

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月4日 (04.05.2006)

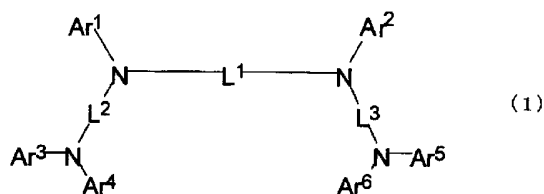
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/046441 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 211/61 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C07C 211/55 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019122
- (22) 国際出願日: 2005年10月18日 (18.10.2005)
- (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 2004-316937
2004年10月29日 (29.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河村 昌宏 (KAWAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 川村 久幸 (KAWAMURA, Hisayuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280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25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AROMATIC AMINE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 芳香族アミン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is an aromatic amine compound of a specific structure having at least one fluorene structure represented by the formula (1) below. Also disclosed is an organic electroluminescent device wherein an organic thin film composed of one or more layers including at least a light-emitting layer is interposed between a cathode and an anode and at least one layer in the organic thin film contains the aromatic amine compound by itself or as a component of a mixture. Such an organic electroluminescent device has various luminescent hues, high heat resistance, long life, high luminance and high luminous efficiency. The above-mentioned novel aromatic amine compound enables to realize such an organic electroluminescent device. (In the formula below, Ar¹-Ar⁶ independently represent a substituted or unsubstituted aryl group having 5-60 nuclear carbon atoms or the like, and L¹-L³ independently represent a substituted or unsubstituted arylene group having 5-60 nuclear carbon atoms or the like.)

[続葉有]

WO 2006/046441 A1



(57) 要約:

下記式(1)で表される少なくとも一つのフルオレン構造を有し、特定構造を有する芳香族アミン化合物、並びに、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記芳香族アミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、種々の発光色相を呈し、耐熱性が高く、長寿命で、高発光輝度及び高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン化合物を提供する。

(式中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリール基等、 $L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーレン基等である。)

明 細 書

芳香族アミン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子 技術分野

[0001] 本発明は、芳香族アミン化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、種々の発光色相を呈し、耐熱性が高く、長寿命で、高発光輝度及び高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン化合物に関するものである。

背景技術

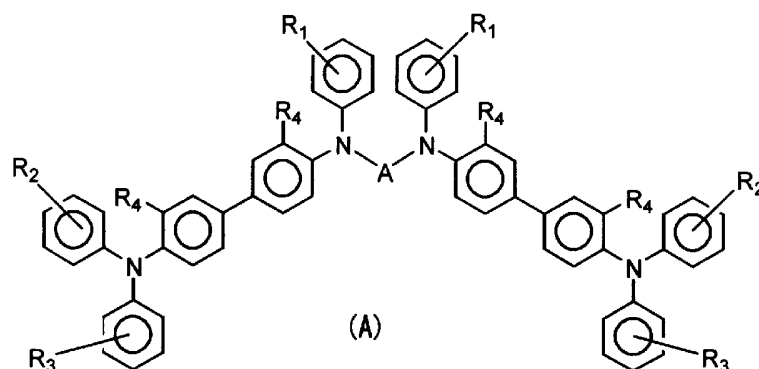
[0002] 有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。有機物質の電界発光現象は、1963年にポープ(Pope)らによってアントラセン単結晶で観測され(非特許文献1)、1965年にヘルフリッヒ(Helfinck)とシュナイダー(Schneider)は注入効率のよい溶液電極系を用いることにより比較的強い注入型ELの観測に成功している(非特許文献2)。それ以来報告されている様に、共役の有機宿主物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われ、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランスースチルベン及び1, 4-ジフェニルブタジエン等が有機宿主物質の例として示され、アントラセン、テトラセン及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかし、これらの有機発光性物質はいずれも1 μ mを越える厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。このため、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた(例えば、非特許文献3)。しかし、薄膜化は駆動電圧の低減には有効であったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。そこでタン(Tang)らは、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い膜(正孔輸送層と発光層)を真空蒸着で積層した有機EL素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した(非特許文献4又は特許文献1)。その後、正孔輸送層と発光層に用いる有機化合物の開発が十数年間進められた結果、実用

化レベルの寿命と発光効率が達成された。その結果、有機EL素子は、カーステレオ、携帯電話の表示部などから実用化が開始されている。

しかしながら、実用面において、発光輝度、長時間使用に対する経時劣化の耐久性などが十分ではなく、さらなる向上が求められている。

[0003] これらを解決する手段として、正孔注入輸送材料としてガラス転移温度(Tg)を改良するためにオリゴマー(3量体, 4量体)アミンが用いられている。例えば、特許文献2に下記一般式(A)で表される化合物が開示されている。

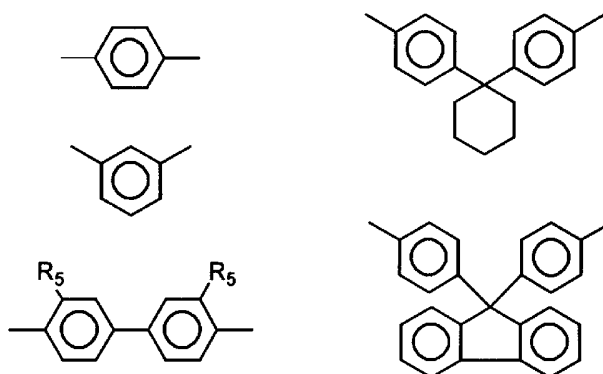
[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を表し、 R_4 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。

Aは、

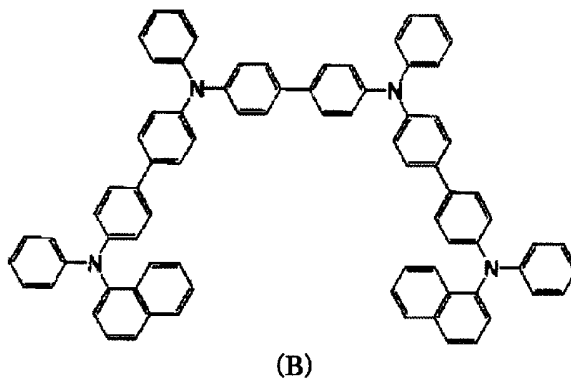
[化2]



で表され、 R_5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素原子を表す。)

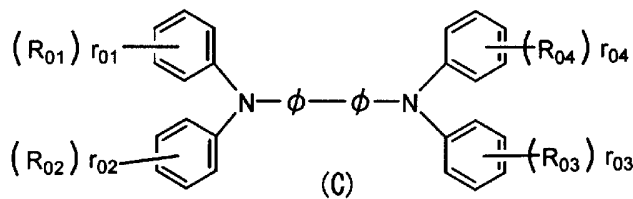
[0004] 特許文献3には、下記一般式(B)で表される化合物が開示されている。

[化3]

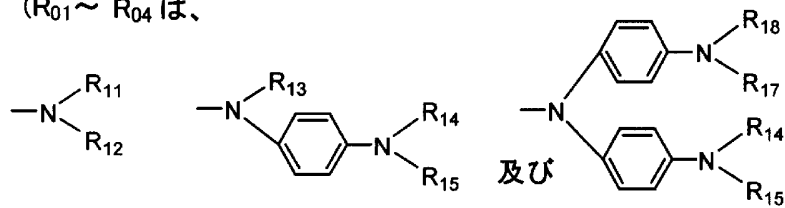


[0005] 特許文献4には、下記一般式(C)で表される化合物が開示されている。

[化4]



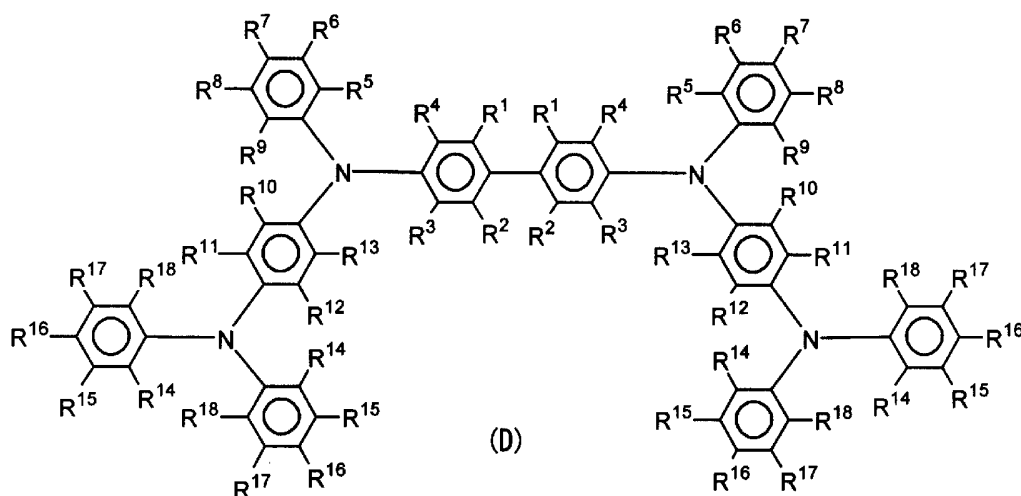
($R_{01} \sim R_{04}$ は、



のいずれかを表し、 ϕ はフェニレン基を表し、 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 及び R_{04} は、それぞれジアルキルアミノフェニレン基、 r_{01} 、 r_{02} 、 r_{03} 及び r_{04} は、それぞれ0~5の整数であり、 $r_{01} + r_{02} + r_{03} + r_{04}$ は1以上である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 及び R_{17} は、それぞれ、置換または非置換のアリール基を表す。)

[0006] 特許文献5には、下記一般式(D)で表される化合物が開示されている。

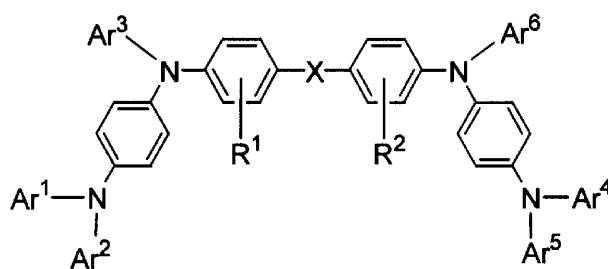
[化5]



(式中、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)

[0007] さらに、特許文献6には、下記一般式(E)で表される化合物が開示されている。

[化6]

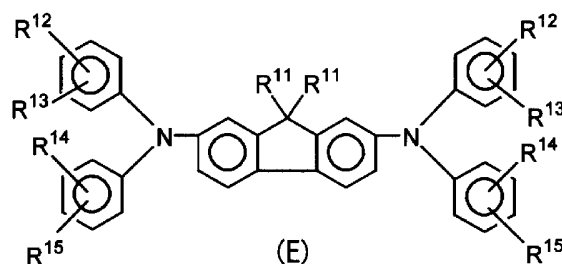


($Ar^1 \sim Ar^6$ は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはアルコキシ基、核炭素数6~24のアリール基、もしくはスチリル基によって置換されていてもよい核炭素数6~24のアリール基である。Xは連結基であり、単結合、核炭素数6~24のアリーレン、炭素数1~6のアルキレン、ジフェニルメチレン、エーテル結合、チオエーテル結合、置換もしくは無置換のビニル結合または芳香族ヘテロ環である。 R^1 、 R^2 は、炭素数1~6のアルキル基、もしくはアルコキシ基、または水素原子であって、互いに結合して置換もしくは無置換の五員環または六員環を形成してもよい。)

しかしながら、特許文献2~6記載の化合物では十分な正孔注入性が得られていなかった。

[0008] また、正孔注入性を向上させる手段としてフルオレニル基を導入した化合物が用いられてきた。例えば、特許文献7に下記一般式(F)で示される化合物を正孔輸送材料として用いた発光素子が開示されている。

[化7]

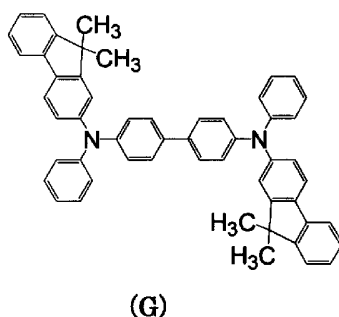


(式中、R¹¹はアルキル基又はアラルキル基を示し、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。)

この化合物は、T_gが100°C以下でありこれを用いた素子は短寿命であり、耐熱性がなく実用化することはできなかった。

[0009] 特許文献8では一般式(F)を改良した下記化合物(G)で示される化合物を正孔輸送材料として用いた発光素子が開示されている。

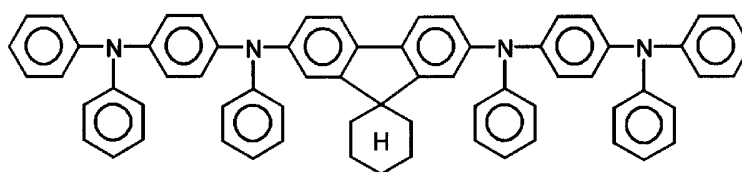
[化8]



この化合物はガラス転移温度の向上、正孔注入性の向上が認められるが、依然寿命が短いという問題点があった。

[0010] さらに、特許文献9には、下記一般式(H)で表される化合物が開示されている。

[化9]



(H)

この化合物においても、正孔注入性の向上は認められるが、さらなるガラス転移温度の向上、長寿命化が求められていた。

[0011] 特許文献1: 米国特許4356429号明細書

特許文献2: 特許第3220950号公報

特許文献3: 特開2000-86595号公報

特許文献4: 特開2000-156290号公報

特許文献5: 特開平9-301934号公報

特許文献6: 特開2000-309566号公報

特許文献7: 特開平5-25473号公報

特許文献8: 特開平11-35532公報

特許文献9: 特開2000-80433号公報

非特許文献1: J. Chem. Phys. 38(1963)2042

非特許文献2: Phys. Rev. Lett. 14(1965)229

非特許文献3: ThinSolidFilms94(1982)171

非特許文献4: Appl. Phys. Lett. 51(1987)913

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、種々の発光色相を呈し、耐熱性が高く、長寿命で、高発光輝度及び高発光効率な有機EL素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン化合物を提供することを目的とする。

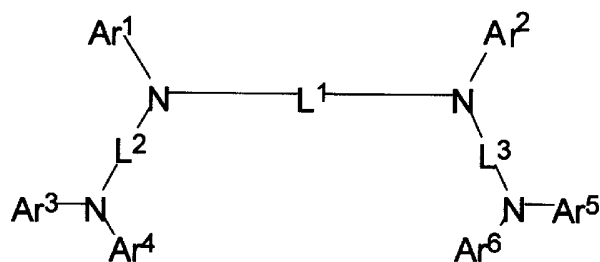
課題を解決するための手段

[0013] 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、少なくとも一つ

のフルオレン構造を有し下記一般式(1)で表される芳香族アミン化合物が前記の目的を達成することを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される芳香族アミン化合物を提供するものである。

[0014] [化10]



(1)

(式中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーール基である。

$L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーレン基である。

ただし、一般式(1)は、下記(i)及び/又は(ii)の条件を満たす。

(i) $Ar^1 \sim Ar^6$ のうち少なくとも一つが置換もしくは無置換のフルオレニル含有基。

(ii) L^2 及び/又は L^3 が置換もしくは無置換のフルオレニレン含有基。)

[0015] また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記芳香族アミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

発明の効果

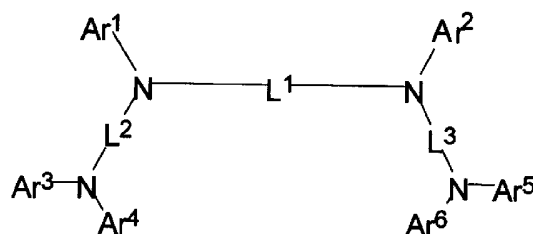
[0016] 本発明の芳香族アミン化合物を用いた有機EL素子は、種々の発光色相を呈し、耐熱性が高く、特に、本発明の芳香族アミン化合物を正孔注入・輸送性が材料として用いると、長寿命で、高発光輝度及び高発光効率である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の芳香族アミン化合物は、下記一般式(1)で表される芳香族アミン化合物

である。

[化11]



(1)

[0018] 一般式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリール基である。

$Ar^1 \sim Ar^6$ のアリール基としては、核炭素数6～20が好ましく、例えば、フルオレニル基、フルオレニル含有基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオランテニル基等が挙げられる。

$Ar^1 \sim Ar^6$ のヘテロアリール基としては、核炭素数6～20が好ましく、例えば、フランニル基、チオフェニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、ピリジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピリミジニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、キノキサリニル基、キノリニル基、ベンズイミダゾリル基、イミダゾピリジニル基等が挙げられる。

[0019] 一般式(1)において、 $L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーレン基である。

$L^1 \sim L^3$ のアリーレン基としては、核炭素数6～20が好ましく、例えば、フルオレニレン基、フルオレニレン含有基、フェニレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、クリセニレン基、フェナントリレン基、ビナフチレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、ジフェニルナフチレン基、フェニルナフチレン基、ベンゾフルオレニレン基、ジベンゾフルオレニレン基等が挙げられる。

$L^1 \sim L^3$ のヘテロアリーレン基としては、核炭素数6～20が好ましく、例えば、フラニ

レン基、チオフェニレン基、ピロリレン基、イミダゾリレン基、ピラゾリレン基、トリアゾリレン基、オキサジアゾリレン基、ピリジニレン基、ピラジニレン基、トリアジニレン基、ピリミジニレン基、ベンゾフラニレン基、ジベンゾフラニレン基、ベンゾチオフェニレン基、ジベンゾチオフェニレン基、カルバゾリレン基、キノキサリニレン基、キノリニレン基、ベンズイミダゾリレン基、イミダゾピリジニレン基等が挙げられる。

- [0020] 前記Ar¹~Ar⁶及びL¹~L³の置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、iso-プロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルア

ミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(

好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり、例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。

[0021] これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環状構造を形成していてもよい。この環状構造としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数4~12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4~12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数6~12のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数6~50の芳香族環などが挙げられる。

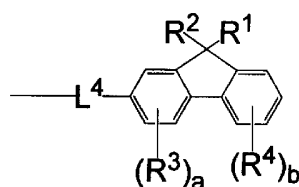
[0022] 本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン化合物は、下記(i)及び/又は(ii)の条件を満たす。

(i) $Ar^1 \sim Ar^6$ のうち少なくとも一つが置換もしくは無置換のフルオレニル含有基。

(ii) L^2 及び/又は L^3 が置換もしくは無置換のフルオレニレン含有基。

[0023] 前記一般式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^6$ のうち少なくとも一つが下記一般式(1-a)で表されるフルオレニル含有基であると好ましい。

[化12]



(1-a)

[0024] (R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、 R^1 と R^2 が結合して環

状構造を形成してもよい。

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換基であり、 a は 0～3 の整数、 b は 0～4 の整数である。 R^3 が複数の場合には R^3 同士が結合して環状構造を形成してもよく、 R^4 が複数の場合には R^4 同士が結合して環状構造を形成してもよい。

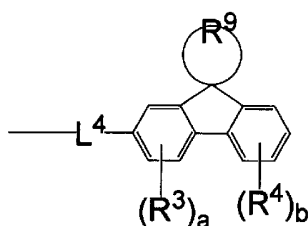
L^4 は、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 5～60 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～50 のヘテロアリーレン基である。)

$R^1 \sim R^4$ の示す置換基及び形成してもよい環状構造の例としては、前記一般式 (1) において $Ar^1 \sim Ar^6$ 及び $L^1 \sim L^3$ の置換基で挙げたものと同様の例が挙げられる。

L^4 のアリーレン基及びヘテロアリーレン基の例としては、前記一般式 (1) の $L^1 \sim L^3$ で挙げたものと同様の例が挙げられ、置換基も同様の例が挙げられる。

[0025] 前記一般式 (1-a) で表されるフルオレニル含有基が下記一般式 (1-b) で表されるフルオレニル含有基であると好ましい。

[化13]



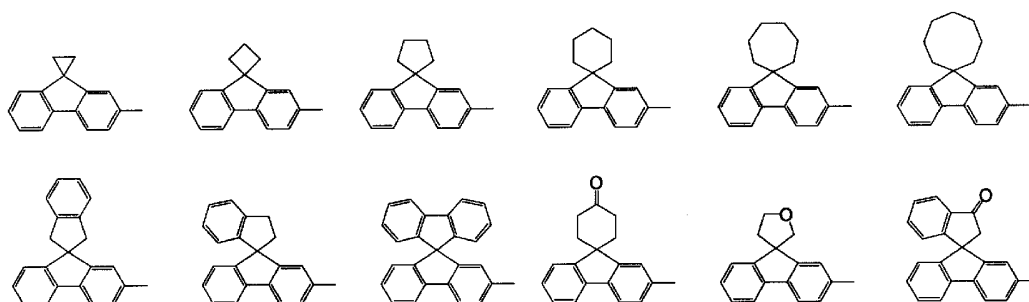
(1-b)

[0026] (R^9 は環状構造を形成する原子団であり、 R^3 、 R^4 、 a 、 b 及び L^4 は前記と同じである。)

R^9 は環状構造を形成する原子団としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、 n -ブチレン基、 n -ペンチレン基、 n -ヘキシレン基等のアルキレン基、及びこれらのアルキレン基の炭素原子の少なくとも 1 つが窒素原子又は酸素原子等に置き換わり複素環を形成する基等が挙げられ、置換基を有していてもよく、さらに、置換基同士で結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成してもよい。この置換基及び環状構造の例としては、前記と同様のものが挙げられる。

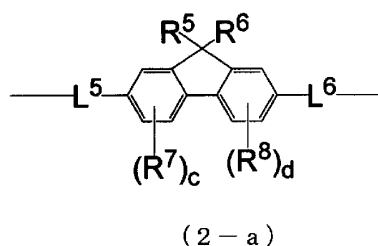
[0027] また、一般式 (1-b) で表されるフルオレニル含有基の例を以下に示す。

[化14]



[0028] 前記一般式(1)において、 L^2 及び/又は L^3 が下記一般式(2-a)で表されるフルオレニレン含有基であると好ましい。

[化15]



[0029] (R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、 R^5 と R^6 が結合して環状構造を形成してもよい。

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、置換基であり、 c 及び d はそれぞれ0~3の整数である。 R^7 が複数の場合には R^7 同士が結合して環状構造を形成してもよく、 R^8 が複数の場合には R^8 同士が結合して環状構造を形成してもよい。

L^5 及び L^6 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数5~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3~50のヘテロアリーレン基である。)

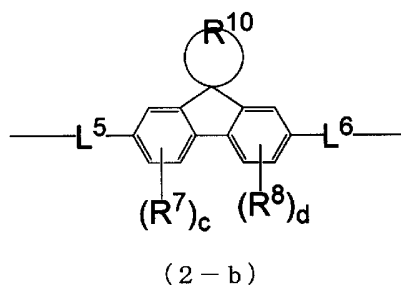
R^5 及び R^6 の示す置換基及び形成してもよい環状構造の例としては、前記一般式(1)において $Ar^1 \sim Ar^6$ 及び $L^1 \sim L^3$ の置換基で挙げたものと同様の例が挙げられる。

L^5 及び L^6 のアリーレン基及びヘテロアリーレン基の例としては、前記一般式(1)の $L^1 \sim L^3$ で挙げたものと同様の例が挙げられ、置換基も同様の例が挙げられる。

[0030] 前記一般式(2-a)で表されるフルオレニレン含有基が下記一般式(2-b)で表さ

れるフルオレニレン含有基であると好ましい。

[化16]

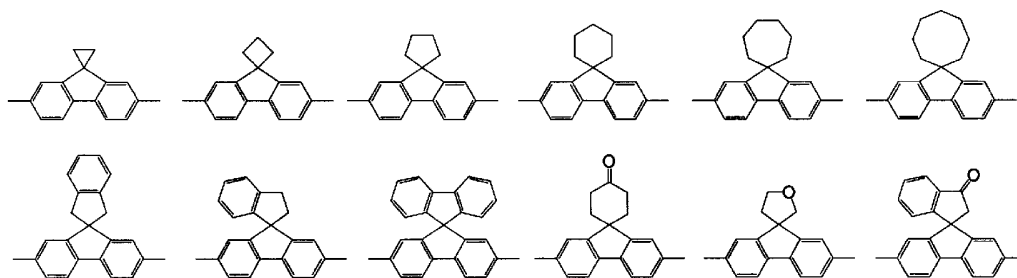


(R^{10} は環状構造を形成する原子団であり、 R^7 、 R^8 、 c 、 d 、 L^5 及び L^6 は前記と同じである。)

R^{10} の環状構造を形成する原子団としては、前記一般式(1-b)の R^9 と同様である。

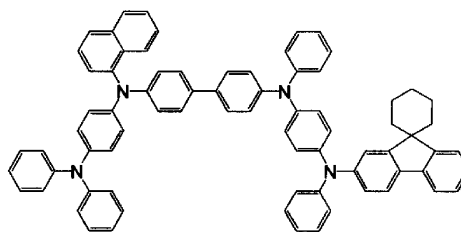
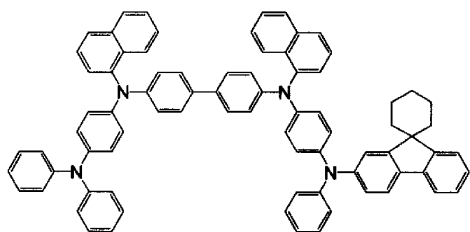
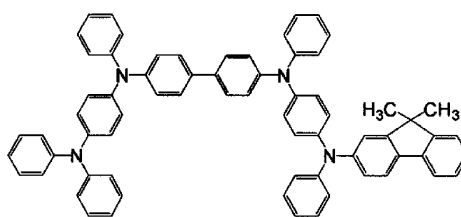
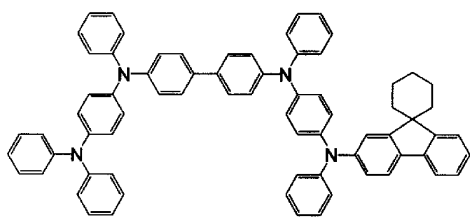
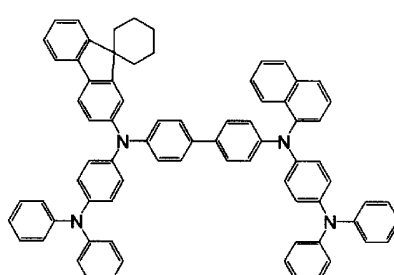
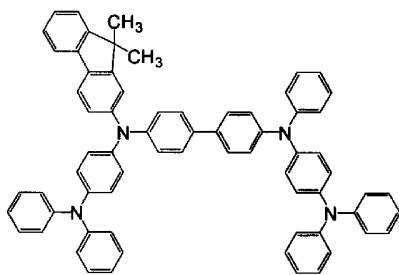
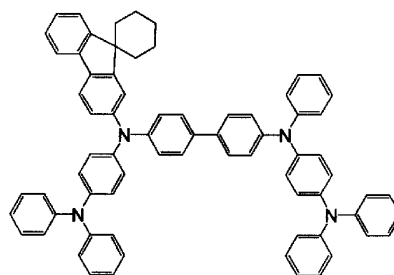
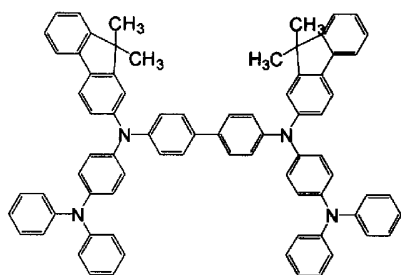
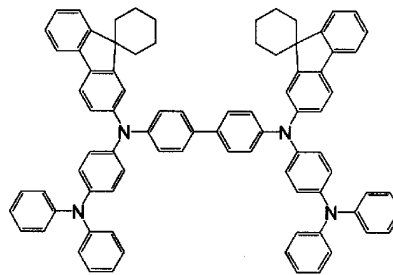
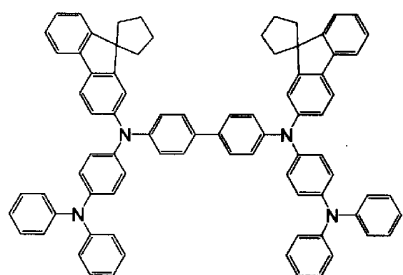
[0031] また、一般式(2-b)で表されるフルオレニレン含有基の例を以下に示す。

[化17]

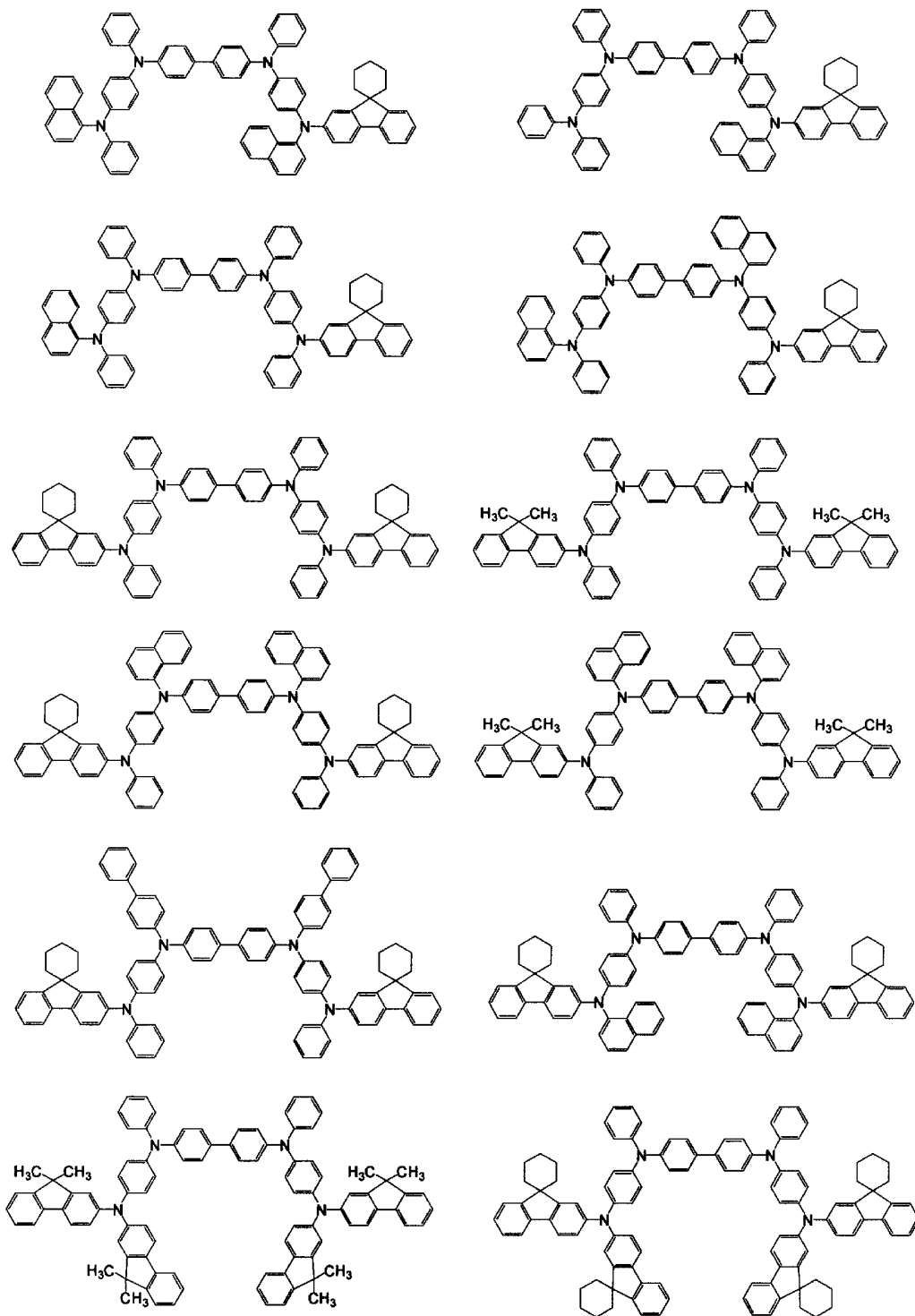


[0032] 本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

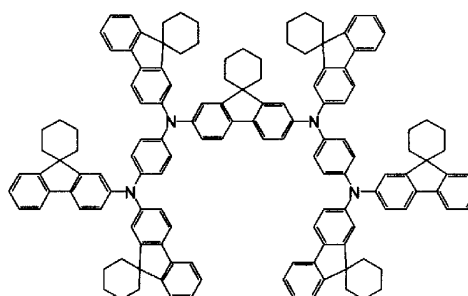
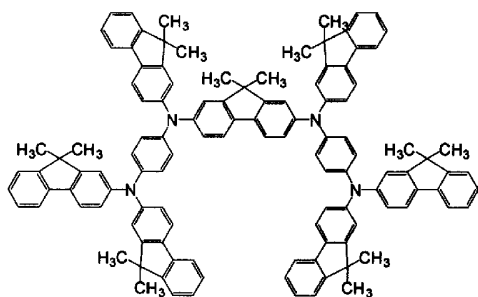
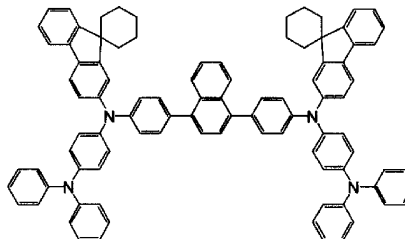
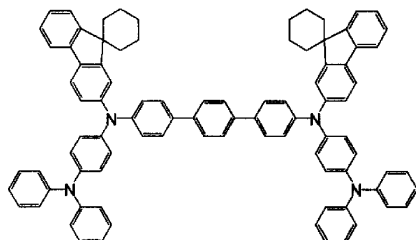
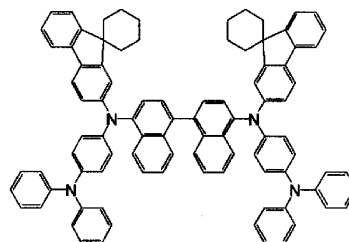
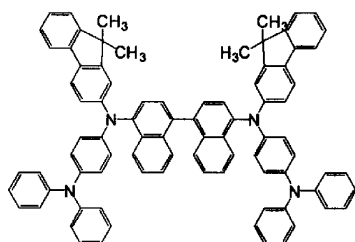
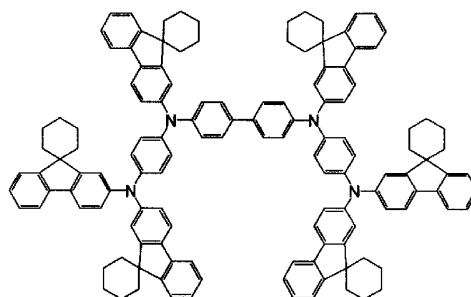
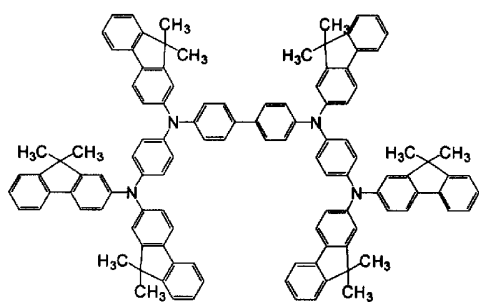
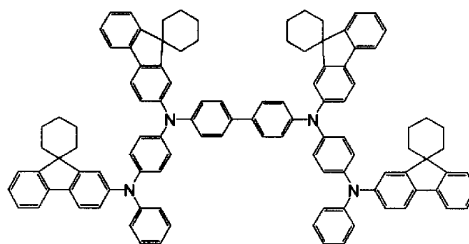
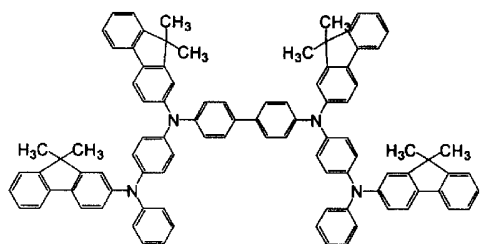
[化18]



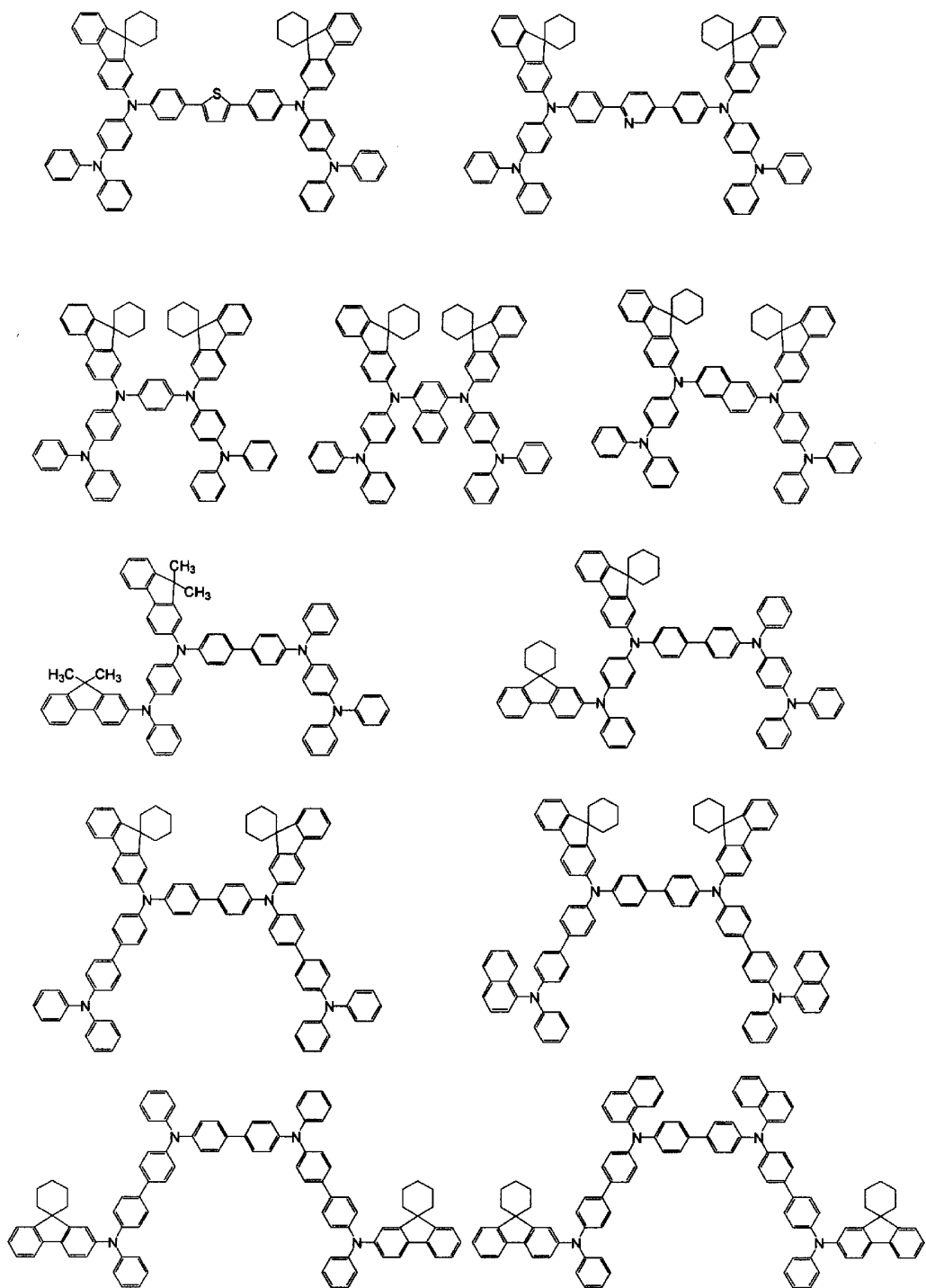
[0033] [化19]



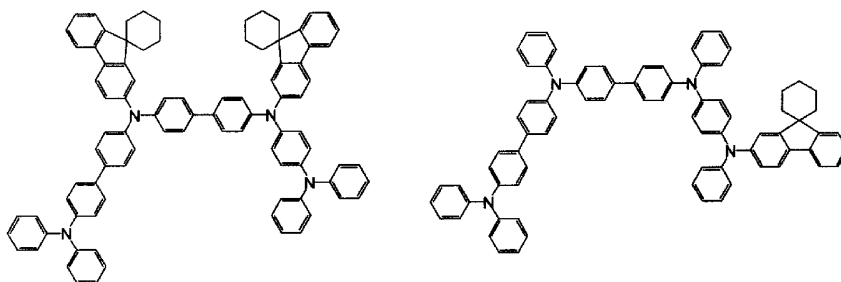
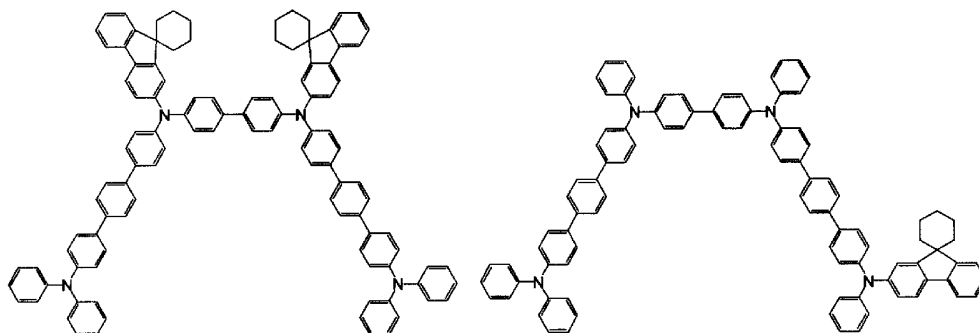
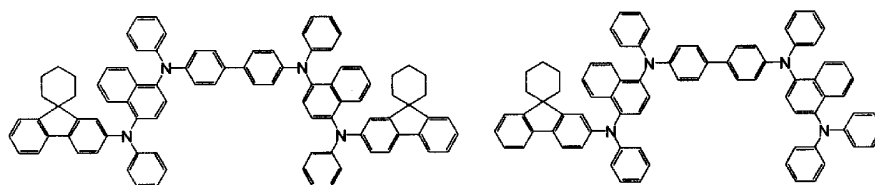
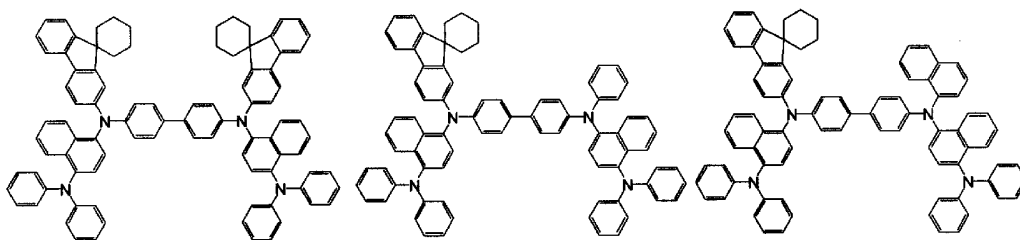
[0034] [化20]



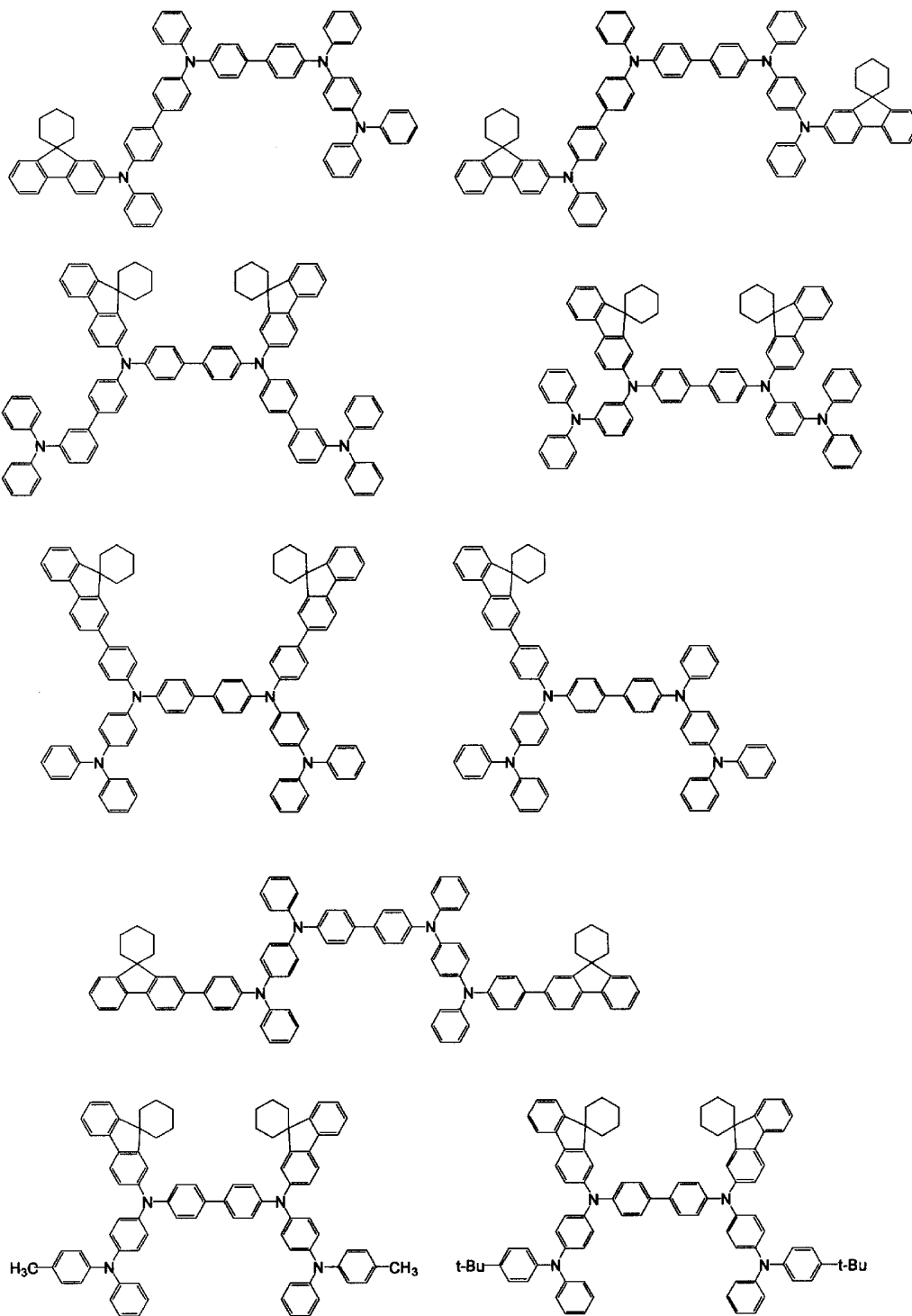
[0035] [化21]



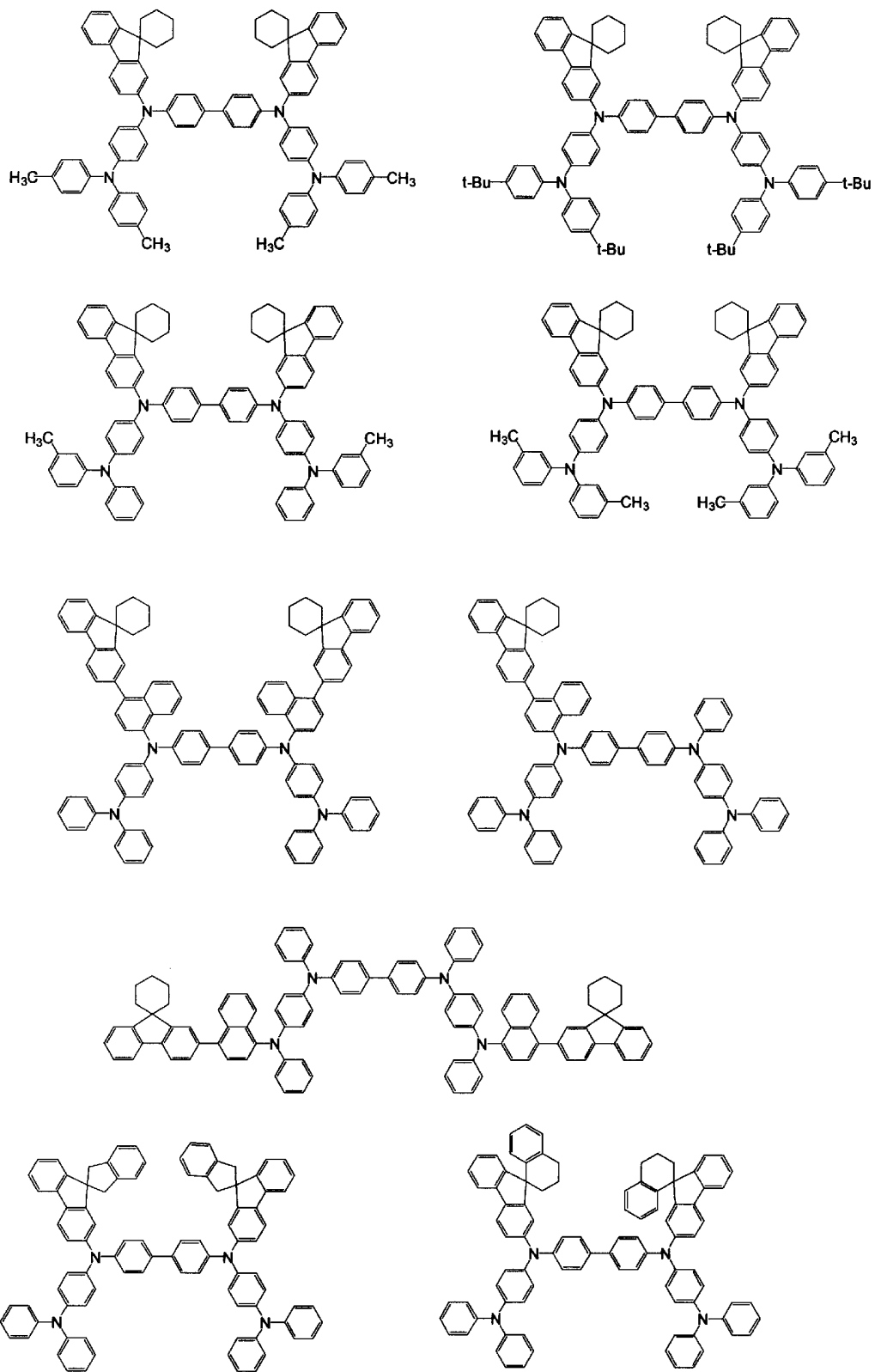
[0036] [化22]

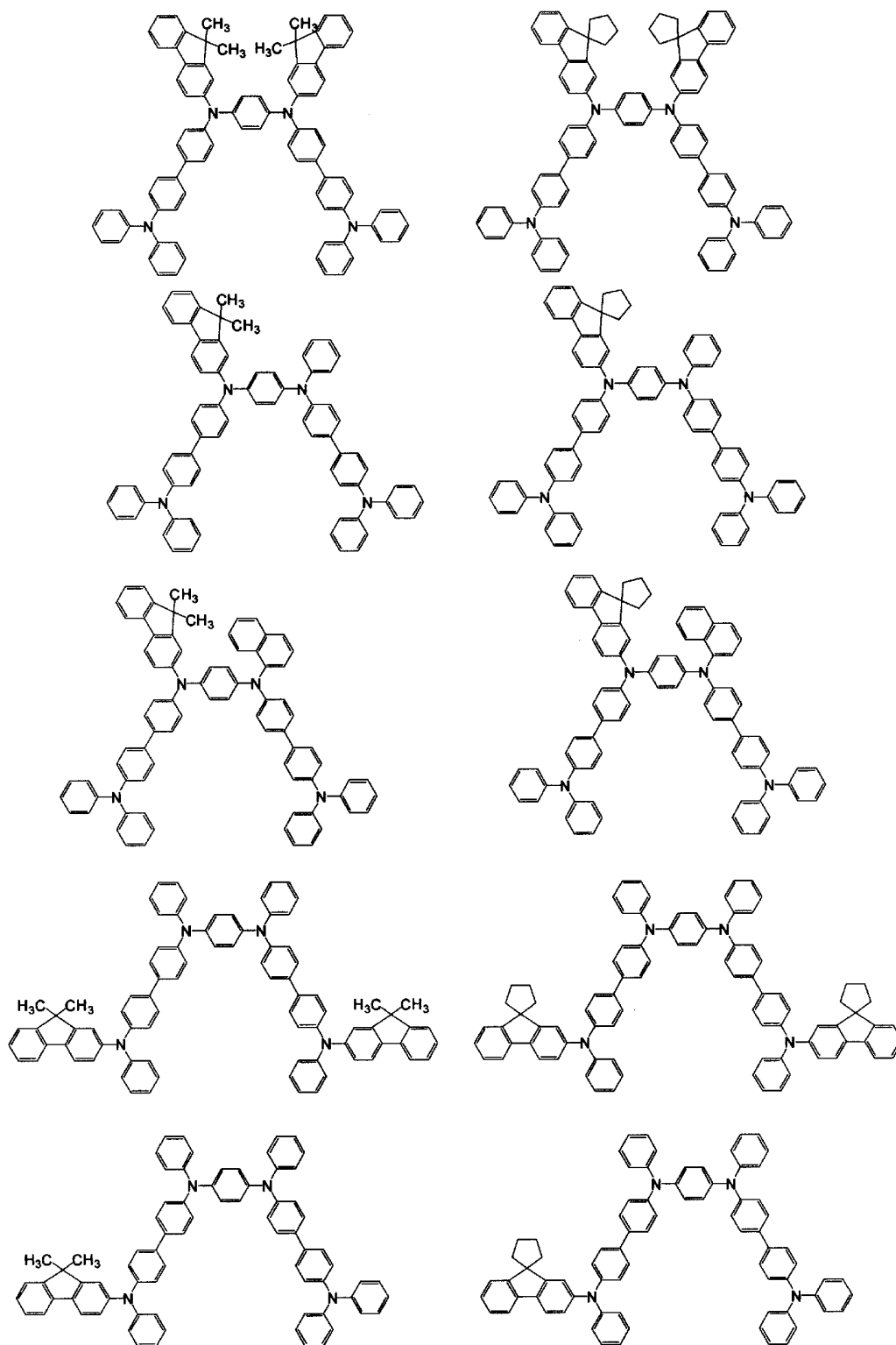


[0037] [化23]

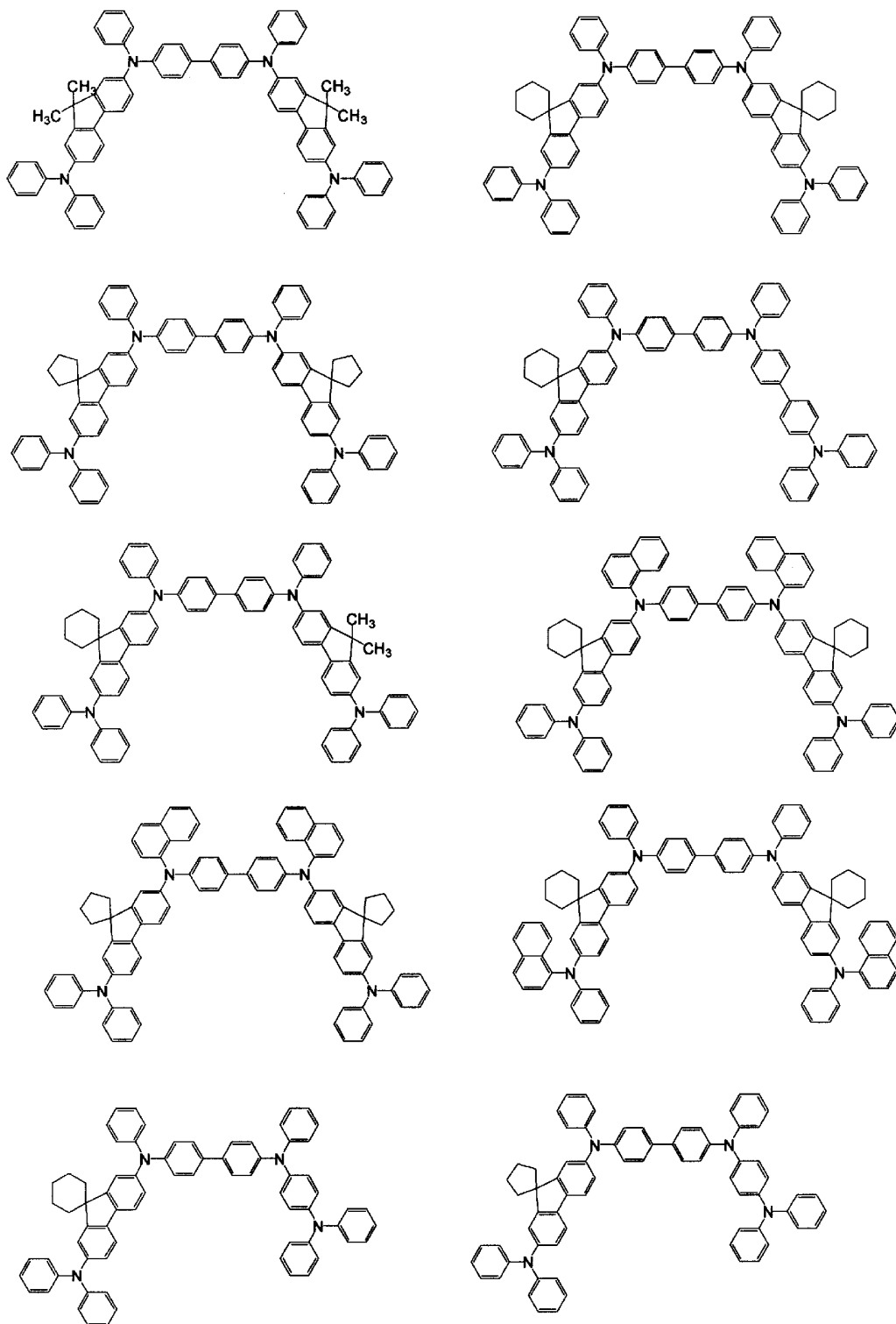


[0038] [化24]

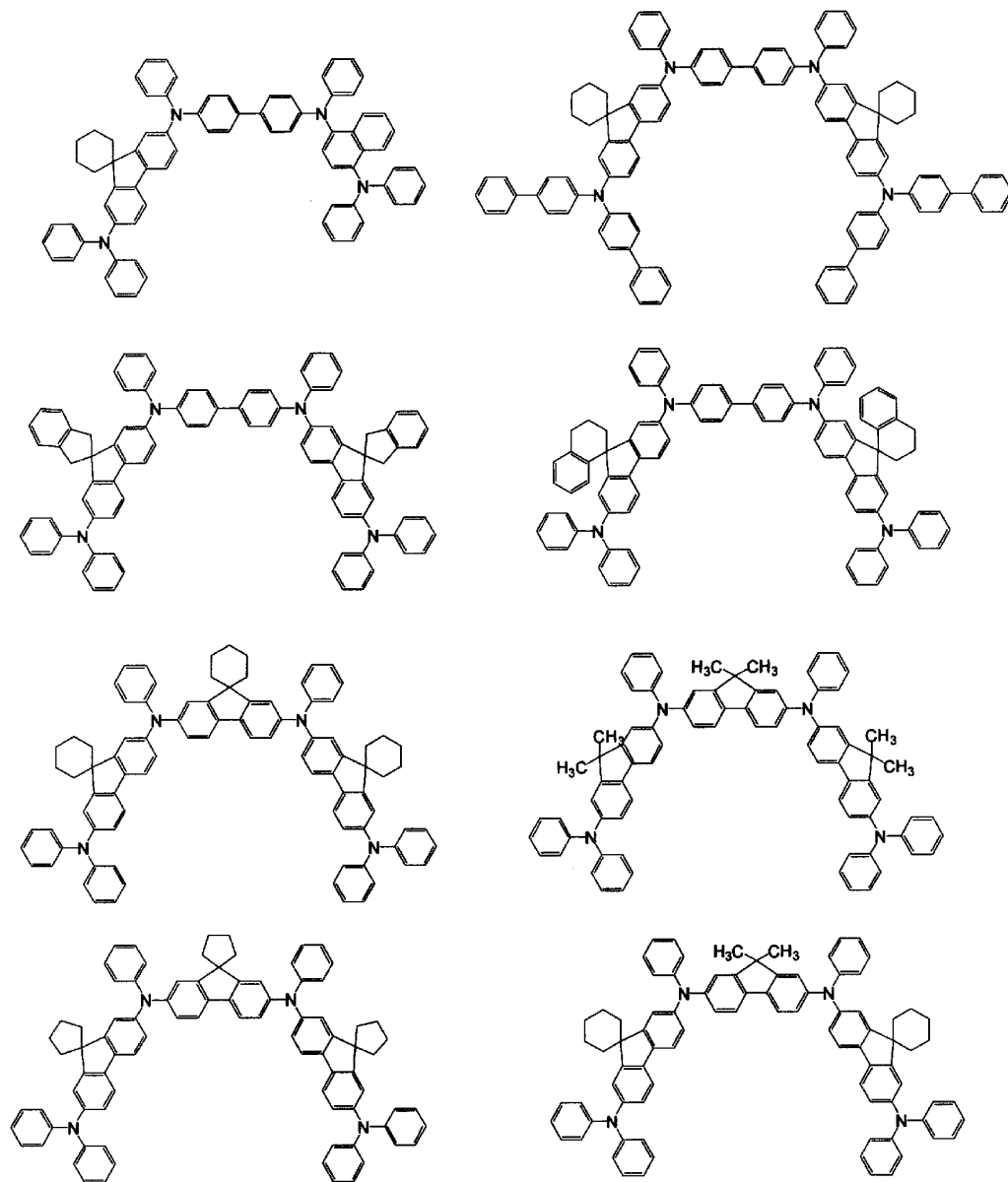




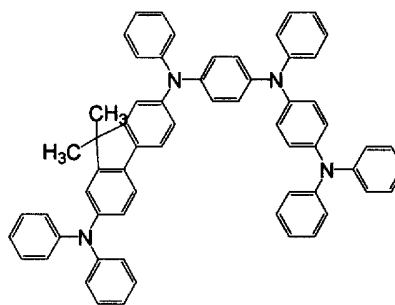
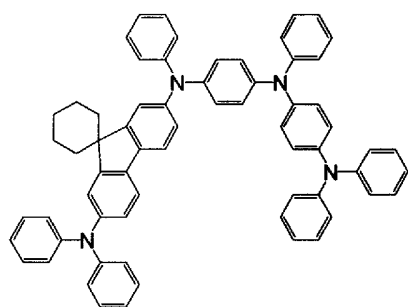
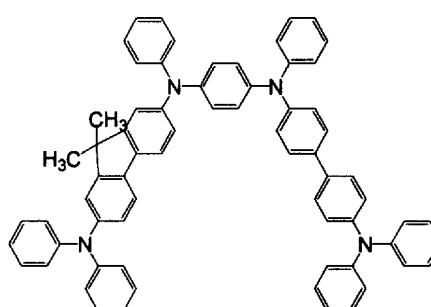
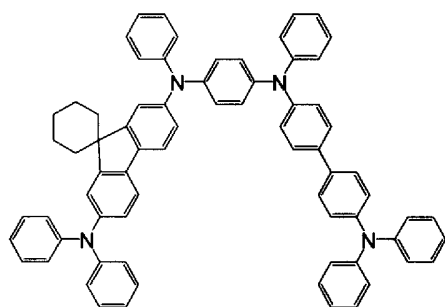
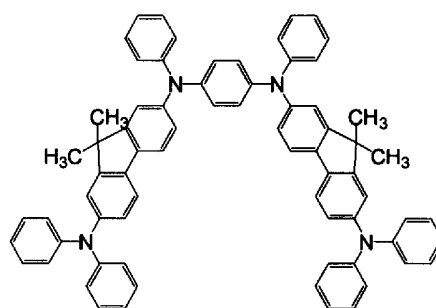
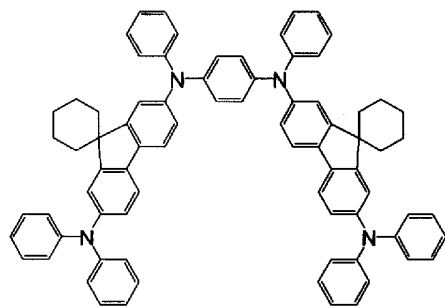
[0040] [化26]



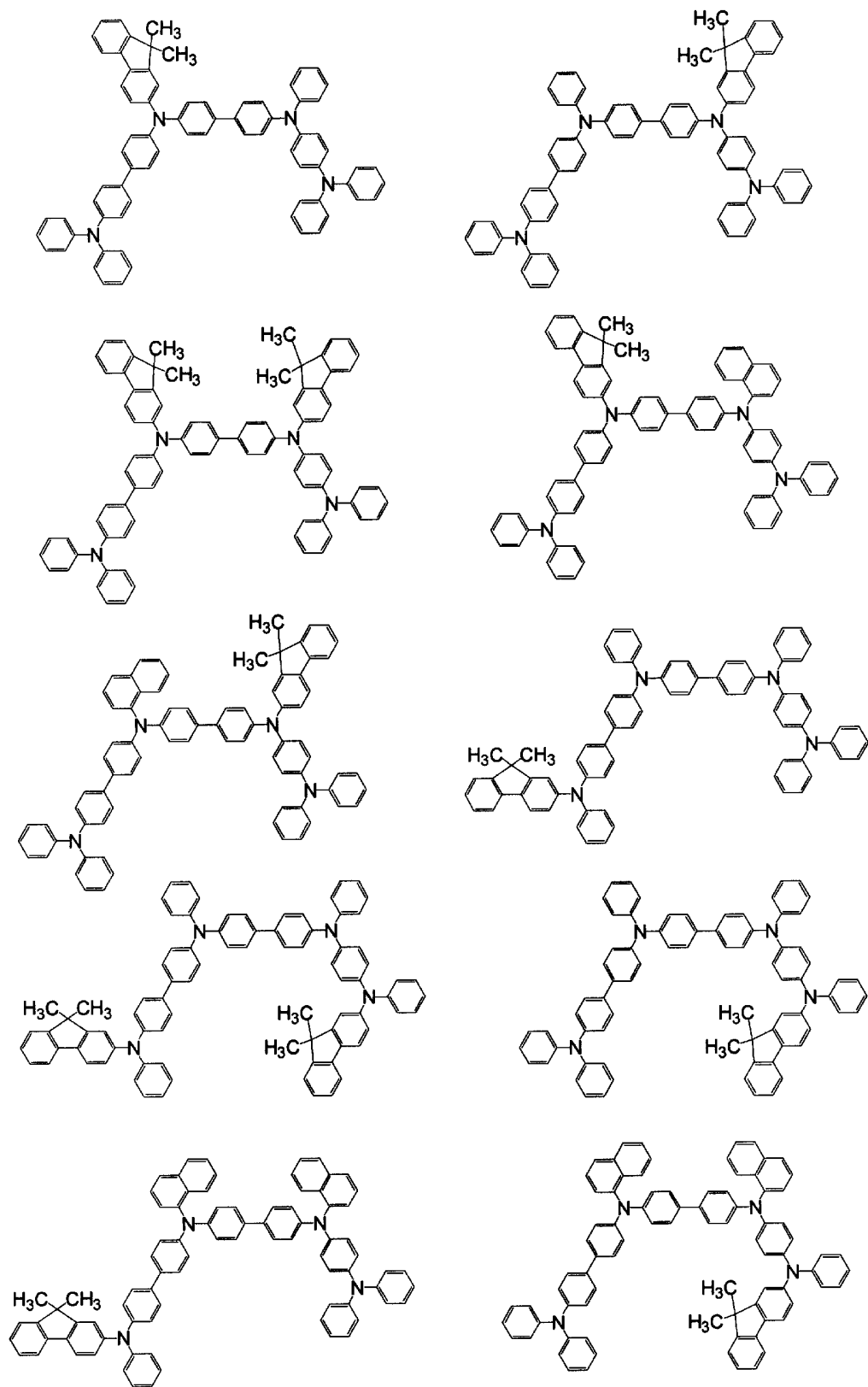
[0041] [化27]



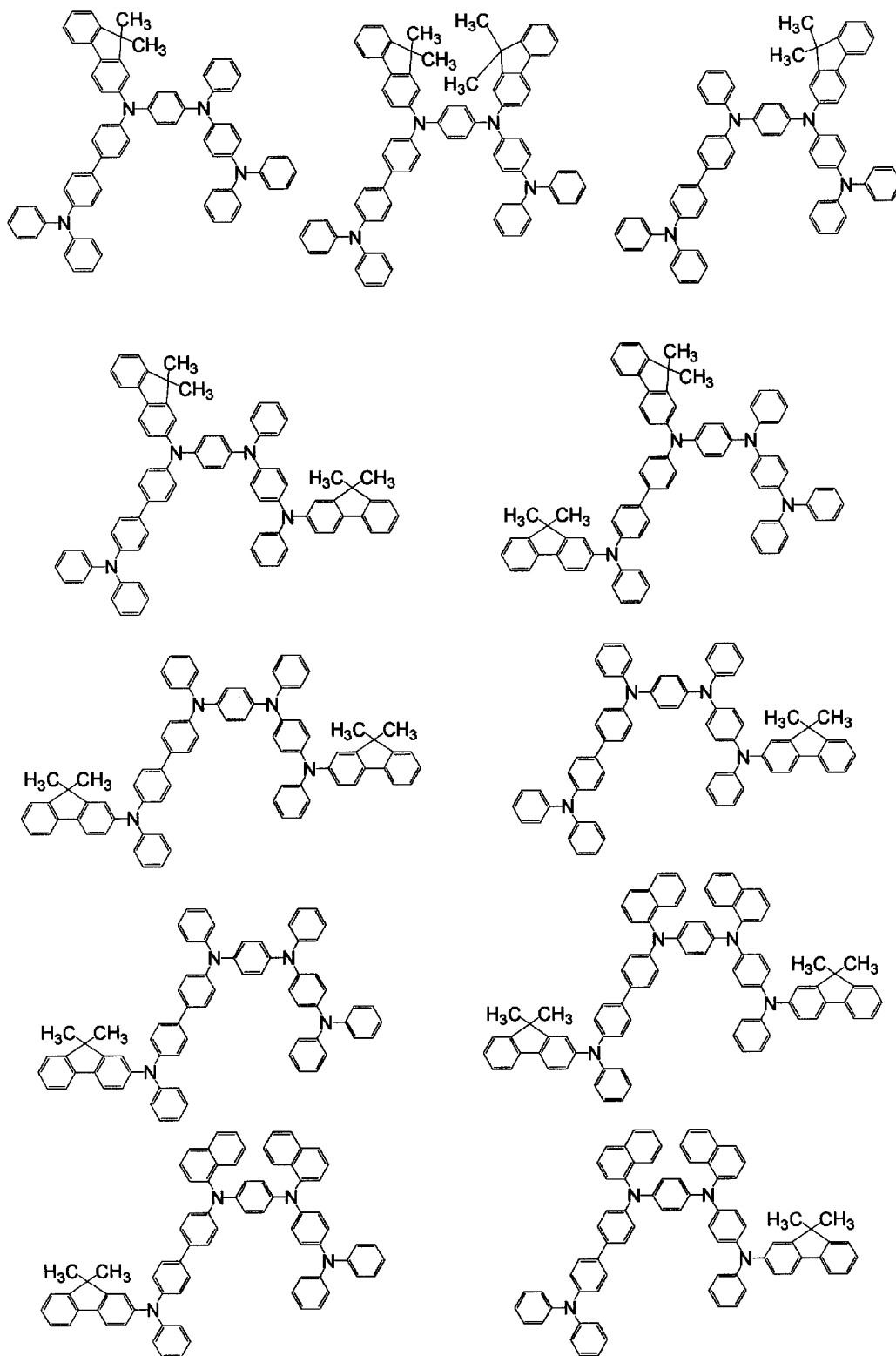
[0042] [化28]



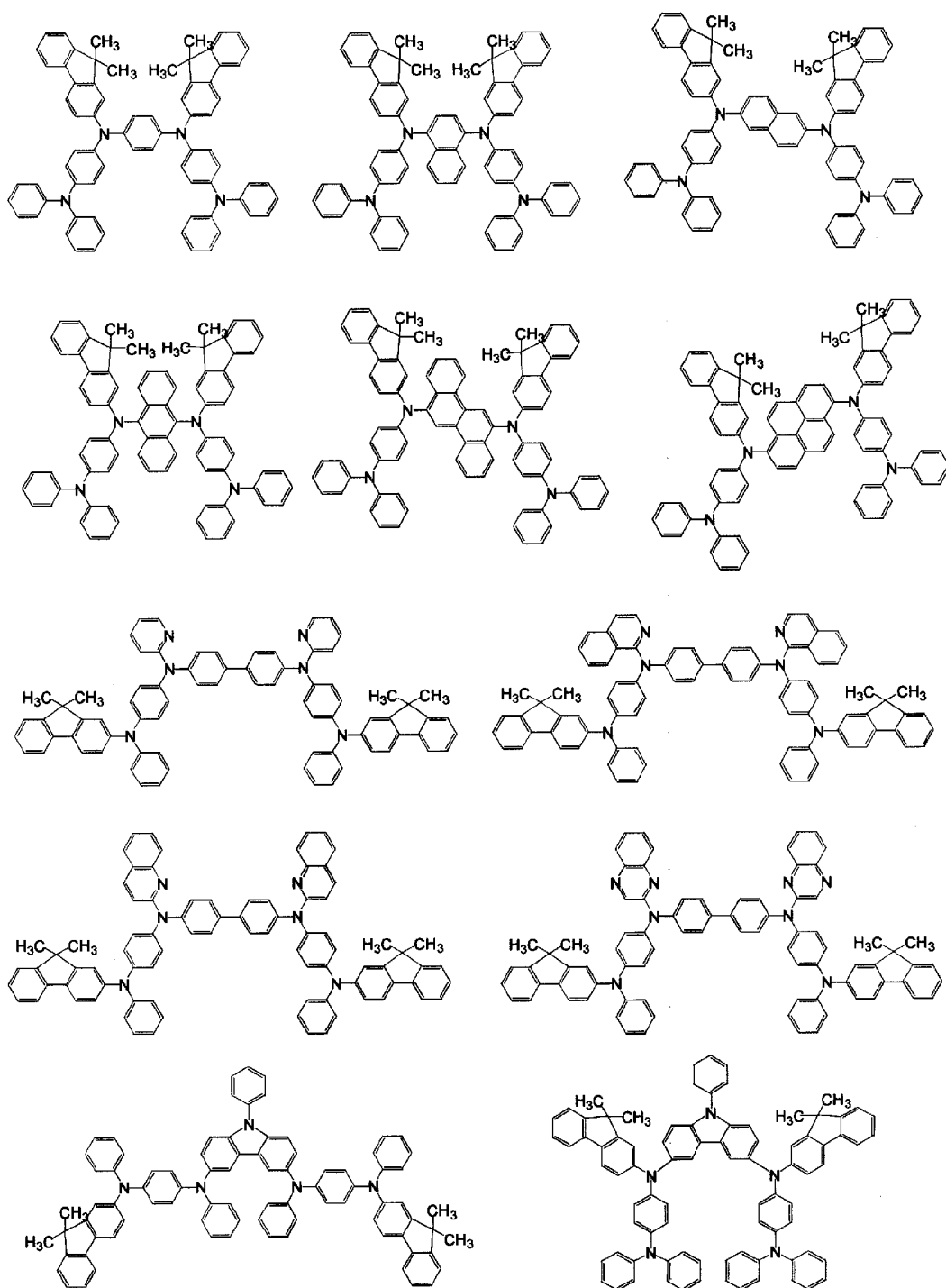
[0043] [化29]



[0044] [化30]



[0045] [化31]



[0046] 本発明の芳香族アミン化合物は、有機EL素子用材料であると好ましく、特に、有機EL素子用正孔輸送材料、有機EL素子用正孔注入材料及び有機EL素子用発光材料に適している。

また、本発明の芳香族アミン化合物は、正孔注入材料としても正孔輸送材料として

も使用できるが、フェニレンジアミン骨格を持つ化合物は正孔注入材料として、ジフェニレンジアミン骨格を持つ化合物は正孔輸送材料として用いると好ましい。

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、本発明の芳香族アミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する。

[0047] 以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
 - (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
 - (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
 - (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
 - (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
 - (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
 - (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
 - (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

[0048] 本発明の芳香族アミン化合物は、有機EL素子のどの有機薄膜層に用いてもよいが、正孔輸送帯域及び／又は正孔注入帯域に含有されていると好ましく、正孔輸送

層及び／又は正孔注入層に含有されているとさらに好ましく、含有量は、通常30～100モル%から選ばれ、前記正孔輸送層及び／又は正孔注入層が主として前記芳香族アミン化合物を含有すると特に好ましい。

本発明の有機EL素子は、前記芳香族アミン化合物を含有する層が前記陽極と接している好ましく、前記陽極と接している層の主成分が前記芳香族アミン化合物であるとさらに好ましい。

本発明の有機EL素子は、前記有機薄膜層が、前記芳香族アミン化合物と発光材料とを含有する層を有すると好ましく、前記有機薄膜層が、前記芳香族アミン化合物を含有する正孔輸送層及び／又は前記芳香族アミン化合物を含有する正孔注入層と、りん光発光性の金属錯体及びホスト材料からなる発光層との積層を有していても好ましい。金属錯体及び／又はホスト材料については、下記発光層にて説明する。

[0049] (2) 透光性基板

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

[0050] (3) 陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する機能を有するものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等が適用できる。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率

が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω /□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μ m、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

[0051] (4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下(1)~(3)の機能を併せ持つものである。

(1) 注入機能;電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(2) 輸送機能;注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能;電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

本発明の化合物を発光層に用いる場合、本発明の化合物単独で発光層を形成してもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。

[0052] 本発明の化合物と混合して発光層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

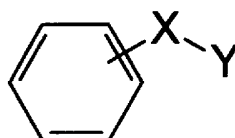
本発明の化合物と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

その際、本発明の化合物が主として用いられていることが好ましく、通常、発光層中の30~100モル%、より好ましくは50~99モル%である。

本発明の化合物と組み合わせて用いられる発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により次のような有機化合物が挙げられる。

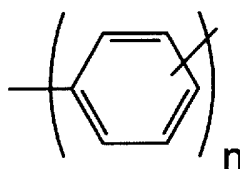
[0053] まず、紫外域から紫色の発光を得るためには、例えば、下記一般式で表される化合物が挙げられる。

[化32]



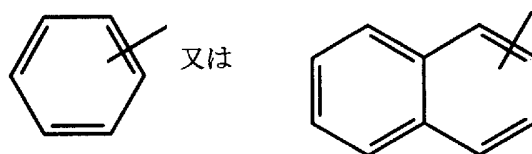
この一般式において、Xは下記の基を示す。

[化33]



nは2～5の整数であり、Yは、

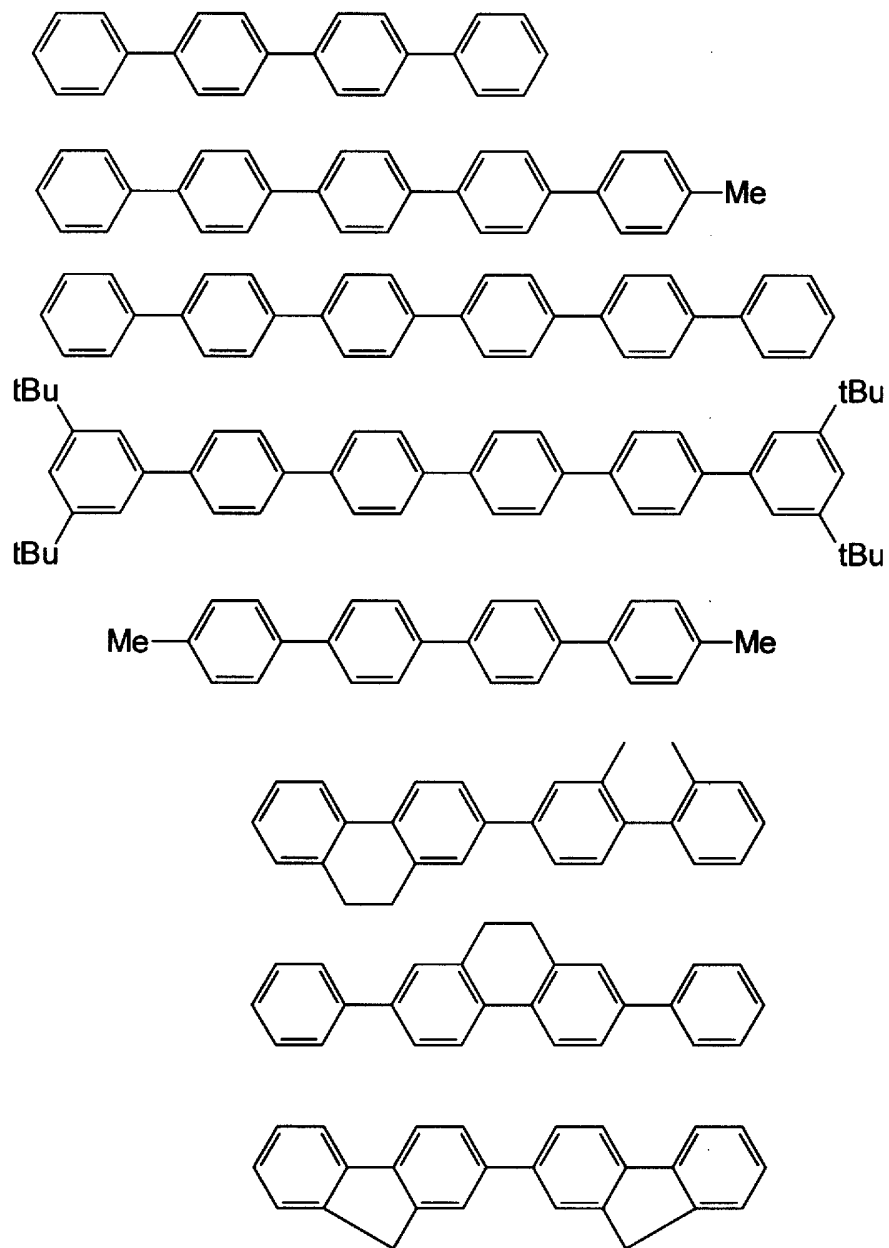
[化34]



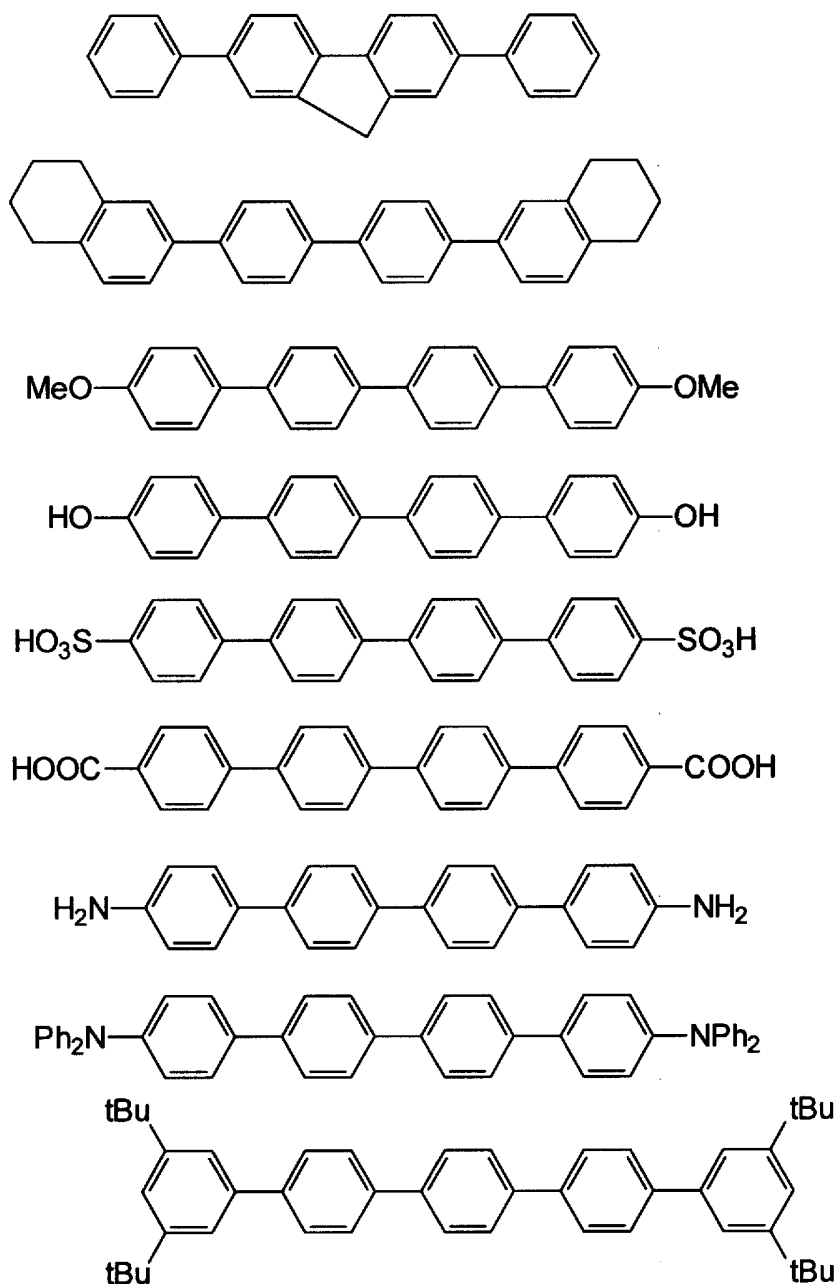
である。

この化合物におけるフェニル基、フェニレン基、ナフチル基には、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等が単数又は複数置換していてもよい。また、これらの置換基は互いに結合し、飽和5員環、6員環を形成してもよい。また、この置換基は、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものが結合性がよく、平滑な蒸着膜の形成のために好ましい。具体的には以下の化合物が挙げられ、特に、p-クオーターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。

[0054] [化35]



[化36]



[0055] また、青色から緑色の発光を得るためには、例えば、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物、縮合芳香族環系化合物等を挙げる事ができる。

これらの具体的に化合物名としては、例えば特開昭59-194393号公報やケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ1971, 628~637頁および640頁に開示されてい

るものが挙げられる。

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されているものが挙げられ、その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下Alqと略記する)等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピントリジオン等を挙げるができる。

前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものが挙げられ、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も用いることができる。

前記縮合芳香族環系化合物としては、特開2004-59535号公報、特開2004-75567号公報、特開2004-83481号公報、特開2004-107326号公報に開示されているものが挙げられる。

[0056] その他のものとして、例えば、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

さらに上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば、12-フタロペリノン(J.Appl.Phys.,第27巻, L713(1988年))、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン(以上Appl.Phys.Lett.,第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、又は第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl.Phys.Lett.,第56巻, L799(1990年)、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO 90/13148やAppl.Phys.Lett.,vol58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

[0057] これらの中でも、本発明では、特に、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)、縮合芳香環化合物

を用いることが好ましい。具体例としては、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル、(以下、DTBPBBiと略記する)、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(以下DPVBiと略記する)等及びこれらの誘導体を挙げることができる。

さらに、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 $(R_s-Q)_2-Al-O-L$ (式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-Lはフェノラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rsはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラフェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

その他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホスト材料としては上記に記載した発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記記載のホスト材料として用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。この場合の好ましいホスト材料は、ジスチルルアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくはDPVBi、好ましいドーパントは、ジフェニルアミノビニルアリーレン、特に好ましくはN, N-ジフェニルアミノビニルベンゼン(DPAVB)を挙げることができる。

[0058] さらに、白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、例えば、下記のもの

(i) 有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの(欧州特許第0390551号公報)

(ii)(i)と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの(特開平3-230584号公報)

(iii) 二層構造の発光層が記載されているもの(特開平2-220390号公報及び特開平2-216790号公報)

(iv)発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの(特開平4-51491号公報)

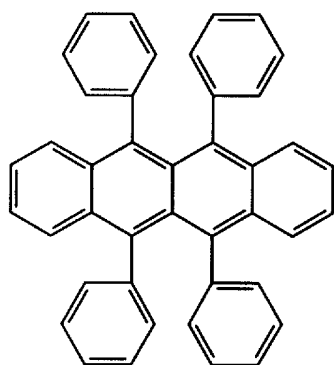
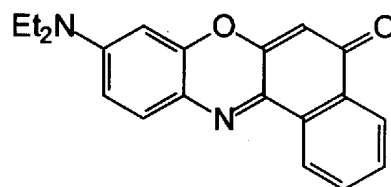
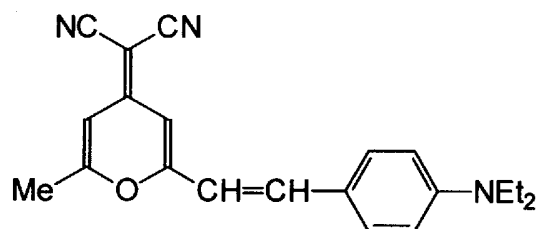
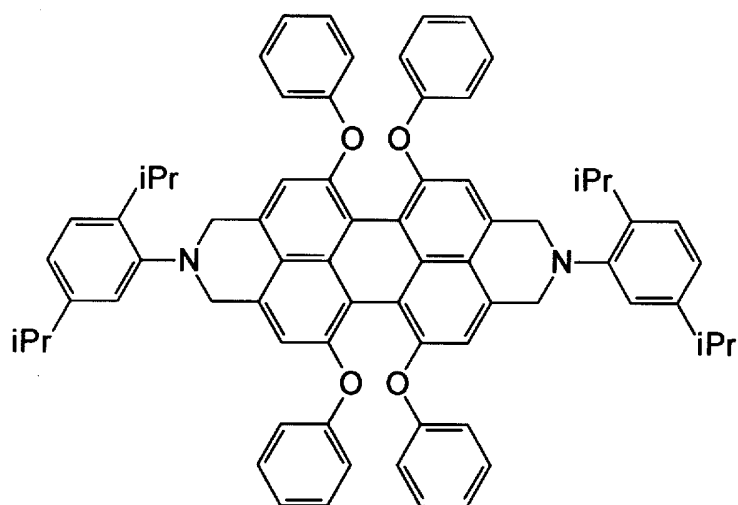
(v) 青色発光体(蛍光ピーク380~480nm)と緑色発光体(480~580nm)とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの(特開平6-207170号公報)

(vi)青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含有する構成のもの(特開平7-142169号公報)

これらの中でも、(v)の構成のものが好ましく用いられる。

前記赤色蛍光体の例を以下に示す。

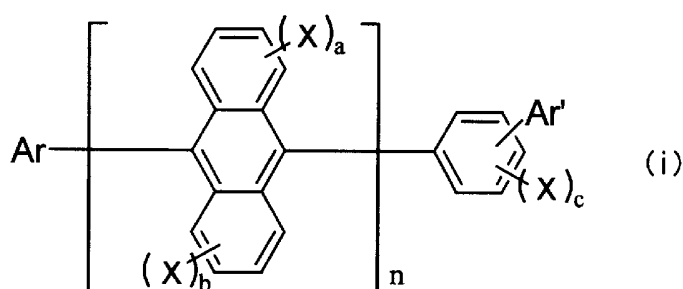
[0059] [化37]



iPrはイソプロピル基、Etはエチル基である。

[0060] 本発明の芳香族アミン化合物と共に発光層に使用できるホスト材料としては、下記(i)～(ix)で表される化合物が好ましい。

[化38]



下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

(式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

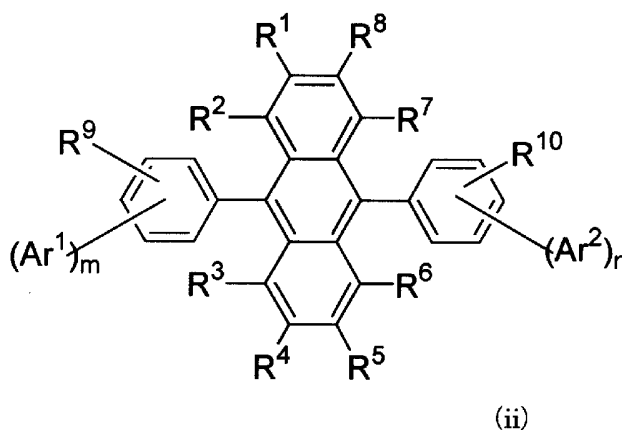
Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

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

[0061] 下記一般式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

[化39]



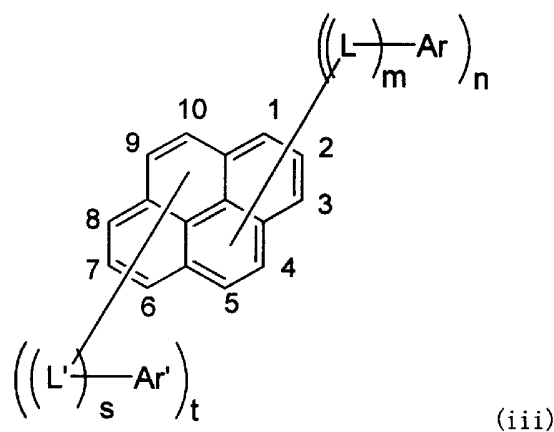
(ii)

(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、 m 及び n は、それぞれ1～4の整数である。ただし、 $m=n=1$ であつた Ar^1 と Ar^2 のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではなく、 m 又は n が2～4の整数の場合には m と n は異なる整数である。

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。)

[0062] 下記一般式(iii) で表される非対称ピレン誘導体。

[化40]



[式中、 Ar 及び Ar' は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

L 及び L' は、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

m は0～2の整数、 n は1～4の整数、 s は0～2の整数、 t は0～4の整数である。

また、L又はArは、ピレンの1～5位のいずれかに結合し、L'又はAr'は、ピレンの6～10位のいずれかに結合する。

ただし、 $n+t$ が偶数の時、Ar, Ar', L, L'は下記(1)又は(2)を満たす。

(1) $Ar \neq Ar'$ 及び/又は $L \neq L'$ (ここで \neq は、異なる構造の基であることを示す。)

(2) $Ar = Ar'$ かつ $L = L'$ の時

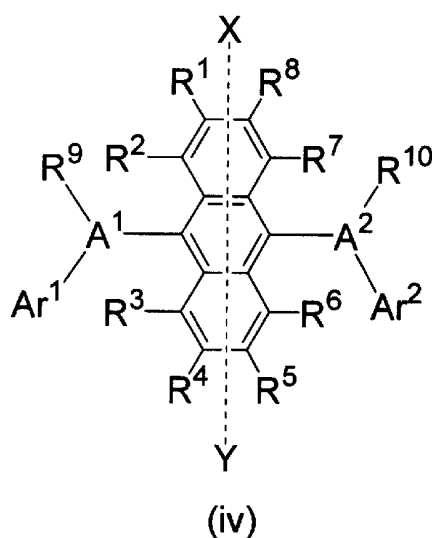
(2-1) $m \neq s$ 及び/又は $n \neq t$ 、又は

(2-2) $m = s$ かつ $n = t$ の時、

(2-2-1) L及びL'、又はピレンが、それぞれAr及びAr'上の異なる結合位置に結合しているか、(2-2-2) L及びL'、又はピレンが、Ar及びAr'上の同じ結合位置で結合している場合、L及びL'又はAr及びAr'のピレンにおける置換位置が1位と6位、又は2位と7位である場合はない。]

[0063] 下記一般式(iv)で表される非対称アントラセン誘導体。

[化41]



(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基である。

Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基である。

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の

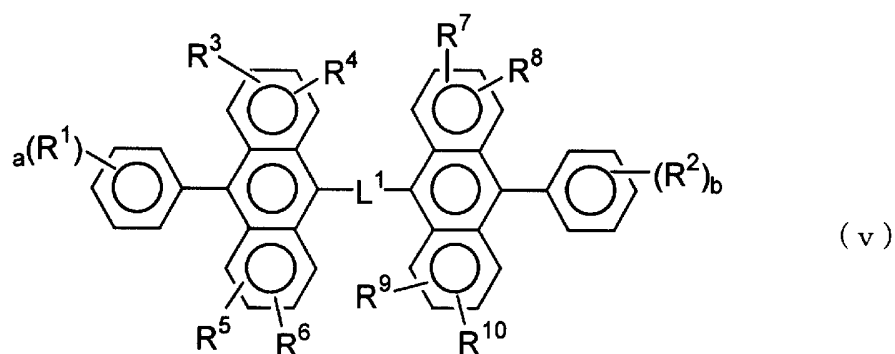
芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。

Ar^1 、 Ar^2 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、一般式(1)において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

[0064] 下記一般式(v)で表されるアントラセン誘導体。

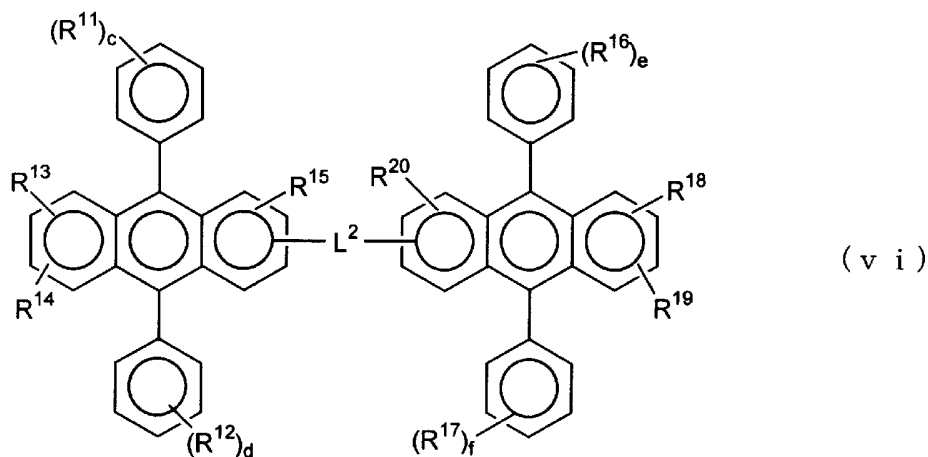
[化42]



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、a及びbは、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^1 同士又は R^2 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^1 同士または R^2 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0065] 下記一般式(vi)で表されるアントラセン誘導体。

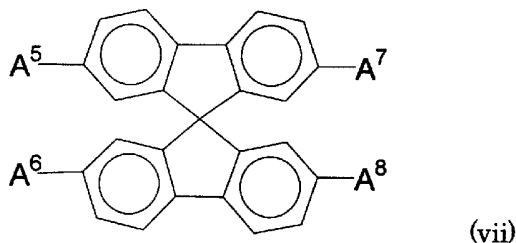
[化43]



(式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、 c, d, e 及び f は、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{13} と R^{14} 、 R^{18} と R^{19} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリーール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0066] 下記一般式(vii)で表されるスピロフルオレン誘導体。

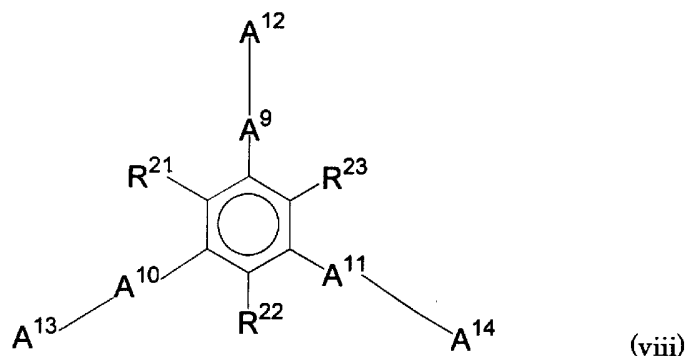
[化44]



(式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のピフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

[0067] 下記一般式(viii)で表される縮合環含有化合物。

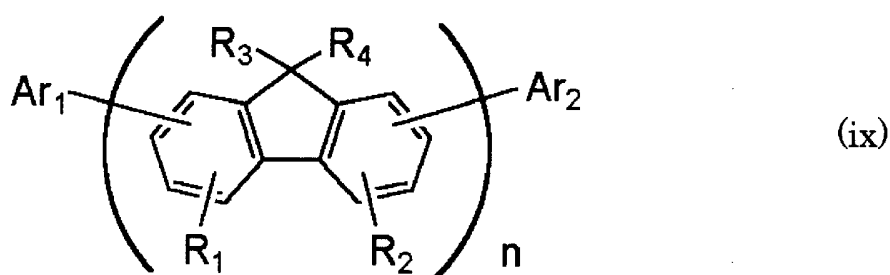
[化45]



(式中、 $A^9 \sim A^{14}$ は前記と同じ、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～18のアリールオキシ基、炭素数7～18のアラルキルオキシ基、炭素数5～16のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のエステル基又はハロゲン原子を示し、 $A^9 \sim A^{14}$ のうち少なくとも1つは3環以上の縮合芳香族環を有する基である。)

[0068] 下記一般式(ix)で表されるフルオレン化合物。

[化46]



(式中、 R_1 および R_2 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する R_1 同士、 R_2 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_1 および R_2 は、同じであっても異なってもよい。 R_3 および R_4 は

、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する R_3 同士、 R_4 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_3 および R_4 は、同じであっても異なってもよい。 Ar_1 および Ar_2 は、ベンゼン環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基またはベンゼン環と複素環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、 Ar_1 および Ar_2 は、同じであっても異なってもよい。 n は、1乃至10の整数を表す。)

[0069] 以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

また、ドーパントの発光材料としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物としては、ホスト材料にカルバゾール環を含む化合物が好ましい。ドーパントとしては三重項励起子から発光することのできる化合物であり、三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。

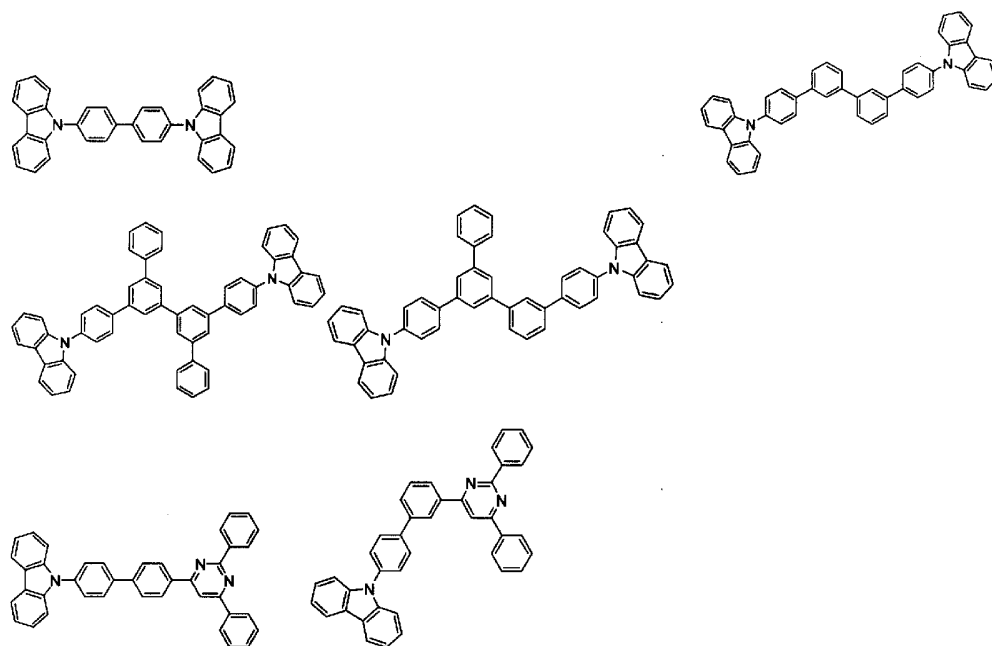
カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環などを有していても良い。

[0070] このようなホスト化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系

化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

[0071] [化47]



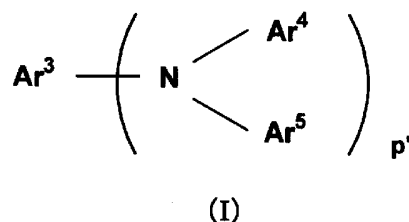
[0072] また、本発明の有機EL素子は、発光層が、本発明の芳香族アミン化合物及び／又は前記発光材料に加え、蛍光性又はりん光発光性のドーパントを含有していてもよい。

前記蛍光性のドーパントとしては、さらにアリーールアミン化合物及び／又はスチリル

アミン化合物が好ましい。

前記スチリルアミン化合物としては、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

[化48]

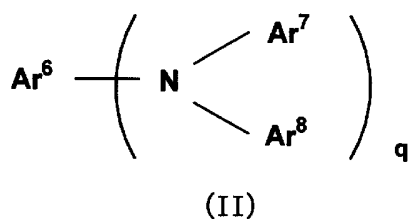


[0073] (式中、 Ar^3 は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリアル基から選ばれる基であり、 Ar^4 及び Ar^5 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族基であり、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ は置換されいてもよい。 p' は1～4の整数である。さらに好ましくは Ar^4 又は Ar^5 の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

ここで、炭素数が6～20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

[0074] 前記アリアルアミン化合物としては、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

[化49]



(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリアル基である。 q' は1～4の整数である。)

[0075] ここで、核炭素数が5～40のアリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、クリセニル基、ナフタセニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基

、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基等が挙げられる。なお、このアリアル基の好ましい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリアル基、核原子数5～40のアリアル基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリアル基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0076] また、発光層において、ホスト材料と組み合わせて用いられるりん光発光性のドーパントとしては金属錯体が好ましく、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReの中から選ばれる少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましく、配位子は、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格及びフェナントロリン骨格から選ばれる少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。このような金属錯体の具体例は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト材料との関係から適切な錯体を選ばれる。

[0077] 本発明において、前記各種発光材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また、特開昭57-51781号公報に開示され

ているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5 μ mの範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

本発明の芳香族アミン化合物を発光帯域又は発光層に用いる場合は、本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種または二種以上を用いた一層で構成されてもよい。

[0078] (5) 正孔注入、輸送層

正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-4} cm²/V・秒であれば好ましい。

本発明の芳香族アミン化合物を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明の芳香族アミン化合物と混合して正孔注入、輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層、輸送に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0079] 具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3, 112, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953

号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフエンオリゴマー)等を挙げることができる。

[0080] 正孔注入、輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化

化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、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(以下NPDと略記する)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された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(以下MTDATAと略記する)等を挙げるができる。

また、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物に加え、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

[0081] 正孔注入、輸送層は、本発明の芳香族アミン化合物や上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入、輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5 μ mである。この正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば好ましく、上述した材料の一種または二種以上を用いた一層で構成されてもよく、前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン dendrimer 等の導電性 dendrimer 等を用いることができる。

[0082] (6)電子注入層

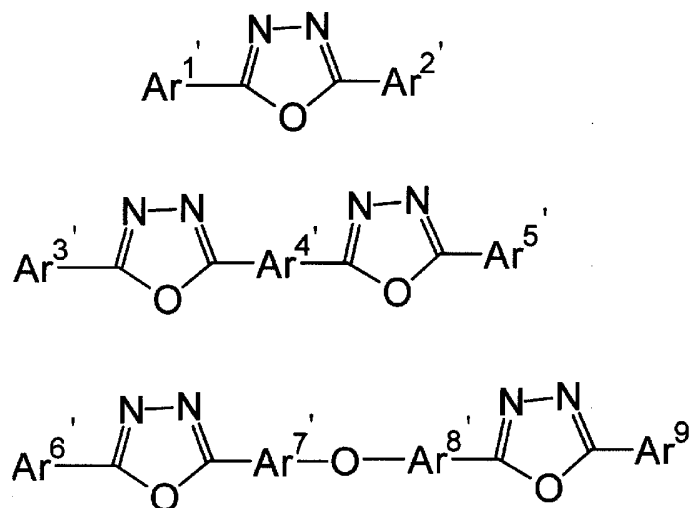
電子注入、輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入、輸送層の中で特に陰極との付着が良い

材料からなる層である。電子注入、輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体が好適である。

この8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシニン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられ、例えば、発光材料の例として挙げたAlqを電子注入材料として用いることができる。

一方オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

[0083] [化50]

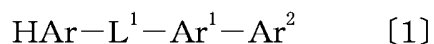


(式中Ar^{1'}, Ar^{2'}, Ar^{3'}, Ar^{5'}, Ar^{6'}, Ar^{9'}はそれぞれ置換もしくは無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、Ar^{4'}, Ar^{7'}, Ar^{8'}は置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

[0084] ここでアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

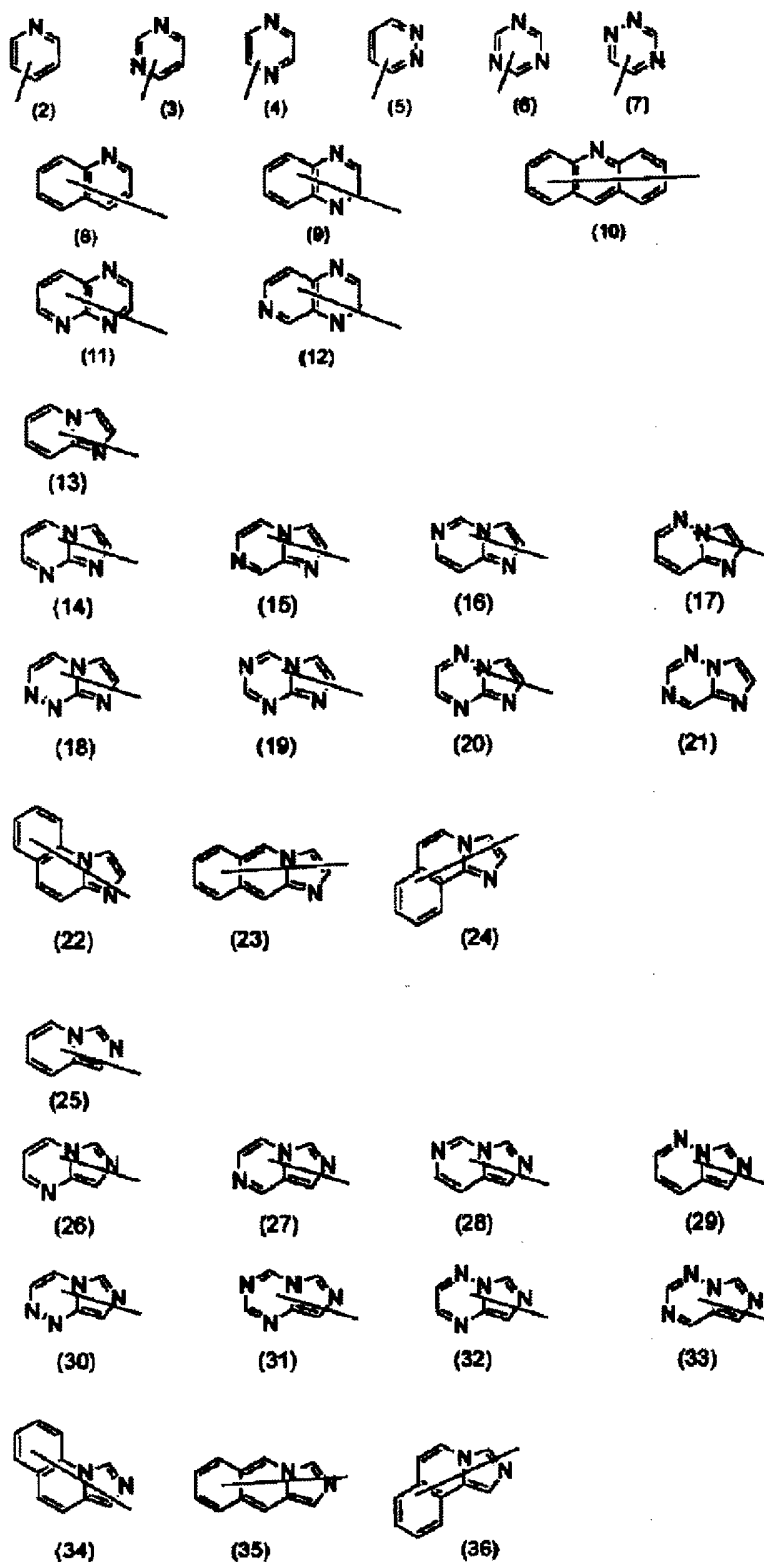
また、電子注入、輸送層材料として、以下の化合物が挙げられる。

特開2004-002297号公報に記載の下記一般式[1]で表される化合物。



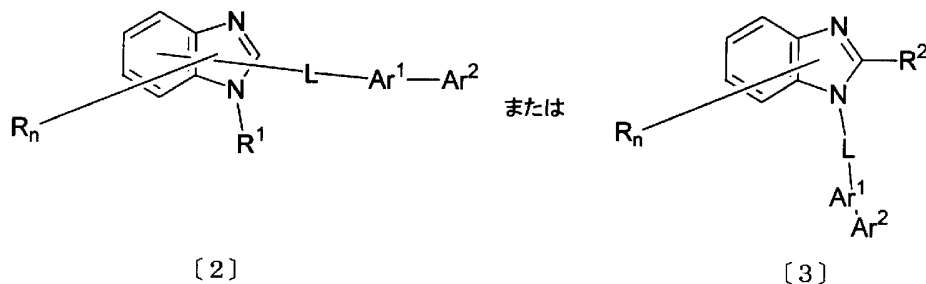
(式中、 L^1 は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^1 は、置換基を有していてもよい炭素数6~60の2価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基であり、 HAr 下記に表される含窒素複素環である。)で表される含窒素複素環誘導体、

[0085] [化51]



[0086] 下記一般式〔2〕又は〔3〕で表される化合物。

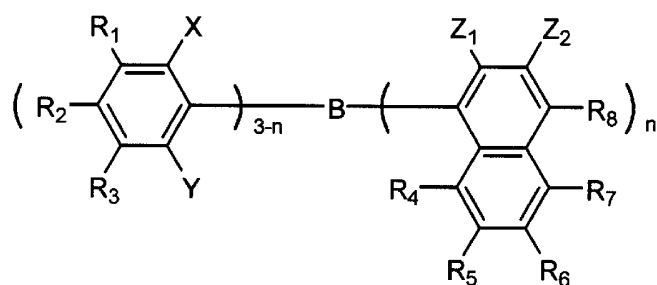
[化52]



[0087] (式中、 R は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有してもよいピリジル基、置換基を有してもよいキノリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であり、 n は0～4の整数であり、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有してもよいピリジル基、置換基を有してもよいキノリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であり、 R^2 は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有してもよいピリジル基、置換基を有してもよいキノリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であり、 L は、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有してもよいピリジニレン基、置換基を有してもよいキノリニレン基、または置換基を有してもよいフルオレニレン基であり、 Ar^1 は、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有してもよいピリジニレン基又は置換基を有してもよいキノリニレン基であり、 Ar^2 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有してもよいピリジル基、置換基を有してもよいキノリル基である)で表される含窒素複素環誘導体、

[0088] 特再2000-40586号公報に記載の下記一般式[4]で表される化合物。

[化53]

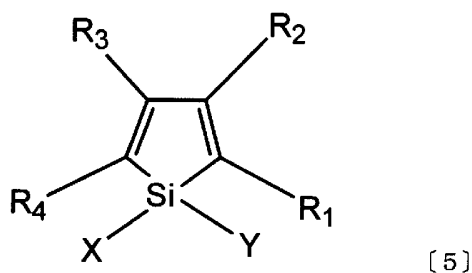


〔4〕

[0089] (式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリーロキシ基を示し、 X 、 Y 及び Z_1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、 Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は 1~3 の整数を示し、 n が 2 以上の場合、 Z_1 は異なってもよい。但し、 n が 1、 X 、 Y 及び R_2 がメチル基であって、 R_8 が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が 3 で Z_1 がメチル基の場合を含まない。) で表されるボラン誘導体。

[0090] 特開平9-194487号公報に記載の下記一般式〔5〕で表される化合物。

〔化54〕



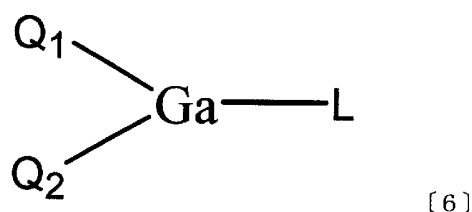
〔5〕

[0091] (式中、 X 及び Y は、それぞれ独立に炭素数 1~6 の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は X と Y が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アル

キルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリアル基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

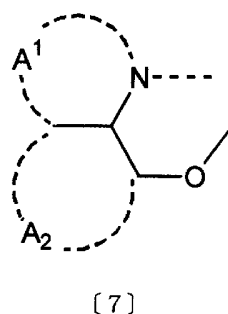
[0092] 特開平10-88121号公報に記載されている下記一般式〔6〕で表される化合物。

[化55]



[式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式〔7〕で示される配位子を表し、L は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリアル基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリアル基、置換もしくは無置換の複素環基である。)または $-O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ)で示される配位子を表す。]

[0093] [化56]



[式中、環A¹およびA²は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリアル環構造である。]

[0094] この金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

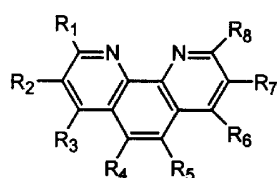
一般式〔7〕の配位子を形成する環A¹及びA²の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリアル基、メキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリアルオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、ptert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリアルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピル

カルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アール環もしくは複素環を形成しても良い。

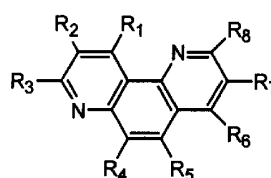
一般式[7]の残基は、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。

[0095] 特開1993-3314579号公報に記載されている下記一般式[8]～[11]で表される化合物。

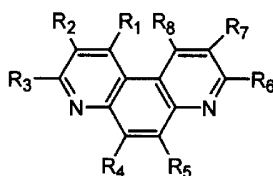
[化57]



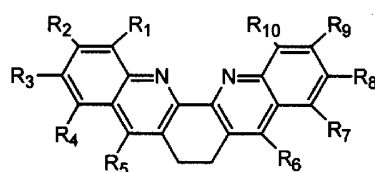
[8]



[9]



[10]



[11]

(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置

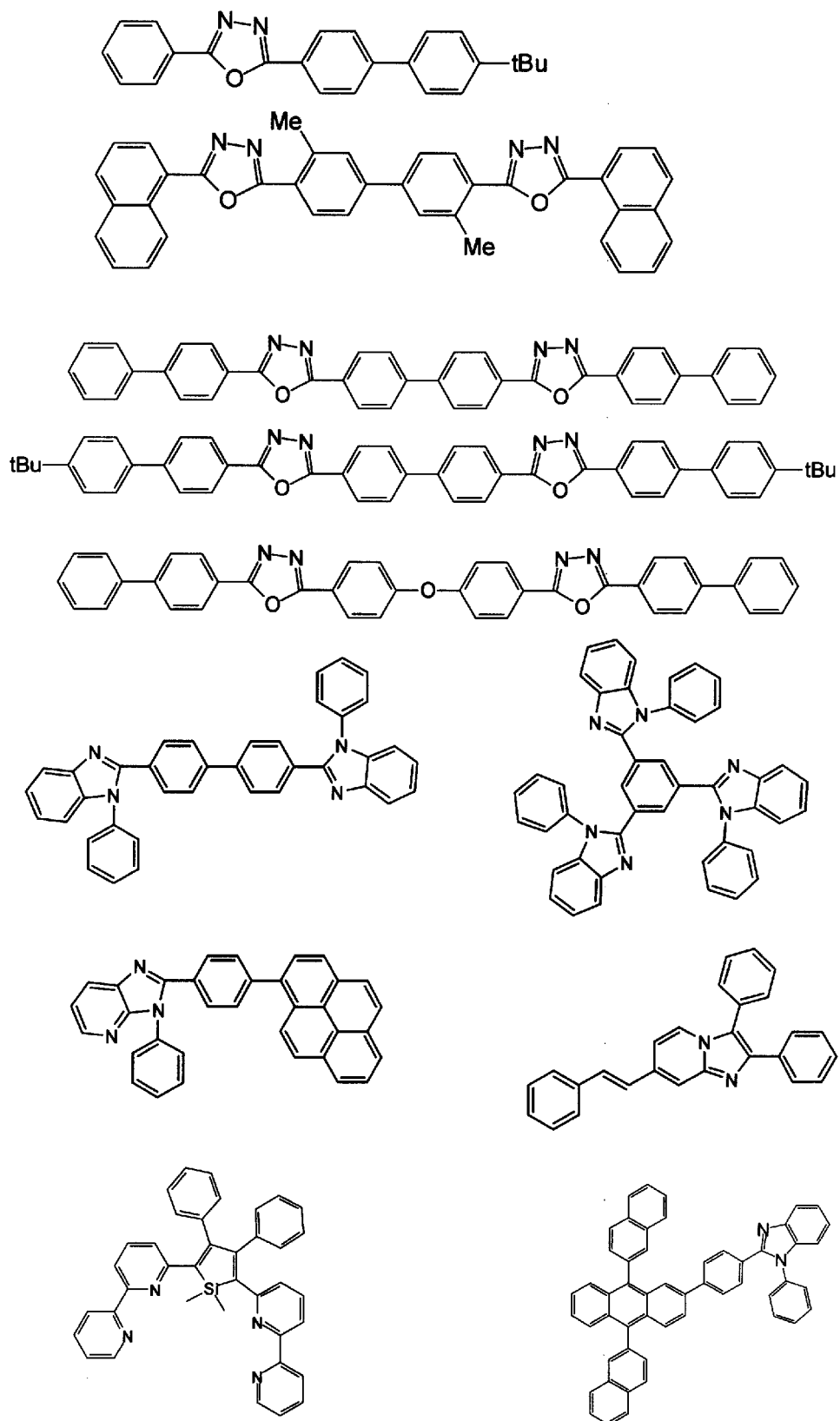
換もしくは非置換アリール基、置換もしくは非置換アミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又は水酸基を表わす。)

[0096] これらの他、さらに特開2001-006877号公報、特開2002-038141号公報、特開平10-106749号公報、特開2002-158093号公報、国際公開WO03/060956号公報で開示されている含ヘテロ原子化合物を用いることができる。

これらの電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

このような電子伝達性化合物の具体例としては下記のを挙げる事ができる。

[化58]



[0097] また、本発明の有機EL素子は、電子注入、輸送層が還元性ドーパントを含有する

と好ましく、電子を輸送する領域又は陰極と有機薄膜層の界面領域に、還元性ドーパントを含有していてもよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

[0098] 好ましい還元性ドーパントの具体例としては、Na (仕事関数: 2.36eV)、K (仕事関数: 2.28eV)、Rb (仕事関数: 2.16eV) 及びCs (仕事関数: 1.95eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca (仕事関数: 2.9eV)、Sr (仕事関数: 2.0~2.5eV)、及びBa (仕事関数: 2.52eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRb又はCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0099] 本発明の有機EL素子は、陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。これにより、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用する

のが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができるため好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0100] また、電子注入層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0101] (7)陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～

1 μ m、好ましくは50～200nmである。

[0102] (8) 絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、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を挿入することが好ましい。

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、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0103] (9) 有機EL素子の製造方法

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入・輸送層、及び必要に応じて電子注入・輸送層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 μ 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等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450 $^{\circ}$ C、真空度 10^{-7} ～ 10^{-3} torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300 $^{\circ}$ C、膜厚5nm～5 μ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0104] 次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を

用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

本発明の芳香族アミン化合物は、発光帯域や正孔輸送帯域のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。また、スピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

この有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0105] 本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、本発明の芳香族アミン化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピコーティング法、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。

本発明の有機EL素子の各有機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印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加して

も電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が＋、陰極が－の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

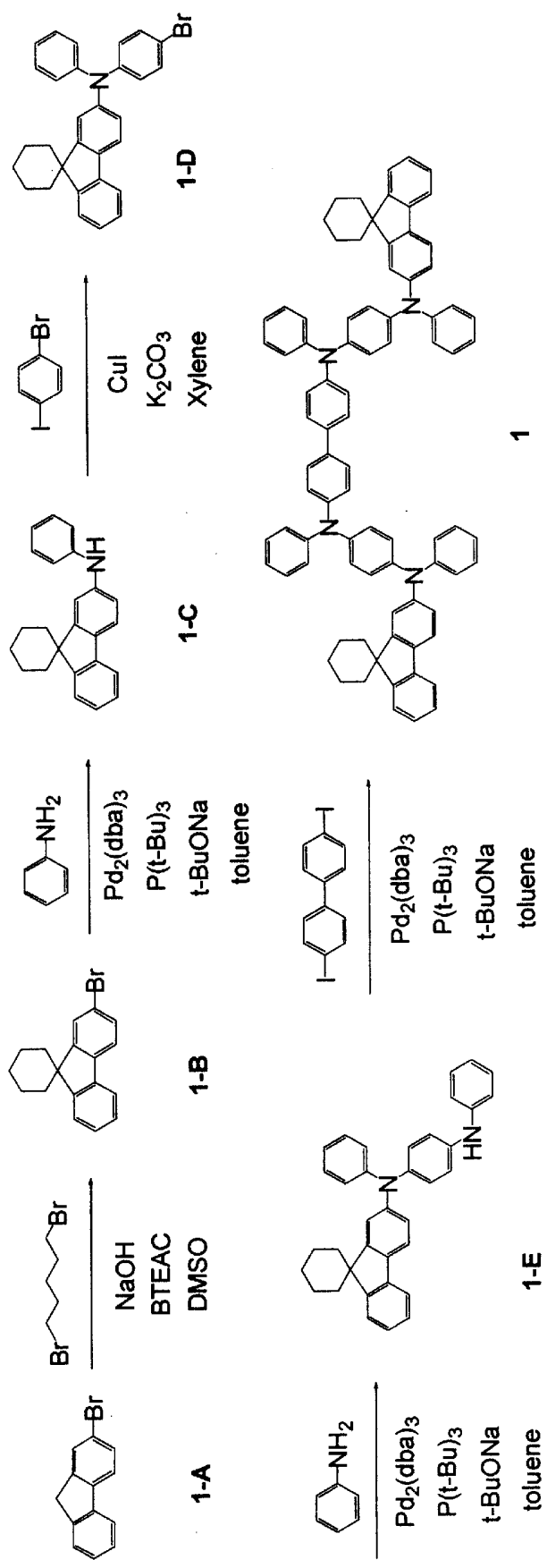
実施例

[0106] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

合成実施例1(化合物1の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物1を合成した。

[化59]



[0107] (1-1) 中間体(1-B)の合成

アルゴン雰囲気下、反応容器に、2-ブロモフルオレン(1-A) 100g、ジメチルスルフォキシド(DMSO) 1200ml、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド1.9g及び50重量%水酸化ナトリウム水溶液130gを入れた。

この反応容器を水浴中に入れ、攪拌しながら1, 5-ジブロモペンタン93.8gを加えた。

5時間反応後2000mlの水を加え、トルエン1000mlで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで溶媒留去し、中間体(1-B)のオイル97gを得た(収率76%)。

(1-2) 中間体(1-C)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(1-B) 10g、アニリン3.6g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.29g、*t*-ブトキシナトリウム4.3gのトルエン100ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液0.16mlを加えて、室温で5時間攪拌した。この混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(1-C)の淡黄色粉末9.5gが得られた(収率91%)。

(1-3) 中間体(1-D)の合成

中間体(1-C) 5.0g、4-ブロモヨードベンゼン4.4g、ヨウ化銅0.15g、炭酸カリウム4.2gのキシレン50ml溶液をアルゴン雰囲気下、12時間加熱還流した。冷却後、混合物に水を加え、ろ過した。ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(1-D)の淡黄色粉末4.2gが得られた(収率56%)。

(1-4) 中間体(1-E)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(1-D) 4.2g、アニリン0.98g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 80mg、*t*-ブトキシナトリウム1.2gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液43 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(1-E)の淡黄色粉末4.0gが得られた(収率93%)。

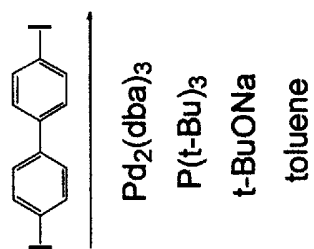
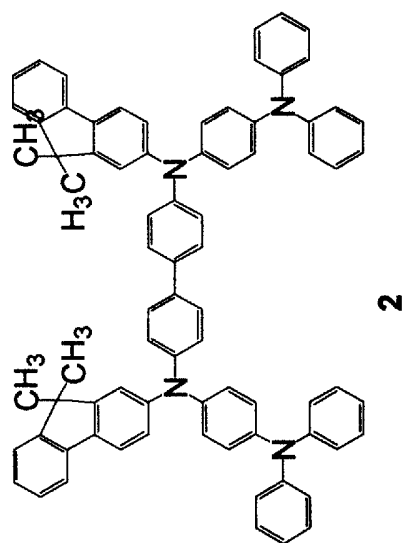
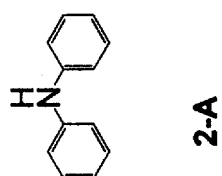
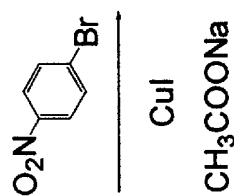
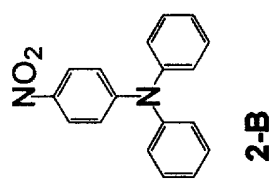
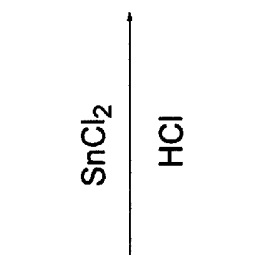
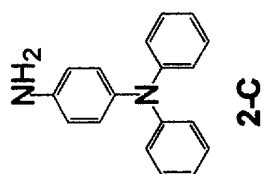
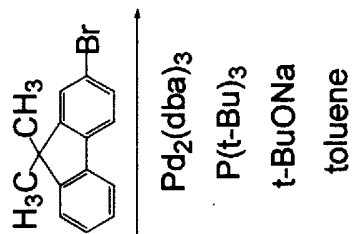
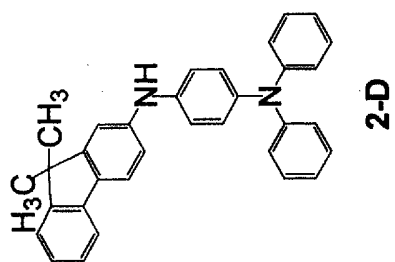
(1-5) 化合物1の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(1-E) 4.0g、4,4'-ジヨードビフェニル1.5g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 68mg、*t*-ブトキシナトリウム1.0gのトルエン30ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィン0.66重量%トルエン溶液18 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、2.3gの淡黄色粉末が得られた(収率55%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1134.56に対し、 $m/e=1134$ であった。

[0108] 合成実施例2(化合物2の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物2を合成した。

[化60]



[0109] (2-1) 中間体(2-B)の合成

ジフェニルアミン(2-A) 10g、4-ブロモニトロベンゼン10g、ヨウ化銅0.94g、酢酸ナトリウム8.1gをアルゴン雰囲気下、200°Cで12時間加熱攪拌した。冷却後、混合物を水、トルエンで抽出した。水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。ロータリーエバポレーターで濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(2-B)の黄色粉末11gが得られた(収率77%)。

(2-2) 中間体(2-C)の合成

中間体(2-B) 10gのエタノール40ml/トルエン40mlの溶液に、塩化スズ(II) 2水和物34gの濃塩酸30ml溶液を加えて、5時間加熱還流した。冷却後、水層を除去し、有機層を10重量%水酸化ナトリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、得られた個体をカラム精製し、中間体(2-C)の褐色粉末5.0gを得た(収率56%)。

(2-3) 中間体(2-D)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(2-C) 5.0g、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン4.4g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.15g、*t*-ブトキシナトリウム2.2gのトルエン50ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液78 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(2-D)の淡黄色粉末5.2gが得られた(収率71%)。

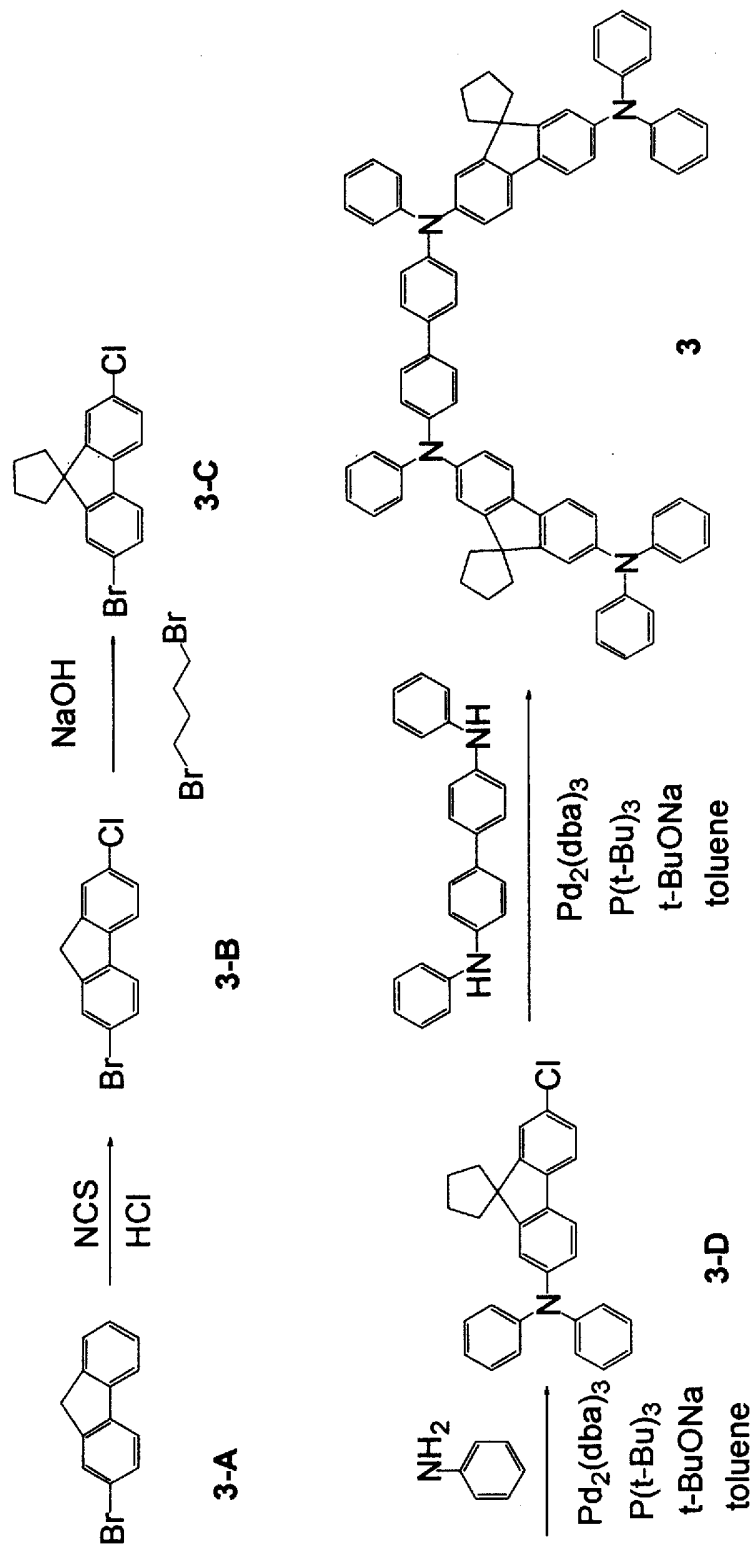
(2-4) 化合物2の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(2-D) 5.2g、4,4'-ジヨードビフェニル2.1g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 96mg、*t*-ブトキシナトリウム1.4gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液51 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、2.8gの淡黄色粉末が得られた(収率52%)。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1054.30に対し、 $m/e=1054$ であった。

[0110] 合成実施例3(化合物3の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物3を合成した。

[化61]



[0111] (3-1) 中間体(3-B)の合成

2-ブロモフルオレン(3-A) 5.0g、N-クロロスクシンイミド3.3gのアセトニトリル10ml溶液に水冷下で濃塩酸2.2mlを滴下し、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をろ過した。得られた個体をメタノールで洗浄し、中間体(3-B)の白色粉末4.9gを得た(収率86%)。

(3-2) 中間体(3-C)の合成

アルゴン雰囲気下、反応溶液に、中間体(3-B) 4.5g、DMSO 20ml、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド80mg及び50重量%水酸化ナトリウム水溶液3mlを入れた。この反応容器を水浴中に入れ、攪拌しながら1,4-ジブロモブタン3.5gを加えた。5時間反応後水を加え、ろ過した。得られた個体をメタノールで洗浄し、中間体(3-C)の淡黄色固体4.7gを得た(収率88%)。

(3-3) 中間体(3-D)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(3-C) 4.7g、ジフェニルアミン2.9g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.13g、*t*-ブトキシナトリウム1.9gのトルエン30ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液69 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(3-D)の淡黄色粉末4.0gが得られた(収率67%)。

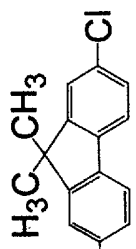
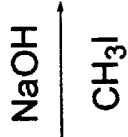
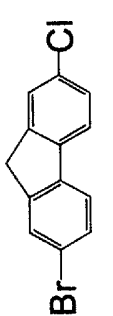
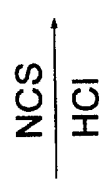
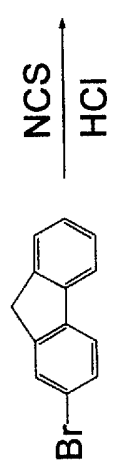
(3-4) 化合物3の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(3-D) 4.0g、N,N'-ジフェニルベンジジン1.5g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 83mg、*t*-ブトキシナトリウム1.2gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液45 μ lを加えて、5時間加熱還流した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製した後、トルエンで再結晶し、化合物3の淡黄色粉末2.2gが得られた(収率21%)。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1106.53に対し、 $m/e=1106$ であった。

[0112] 合成実施例4(化合物4の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物4を合成した。

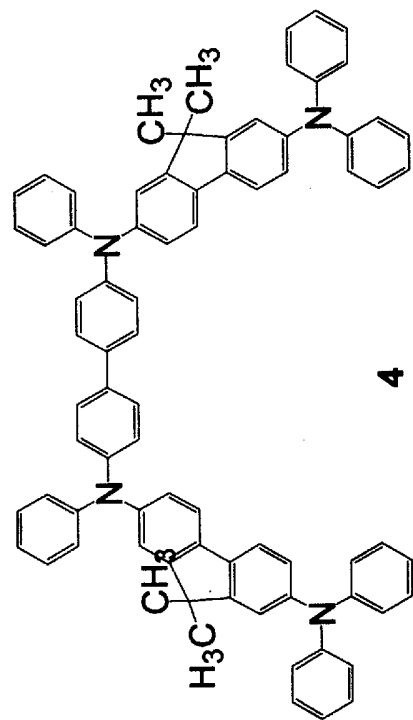
[化62]



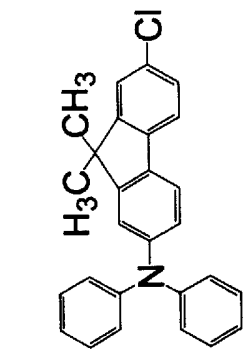
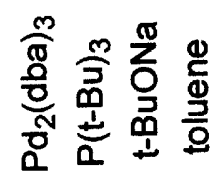
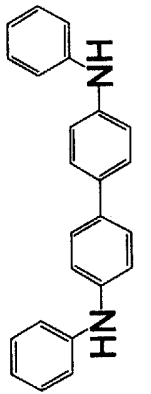
4-A

4-B

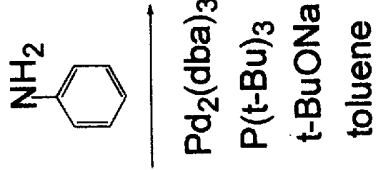
4-C



4



4-D

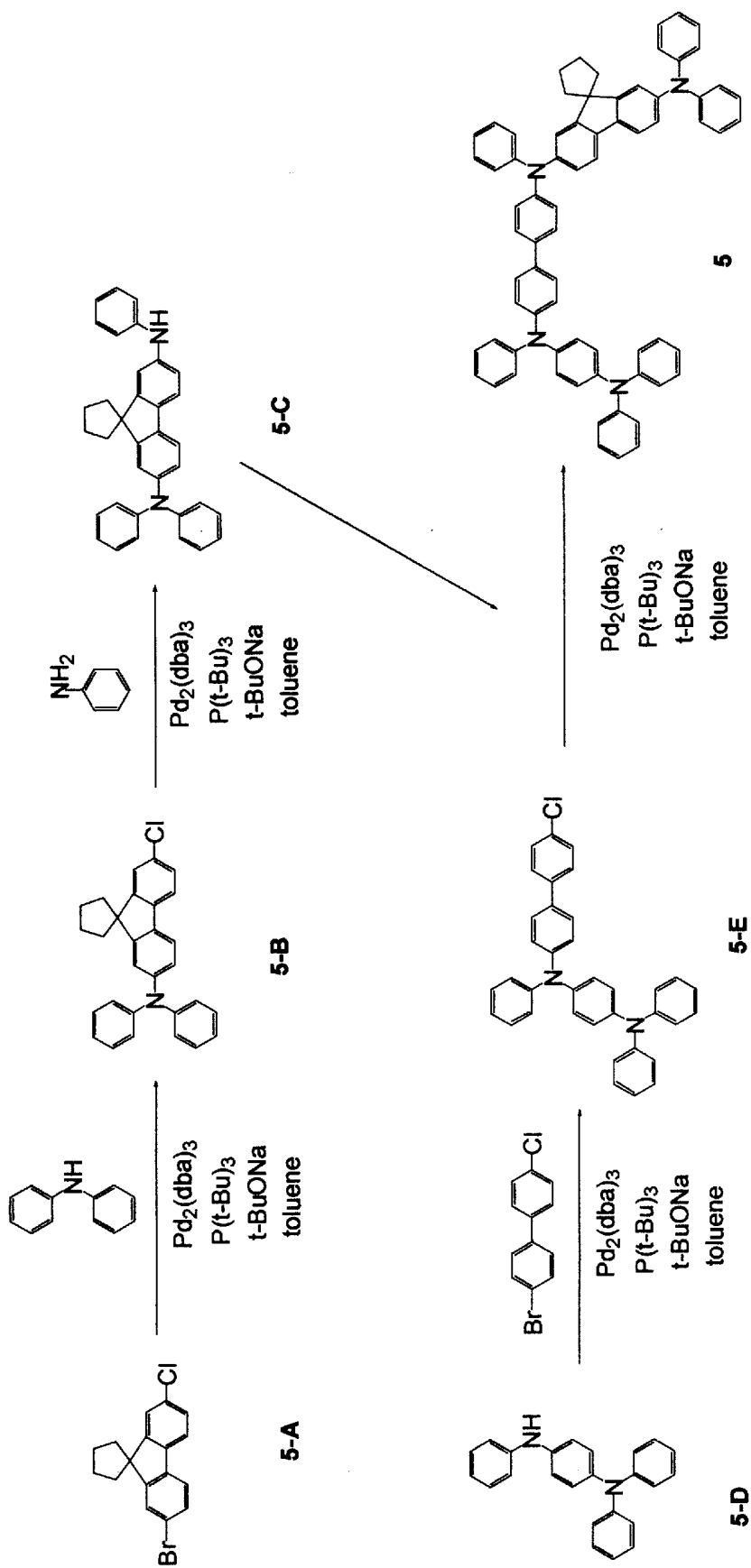


[0113] 合成実施例3の(3-2)において、1,4-ジブロモブタンの代わりにヨウ化メチルを用いた以外は合成実施例3と同様にして化合物4を合成した(化合物(4-A)からの収率18%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1054.50に対し、 $m/e=1054$ であった。

[0114] 合成実施例5(化合物5の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物5を合成した。

[化63]



[0115] (5-1) 中間体(5-C)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(5-B) 5.0g、アニリン1.3g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.11g、*t*-ブトキシナトリウム1.6gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液58 μ lを加えて、5時間加熱還流した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(5-C)の淡黄色粉末4.2gが得られた(収率74%)。

(5-2) 中間体(5-D)の合成

銅触媒存在下、ジフェニルアミンと4-ブロモヨードベンゼンとのウルマン反応により4-ブロモトリフェニルアミンを合成し、これをPd触媒存在下、アニリンと反応させることにより中間体(5-D) 5.2gが得られた(4-ブロモヨードベンゼンからの収率68%)。

(5-3) 中間体(5-E)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(5-D) 5.0g、4-ブロモ-4'-クロロビフェニル3.3g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.11g、*t*-ブトキシナトリウム1.7gのトルエン50ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液60 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(5-E)の淡黄色粉末4.8gが得られた(収率74%)。

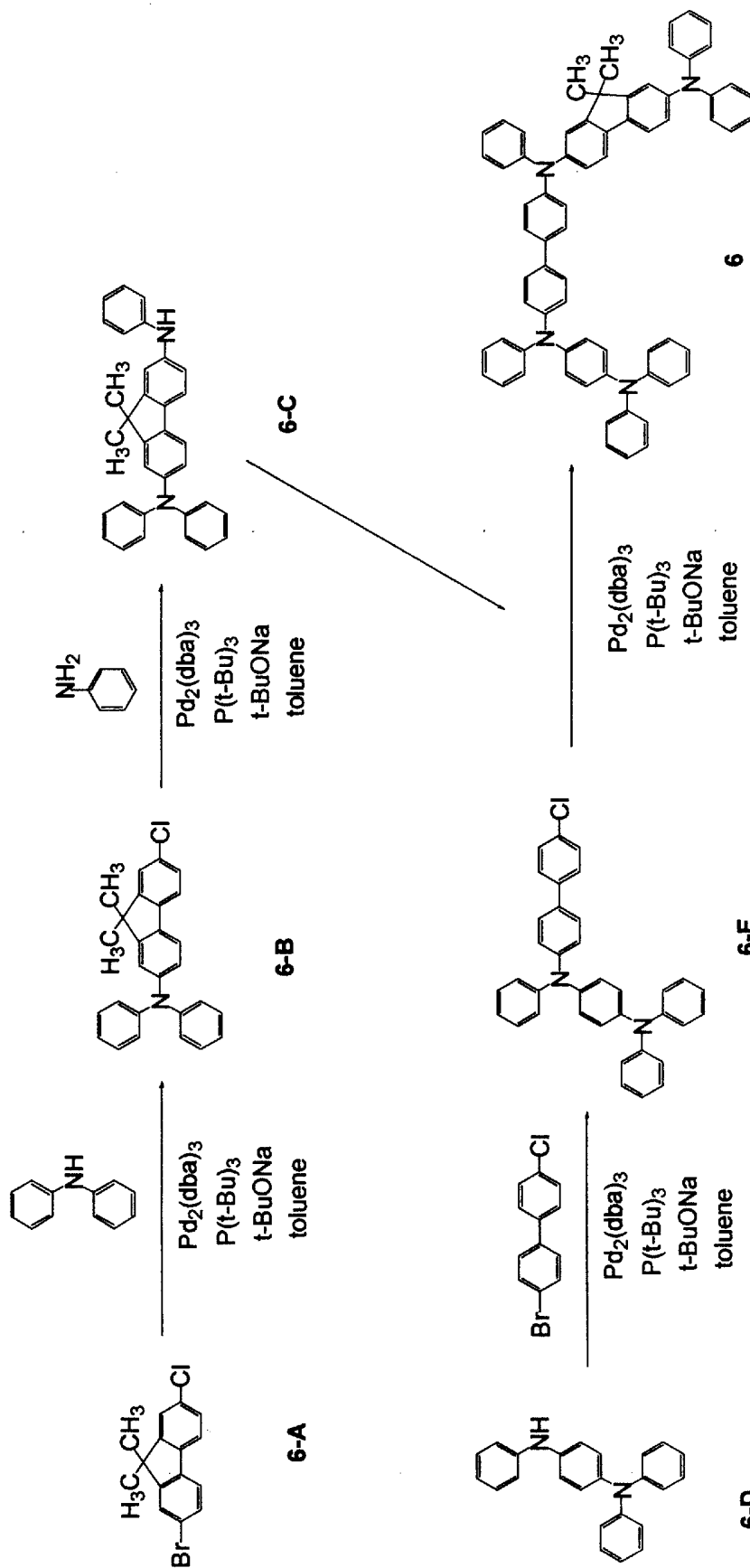
(5-4) 化合物5の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(5-C) 4.0g、中間体(5-E) 3.7g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 65mg、*t*-ブトキシナトリウム0.95gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液35 μ lを加えて、5時間加熱還流した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、化合物5の淡黄色粉末4.1gが得られた(収率60%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量964.45に対し、 $m/e=964$ であった。

[0116] 合成実施例6(化合物6の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物6を合成した。

[化64]

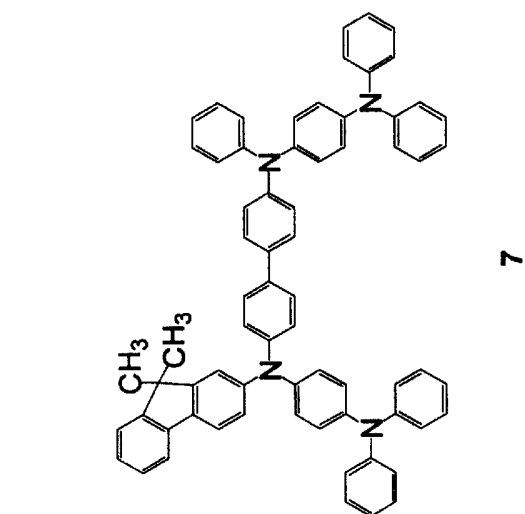


[0117] 合成実施例5において、化合物(5-A)の代わりに化合物(6-A)を用いた以外は同様にして化合物6を合成した(化合物(6-A)からの収率15%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量938.43に対し、 $m/e=938$ であった。

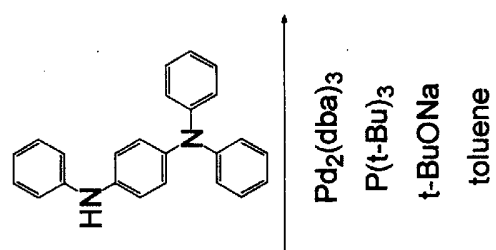
[0118] 合成実施例7(化合物7の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物7を合成した。

[化65]



7



7-A



2-D

[0119] (7-1) 中間体(7-A)の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(2-D)5.0g、1-ブロモ-4'-クロロビフェニル2.5g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.084g、*t*-ブトキシナトリウム1.2gのトルエン40 ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液45 μ lを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(7-A)の淡黄色粉末4.2gが得られた(収率71%)。

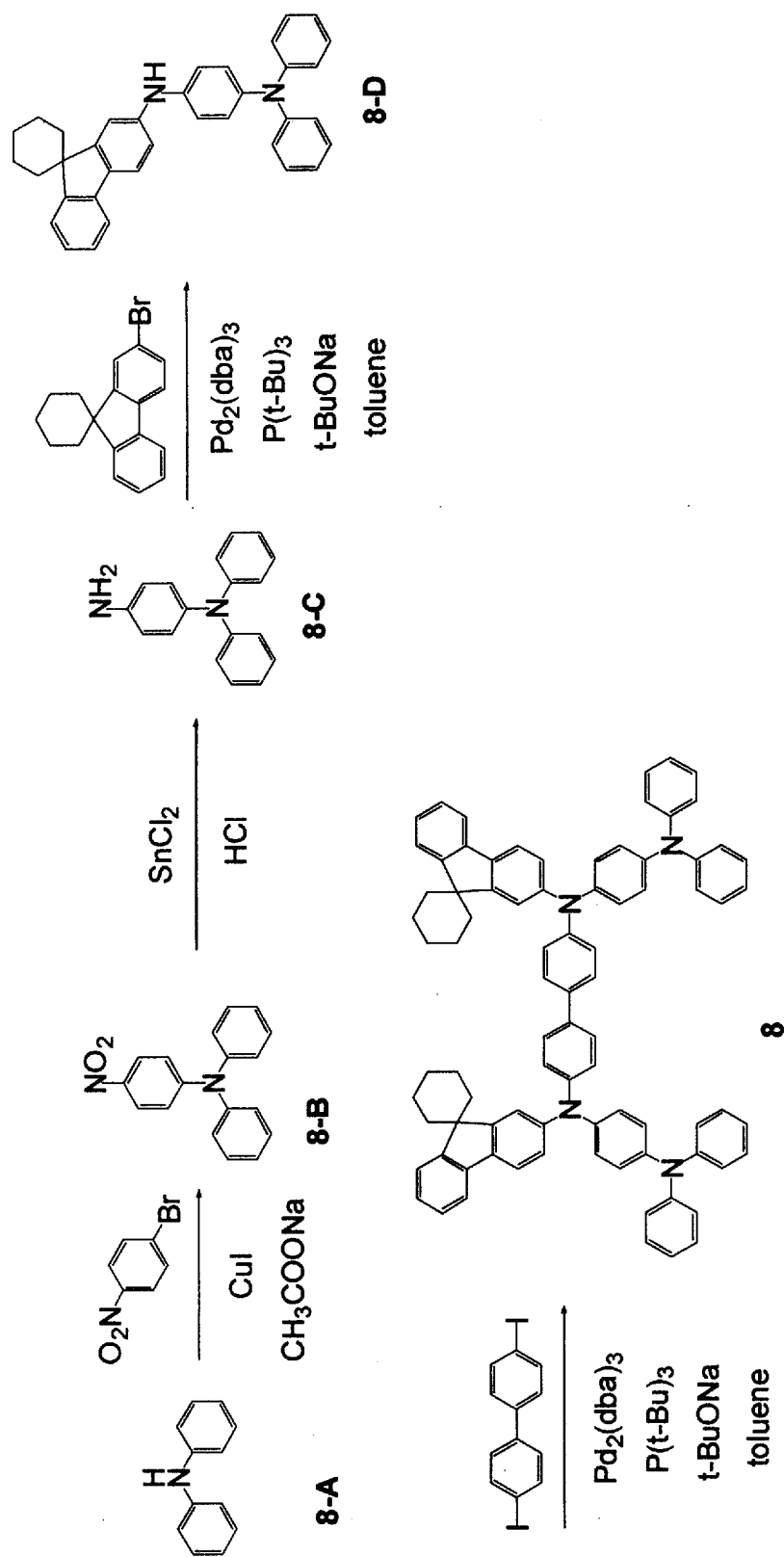
(7-2) 化合物7の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(7-A)4.2g、N,N,N'-トリフェニル-1,4-フェニレンジアミン2.7g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.060g、*t*-ブトキシナトリウム0.88 gのトルエン40ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィンの0.66重量%トルエン溶液32 μ lを加えて、5時間加熱攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、化合物7の淡黄色粉末3.8gが得られた(収率61%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量938.43に対し、 $m/e=938$ であった。

[0120] 合成実施例8(化合物8の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物8を合成した。

[化66]



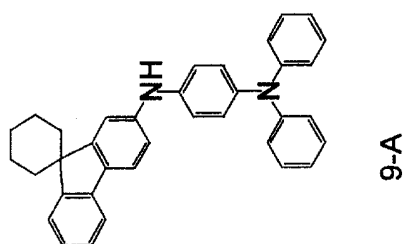
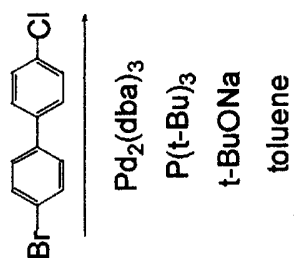
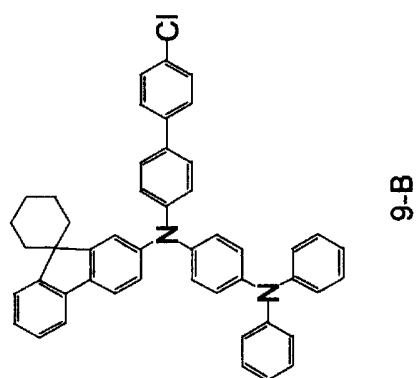
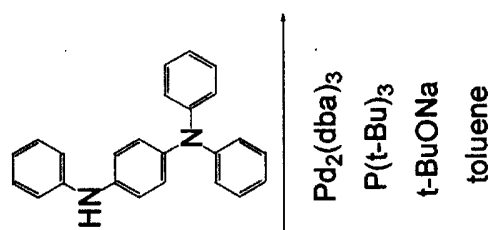
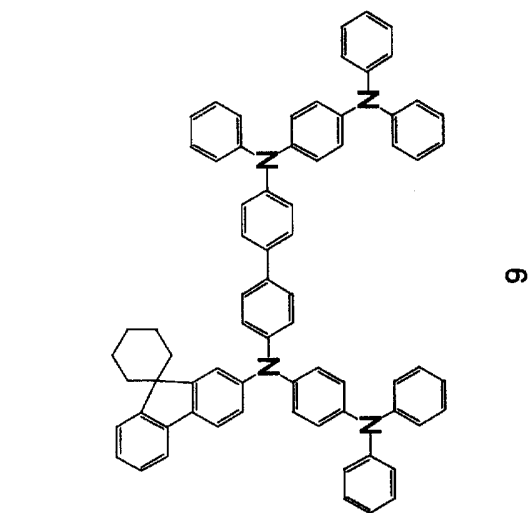
[0121] 合成実施例2の(2-3)において、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンの代わりに2'

-ブロモスピロ[シクロヘキサン-1,9'-フルオレン]を用いた以外は合成実施例2と同様にして化合物8を合成した(化合物(8-A)からの収率16%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1035.56に対し、 $m/e=1135$ であった。

[0122] 合成実施例9(化合物9の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物9を合成した。

[化67]

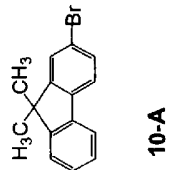
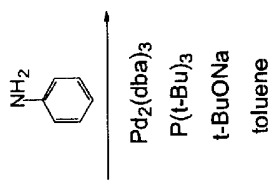
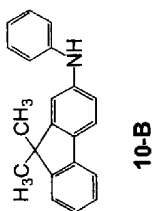
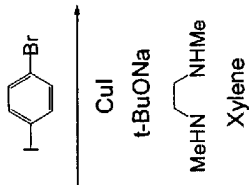
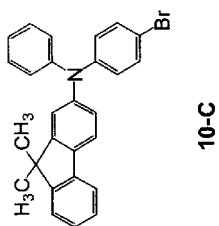
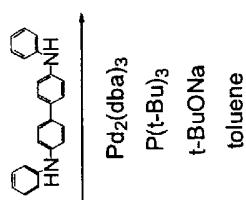
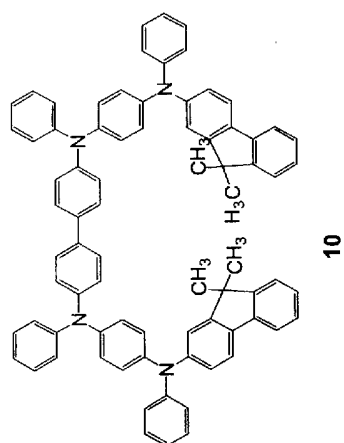


[0123] 合成実施例7の(7-1)において、中間体(2-D)の代わりに2'-ブロモスピロ[シクロヘキサン-1,9'-フルオレン]を用いた以外は合成実施例7と同様にして化合物9を合成した(化合物(9-A)からの収率12%)。このものは、マスペクトル分析の結果、目的物であり、分子量978.47に対し、 $m/e=978$ であった。

[0124] 合成実施例10(化合物10の合成)

以下の反応工程にて、下記化合物10を合成した。

[化68]



[0125] (1) 中間体(10-B)の合成

アルゴン雰囲気下、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン(化合物(10-A))27.3g、アニリン11.2g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 1.83g、*t*-ブトキシナトリウム13.5gのトルエン200ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィン0.66重量%トルエン溶液1.0mlを加えて、室温で5時間攪拌した。混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、中間体(10-B)の白色粉末22.8gが得られた。

(2) 中間体(10-C)の合成

中間体(10-B)14.3g、4-ブロモヨードベンゼン14.1g、*t*-ブトキシナトリウム7.20g、銅粉1.90g、キシレン50ml溶液中にN,N'-ジメチルエチレンジアミン8.8gを加え、アルゴン雰囲気下24時間加熱還流した。室温に冷却後、濾過し、不溶物を取り除き、濾液を濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、中間体(10-C)16.5gを得た。

(3) 化合物10の合成

アルゴン雰囲気下、中間体(10-C)9.68g、N,N'-ジフェニルベンジジン3.36g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.366g、*t*-ブトキシナトリウム2.69gのトルエン50ml溶液にトリ-*t*-ブチルホスフィン0.66重量%トルエン溶液0.20mlを加えて、80℃で5時間攪拌した。室温まで冷却後、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、化合物10の黄色粉末8.26gが得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1054.50に対し、 $m/e=1054$ であった。

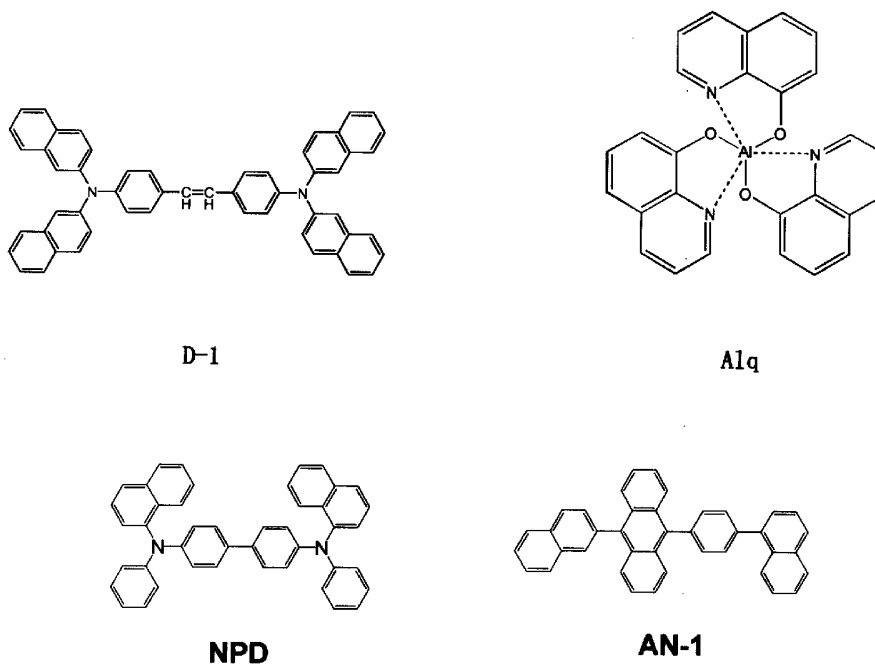
[0126] 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。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側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの化合物1膜を正孔注入材料として抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物1膜は、正孔注入層として機能する。次に、この化合物1膜上

に膜厚20nmの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する。)を正孔輸送材料として抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40nmで9-(2-ナフチル)-10-[4-(1-ナフチル)フェニル]アントラセン(以下「AN-1」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D-1をAN-1に対し重量比2:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表1に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表1に示す。

[0127] [化69]



[0128] 実施例2~8

実施例1において、正孔注入層を形成する正孔注入材料として化合物1の代わりに、表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

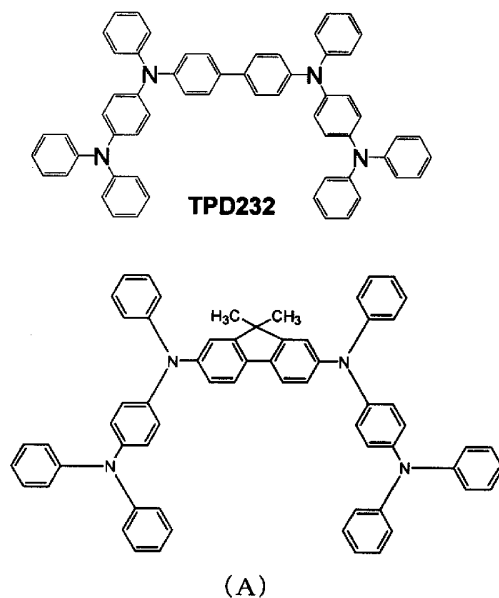
得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表1に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表1に示す。

[0129] 比較例1～2

実施例1において、正孔注入層を形成する正孔注入材料として化合物1の代わりに、下記N, N'-ビス(N, N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル膜(TPD232膜)(比較例1)、下記化合物(A)(比較例2)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表1に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表1に示す。

[化70]



[0130] [表1]

表 1

	正孔注入材料	電流密度 (mA/cm ²) @13V	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命 (時間) @1000 (cd/m ²)
実施例 1	化合物 1	530	4.8	青色	5500
実施例 2	化合物 2	570	4.7	青色	4200
実施例 3	化合物 5	520	5.1	青色	4400
実施例 4	化合物 6	560	5.1	青色	5600
実施例 5	化合物 7	570	4.8	青色	5000
実施例 6	化合物 8	520	4.7	青色	5000
実施例 7	化合物 9	520	5.1	青色	5200
実施例 8	化合物 10	572	4.8	青色	5000
比較例 1	TPD 2 3 2	250	4.8	青色	3000
比較例 2	化合物 (A)	520	4.9	青色	2500

表1に示したように、本発明の化合物を正孔注入層に用いた有機EL素子は、長寿命でかつ、正孔注入、輸送性が高いため高発光効率である。また、TPD232のTgは111℃、化合物(A)のTgは117℃であるのに対し、本発明の化合物1、2、5及び6～9では130℃以上のTgを有し熱的にも安定である。

[0131] 実施例9

実施例1において、正孔注入層を形成する正孔注入材料として化合物1の代わりにTPD232を用い、正孔輸送層を形成する正孔輸送材料としてNPDの代わりに化合物3を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表2に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表2に示す。

実施例10

実施例9において、正孔輸送層を形成する正孔輸送材料として化合物3の代わりに、化合物4を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表2に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表2に示す。

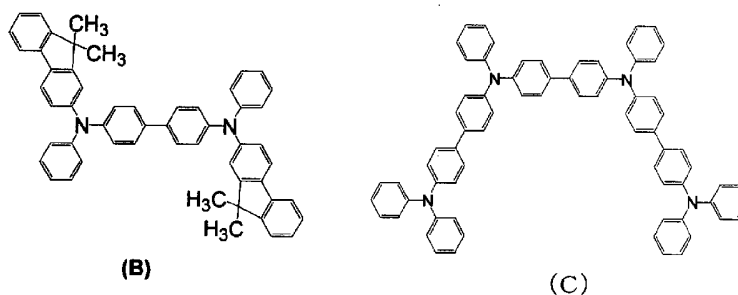
[0132] 比較例3～5

実施例9において、正孔輸送層を形成する正孔輸送材料として化合物3の代わりに、NPD(比較例3)、下記化合物(B)(比較例4)、下記化合物(C)(比較例5)を用い

た以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧13(V)で通電した際の電流密度、発光効率を測定した結果及び発光色を表2に示す。また、この素子を初期輝度1000cd/m²にて定電流駆動させた際の半減寿命(時間)を表2に示す。

[化71]



[0133] [表2]

表 2

	正孔輸送材料	電流密度 (mA/cm ²) @13V	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命(時間) @1000 (cd/m ²)
実施例 9	化合物 3	530	4.8	青色	5500
実施例 10	化合物 4	570	4.7	青色	5000
比較例 3	NPD	250	4.8	青色	3000
比較例 4	化合物 (B)	560	4.8	青色	3000
比較例 5	化合物 (C)	220	4.8	青色	2500

表2に示したように、本発明の化合物を正孔輸送層を用いた実施例9～10の有機EL素子は、正孔注入、輸送性が高く、比較例4に比べて、寿命が大幅に長い。また、NPDのT_gは95℃、化合物(B)のT_gは120℃であるのに対し、本発明の化合物3のT_gは157℃、化合物4のT_gは158℃を有し熱的にも安定である。

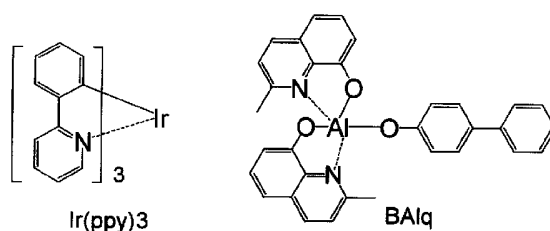
[0134] 実施例11

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。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側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、このTPD232膜上に膜厚20nmの化合物3を成膜した。こ

の膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚40nmの4,4'-ビス(カルバゾリル)ジフェニル(以下「CBP」と略記する。)を蒸着し成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとしてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下「Ir(ppy)3」と略記する。)を添加した。発光層中におけるIr(ppy)3の濃度は5重量%とした。この膜上に膜厚10nmの下記(1, 1'-ビスフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(以下、「BALq膜」と略記する。)を成膜した。このBALq膜は正孔障壁層として機能する。さらにこの膜上に膜厚40nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。この後、ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた素子に電圧を印加したところ、均質な緑色発光が得られた。このように、本発明の化合物は、りん光発光素子の正孔輸送層の材料としても用いることができる。

[0135] [化72]



[0136] 実施例12

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。その基板の上に、スピコート法で正孔注入層に用いるポリ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)を100nmの膜厚で成膜し、ついで化合物4のトルエン溶液を用いてPEDOT/PSSの上に正孔輸送層層をスピコート法で成膜した。この時の膜厚は10nmであった。この化合物4の膜上に膜厚30nmで上記AN-1を抵抗加熱蒸着により成膜した。同時に発光分子として、スチリル基を有するアミン化合物D-1をAN-1に対し重量比2:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。このA

lq膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

。得られた素子は直流電圧6.0Vで $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、発光輝度 $280\text{cd}/\text{m}^2$ の青色発光が観測された。発光効率 $2.8\text{cd}/\text{A}$ であった。

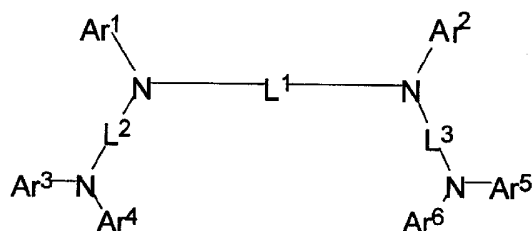
産業上の利用可能性

[0137] 以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン化合物を用いた有機EL素子は、種々の発光色相を呈し、耐熱性が高く、特に、本発明の芳香族アミン化合物を正孔注入、輸送材料として用いると、正孔注入、輸送性が高く高発光輝度及び高発光効率で、長寿命である。このため、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される芳香族アミン化合物。

[化1]



(1)

(式中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーール基である。

$L^1 \sim L^3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーレン基である。

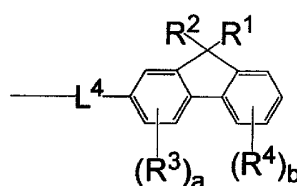
ただし、一般式(1)は、下記(i)及び/又は(ii)の条件を満たす。

(i) $Ar^1 \sim Ar^6$ のうち少なくとも一つが置換もしくは無置換のフルオレニル含有基。

(ii) L^2 及び/又は L^3 が置換もしくは無置換のフルオレニレン含有基。)

[2] 前記一般式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^6$ のうち少なくとも一つが下記一般式(1-a)で表されるフルオレニル含有基である請求項1に記載の芳香族アミン化合物。

[化2]



(1-a)

(R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、 R^1 と R^2 が結合して環状構造を形成してもよい。

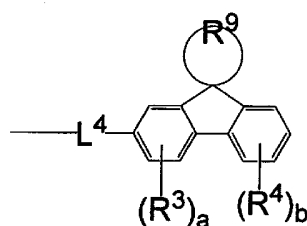
R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換基であり、 a は0～3の整数、 b は0～4の整数である。 R^3 が複数の場合には R^3 同士が結合して環状構造を形成してもよく、 R^4 が複

数の場合には R^4 同士が結合して環状構造を形成してもよい。

L^4 は、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数5～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーレン基である。)

- [3] 前記一般式(1-a)で表されるフルオレニル含有基が下記一般式(1-b)で表されるフルオレニル含有基である請求項2に記載の芳香族アミン化合物。

[化3]

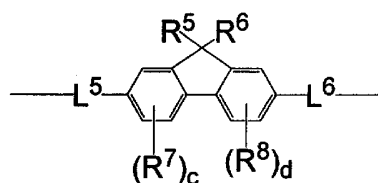


(1-b)

(R^9 は環状構造を形成する原子団であり、 R^3 、 R^4 、 a 、 b 及び L^4 は前記と同じである。)

- [4] 前記一般式(1)において、 L^2 及び/又は L^3 が下記一般式(2-a)で表されるフルオレニル含有基である請求項1に記載の芳香族アミン化合物。

[化4]



(2-a)

(R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、 R^5 と R^6 が結合して環状構造を形成してもよい。

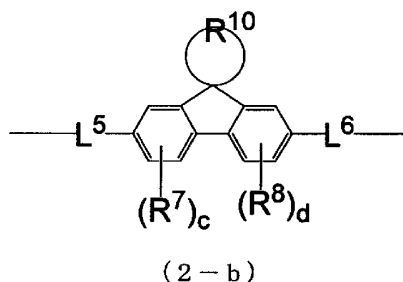
R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、置換基であり、 c 及び d はそれぞれ0～3の整数である。 R^7 が複数の場合には R^7 同士が結合して環状構造を形成してもよく、 R^8 が複数の場合には R^8 同士が結合して環状構造を形成してもよい。

L^5 及び L^6 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数5～60の

アリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のヘテロアリーレン基である。))

- [5] 前記一般式(2-a)で表されるフルオレニレン含有基が下記一般式(2-b)で表されるフルオレニレン含有基である請求項3に記載の芳香族アミン化合物。

[化5]



(R^{10} は環状構造を形成する原子団であり、 R^7 、 R^8 、 c 、 d 、 L^5 及び L^6 は前記と同じである。)

- [6] 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項1に記載の芳香族アミン化合物。
- [7] 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料又は有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料である請求項6に記載の芳香族アミン化合物。
- [8] 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項6に記載の芳香族アミン化合物。
- [9] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項1に記載の芳香族アミン化合物を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記有機薄膜層が正孔輸送帯域及び／又は正孔注入帯域を有し、前記芳香族アミン化合物が該正孔輸送帯域及び／又は正孔注入帯域に含有されている請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [11] 前記有機薄膜層が正孔輸送層及び／又は正孔注入層を有し、前記芳香族アミン化合物が該正孔輸送層及び／又は正孔注入層に含有されている請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [12] 前記正孔輸送層及び／又は正孔注入層が主として前記芳香族アミン化合物を含有する請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [13] 前記芳香族アミン化合物を含有する層が前記陽極と接している請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [14] 前記陽極と接している層の主成分が前記芳香族アミン化合物である請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [15] 前記有機薄膜層が、前記芳香族アミン化合物と発光材料とを含有する層を有する請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [16] 前記有機薄膜層が、前記芳香族アミン化合物を含有する正孔輸送層及び／又は前記芳香族アミン化合物を含有する正孔注入層と、りん光発光性の金属錯体及びホスト材料からなる発光層との積層を有する請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C211/61 (2006.01), C07C211/55 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), H05B33/14 (2006.01), H05B33/22 (2006.01)		
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) C07C211/61 (2006.01), C07C211/55 (2006.01), C09K11/06 (2006.01), H05B33/14 (2006.01), H05B33/22 (2006.01)		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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.
P, X	JP 2005-276832 A (LG Electronics Inc.), 06 October, 2005 (06.10.05), Compounds HM-09, HM-39, HM-69 & US 2005/208334 A1 & EP 1586616 A2	1, 2, 6-16
P, X	JP 2005-241975 A (Canon Inc.), 08 September, 2005 (08.09.05), Compound CT-43 (Family: none)	1, 2, 4
P, X	JP 2005-241973 A (Canon Inc.), 08 September, 2005 (08.09.05), Compound CT-13 (Family: none)	1, 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 17 November, 2005 (17.11.05)	Date of mailing of the international search report 06 December, 2005 (06.12.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2005-221539 A (Konika Minoruta Bijinesu Tekunorojizu Kabushiki Kaisha), 18 August, 2005 (18.08.05), Synthesis example (7) (Family: none)	1, 2, 4
P,X	JP 2005-208111 A (Canon Inc.), 04 August, 2005 (04.08.05), Compounds CT-43, CT-54, CT56 (Family: none)	1, 2, 4
P,X	JP 2005-208110 A (Canon Inc.), 04 August, 2005 (04.08.05), Compounds 2-43, 2-54, 2-56, 2-61 (Family: none)	1, 2, 4
P,X	JP 2005-164663 A (Canon Inc.), 23 June, 2005 (23.06.05), Compounds CT-43, CT-54, CT-56 (Family: none)	1, 2, 4
X	JP 2004-109999 A (Canon Inc.), 08 April, 2004 (08.04.04), Compounds CT-43, CT-54, CT56 (Family: none)	1, 2, 4
X Y	DE 10109463 A (Syntec Gesellschaft fur Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung m.b.H), 02 October, 2002 (02.10.02), Beispiel (Family: none)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 2001-226331 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 August, 2001 (21.08.01), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 11-185965 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 July, 1999 (09.07.99), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 11-176574 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 July, 1999 (02.07.99), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X	Chemical Abstracts, Vol.137.abs.no.20673	1, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019122

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 2000/14174 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 March, 2000 (16.03.00), Full text & EP 1029909 A1 & TW 222965 B1 & JP 2000-309566 A & US 6541129 B1 & US 2003/143430 A1	1-16
Y	JP 2002-80595 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims (Family: none)	3,5

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), **C07C211/55** (2006.01), **C09K11/06** (2006.01), **H05B33/14** (2006.01), **H05B33/22** (2006.01)

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. **C07C211/61** (2006.01), **C07C211/55** (2006.01), **C09K11/06** (2006.01), **H05B33/14** (2006.01), **H05B33/22** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2005-276832 A (エルジー エレクトロニクス インコーポレーテッド) 2005.10.06 化合物 HM-09, HM-39, HM-69 & US 2005/208334 A1 & EP 1586616 A2	1, 2, 6-16
PX	JP 2005-241975 A (キャノン株式会社) 2005.09.08 化合物 CT-43 (ファミリーなし)	1, 2, 4

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17. 11. 2005	国際調査報告の発送日 06. 12. 2005
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富永 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9159
--	---	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2005-241973 A (キャノン株式会社) 2005.09.08 化合物 CT-13 (ファミリーなし)	1, 4
PX	JP 2005-221539 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会 社) 2005.08.18 合成例 (7) (ファミリーなし)	1, 2, 4
PX	JP 2005-208111 A (キャノン株式会社) 2005.08.04 化合物 CT-43, CT-54, CT56 (ファミリーなし)	1, 2, 4
PX	JP 2005-208110 A (キャノン株式会社) 2005.08.04 化合物 2-43, 2-54, 2-56, 2-61 (ファミリーなし)	1, 2, 4
PX	JP 2005-164663 A (キャノン株式会社) 2005.06.23 化合物 CT-43, CT-54, CT-56 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X	JP 2004-109999 A (キャノン株式会社) 2004.04.08 化合物 CT-43, CT-54, CT56 (ファミリーなし)	1, 2, 4
X Y	DE 10109463 A (Syntec Gesellschaft für Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung m. b. H) 2002.10.02 Beispiel (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 2001-226331 A (三井化学株式会社) 2001.08.21 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 11-185965 A (三井化学株式会社) 1999.07.09 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X Y	JP 11-176574 A (三井化学株式会社) 1999.07.02 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-16 3, 5
X	Chemical Abstracts, vol. 137. abs. no. 20673	1, 4
A	WO 2000/14174 A1 (出光興産株式会社) 2000.03.16 全文 & EP 1029909 A1 & TW 222965 B1 & JP 2000-309566 A & US 6541129 B1 & US 2003/143430 A1	1-16
Y	JP 2002-80595 A (ケミプロ化成株式会社) 2002.03.19 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	3, 5