

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7699099号

(P7699099)

(45)発行日 令和7年6月26日(2025.6.26)

(24)登録日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 D 307/93 (2006.01)

C 0 7 D 307/93

C S P

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K 11/06

6 9 0

H 1 0 K 50/10 (2023.01)

H 0 5 B 33/14

B

H 1 0 K 50/15 (2023.01)

H 0 5 B 33/22

D

請求項の数 9 (全28頁)

(21)出願番号 特願2022-503707(P2022-503707)

(86)(22)出願日 令和3年2月25日(2021.2.25)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/007162

(87)国際公開番号 WO2021/172452

(87)国際公開日 令和3年9月2日(2021.9.2)

審査請求日 令和5年12月1日(2023.12.1)

(31)優先権主張番号 特願2020-29982(P2020-29982)

(32)優先日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000005315

保土谷化学工業株式会社

東京都港区東新橋一丁目9番2号

(74)代理人 110002170

弁理士法人翔和国際特許事務所

(72)発明者 加瀬 幸喜

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保

土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 高 相原

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保

土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 柳 丁浩

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保

土谷化学工業株式会社内

(72)発明者 李 峯香

最終頁に続く

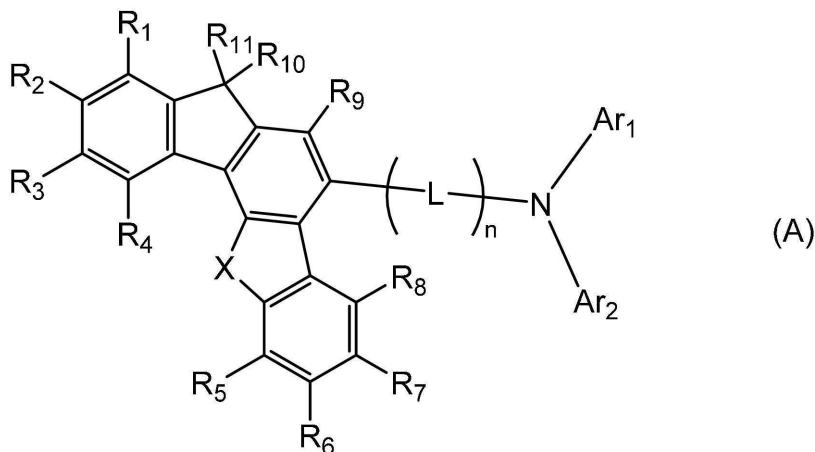
(54)【発明の名称】 アリールアミン化合物およびそれを用いる電子機器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(A)で表される、フルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物。

【化1】



10

(式中、R₁～R₁₁は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素

20

原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5～10 のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表す。

L は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基の 2 個基を表す。

n は、1 である。

Ar₁ 及び Ar₂ は、相互に同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。

X は、酸素原子を表す。

また、L と Ar₁、及び Ar₁ と Ar₂ は、互いに結合して環を形成していない。）

【請求項 2】

R₁₀ 及び R₁₁ が、置換若しくは無置換のメチル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基である、請求項 1 に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物。

【請求項 3】

L が、置換若しくは無置換のフェニレン基、置換若しくは無置換のビフェニレン基、又は置換若しくは無置換のナフチレン基である、請求項 1 又は 2 に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物。

【請求項 4】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層が請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン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 5】

前記有機層が電子阻止層である、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記有機層が正孔輸送層である、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記有機層が正孔注入層である、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記有機層が発光層である、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する電子部品を用いた電子機器において、前記有機層が請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を含む電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と略称する。）に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくはアリールアミン化合物と、該化合物を用いた有機 EL 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は自発光性素子であるため、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であることから、活発な研究がなされてきた。

10

20

30

40

50

【0003】

1987年にイーストマン・コダック社のC. W. Tangらは、各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより、有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の高輝度を得ている（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。

【0004】

現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされ、積層構造の各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

また、発光効率のさらなる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている（例えば、非特許文献2参照）。さらに、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されており、2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させた（例えば、非特許文献3参照）。

【0006】

発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性化合物や燐光発光性化合物又は遅延蛍光を放射する材料をドープして作製することもできる。前記非特許文献に記載されているように、有機EL素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える（例えば、非特許文献2参照）。

【0007】

有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、正孔、電子の両電荷を如何に効率良く発光層に受け渡すかが重要であり、キャリアバランスに優れた素子とする必要がある。故に、陽極から注入された正孔を発光層に供給する正孔注入性を高め、陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高める特性を有する材料を用いる事によって、発光層内で正孔と電子が再結合する確率を向上させ、更には発光層内で生成した励起子を閉じ込めることで高発光効率を得ることができる。その為には、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、更には電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

【0008】

また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起り、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起り、素子が劣化してしまう。その為、使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

【0009】

これまで有機EL素子に用いられてきた正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)ベンジジン(NPD)や種々の芳香族アミン誘導体がある（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。しかし、NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点(Tg)が96℃と低く、高温条件下では結晶化による素子特性の低下が起こる（例えば、非特許文献4参照）。

【0010】

また、前記特許文献に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が10⁻³cm²/Vs以上と優れた移動度を有する化合物があるが（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなど、更なる高効率化のためは、より電子阻止性が高く、薄

10

20

30

40

50

膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められていた。また、耐久性の高い芳香族アミン誘導体の報告があるが（例えば、特許文献3参照）、電子写真感光体に用いられる電荷輸送材料として用いたもので、有機EL素子として用いた例はなかった。

【0011】

この問題点を解決すべく、耐熱性や正孔注入性などの特性を改良した化合物として、置換カルバゾール構造やフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物が提案されているが（例えば、特許文献4及び特許文献5参照）、これらの化合物を正孔注入層又は正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、更なる低駆動電圧化や高発光効率化が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】US 5 7 9 2 5 5 7

【文献】US 5 6 3 9 9 1 4

【文献】US 7 7 5 9 0 3 0

【文献】US 8 0 2 1 7 6 4

【文献】KR 2 0 1 8 - 0 0 8 2 1 2 4

【文献】EP 2 6 8 4 9 3 2

【非特許文献】

【0013】

【文献】応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ（2001）

【文献】応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ（2001）

【文献】Appl. Phys. Lett., 98, 083302（2011）

【文献】有機EL討論会第三回例会予稿集13～14ページ（2006）

【発明の概要】

【0014】

本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、（1）正孔の注入・輸送性能に優れ、（2）電子阻止能力を有し、（3）薄膜状態での安定性が高く、（4）耐久性に優れた有機EL素子用の材料を提供する事である。

【0015】

本発明の材料を用いる事で、（1）発光効率及び電力効率が高く、（2）発光開始電圧及び実用駆動電圧が低く、（3）長寿命である有機EL素子を提供する事である。

【0016】

本発明者らは上記の目的を達成するために、フルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物が、正孔の注入・輸送能力、薄膜の安定性及び耐久性に優れている点に着目した。従来、同複素環基に、直接、窒素原子を結合させたアリールアミン化合物を正孔輸送材料として開発したが、同複素環基と窒素原子の間にアリーレン基を設ける事で、エネルギーギャップが広い材料及び耐熱性の高い材料の開発が可能となり、材料特性が飛躍的に向上した。有機EL素子においても、エネルギーギャップが広くなることで陰極側からの電子を遮断して電子流出を抑制し、発光層内に閉じ込める事で発光効率及び電力効率の性能向上に寄与した。また、発光効率の向上により消費電力が抑制され、素子内の負荷の低減を可能とし、かつ材料の耐熱性の向上により薄膜化の安定が向上したことで従来の寿命を上回る長寿命化を実現させることができた結果、本発明を完成するに至った（特許文献5参照）。

【0017】

1）すなわち本発明は、下記一般式（A）で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物である。

【0018】

10

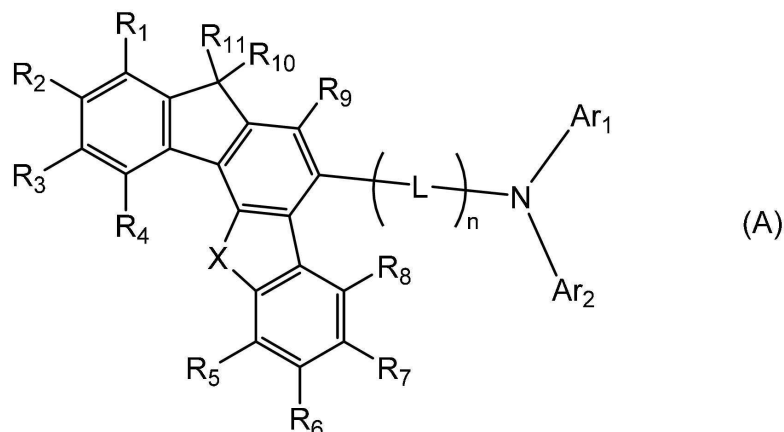
20

30

40

50

【化 1】



10

【0019】

前記式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、相互に同一でも異なってもよく、水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキルオキシ基、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基、又は置換若しくは無置換のアリールオキシ基を表す。

20

L は、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基の2価基を表す。

n は、1又は2であり、 n が2の時、 L は相互に同一でも異なってもよい。

Ar_1 及び Ar_2 は、相互に同一でも異なってもよく、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基、置換若しくは無置換の芳香族複素環基、又は置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。

30

X は、酸素原子、硫黄原子、又は置換基を有する窒素原子を表す。

また、 L と Ar_1 、及び Ar_1 と Ar_2 は、それぞれの基同士で、単結合、又は置換若しくは無置換のメチレン基、酸素原子、硫黄原子、及び置換基を有する窒素原子から選ばれる連結基を介して、互いに結合して環を形成してもよい。

【0020】

2) また本発明は、前記一般式(A)において、

R_{10} 及び R_{11} が置換若しくは無置換のメチル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基である、上記1)記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物である。

【0021】

40

3) また本発明は、前記一般式(A)において、

X が酸素原子である、上記1)又は2)記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物である。

【0022】

4) また本発明は、前記一般式(A)において、

L が、置換若しくは無置換のフェニレン基、置換若しくは無置換のビフェニレン基、又は置換若しくは無置換のナフチレン基の2価基である、上記1)から3)のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物である。

【0023】

5) また本発明は、前記一般式(A)において、

50

nが1である、上記1)から4)のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物である。

【0024】

6) 一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機EL素子において、前記有機層が上記1)から5)のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を含む有機EL素子である。

【0025】

7) また本発明は、上記有機層が電子阻止層である上記6)記載の有機EL素子である。

【0026】

8) また本発明は、上記有機層が正孔輸送層である上記6)記載の有機EL素子である。

【0027】

9) また本発明は、上記有機層が正孔注入層である上記6)記載の有機EL素子である。

【0028】

10) また本発明は、上記有機層が発光層である上記6)記載の有機EL素子である。

【0029】

11) また本発明は、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する電子部品を用いた電子機器において、前記有機層が上記1)から5)のいずれか一項に記載のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を含む電子機器である。

【0030】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における、「炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5~10のシクロアルキル基」又は「炭素原子数2~6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、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、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、及び2-ブテニル基などを挙げることができる。

【0031】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などのシリル基；メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基若しくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基を挙げることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基と置換しているベンゼン環が、又は同一のベンゼン環に複数置換された置換基同士が、単結合、又は置換若し

10

20

30

40

50

くは無置換のメチレン基、酸素原子、硫黄原子、及び置換基を有する窒素原子から選ばれる連結基を介して、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0032】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「炭素原子数5~10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などを挙げることができる。

【0033】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキルオキシ基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキルオキシ基」における「置換基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」として示したものと同様のものを挙げることができ、とりうる態様も、同様のものを挙げることができる。

【0034】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、アザフルオレニル基、ジアザフルオレニル基、アザスピロビフルオレニル基、ジアザスピロビフルオレニル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、及びカルボリニル基などの他に、炭素数6~30からなるアリール基、又は炭素数2~20からなるヘテロアリール基などが挙げられる。

【0035】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」又は「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5~10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2~6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」として示したものと同様のものを挙げることができ、とりうる態様も、同様のものを挙げることができる。

【0036】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換若しくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ビフェニリルオキシ基、ターフェニリルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などが挙げられる。

【0037】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換アリールオキシ基」における「置換基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」として示したものと同様のものを挙げることができ、とりうる態様も、同様のものを挙げるができる。

【0038】

一般式(A)中の $R_1 \sim R_9$ としては、薄膜状態での安定性の観点から、水素原子、重水素原子、又は置換若しくは無置換のフェニル基が好ましく、水素原子、重水素原子又は無置換のフェニル基がより好ましい。

10

【0039】

一般式(A)中の R_{10} 及び R_{11} としては、化合物の耐熱性の観点から、置換若しくは無置換のメチル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基が好ましく、無置換のメチル基又は無置換のフェニル基がより好ましい。また、 R_{10} と R_{11} は、同一であることが好ましい。

【0040】

一般式(A)中のLで表される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」として示したものと同様のものから水素原子を1個除いた基を挙げるができる。

20

【0041】

一般式(A)中のLで表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」又は「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」として示したものと同様のものを挙げることができ、とりうる態様も、同様のものを挙げることができる。

30

【0042】

一般式(A)中のLとしては、正孔輸送性及び電子阻止能力の観点から、置換若しくは無置換のフェニレン基、置換若しくは無置換のビフェニレン基、又は置換若しくは無置換のナフチレン基が好ましく、無置換のフェニレン基、無置換のビフェニレン基、又は無置換のナフチレン基がより好ましく、無置換のフェニレン基、又は無置換のナフチレン基が特に好ましい。

また、一般式(A)中のnは、1であることが好ましい。

【0043】

一般式(A)中の Ar_1 及び Ar_2 で表される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」としては、一般式(A)中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換若しくは無置換の芳香族複素環基」又は「置換若しくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」又は「縮合多環芳香族基」として示したものと同様のものを挙げるができる。

40

【0044】

一般式(A)中の Ar_1 及び Ar_2 で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」又は「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、一般式(A)

50

中の $R_1 \sim R_{11}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5～10のシクロアルキル基」又は「置換基を有していてもよい炭素原子数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」として示したものと同様のものを挙げることで、とりうる態様も、同様のものを挙げるができる。

【0045】

一般式(A)中の Ar_1 及び Ar_2 としては、正孔輸送性及び電子阻止能力の観点から、無置換のフェニル基、又は無置換のビフェニル基が好ましい。

【0046】

一般式(A)中のXは、正孔輸送性及び電子阻止能力の観点から、酸素原子であることが好ましい。

【0047】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(A)で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層又は発光層の構成材料として使用することが好ましく、正孔輸送層又は電子阻止層の構成材料として使用することがより好ましい。

【0048】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、従来の正孔輸送材料より、(1)正孔の注入特性が良い、(2)正孔の移動度が大きい、(3)電子阻止能力に優れている、(4)電子耐性が高い、(5)薄膜状態で安定に存在する、(6)耐熱性に優れている、などの特性があり、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を有機EL素子に使用することで、(7)発光効率が高い、(8)発光開始電圧が低い、(9)実用駆動電圧が低い、(10)長寿命、などの特性が得られる。

【0049】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、正孔の注入・輸送性能、薄膜の安定性及び耐久性に優れている。それにより、同化合物を正孔注入材料及び／又は正孔輸送材料として用いて作製された正孔注入層及び／又は正孔輸送層を有する有機EL素子は、発光層への正孔輸送効率が向上して、発光効率が向上すると共に、駆動電圧が低下することで素子の耐久性が向上させることができ、高効率、低駆動電圧、長寿命の特性を得ることができる。

【0050】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、電子阻止能力に優れて、電子耐性が高く、かつ薄膜状態においても安定であり、発光層内で生成した励起子を閉じ込める特徴がある。それにより、同化合物を電子阻止材料として用いて作製された電子阻止層を有する有機EL素子は、正孔と電子が再結合する確率が向上して熱失活が抑制されるため高い発光効率を有し、駆動電圧が低下して電流耐性が改善されることで最大発光輝度が向上している。

【0051】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、正孔輸送性に優れ、かつバンドギャップが広い。それにより、同化合物をホスト材料として用いて作製された発光層を有する有機EL素子は、ドーパントと呼ばれる蛍光発光体や燐光発光体、遅延蛍光発光体を担持させて発光層を形成することで駆動電圧が低下し、発光効率が改善される。

【0052】

よって、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層又は発光層の材料として有用であり、従来の有機EL素子の発光効率及び駆動電圧、そして耐久性を改良することができる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

10

20

30

40

50

【図 1】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (1) ~ 化合物 (15) を示す図である。

【図 2】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (16) ~ 化合物 (30) を示す図である。

【図 3】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (31) ~ 化合物 (45) を示す図である。

【図 4】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (46) ~ 化合物 (60) を示す図である。

【図 5】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (61) ~ 化合物 (75) を示す図である。

10

【図 6】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (76) ~ 化合物 (90) を示す図である。

【図 7】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (91) ~ 化合物 (105) を示す図である。

【図 8】一般式 (A) で表されるアリールアミン化合物の好ましい具体例として、化合物 (106) ~ 化合物 (114) を示す図である。

【図 9】本発明の有機 EL 素子構成の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0054】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、新規な化合物であるが、これら化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる（例えば、特許文献 5 参照）。

20

【0055】

本発明の有機 EL 素子に好適に用いられる、前記一般式 (A) で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物の中で、好ましい化合物の具体例を図 1 ~ 図 8 に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0056】

一般式 (A) で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土等による吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などの公知の方法で行うことができる。化合物の同定は、NMR 分析で行うことができる。物性値としては、融点、ガラス転移点 (Tg) と仕事関数の測定などが挙げられる。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点 (Tg) は薄膜状態の安定性の指標となり、仕事関数は正孔注入性や正孔輸送性、又は電子阻止性の指標となるものである。

30

【0057】

融点とガラス転移点 (Tg) は、例えば、粉体を用いて高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって測定することができる。

【0058】

仕事関数は、例えば、ITO 基板の上に 100 nm の薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202）によって求めることができる。

40

【0059】

本発明の有機 EL 素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び陰極からなるもの、また、正孔輸送層と発光層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するものが挙げられる。これらの多層構造においては、1つの有機層が何層かの役割を兼ねることが可能であり、例えば 1つの有機層が、正孔注入層と正孔輸送層を兼ねた構成とすること、電子注入層と電子輸送層を兼ねた構成とすること、などもできる。また、同一の機能を有する有機層を 2 層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を 2 層積層した構成、発光層を 2 層積層した構成、電子輸送層を 2 層積層した構成、などもできる。

50

【0060】

本発明の有機EL素子の陽極として、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。本発明の有機EL素子の正孔注入層の材料として、銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、分子中にトリフェニルアミン構造又はカルバゾリル構造を2個以上有し、それぞれが単結合又はヘテロ原子を含まない2価基で連結した構造を有するアリールアミン化合物、ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物、及び塗布型の高分子材料などを用いることができる。

【0061】

本発明の有機EL素子の正孔注入層及び正孔輸送層の材料として、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物の他に、N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN，N'-ジフェニル-N，N'-ジ(α-ナフチル)-ベンジジン(以後、NPDと略称する)、N，N，N'，N'-テトラビフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1，1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以後、TAPCと略称する)、及び分子中にトリフェニルアミン構造又はカルバゾリル構造を2個以上有し、それぞれが単結合又はヘテロ原子を含まない2価基で連結した構造を有するアリールアミン化合物などを用いることができる。これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、又はこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。また、正孔の注入・輸送層の材料として、ポリ(3，4-エチレンジオキシチオフェン)(以後、PEDOTと略称する)／ポリ(スチレンスルフォネート)(以後、PSSと略称する)などの塗布型の高分子材料を用いることができる。

【0062】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層には、これらの層に通常使用される材料に対してトリスブROMフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレノ誘導体(例えば、特許文献6参照)などをPドーピングしたものや、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

【0063】

本発明の有機EL素子の電子阻止層の材料として、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物が用いられる他に、4，4'，4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(以後、CTTAと略称する)、9，9-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1，3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(以後、mCPと略称する)、2，2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(以後、Ad-Czと略称する)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は正孔輸送層の材料を兼ねてもよい。

【0064】

本発明の有機EL素子の発光層の材料として、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物が用いられる他に、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよく、ホスト材料として、アントラセン誘導体が好ましく用いられるが、本発明のアリールアミン化合物をはじめとする前記発光材料に加え、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール誘導体、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体及びポリジアルキルフルオレ

ン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレン及びそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体及びアミノスチリル誘導体などを用いることができる。

【0065】

また、発光材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、Ir(ppy)₃などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp₂Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などを挙げることができ、このときのホスト材料としては、正孔注入・輸送性のホスト材料として、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)、TCCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などに加え、本発明のアリアルアミン化合物を挙げることができ、電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを挙げることができる。このような材料を用いることで、高性能の有機EL素子を作製することができる。

10

【0066】

燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは、濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によって行うことが好ましい。

【0067】

また、発光材料として、PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である(例えば、非特許文献3参照)。

20

【0068】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層の材料として、バソクプロイン(以後、BCPと略称する)などのフェナントロリン誘導体、BALqなどのキノリノール誘導体の金属錯体、各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体及びトリアジン誘導体などの、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。

【0069】

本発明の有機EL素子の電子輸送層の材料として、Alq₃、BALqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体及びシロール誘導体などを用いることができる。

30

【0070】

本発明の有機EL素子の電子注入層の材料として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、リチウムキノリノールなどのキノリノール誘導体の金属錯体、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、並びにイッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びセシウム(Cs)などの金属などを用いることができる。電子注入層は、電子輸送層と陰極の好ましい選択により省略することができる。

40

【0071】

さらに、電子注入層及び電子輸送層には、これらの層に通常使用される材料に対してセシウムなどの金属をNドーピングしたものを用いることができる。

【0072】

本発明の有機EL素子の陰極としては、アルミニウムのような仕事関数の低い金属、並びにマグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、及びアルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

【0073】

50

有機EL素子を構成する各層に用いられるこれらの材料は、蒸着法、スピンコート法及びインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。また、これらの材料は、単独で成膜してもよいが、複数種を混合して成膜することもでき、それぞれを単層として使用できる。また、これらの材料を単独で成膜した層同士の積層構造、混合して成膜した層同士の積層構造、又はこれらの材料を単独で成膜した層と複数種を混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

【実施例】

【0074】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0075】

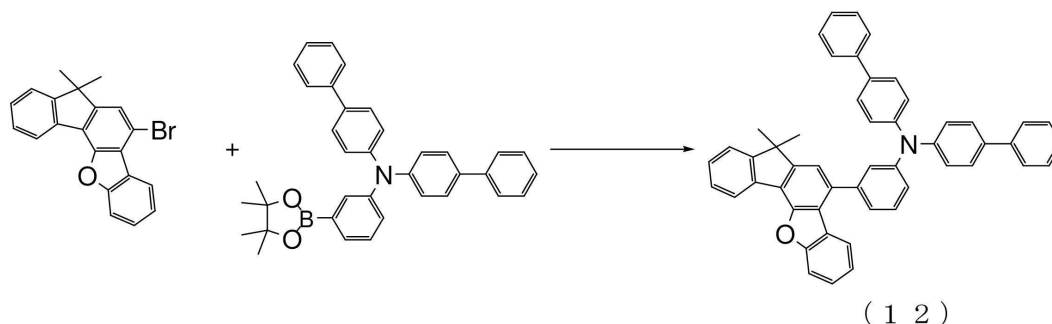
〔実施例1〕

<ビス(ビフェニル-4-イル)-{3-(7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-アミン(化合物(12))の合成>

反応容器に、5-ブロモ-7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン:7.0g、ビス(ビフェニル-4-イル)-{3-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-フェニル}-アミン:12.1g、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II):0.3g、炭酸水素ナトリウム:2.4gを仕込み、THF/H₂O混合溶媒下にて一晩還流撹拌した。放冷した後、系内に酢酸エチル/H₂Oを加え、抽出及び分液操作にて有機層を取り出し、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をジクロロメタン/アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビス(ビフェニル-4-イル)-{3-(7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-アミン(化合物(12))の白色粉体:12.2g(収率:92.9%)を得た。

【0076】

【化2】



【0077】

得られた白色粉体について、¹H-NMR(CDCl₃)で以下の37個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ(ppm)=8.30(1H), 7.68(1H), 7.62(1H), 7.61-7.50(11H), 7.49(1H), 7.44(6H), 7.39(2H), 7.33(7H), 7.18(1H), 1.61(6H)。

【0078】

〔実施例2〕

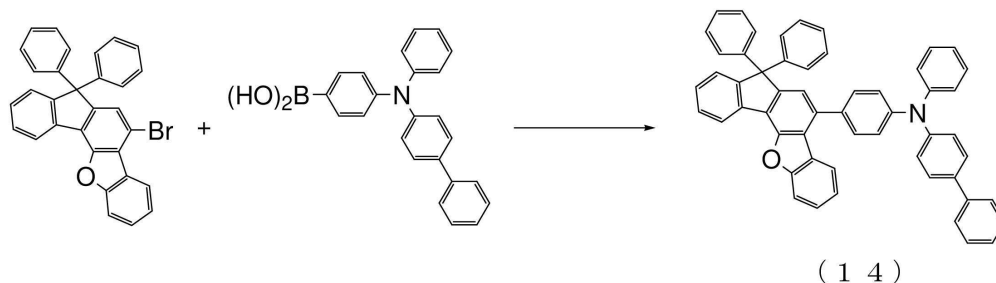
<ビフェニル-4-イル-{4-(7,7-ジフェニル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-フェニルアミン(化合物(14))の合成>

反応容器に、5-ブロモ-7,7-ジフェニル-7H-12-オキサインデノ[1,

2-a] フルオレン：10.0 g、4-(ビフェニル-4-イル-フェニル-アミノ)-フェニルボロン酸：9.0 g、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)：0.3 g、炭酸水素ナトリウム：3.5 gを仕込み、THF/H₂O混合溶媒下にて一晚還流撹拌した。放冷した後、系内に酢酸エチル/H₂Oを加え、抽出及び分液操作にて有機層を取り出し、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をジクロロメタン/アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビフェニル-4-イル-{4-(7, 7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1, 2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-フェニル-アミン(化合物(14))の淡黄色粉体：8.5 g(収率：56.9%)を得た。

【0079】

【化3】



【0080】

得られた淡黄色粉体について、¹H-NMR(CDCl₃)で以下の37個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ(ppm) = 8.38(1H), 7.78(1H), 7.73(1H), 7.63(2H), 7.56(2H), 7.49(7H), 7.39-7.20(22H), 7.11(1H).

【0081】

【実施例3】

<ビフェニル-4-イル-{3-(7, 7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1, 2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-フェニル-アミン(化合物(52))の合成>

反応容器に、5-ブロモ-7, 7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1, 2-a]フルオレン：7.0 g、ビフェニル-4-イル-フェニル-{3-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-フェニル}-アミン：7.4 g、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)：0.2 g、炭酸水素ナトリウム：2.4 gを仕込み、THF/H₂O混合溶媒下にて一晚還流撹拌した。放冷した後、系内に酢酸エチル/H₂Oを加え、抽出及び分液操作にて有機層を取り出し、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をアセトン溶媒による再結晶精製を行うことで、ビフェニル-4-イル-{3-(7, 7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1, 2-a]フルオレン-5-イル)-フェニル}-フェニル-アミン(化合物(52))の白色粉体：8.5 g(収率：81.3%)を得た。

【0082】

10

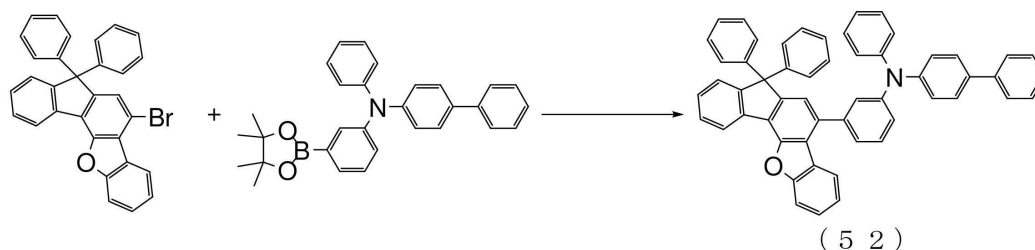
20

30

40

50

【化 4】



10

【 0 0 8 3 】

得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 37 個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ (ppm) = 8.35 (1H), 7.69 (1H), 7.62 (1H), 7.57 (2H), 7.54–7.19 (30H), 7.17 (1H), 7.06 (1H).

【 0 0 8 4 】

〔実施例 4〕

<ビス(ビフェニル-4-イル) - {4-(7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル) - フェニル} - アミン(化合物(7))の合成>

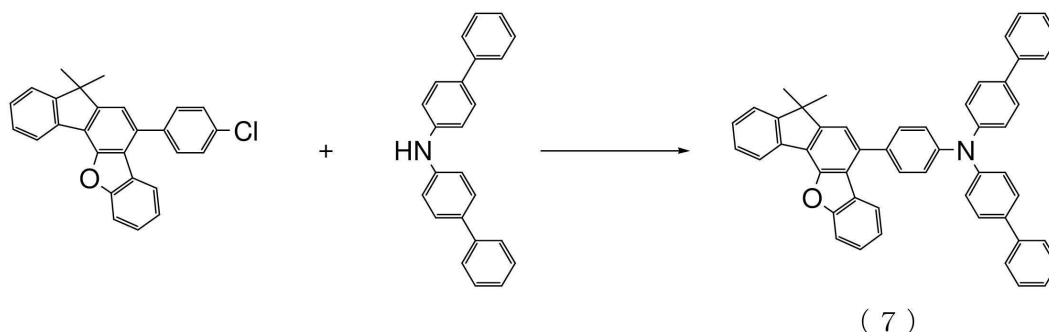
20

反応容器に、5-(4-クロロフェニル)-7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン: 4.0 g、ビス(ビフェニル-4-イル) - アミン: 4.2 g、ビス(トリ-*t*-ブチルホスフィン)パラジウム(0): 0.1 g、*t*-ブトキシナトリウム: 3.0 g を仕込み、トルエン溶媒下にて一晩還流撹拌した。放冷した後、濾過して得た濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をジクロロメタン/アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビス(ビフェニル-4-イル) - {4-(7,7-ジメチル-7H-12-オキサインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル) - フェニル} - アミン(化合物(7))の黄色粉体: 5.2 g (収率: 75.4%)を得た。

【 0 0 8 5 】

30

【化 5】



40

【 0 0 8 6 】

得られた黄色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の 37 個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ (ppm) = 8.29 (1H), 7.74 (1H), 7.69 (1H), 7.62 (6H), 7.58 (4H), 7.51–7.41 (7H), 7.39–7.30 (10H), 7.22 (1H), 1.60 (6H).

【 0 0 8 7 】

〔実施例 5〕

<ビス(ビフェニル-4-イル) - {4-(7,7-ジフェニル-7H-12-オキサ-

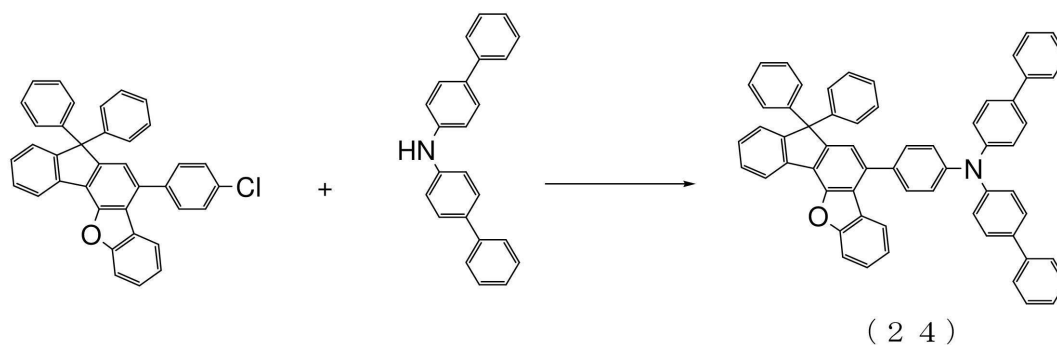
50

インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル〕－フェニル〕－アミン（化合物（２４））の合成＞

反応容器に、５－（４－クロロフェニル）－７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサ－インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン：８．１ｇ、ビス（ビフェニル－４－イル）－アミン：５．５ｇ、ビス（トリ－ｔ－ブチルホスフィン）パラジウム（０）：０．２ｇ、ｔ－ブトキシナトリウム：３．０ｇを仕込み、トルエン溶媒下にて一晩還流撹拌した。放冷した後、濾過して得た濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をモノクロロベンゼン／アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビス（ビフェニル－４－イル）－〔４－（７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサ－インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル〕－アミン（化合物（２４））の白色粉体：９．８ｇ（収率：７８．１％）を得た。

【００８８】

【化６】



【００８９】

得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 ）で以下の４１個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ （ppm）＝８．３５（１Ｈ），７．７５（１Ｈ），７．７１（１Ｈ），７．６０（４Ｈ），７．５５（４Ｈ），７．５１（２Ｈ），７．４９－７．４０（７Ｈ），７．３４（２Ｈ），７．３３－７．２６（１２Ｈ），７．２５－７．１８（７Ｈ）。

【００９０】

〔実施例６〕

<（ビフェニル－２－イル）－（ビフェニル－４－イル）－〔４－（７，７－ジメチル－７Ｈ－１２－オキサ－インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル〕－アミン（化合物（２６））の合成＞

反応容器に、（ビフェニル－４－イル）－（ビフェニル－４－イル）－〔４－（７，７－ジメチル－７Ｈ－１２－オキサ－インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル〕－アミン：９．０ｇ、２－ブロモビフェニル：３．９ｇ、酢酸パラジウム（II）：０．１ｇ、トリ－ｔ－ブチルホスフィン：０．２ｇ、ｔ－ブトキシナトリウム：２．０ｇを仕込み、トルエン溶媒下にて３時間還流撹拌した。放冷した後、濾過して得た濾液を濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフ（担体：シリカゲル、溶離液：ジクロロメタン／ｎ－ヘプタン）によって精製を行うことで、（ビフェニル－２－イル）－（ビフェニル－４－イル）－〔４－（７，７－ジメチル－７Ｈ－１２－オキサ－インデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル〕－アミン（化合物（２６））の白色粉体：７．６ｇ（収率：６８．４％）を得た。

【００９１】

10

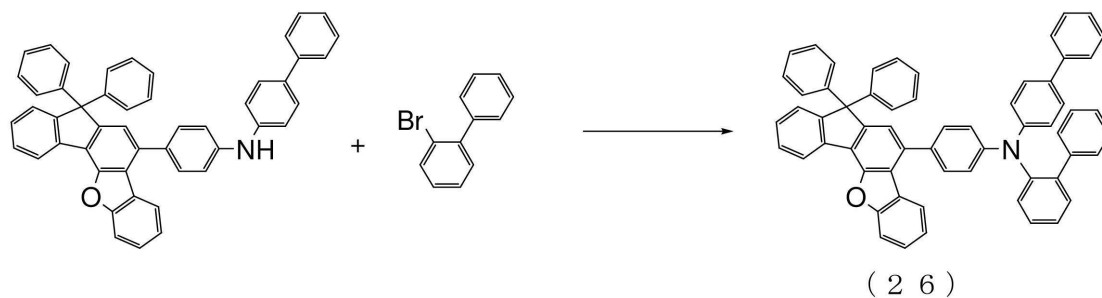
20

30

40

50

【化 7】



10

【0092】

得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の41個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ (ppm) = 8.33 (1H), 7.68 (1H), 7.55 (2H), 7.51 (1H), 7.50–7.38 (10H), 7.37–7.08 (24H), 6.91 (2H) .

【0093】

【実施例 7】

<ジフェニル- {1-(7,7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル)-ナフタレン-4-イル}-アミン(化合物(43))の合成>

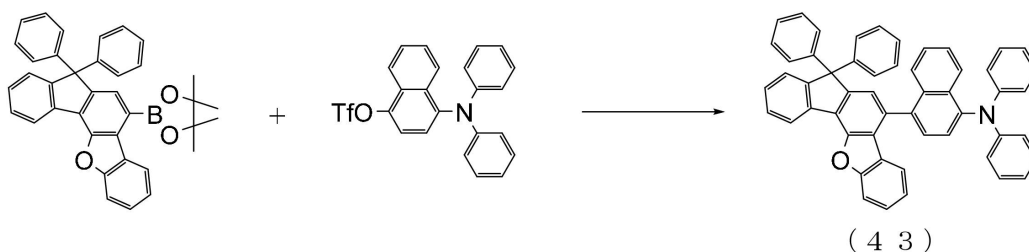
20

反応容器に、5-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)-7,7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1,2-a]フルオレン: 8.7g、ジフェニルアミノ-ナフタレン-4-イルトリフルオロメタンスルホナート: 6.0g、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II): 0.2g、炭酸水素ナトリウム: 1.7gを仕込み、THF/ H_2O 混合溶媒下に一晚還流撹拌した。放冷した後、系内にメタノールを加えて析出した固体を濾過して粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン/アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ジフェニル- {1-(7,7-ジフェニル-7H-12-オキサーインデノ[1,2-a]フルオレン-5-イル)-ナフタレン-4-イル}-アミン(化合物(43))の淡黄色粉体: 4.4g (収率: 45.9%)を得た。

30

【0094】

【化 8】



40

【0095】

得られた淡黄色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の35個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ (ppm) = 8.40 (1H), 8.07 (1H), 7.68 (1H), 7.61 (1H), 7.56 (1H), 7.52 (1H), 7.50 (1H), 7.46 (1H), 7.42 (1H), 7.40–7.17 (18H), 7.13 (4H), 6.97 (3H), 6.71 (1H) .

【0096】

50

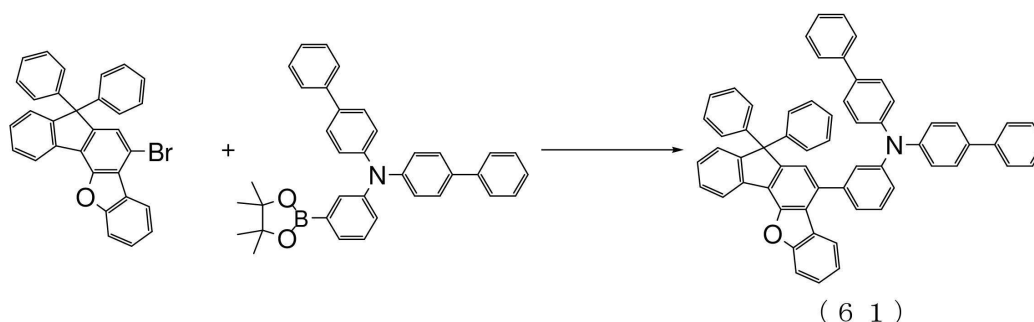
〔実施例 8〕

＜ビス（ビフェニル－４－イル）－{３－（７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル}－アミン（化合物（６１））の合成＞

反応容器に、５－ブロモ－７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン：１０．０ｇ、ビス（ビフェニル－４－イル）－{３－（４，４，５，５－テトラメチル－〔１，３，２〕ジオキサボロラン－２－イル）－フェニル}－アミン：１２．９ｇ、〔１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕ジクロロパラジウム（Ⅱ）：０．３ｇ、炭酸水素ナトリウム：２．６ｇを仕込み、ＴＨＦ／Ｈ₂O混合溶媒下にて２時間還流撹拌した。放冷した後、系内に酢酸エチル／Ｈ₂Oを加え、抽出及び分液操作にて有機層を取り出し、濃縮して粗生成物を得た。得られた粗生成物をジクロロメタン／アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビス（ビフェニル－４－イル）－{３－（７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－フェニル}－アミン（化合物（６１））の白色粉体：１４．５ｇ（収率：８７．９％）を得た。

【００９７】

【化 ９】



【００９８】

得られた白色粉体について、¹H-NMR（ＣＤＣｌ₃）で以下の４１個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ（ppm）＝８．３２（１Ｈ），７．６６（１Ｈ），７．６０（１Ｈ），７．５５（４Ｈ），７．４９（４Ｈ），７．４８－７．３８（８Ｈ），７．３５（２Ｈ），７．３２－７．２６（５Ｈ），７．２４（８Ｈ），７．２１－７．１２（７Ｈ）。

【００９９】

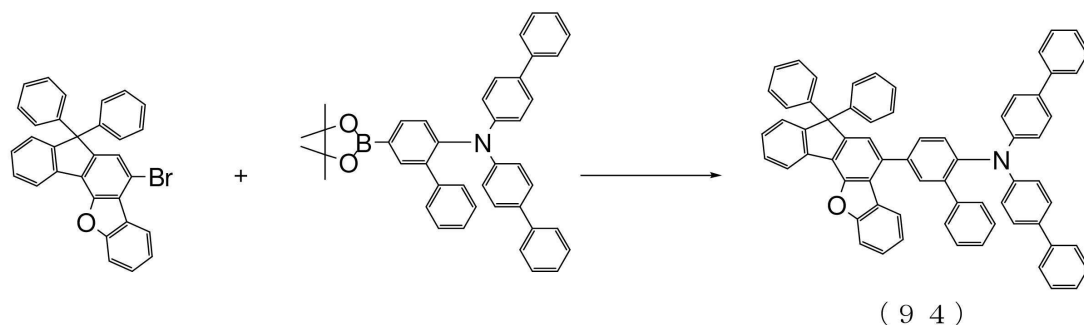
〔実施例 9〕

＜ビス（ビフェニル－４－イル）－{５－（７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－ビフェニル－２－イル}－アミン（化合物（９４））の合成＞

反応容器に、５－ブロモ－７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン：４．３ｇ、ビス（ビフェニル－４－イル）－{５－（４，４，５，５－テトラメチル－〔１，３，２〕ジオキサボロラン－２－イル）－ビフェニル－２－イル}－アミン：６．３ｇ、〔１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕ジクロロパラジウム（Ⅱ）：０．１ｇ、炭酸水素ナトリウム：１．１ｇを仕込み、ＴＨＦ／Ｈ₂O混合溶媒下にて５時間還流撹拌した。放冷した後、系内にメタノールを加えて析出した固体を濾過して粗生成物を得た。得られた粗生成物をジクロロメタン／アセトン混合溶媒による晶析精製を行うことで、ビス（ビフェニル－４－イル）－{５－（７，７－ジフェニル－７Ｈ－１２－オキサーインデノ〔１，２－ａ〕フルオレン－５－イル）－ビフェニル－２－イル}－アミン（化合物（９４））の淡黄色粉体：７．１ｇ（収率：９１．６％）を得た。

【０１００】

【化 10】



10

【0101】

得られた淡黄色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) で以下の45個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

δ (ppm) = 8.37 (1H), 7.79 (1H), 7.72 (1H), 7.62 (1H), 7.60 (1H), 7.53 (5H), 7.48 (3H), 7.44–7.34 (9H), 7.34–7.18 (17H), 7.07 (6H) .

【0102】

【実施例10】

上記実施例で得たフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物について、高感度示差走査熱量計（ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA）によって融点とガラス転移点を測定した。結果を表1に示す。

20

【0103】

【表1】

	融 点	ガラス転 移 点
実施例1の化合物	—	123℃
実施例2の化合物	—	143℃
実施例3の化合物	232℃	132℃
実施例4の化合物	267℃	132℃
実施例5の化合物	298℃	160℃
実施例6の化合物	305℃	152℃
実施例7の化合物	340℃	152℃
実施例8の化合物	265℃	148℃
実施例9の化合物	271℃	164℃

30

40

【0104】

表1から、一般式(A)で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、120℃以上のガラス転移点を有しており、薄膜状態が安定であることを示すものである。

【0105】

50

〔実施例 1 1〕

上記実施例で得たフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を用いて、ITO基板の上に膜厚100nmの蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202）によって仕事関数を測定した。結果を表2に示す。

【0106】

【表2】

	仕事関数
実施例1の化合物	5.78eV
実施例2の化合物	5.76eV
実施例3の化合物	5.86eV
実施例4の化合物	5.73eV
実施例5の化合物	5.72eV
実施例6の化合物	5.74eV
実施例7の化合物	5.98eV
実施例8の化合物	5.78eV
実施例9の化合物	5.76eV

10

20

【0107】

表2から示すように、一般式(A)で表されるフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、NPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料が有する仕事関数5.4eVと比較して、より高い仕事関数の値が有し、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有している。

30

【0108】

〔実施例 1 2〕

有機EL素子は、図9に示す有機EL素子構成のように、ガラス基板1上に透明陽極2として反射ITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層3、正孔輸送層4、電子阻止層5、発光層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極9、キャッピング層10の順に蒸着して作製した。

40

具体的には、膜厚50nmのITO、膜厚100nmの銀合金の反射膜、膜厚5nmのITOを順に成膜したガラス基板1をイソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を20分間行った後、250℃に加熱したホットプレート上にて10分間乾燥を行った。その後、UVオゾン処理を15分間行った後、このITO付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、0.001Pa以下まで減圧した。

続いて、透明陽極2を覆うように正孔注入層3として、下記構造式の電子アクセプター(Acceptor-1)と下記構造式の化合物(HTM-1)を、蒸着速度比がAcceptor-1:化合物(HTM-1)=3:97となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚10nmとなるように形成した。

この正孔注入層3の上に、正孔輸送層4として下記構造式の化合物(HTM-1)を膜

50

厚 140 nm となるように形成した。

この正孔輸送層 4 の上に、電子阻止層 5 として実施例 1 で得た化合物 (12) を膜厚 5 nm となるよう形成した。

この電子阻止層 5 の上に、発光層 6 として下記構造式の化合物 (EMD-1) と下記構造式の化合物 (EMH-1) を、蒸着速度比が化合物 (EMD-1) : EMH-1 = 5 : 95 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 20 nm となるように形成した。

この発光層 6 の上に、電子輸送層 7 として下記構造式の化合物 (ETM-1) と下記構造式の化合物 (ETM-2) を、蒸着速度比が化合物 (ETM-1) : (ETM-2) = 50 : 50 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 30 nm となるように形成した。

この電子輸送層 7 の上に、電子注入層 8 としてフッ化リチウムを膜厚 1 nm となるよう

10

に形成した。

この電子注入層 8 の上に、陰極 9 としてマグネシウム銀合金を膜厚 12 nm となるよう

に形成した。

最後に、キャッピング層 10 として下記構造の化合物 (CPL-1) を膜厚 60 nm と

なるように形成した。

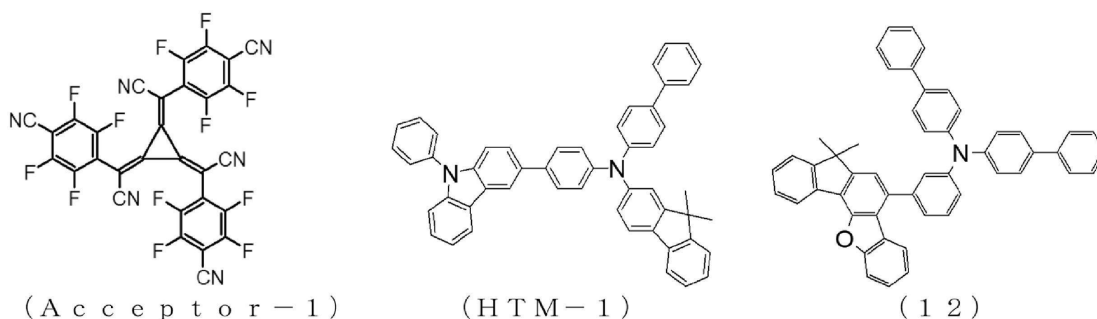
大気中、常温において上記実施例 12 で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加した発

光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0109】

【化11】

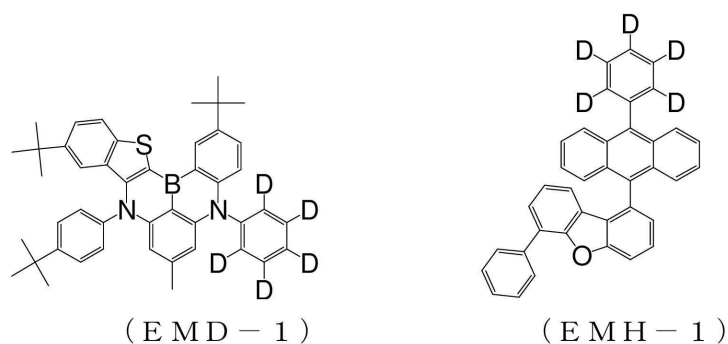
20



【0110】

30

【化12】

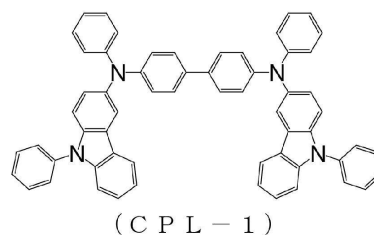
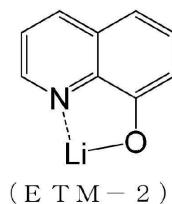
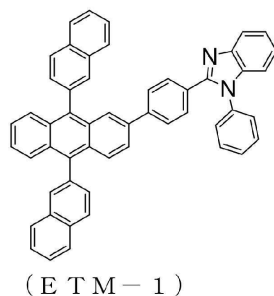


40

【0111】

50

【化 1 3】



10

【0 1 1 2】

〔実施例 1 3〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 2 で得た化合物 (1 4) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0 1 1 3】

〔実施例 1 4〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 3 で得た化合物 (5 2) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

20

【0 1 1 4】

〔実施例 1 5〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 4 で得た化合物 (7) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0 1 1 5】

〔実施例 1 6〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 5 で得た化合物 (2 4) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

30

【0 1 1 6】

〔実施例 1 7〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 6 で得た化合物 (2 6) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

40

【0 1 1 7】

〔実施例 1 8〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代えて、実施例 7 で得た化合物 (4 3) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0 1 1 8】

〔実施例 1 9〕

実施例 1 2 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (1 2) に代

50

えて、実施例 8 で得た化合物 (61) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0119】

〔実施例 20〕

実施例 12 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (12) に代えて、実施例 9 で得た化合物 (94) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0120】

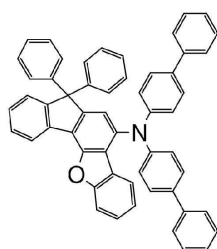
10

〔比較例 1〕

比較のために、実施例 12 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (12) に代えて、下記構造式の化合物 (HTM-2) (例えば、特許文献 5 参照) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

【0121】

【化 14】



(HTM-2)

20

【0122】

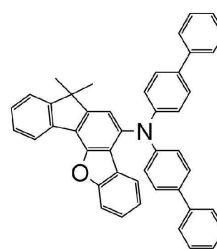
〔比較例 2〕

比較のために、実施例 12 において、電子阻止層 5 の材料として、実施例 1 で得た化合物 (12) に代えて、下記構造式の化合物 (HTM-3) (例えば、特許文献 5 参照) を用いた以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。大気中、常温において、同測定条件で作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 3 にまとめて示した。

30

【0123】

【化 15】



(HTM-3)

40

【0124】

前記実施例及び比較例で作製した有機 EL 素子を用いて、測定した素子寿命は、発光開始時の発光輝度 (初期輝度) を 1000 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 950 cd/m^2 (初期輝度を 100% とした時の 95% に相当: 95% 減衰) に減

50

衰するまでの時間として測定した。

【0125】

【表3】

	電子阻止層	(@10mA/cm ²)				素子寿命 95%減衰
		電圧[V]	輝度[cd/m ²]	発光効率[cd/A]	電力効率[lm/W]	
実施例12	化合物12	3.42	1055	10.56	9.31	387時間
実施例13	化合物14	3.38	1026	10.30	9.07	420時間
実施例14	化合物52	3.41	958	9.58	8.44	349時間
実施例15	化合物7	3.40	1014	10.14	8.52	791時間
実施例16	化合物24	3.32	1125	11.27	10.14	633時間
実施例17	化合物26	3.42	957	9.57	8.81	712時間
実施例18	化合物43	3.48	851	8.52	7.50	410時間
実施例19	化合物61	3.44	1108	11.11	9.84	407時間
実施例20	化合物94	3.41	926	9.27	8.13	376時間
比較例1	HTM-2	3.52	828	8.28	7.29	327時間
比較例2	HTM-3	3.50	798	7.98	7.03	298時間

【0126】

表3に示す様に、電流密度10mA/cm²の電流を流したときの発光効率は、比較例1、2の有機EL素子の7.98~8.28cd/Aに対し、実施例12~20の有機EL素子では8.52~11.27cd/Aと高効率であった。また、電力効率においても、比較例1、2の有機EL素子の7.03~7.29lm/Wに対し、実施例12~20の有機EL素子では7.50~10.14lm/Wと高効率であった。さらに、素子寿命(95%減衰)においては、比較例1、2の有機EL素子の298~327時間に対し、実施例12~20の有機EL素子では349~791時間と長寿命化していることが分かる。

【0127】

以上の結果から明らかなように、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を用いた有機EL素子は、正孔の移動度が大きく、優れた電子の阻止能力を有するアリールアミン化合物を用いているため、従来の有機EL素子と比較して、高発光効率であって、かつ長寿命の有機EL素子を実現できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0128】

本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物を用いた有機EL素子は、発光効率が向上するとともに、有機EL素子の耐久性を改善させることができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開ができる。

【0129】

その他、本発明のフルオレニル骨格含有複素環構造を有するアリールアミン化合物は、有機EL素子への利用だけでなく、電子写真感光体、イメージセンサー、光電変換素子、太陽電池など分野の電子機器にも使用することができる。

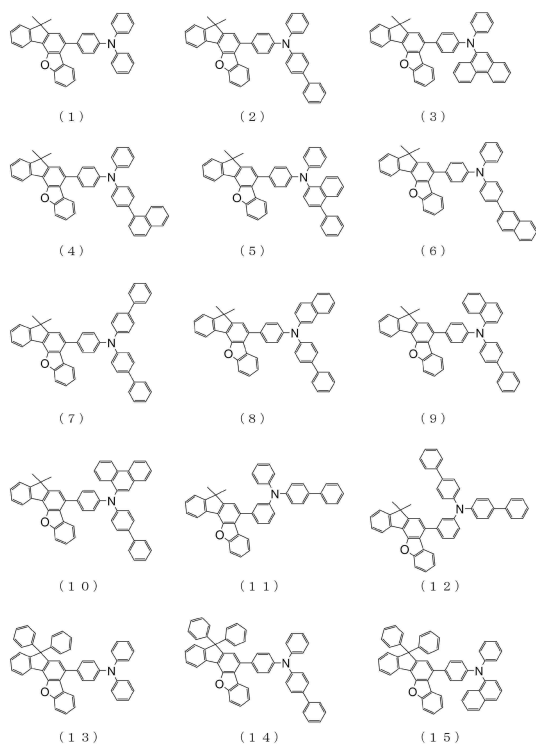
【符号の説明】

【0130】

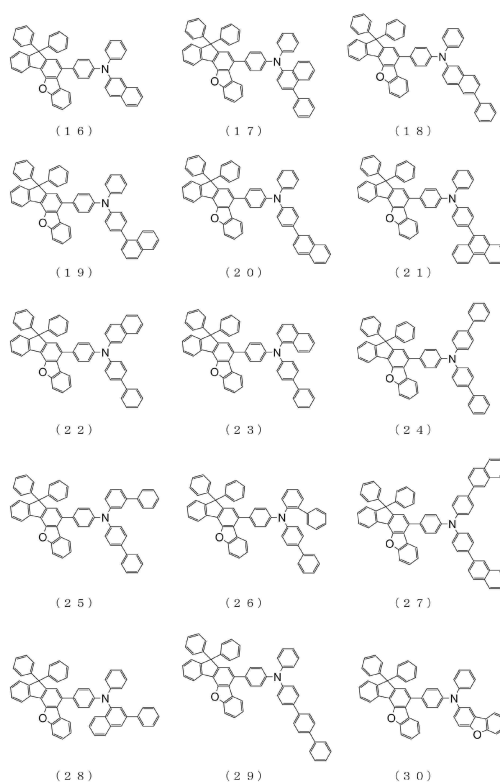
- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子阻止層
- 6 発光層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極
- 10 キャッピング層

【図面】

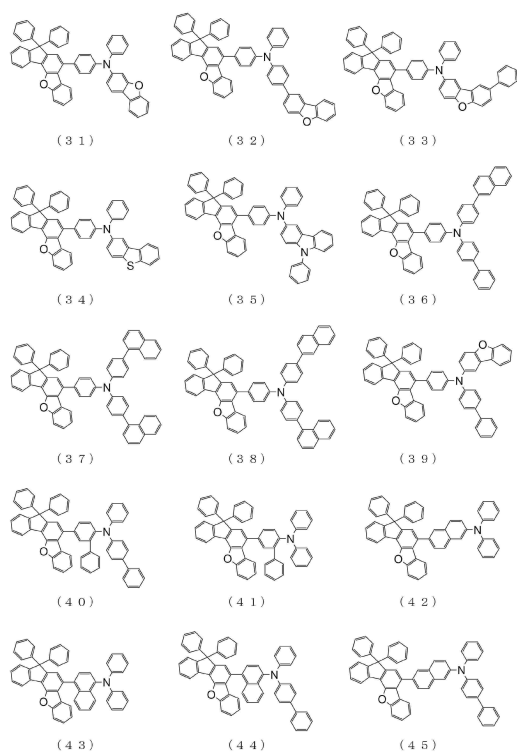
【図 1】



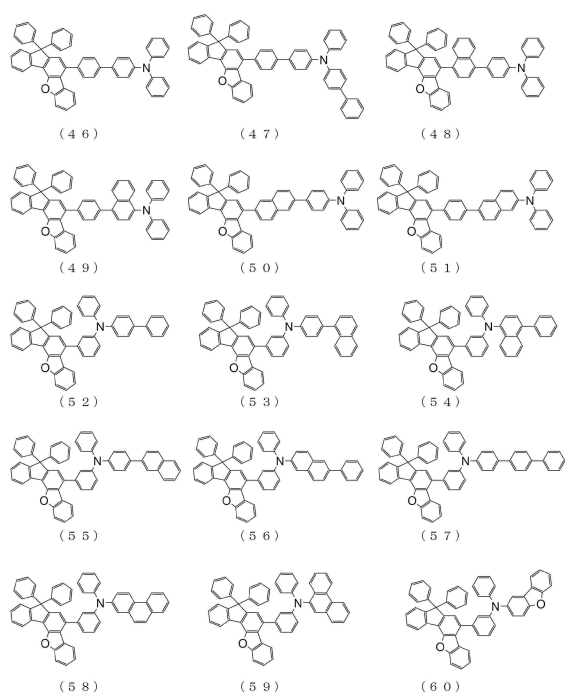
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

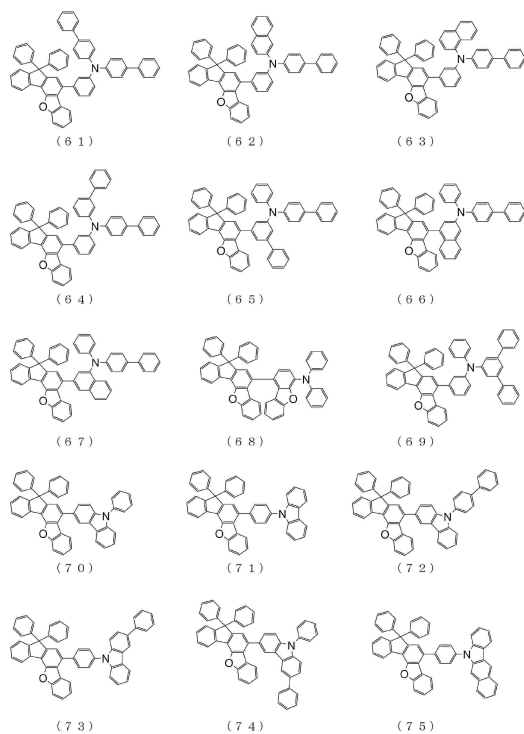
20

30

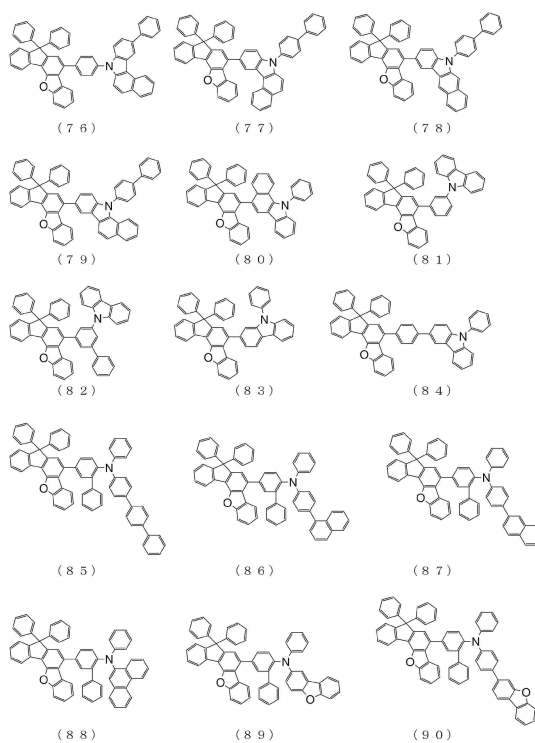
40

50

【図 5】



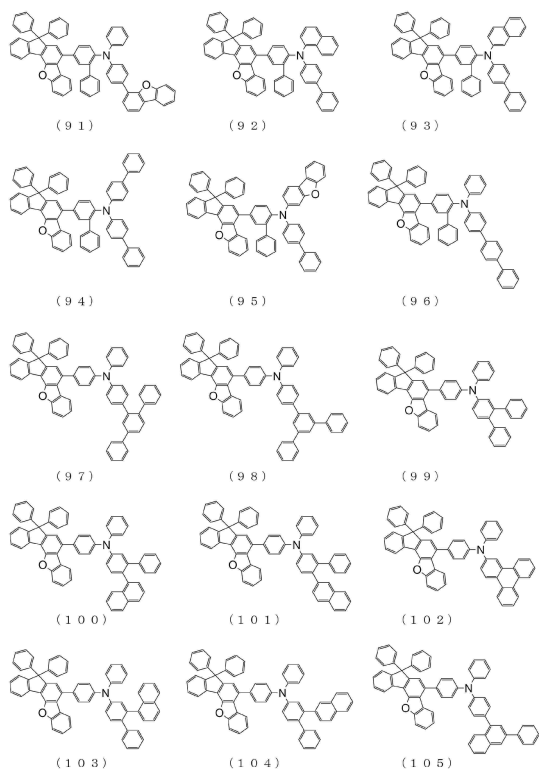
【図 6】



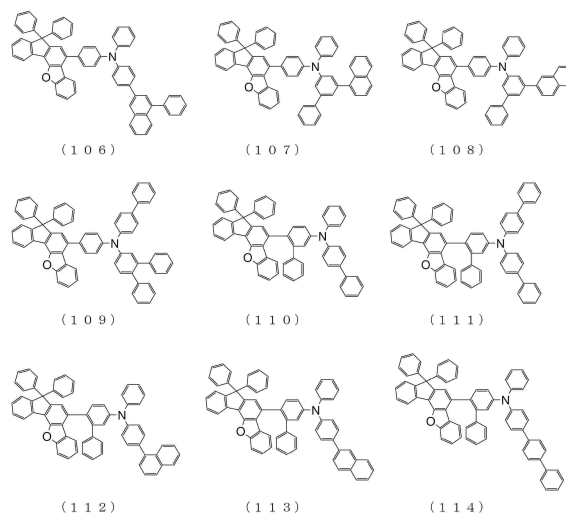
10

20

【図 7】



【図 8】

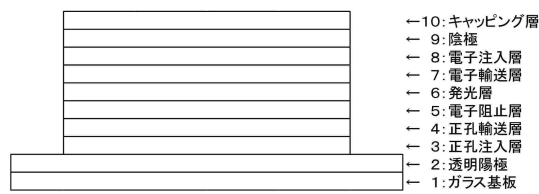


30

40

50

【図 9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内
(72)発明者 泉田 淳一
東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内
審査官 早乙女 智美
(56)参考文献 特表2019-508427 (JP, A)
韓国公開特許第10-2017-0086277 (KR, A)
韓国公開特許第10-2018-0057522 (KR, A)
米国特許出願公開第2016/0351816 (US, A1)
韓国公開特許第10-2018-0082124 (KR, A)
中国特許出願公開第107868067 (CN, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C07D
C09K11/06
H01L51/50
CAplus/REGISTRY (STN)
Japio-GPG/FX