発光材料を提供することにあ
る。

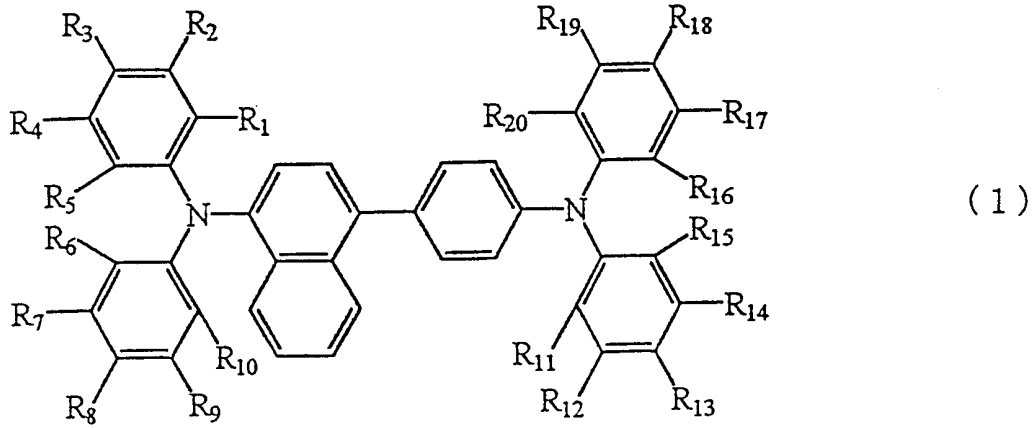
20

発明の開示

本発明者らは、従来の有機EL素子が有している前述の課題を解決す
べく鋭意検討を行った結果、特定のアミン誘導体を用いることにより、
高発光効率で長寿命を有する有機EL素子が得られることを見出し、本
25 発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一は、下記一般式(1)で表される特定のアミ

ン誘導体の化合物である。



[一般式(1)中、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]

本発明の第二は、上記一般式(1)で表されるアミン誘導体を含有してなる有機電界素子である。

10 本発明の第三は、正孔輸送層を有し、この正孔輸送層に上記一般式(1)で表されるアミン誘導体を含有してなる有機電界発光素子である。

本発明の第四は、発光層を有し、この発光層に上記一般式(1)で表されるアミン誘導体を含有してなる有機電界発光素子である。

15 本発明の第五は、正孔注入層を有し、この正孔注入層に上記一般式(1)で表されるアミン誘導体を含有してなる有機電界発光素子である。

本発明の第六は、上記一般式(1)で表されるアミン誘導体からなる正孔輸送材料である。

本発明の第七は、上記一般式（１）で表されるアミン誘導体からなる発光材料である。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明を詳細に説明する。

上述の如く、本発明の有機EL素子は、一般式（１）で表されるアミン誘導体を用いたもので、このアミン誘導体は、主として正孔輸送材料、発光材料及び正孔注入材料としての機能を有し、上記アミン誘導体単独で正孔輸送層、発光層及び正孔注入層の一つ以上を形成したり、上記ア
10 ミン誘導体を正孔輸送層、発光層及び正孔注入層の一つ以上に含有させたりすることができる。

ここで、本発明の有機EL素子の構成としては、各種の態様があるが、基本的には一对の電極（陽極と陰極）間に、上記一般式（１）で表されるアミン誘導体を含む層を挟持した構成とすることができ、所要に応じて、このアミン誘導体含有層に正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、
15 電子注入材料、電子輸送材料などを加えたり、これら材料を含有する正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層などを別の層として積層したりすることも可能である。

本発明の有機EL素子の具体的な構成としては、（１）陽極／本発明
20 のアミン誘導体含有層／陰極、（２）陽極／本発明のアミン誘導体含有層／発光層／陰極、（３）陽極／本発明のアミン誘導体含有層／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／本発明のアミン誘導体含有層／発光層／電子注入層／陰極、（５）陽極／本発明のアミン誘導体含有層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（６）陽極／正孔
25 注入層／本発明のアミン誘導体含有層／電子注入層／陰極などの積層構造を挙げることができるが、これらの構成に限定されるわけではない。

これらの場合、正孔注入層及び電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層を設けることにより、発光性能を一段と向上させることができる。

また、アミン誘導体含有層を発光層として使用する場合、他の発光材料を添加すれば、発光色が変化したり、有機EL素子の発光効率が向上したりする。

また、本発明の有機EL素子は、いずれの構成であっても、基板に支持されていることが好ましいが、この基板については特に制限はなく、有機EL素子に従来から慣用されているもの、例えば、ガラス、透明プラスチック、導電性高分子、石英などからなる基板を用いることができる。

本発明の有機EL素子を構成する各層は、各層を構成すべき材料に公知の方法、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法などを適用して薄膜化することにより、形成することができる。

このようにして形成された各層、例えば発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選定することができるが、通常2 nm～5000 nmの範囲で選定される。

また、本発明の有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物やこれらの混合物を電極物質とするものを好ましく用いることができる。

本発明の有機EL素子に用いる電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、インジウムチンオキサイド(以後、ITOと略記する)、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。

なお、陽極は、上述の電極物質に蒸着やスパッタリングなどの方法を施し、薄膜を形成させることにより作製することができる。

この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくす

ることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /mm以下とするのが好ましい。なお、陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは10 \sim 400nmの範囲で選定される。

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、
5 電気伝導性化合物やこれらの混合物を電極物質とするものを好ましく使用できる。かかる電極物質の具体例としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金、アルミニウム/リチウム混合物、マグネシウム/銀混合物、インジウムなどが挙げられる。

10 陰極は、これらの電極物質に蒸着やスパッタリングなどの方法を適用して薄膜を形成することにより作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /mm以下とするのが好ましく、膜厚は通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは50 \sim 200nmの範囲で選定される。

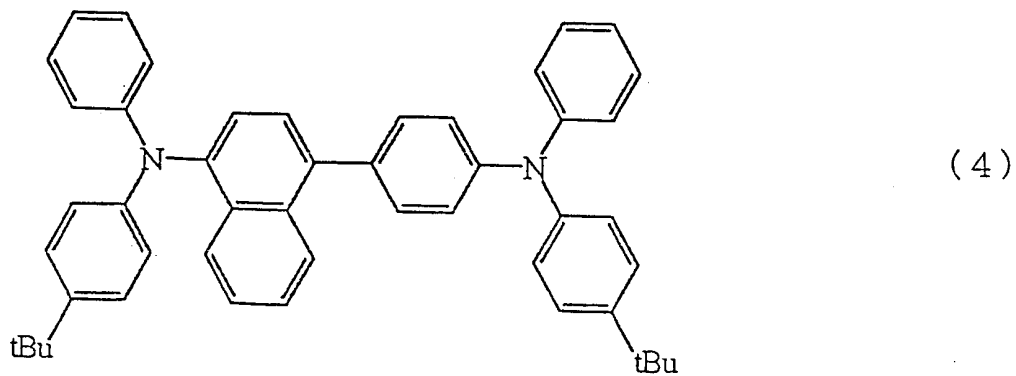
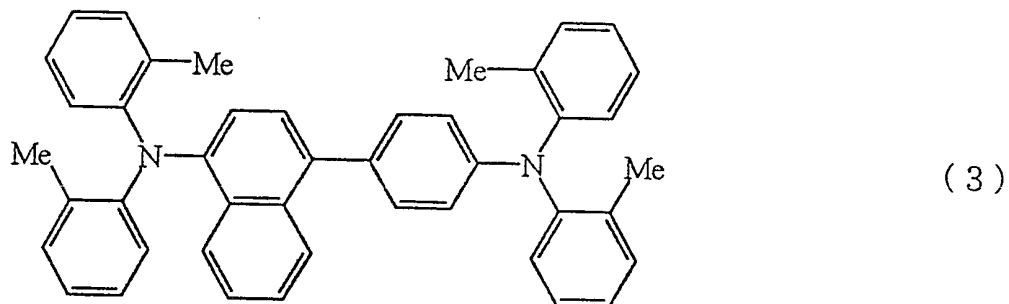
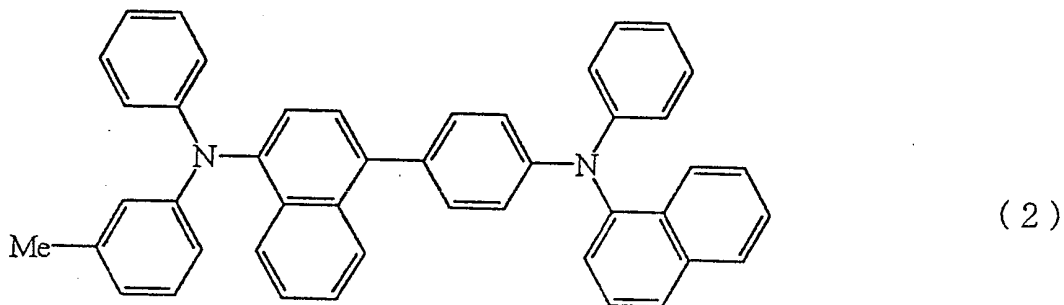
15 なお、本発明の有機EL素子においては、陽極及び陰極の一方又は両方を透明ないし半透明とし、発光を透過させて発光の取出し効率を向上させることが好ましい。

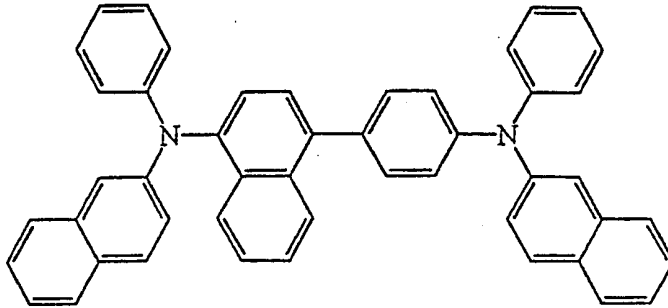
上述したように、本発明の有機EL素子の構成には各種の態様があり、各構成の有機EL素子における正孔注入層又は正孔輸送層は、正孔伝達化合物を含有する層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達
20 する機能を有する。したがって、正孔注入層又は正孔輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、陰極又は電子注入層より注入された電子を発光層に閉じ込めることも可能になるので、発光効率が向上するなど、発光性能に優れた有機EL素子を得ることができる。

25 本発明の有機EL素子に用いられるアミン誘導体は、正孔注入性能及び正孔輸送性能に優れており、しかも電子を閉じ込める作用も持っている

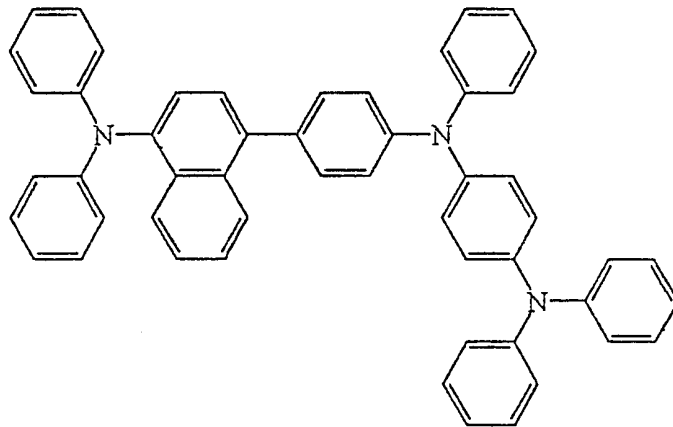
るので、本発明の有機EL素子は、発光性能に優れ高効率である。

本発明のアミン誘導体の具体例としては、下記化学式(2)～(15)で表される化合物を挙げることができる。

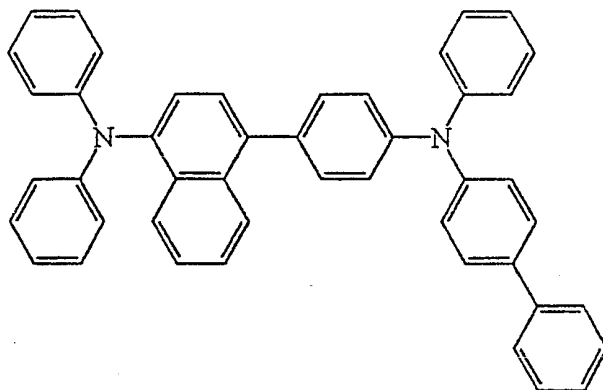




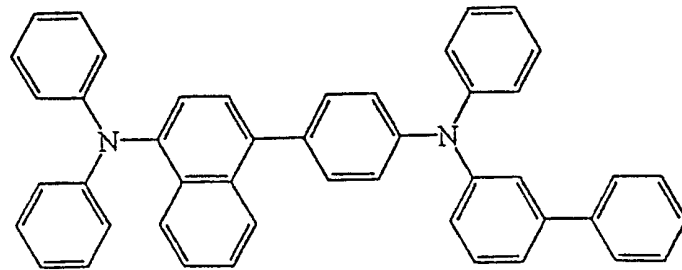
(5)



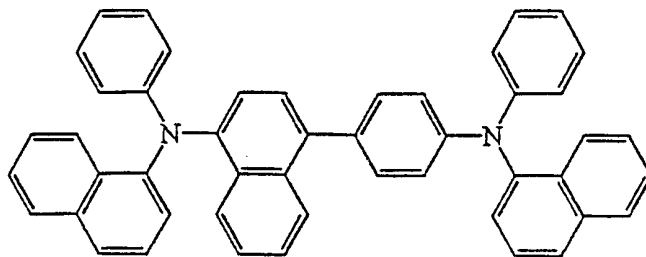
(6)



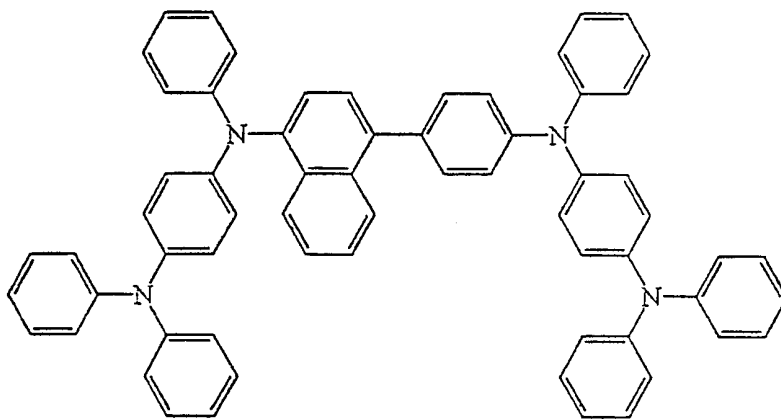
(7)



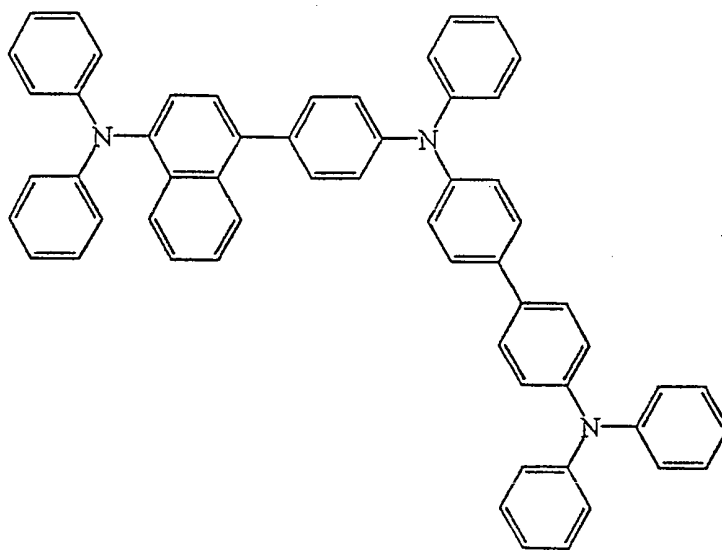
(8)



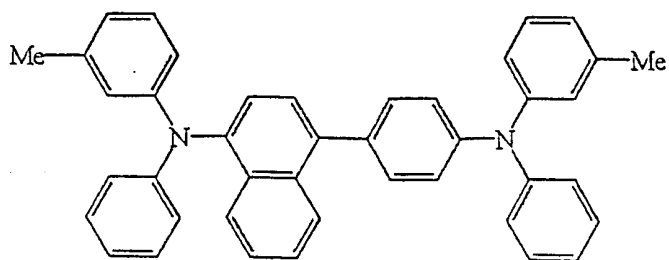
(9)



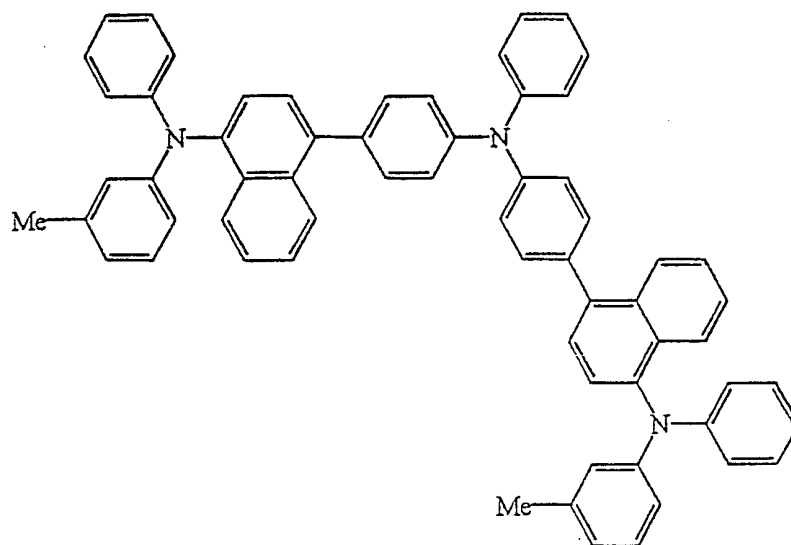
(10)



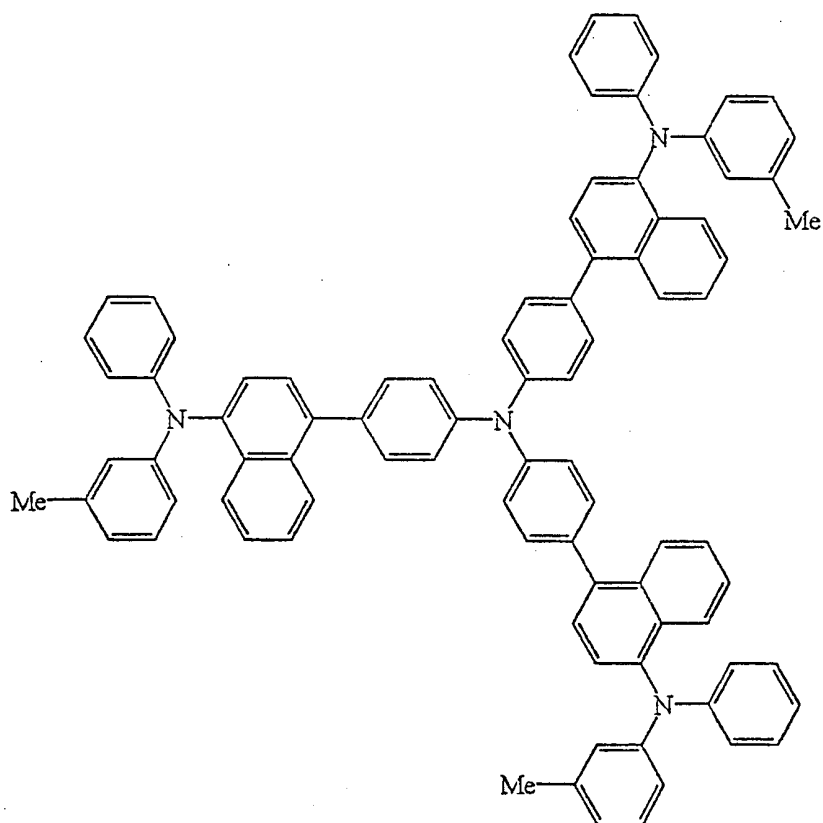
(11)



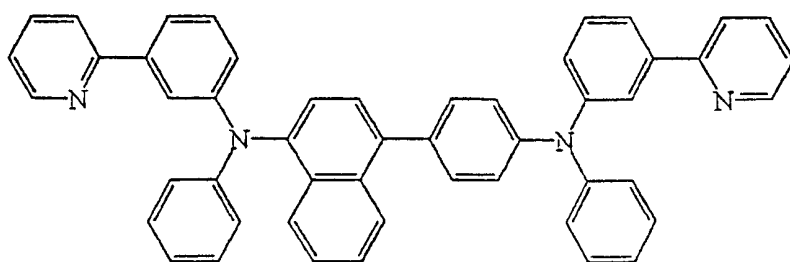
(12)



(13)



(14)



(15)

これらの化合物は、既知の合成法を利用して合成することができ、例えば、本明細書の実施例に記載の方法により得ることができる。すなわち、不活性ガス雰囲気下、トリアリールアミンのハロゲン化物の溶液に、アルキルリチウムなどの金属試薬を低温で加えて攪拌する。次いで、カップリング反応が進む金属試薬に置換するため、塩化亜鉛などをさらに加え攪拌する。これに、他のトリアリールアミンのハロゲン化物溶液とジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムなどのカップリング触媒とを加えて反応させることによって、本発明の化合物が得られる。ここで用いられる不活性ガスは、反応を阻害しないものなら何でもよく、例えば、窒素あるいはアルゴンガスなどが挙げられる。用いられる金属試薬としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウム、マグネシウムなどが挙げられる。反応温度に特に制限はなく、通常、 $-150^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で行われ、特に好ましくは $-100^{\circ}\text{C}\sim$ 室温で行われる。カップリング反応が進む金属としては、マグネシウム、スズ、亜鉛、ホウ素などが挙げられる。カップリング触媒としては、パラジウムやニッケルなどの金属の錯体が好ましい。反応溶媒は、反応を阻害しないものなら何でもよく、通常、ジエチルエーテル、ブチルメチルエーテルあるいはテトラヒドロフラン（以下、THFと略記する）などのエーテル系の溶媒が用いられる。

一方、本発明の有機EL素子に使用できる他の正孔注入材料及び正孔輸送材料については、光導電材料において正孔の電荷輸送材料として従来から慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層及び正孔輸送層にそれぞれ使用される公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

例えば、カルバゾール誘導体（*N*-フェニルカルバゾール、ポリビニ

ルカルバゾールなど)、トリアリールアミン誘導体 (TPD、芳香族第
3級アミンを主鎖又は側鎖に持つポリマー、1, 1-ビス(4-ジ-
p
-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N'-ジフェニル-N,
N'-ジナフチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4', 4''
5 -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、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー・ケ
ミカル・コミュニケーション第2175ページ1996年に記載されて
いる化合物、特開昭57-144558号公報、特開昭61-6203
8号公報、特開昭61-124949号公報、特開昭61-13435
10 4号公報、特開昭61-134355号公報、特開昭61-11216
4号公報、特開平4-308688号公報、特開平6-312979号
公報、特開平6-267658号公報、特開平7-90256号公報、
特開平7-97355号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-
126226号公報、特開平7-126615号公報、特開平7-33
15 1238号公報、特開平8-100172号公報及び特開平8-486
56号公報に記載されている化合物、アドバンスド・マテリアル第6巻
第677ページ1994年に記載されているスターバーストアミン誘導
体など)、スチルベン誘導体(日本化学会第72春季年会講演予稿集
(II)、1392ページ、2PB098に記載のものなど)、フタロシアニ
20 ン誘導体(無金属、銅フタロシアニンなど)、ポリシランなどが挙げら
れる。

なお、本発明の有機EL素子における正孔注入層及び正孔輸送層は、
これらの化合物の少なくとも一種を含有する一つの層で構成されてもよ
いし、また、該一つの層とは別種の化合物を含有する正孔注入層などを
25 積層したものであってもよい。

また、本発明のアミン誘導体は、発光材料としても適しており、これ

は、フェニルナフチレン基を導入したことに起因している。特に、発光色が青色であるため、青、緑、赤色の発光材料を添加することによって、有機EL素子の発光色を変化させることができる。

また、本発明の有機EL素子の構成層に用いられる化合物は、他の層
5 に用いられている化合物と励起錯体を形成しない方が良く、本発明のアミン誘導体は、他の化合物と励起錯体を形成しにくいという利点もある。これも、フェニルナフチレン基を導入したことによると考えられる。

上記各構成の本発明の有機EL素子における電子輸送層は、電子伝達化合物を含有するものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝
10 達する機能を有している。

このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。かかる電子伝達化合物の好ましい例としては、ジフェニルキノン誘導体（電子写真学会誌、30,3（1991）などに記載のもの）、ペリレン誘導体（J.Apply.Phys.,27,269（1988）などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（前
15 記文献、Jpn.J.Appl.Phys.,27,L713（1988）、アプライド・フィジックス・レター（Appl.Phys.Lett.）,55,1489（1989）などに記載のもの）、チオフェン誘導体（特開平4-212286号公報などに記載のもの）、トリアゾール誘導体（Jpn.J.Appl.Phys.,32,L917（1993）な
20 だに記載のもの）、チアジアゾール誘導体（第43回高分子学会予稿集、(III) P1a007などに記載のもの）、オキシニ誘導体の金属錯体（電子情報通信学会技術研究報告、92（311）,43（1992）などに記載のもの）、キノキサリン誘導体のポリマー（Jpn.J.Appl.Phys.,33,L250（1994）などに記載のもの）、フェナントロリン誘導体（第43回高分子
25 討論会予稿集、14J07などに記載のもの）などを挙げる事ができる。

また、本発明の有機EL素子に用いる他の発光材料としては、高分子

学会編・高分子機能材料シリーズ「光機能材料」（共立出版（1991），P236）に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができる。

- 5 具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クオターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1，4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン、1，4-ビス（4-メチルスチリル）ベンゼン、1，4-ビス（4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、1，4-ビス（5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、2，5-ビス（5-tert-ブチル-2-ベンズオキサゾリル）チオフェン、1，4-ジフェニル-1，3-ブタジエン、1，6-ジフェニル-1，3，5-ヘキサトリエン、1，1，4，4-テトラフェニル-1，3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭63-264692号公報記載のオキシニ誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサントレン染料、カルボスチリル染料、ペリレン染料、独国特許2534713号公報に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理学関係連合講演
- 10
- 15
- 20
- 278537号公報記載のスピロ化合物及び特開平4-363891号公報記載のオキサジアゾール系化合物が好ましい。

次に、本発明のアミン誘導体を用いた有機EL素子を作製する好適方法の一例について説明する。上述した陽極／本発明のアミン誘導体含有層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ

25

m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製した後、この陽極上にアミン誘導体の薄膜を形成させる。

アミン誘導体を薄膜化する方法としては、例えば、スピコート法、
5 キャスト法及び蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法を適用するのが好ましい。

なお、蒸着法を用いて薄膜化する場合、その蒸着条件は、アミン誘導体含有層に用いるアミン誘導体の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造及び会合構造などにより異なるが、一般に、ボート加熱温度50～4
10 00℃、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/sec、基板温度-150～+300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選定することが望ましい。

そして、このアミン誘導体含有層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、例えば、蒸着やスパッタリングなどの方法により、1μm
15 以下の薄膜で形成させて陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。

なお、上述の有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

このようにして得られた有機EL素子に直流電圧を印加する場合には、
20 陽極を+、陰極を-の極性として印加すればよく、電圧2～40V程度を印加すると、透明又は半透明の電極側（陽極及び陰極の一方又は両方）より発光が観測できる。

また、本発明の有機EL素子は、交流電圧を印加した場合にも発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

25 以上説明してきた本発明の有機EL素子は、発光性能に優れ高効率であるばかりでなく、保存時及び駆動時における耐久性も高い。これは、

本発明のアミン誘導体のガラス転移点（以下、T_gと略記する）が高いためであり、本発明の有機EL素子では、T_gが80℃以上のアミン誘導体を用いることが好ましく、T_gが100℃以上の化合物を用いることがさらに好ましい。

- 5 一般に、有機EL素子を構成する各層は、アモルファス状態であるので、これらの結晶化などが有機EL素子の破壊につながると考えられている。そのため、T_gが高い材料を用いることが好ましいのであり、例えば、本発明のアミン誘導体の一例である前記化学式（2）で表される
- 10 N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)-4-{4-(N-フェニル-N-ナフチル)アミノフェニル}ナフチルアミン（以下、PMPNAPNと略記する）のT_gは107℃で、TPDのT_gよりも約40℃高い。

また、有機EL素子を使用した表示装置は、温室中、車中などの高温になる場所や、直射日光の当たる場所などでの使用や保管を行う場合も

15 あり、このような過酷な条件に耐え得るように、使用材料化合物のT_gが高いことが、有機EL素子の長寿命につながることになる。

実施例

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は

20 これら実施例に限定されるものではない。

[T_g測定法]

T_gはDSCによって測定した。試料を融解後、急冷しガラスにした後、40℃/分で昇温した。

実施例1 PMPNAPN [化学式（2）の化合物]の合成

25 窒素雰囲気下、N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)-(4-ブロモ-1-ナフチル)アミン900mgの5ml THF溶液に、1.

6 mol / l のブチルリチウムのヘキサン溶液 1.7 ml を -78°C で滴下した。15分攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体 640 mg を添加し、室温で30分攪拌した。これに、N-フェニル-N-(1-ナフチル)-N-(4-ブロモフェニル)アミン 1 g の 5 ml THF 溶液及びビストリフェニルフォスフィンパラジウム 50 mg を加え、19時間加熱還流した。放冷後、水とトルエンを加え、有機層に抽出した。減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘプタン/トルエン=5/1）にて精製した。収量は 0.2 g であった。この化合物のトルエン中での蛍光色は青紫色であった。

- 10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 2.23$ (s, 3H), 6.7-7.6 (m, 26H), 7.81 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.0-8.04 (m, 3H).

得られた PMPNAPN の Tg を DSC によって測定したところ、 107°C であった。

- 15 実施例 2 4, 4'-ビス [4'' - {N-フェニル-N-(3'''-メチルフェニル)アミノ}ナフチル]トリフェニルアミン [化学式 (13) の化合物] (以下、BPMANT と略記する) の合成

実施例 1 で用いた N-フェニル-N-(1-ナフチル)-N-(4-ブロモフェニル)アミンを 4, 4'-ジブロモトリフェニルアミンに代
20 えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で合成した。

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 2.24$ (s, 6H), 6.7-7.6 (m, 39H), 8.0-8.1 (m, 4H).

得られた BPMANT の Tg を DSC によって測定したところ、 145°C であった。

- 25 実施例 3 4, 4', 4''-トリス [4''' - {N-フェニル-N-(3''''-メチルフェニル)アミノ}ナフチル]トリフェニルア

ミン [化学式 (14) の化合物] (以下、TPMANTと略記する) の合成

実施例1で用いたN-フェニル-N-(1-ナフチル)-N-(4-
5 ブロモフェニル)アミンを4, 4', 4''-トリヨードトリフェニル
アミンに代えた以外は、実施例1に準ずる方法で合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 2.25$ (s, 9H), 6.78
(bd, 3H), 6.8-7.0 (m, 9H), 7.60 (bd, 6
H), 7.11 (t, 3H), 7.2 (m, 6H), 7.3-7.6
(m, 24H), 8.06 (bd, 3H), 8.12 (bd, 3H).

10 得られたTPMANTのTgをDCSにて測定したところ、168°C
であった。

実施例4

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板の上にITOを蒸着法に
て50nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持
15 基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)
の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにPMPNAPNを入れ、別
のるつぼにトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、Alq
と略記する)を入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

るつぼを加熱し、膜厚50nmになるようにPMPNAPNを蒸着し
20 た。この上に、Alq入りのるつぼを加熱して、膜厚50nmになるよ
うにAlqを蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。

その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、グラファイト製
のるつぼからマグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同
時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸
25 着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に2
00nm積層蒸着して対向電極とし、有機EL素子を形成した。

I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀との混合電極を陰極として、得られた有機 E L 素子に直流電圧 5 V を印加すると、約 $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流が流れ、 $100 \text{ cd} / \text{m}^2$ の緑色の発光を得た。発光波長は 530 nm であった。

5 実施例 5

実施例 4 で用いた P M P N A P N を B P M A N T に代えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で有機 E L 素子を作製した。

I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた有機 E L 素子に直流電圧 5 V を印加すると、電流が $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度流れ、 $130 \text{ cd} / \text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

実施例 6

実施例 4 で用いた P M P N A P N を T P M A N T に代えた以外は、実施例 4 に準ずる方法で有機 E L 素子を作製した。

I T O 電極を陽極、マグネシウムと銀との混合電極を陰極として、得られた有機 E L 素子に直流電圧 5 V を印加すると、電流が $3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度流れ、 $70 \text{ cd} / \text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

実施例 7

実施例 4 と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼに P M P N A P N を入れ、別のるつぼに T P D を入れ、さらに別のるつぼに A l q を入れて真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した。

るつぼを加熱し、膜厚 30 nm になるように P M P N A P N を蒸着した。この上に、T P D 入りのるつぼを加熱して、膜厚 20 nm になるように T P D を蒸着した。さらにこの上に、A l q 入りのるつぼを加熱して、膜厚 50 nm になるように A l q を蒸着した。蒸着速度は 0.1 ~ 0.2 nm / 秒であった。

その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、グラファイト製の
のるつぼからマグネシウムを $1.2 \sim 2.4$ nm/秒の蒸着速度で、同
時にもう一方のるつぼから銀を $0.1 \sim 0.2$ nm/秒の蒸着速度で蒸
着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に
5 000 nm積層蒸着して対向電極とし、有機EL素子を形成した。

I T O電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得ら
れた有機EL素子に直流電圧5 Vを印加すると、約 7 mA/cm²の電
流が流れ、 180 cd/m²の緑色の発光を得た。

実施例 8

10 実施例 4と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、
石英製のるつぼにPMPNAPNを入れ、別のるつぼにTPDを入れ、
さらに別のるつぼに9, 9'-スピロピシラフルオレンを入れて真空槽
を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

るつぼを加熱し、膜厚50 nmになるようにTPDを蒸着した。この
15 上に、PMPNAPN入りのるつぼを加熱して、膜厚20 nmになるよ
うに蒸着した。さらにこの上に、9, 9'-スピロピシラフルオレン入
りのるつぼを加熱して、膜厚50 nmになるように蒸着した。蒸着速度
は $0.1 \sim 0.2$ nm/秒であった。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、グラファイト製の
20 るつぼからマグネシウムを $1.2 \sim 2.4$ nm/秒の蒸着速度で、同時
にもう一方のるつぼから銀を $0.1 \sim 0.2$ nm/秒の蒸着速度で蒸着
した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に20
0 nm積層蒸着して対向電極とし、有機EL素子を形成した。

I T O電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得ら
25 れた有機EL素子に直流電圧7 Vを印加すると、約 5 mA/cm²の電
流が流れ、PMPNAPNからの青色の発光を得た。

実施例 9

実施例 4 と同様に、透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼに PMPNAPN を入れ、別のるつぼに 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を入れ、さらに別のるつぼに 2, 5-ビス {5-(2-ベンゾ [b] チエニル) チエニル} -1, 1, 3, 4-テトラフェニルシラシクロペンタジエンを入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

るつぼを加熱し、膜厚 30 nm になるように 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を蒸着した。この上に、PMPNAPN 入りのるつぼを加熱して、膜厚 20 nm になるように蒸着した。さらにこの上に、2, 5-ビス {5-(2-ベンゾ [b] チエニル) チエニル} -1, 1, 3, 4-テトラフェニルシラシクロペンタジエン入りのるつぼを加熱して、膜厚 50 nm になるように蒸着した。蒸着速度は 0.1 ~ 0.2 nm/秒であった。

その後真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、グラファイト製のるつぼからマグネシウムを 1.2 ~ 2.4 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を 0.1 ~ 0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、有機 EL 素子を形成した。

I TO 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた有機 EL 素子に直流電圧 15 V を印加すると、約 100 mA/cm² の電流が流れ、赤色の発光を得た。

25 比較例 1

TPD の T_g を DSC で測定すると、69 °C であった。

比較例 2

実施例 4 で用いた PMPNAPN を TPD に代えた以外は、実施例 1 に準ずる方法で有機 EL 素子を作製した。

ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀との混合電極を陰極として、得られた有機 EL 素子に 100℃ で直流電圧を印加すると、数秒後に発光しなくなった。これに対して、実施例 4 で得られた有機 EL 素子は、100℃ において、直流電圧を印加すると 1 時間後にも発光していた。

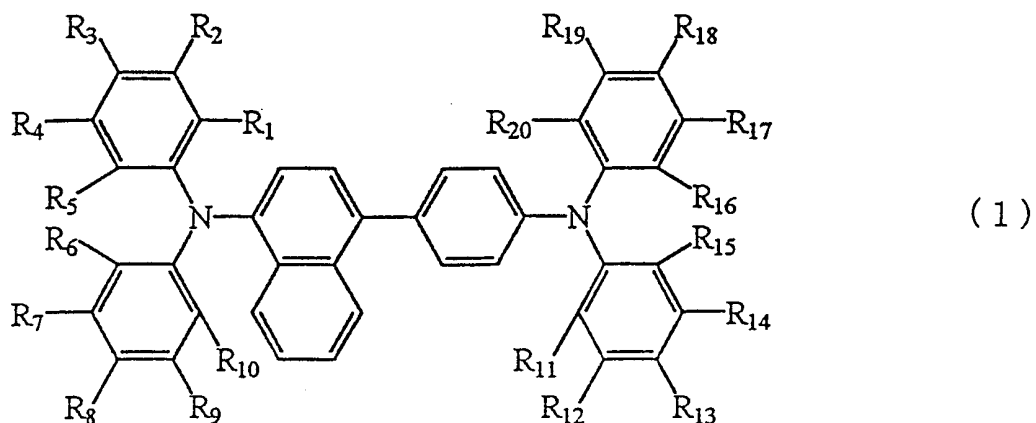
産業上の利用可能性

10 本発明のアミン誘導体は、正孔の移動度及び Tg が高く、有機 EL 素子及び電子写真の移動層に適している。さらに、発光材料及び電子輸送材料との間に励起錯体を作りにくいので、発光効率を落とすことなく、種々の各種材料と組み合わせた有機 EL 素子を作製することができ、
15 様々な発光色を得ることができる。また、発光効率も高いので、発光材料としても適している。

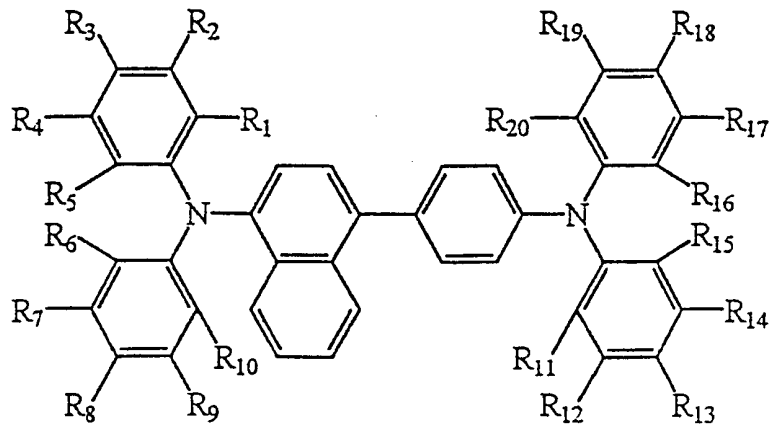
本発明の有機 EL 素子は、上記アミン誘導体を使用していることにより、高発光効率で長寿命を有し、かつフルカラー化が可能である。本発明の有機 EL 素子を用いることにより、寿命の長いフルカラーディスプレイなどを作製することができる。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されることを特徴とするアミン誘導体。



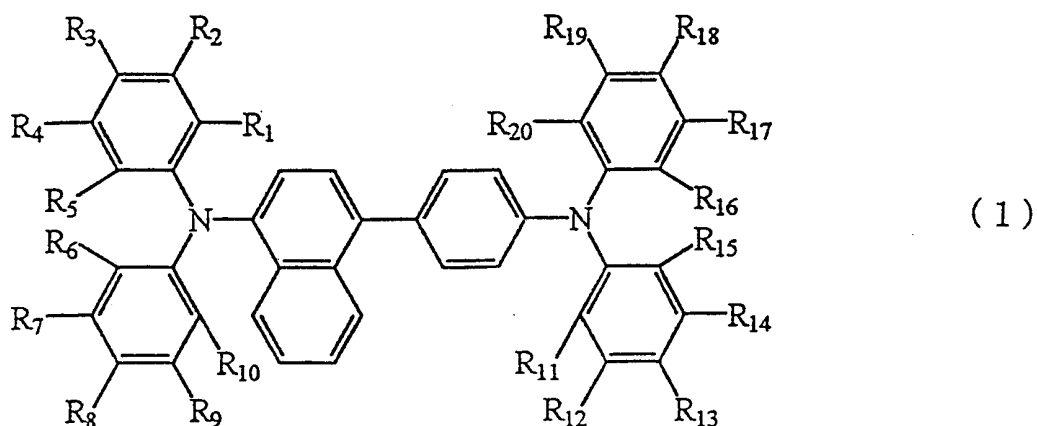
- [一般式(1)中、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]
2. 下記一般式(1)で表されるアミン誘導体含有してなることを特徴とする有機電界発光素子。



(1)

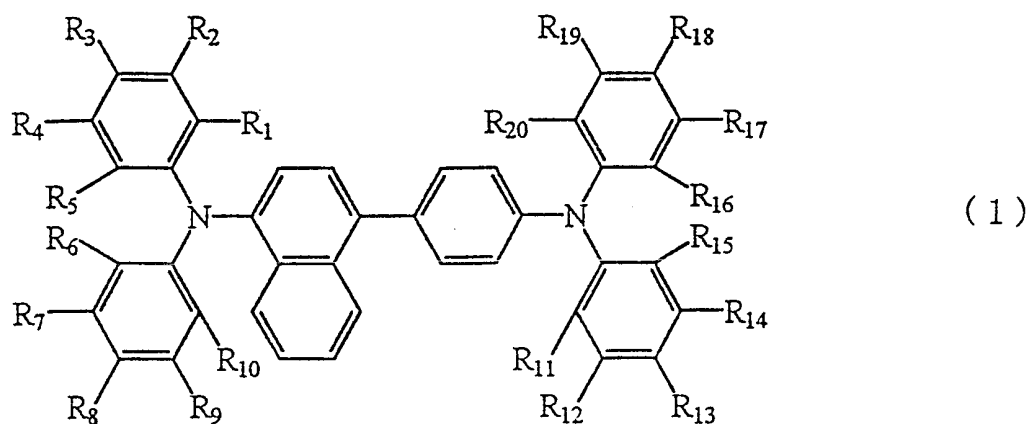
[一般式(1)中、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]

3. 正孔輸送層を有し、この正孔輸送層に一般式(1)で表されるアミン誘導体を含む請求項2に記載の有機電界発光素子。
4. 発光層を有し、この発光層に一般式(1)で表されるアミン誘導体を含む請求項2に記載の有機電界発光素子。
5. 正孔注入層を有し、この正孔注入層に一般式(1)で表されるアミン誘導体を含む請求項2に記載の有機電界発光素子。
6. 下記一般式(1)で表されるアミン誘導体からなることを特徴とする正孔輸送材料。



[一般式(1)中、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]

7. 下記一般式(1)で表されるアミン誘導体からなることを特徴とする有機電界発光材料。



[一般式(1)中、 $R_1 \sim R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、又は、置換若しくは無置換のヘテロ環基を示す。前記置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換のヘテロ環基は、任意の位置で縮合した構造のものであってもよい]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C07C211/54, C07C211/57, C07D213/38, H05B33/14, H05B33/22,
G03G5/06

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)

Int.Cl.⁶ C07C211/54, C07C211/57, C07D213/38, H05B33/14, H05B33/22,
G03G5/06

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-18566, A (Canon Inc.), 27 January, 1987 (27. 01. 87) (Family: none)	1
A	JP, 62-201451, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 5 September, 1987 (05. 09. 87) (Family: none)	1
A	JP, 9-255948, A (Motorola Inc.), 30 September, 1997 (30. 09. 97) & EP, 797375, A2	2-7
PA	JP, 10-251633, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22. 09. 98) & EP, 866110, A1	2-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* 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 document 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</p>	<p>"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</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
4 December, 1998 (04. 12. 98)

Date of mailing of the international search report
15 December, 1998 (15. 12. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁶ C07C211/54, C07C211/57, C07D213/38, H05B33/14, H05B33/22, G03G5/06			
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. ⁶ C07C211/54, C07C211/57, C07D213/38, H05B33/14, H05B33/22, G03G5/06			
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			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP, 62-18566, A (キャノン株式会社) 27. 1月. 1987(27. 01. 87) (ファミリーなし)	1	
A	JP, 62-201451, A (三田工業株式会社) 5. 9月. 1987(05. 09. 87) (ファミリーなし)	1	
A	JP, 9-255948, A (モトローラ・インコーポレイテッド) 30. 9月. 1997(30. 09. 97) &EP, 797375, A2	2~7	
P A	JP, 10-251633, A (東洋インキ製造株式会社) 22. 9月. 1998(22. 09. 98) &EP, 866110, A1	2~7	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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	04. 12. 98	国際調査報告の発送日	15 December 1998 (15.12.98)
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)	4 H 9049
		本堂 裕司 印	
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443