

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年2月10日(10.02.2022)

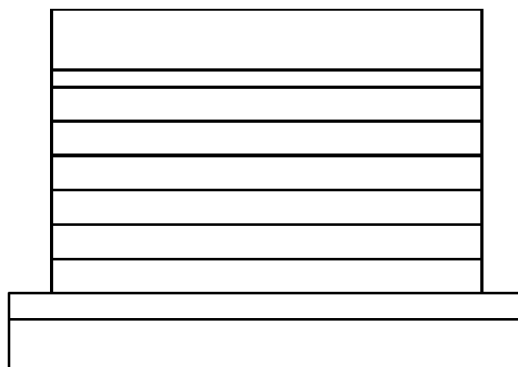


(10) 国際公開番号  
**WO 2022/030438 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028589
- (22) 国際出願日: 2021年8月2日(02.08.2021)
- (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 2020-132952 2020年8月5日(05.08.2020) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP). エスエフシーカンパニーリミテッド(SFC CO., LTD.) [KR/KR]; 28122 チュンチョンブクード, チョンジューシ, チョンウォ
- ンク, オチャンーウプ, グワハクサンオプ 5口89 Chungcheongbuk-do (KR).
- (72) 発明者: 平山 雄太 (HIRAYAMA, Yuta); 〒1040028 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 Tokyo (JP). 山本 剛史 (YAMAMOTO, Takeshi); 〒1040028 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 Tokyo (JP). 加瀬 幸喜(KASE, Kouki); 〒1040028 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 Tokyo (JP). 林 秀一(HAYASHI, Shuichi); 〒1040028 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 Tokyo (JP). 車 淳旭(CHA Soon-Wook); 28122 チュンチョンブクード, チョンジューシ, チョンウォンク, オチャンーウプ, グワハクサンオプ 5口89 エスエフシーカン

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



- ← 10. キャッピング層
- ← 9. 陰極
- ← 8. 電子注入層
- ← 7. 電子輸送層
- ← 6. 発光層
- ← 5. 第二正孔輸送層
- ← 4. 第一正孔輸送層
- ← 3. 正孔注入層
- ← 2. 透明陽極
- ← 1. ガラス基板

- |                                  |                            |
|----------------------------------|----------------------------|
| 1 Glass substrate                | 6 Light emitting layer     |
| 2 Transparent positive electrode | 7 Electron transport layer |
| 3 Hole injection layer           | 8 Electron injection layer |
| 4 First hole transport layer     | 9 Negative electrode       |
| 5 Second hole transport layer    | 10 Capping layer           |

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an organic EL element having high efficiency, low drive voltage, and a long lifespan by using a material for an organic EL element having excellent hole injection/transport performance, excellent electronic blocking ability, and excellent stability and durability in a thin film state and further by combining the material with various materials for the organic EL element having excellent hole and electron injection/transport performance, excellent electronic blocking ability, and excellent stability and durability in a thin film state so that characteristics of the materials can be effectively exhibited. The present invention is an organic electroluminescence device which has at least a hole transport layer, a light emitting layer, and an electron transport layer from a positive electrode side between the positive electrode and the negative electrode in this order and in which the hole transport layer contains a triarylamine compound having a specific structure.

WO 2022/030438 A1

パニー リミテッド内 Chungcheongbuk-do (KR). 朱性フン(JOO Sung-Hoon); 28122 チュンチョンブクド, チョンジューシ, チョンウォンーク, オチャンーアップ, グワハクサンオブ 5 口 8 9 エスエフシー カンパニー リミテッド内 Chungcheongbuk-do (KR). 梁炳善(YANG Byung-Sun); 28122 チュンチョンブクド, チョンジューシ, チョンウォンーク, オチャンーアップ, グワハクサンオブ 5 口 8 9 エスエフシー カンパニー リミテッド内 Chungcheongbuk-do (KR). 金志丸(KIM Ji-Hwan); 28122 チュンチョンブクド, チョンジューシ, チョンウォンーク, オチャンーアップ, グワハクサンオブ 5 口 8 9 エスエフシー カンパニー リミテッド内 Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性能、電子阻止能力、薄膜状態での安定性や耐久性に優れた有機EL素子用の材料を使用し、さらには、該材料と、正孔および電子の注入・輸送性能、電子阻止能力、薄膜状態での安定性、耐久性に優れた有機EL素子用の各種材料とを、それぞれの材料が有する特性が効果的に発揮できるように組み合わせることで、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を提供することにある。本発明は、陽極と陰極の間に、陽極側から少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層が特定の構造を有するトリ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である。

## 明 細 書

発明の名称：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、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に関するものであり、詳しくは特定のアリールアミン化合物を用いた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。

[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とを積層し、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/m<sup>2</sup>以上の高輝度を得ている（例えば、特許文献1および特許文献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ており、積層構造における各層の役割をさらに細分化し、基板上に順次、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とすることによって、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、発光効率の更なる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられており、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）。

そして、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いる。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または遅延蛍光を放射する材料をドーピング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。また、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ことによって、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によって、高発光効率を得ることができる。そのため、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、さら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こり、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こり、素子が劣化してしまう。そのため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知られていた（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。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(T<sub>g</sub>)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ってしまう（例えば、非特許文献4参照）。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 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

V<sub>s</sub>以上と優れた移動度を有する化合物が知られているが（例えば、特許文献1および特許文献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、より電子阻止性が高く、薄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。

[0010] 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および特許文献5参照）、これらの化合物を正孔注入層また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、まだ十分とはいえず、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化が求められている。

[0011] 有機EL素子の素子特性の改善や素子作製の歩留まり向上のために、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れた材料を組み合わせた、正孔および電子が高効率で再結合できる、発光効率が高く、駆動電圧が低く、長寿命な素子が求められている。

[0012] また、有機EL素子の素子特性を改善させるために、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れた材料を組み合わせた、キャリアバランスのとれた高効率、低駆動電圧、長寿命な素子が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0013] 特許文献1：US 5 7 9 2 5 5 7

特許文献2：US 5 6 3 9 9 1 4

特許文献3：US 7 7 9 9 4 9 2

特許文献4：US 8 0 2 1 7 6 4

特許文献5：US 8 3 9 4 5 1 0

特許文献6：韓国公開特許10-2018-0051356号公報

特許文献7：E P 2 6 8 4 9 3 2

### 非特許文献

[0014] 非特許文献1：応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ（2001）

非特許文献2：応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ（2001）

非特許文献3：Appl. Phys. Let. , 98, 083302（2011）

非特許文献4：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

[0015] 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性能、電子阻止能力、薄膜状態での安定性や耐久性に優れた有機EL素子用の材料を使用し、さらには、該材料と、正孔および電子の注入・輸送性能、電子阻止能力、薄膜状態での安定性、耐久性に優れた有機EL素子用の各種材料とを、それぞれの材料が有する特性が効果的に発揮できるように組み合わせることで、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を提供することにある。

[0016] 本発明で使用する有機化合物が具備すべき物理的な特性としては、（1）正孔の注入特性が良いこと、（2）正孔の移動度が大きいこと、（3）薄膜状態が安定であること、（4）耐熱性に優れていること、を挙げることができる。また、本発明が提供しようとする有機EL素子が具備すべき物理的な特性としては、（1）発光効率および電力効率が高いこと、（2）実用駆動電圧が低いこと、（3）長寿命であること、を挙げることができる。

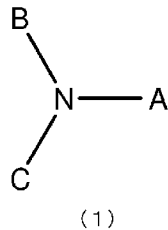
[0017] そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、トリアリールアミン化合物が正孔の注入・輸送能力、薄膜の安定性および耐久性に優れている点に着目して種々のトリアリールアミン化合物を鋭意に検討し、特定の構造を有するトリアリールアミン化合物を正孔輸送層の材料として使用すると、陽極側から注入された正孔を効率良く輸送できるという知見を得た。その結果、

本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち本発明は、以下の有機EL素子を提供するものである。

1) 陽極と陰極の間に、陽極側から少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層が下記一般式(1)で表されるトリ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。

[0019] [化1]

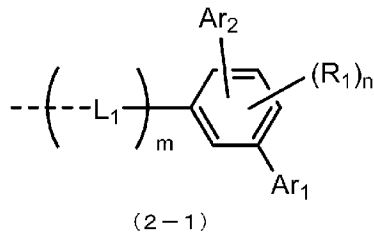


(式中、Aは、下記一般式(2-1)で示される1価基を表す。

Bは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。

Cは、下記一般式(2-1)で示される1価基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。)

[0020] [化2]



(式中、破線部は結合部位を表す。

R<sub>1</sub>は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニ

ル基、置換基を有してもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。

$n$  は、 $R_1$  の個数であり、0 ないし 3 の整数を表す。なお、 $n$  が 2 または 3 である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する  $R_1$  は、相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

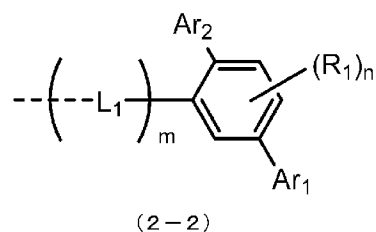
$L_1$  は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の 2 価基を表す。

$m$  は、 $L_1$  の個数であり、1 ないし 3 の整数を表す。なお、 $m$  が 2 または 3 である場合、 $L_1$  は相互に同一でも異なってもよい。

$Ar_1$  および  $Ar_2$  は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。）

[0021] 前記一般式 (2-1) で表される 1 価基が、下記一般式 (2-2) で表される 1 価基である、前記 1) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0022] [化3]

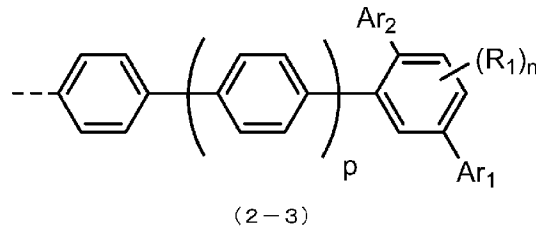


(式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $L_1$ 、 $m$ 、 $n$  および  $R_1$  は、前記一般式 (2-1) と同一定義である。)

[0023] 3) 前記一般式 (2-1) で表される 1 価基が、下記一般式 (2-3) で表される 1 価基である、前記 1) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0024]

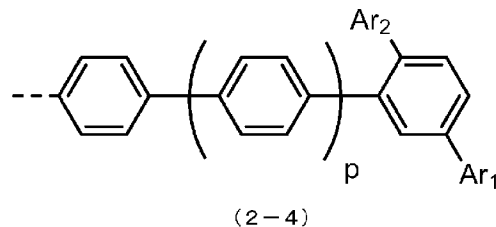
[化4]



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $n$ および $R_1$ は、前記一般式(2-1)と同一定義である。 $p$ は0または1を表す。)

[0025] 4) 前記一般式(2-1)で表される1価基が、下記一般式(2-4)で表される1価基である、前記1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0026] [化5]



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ は、前記一般式(2-1)と同一定義である。 $p$ は0または1を表す。)

[0027] 5) 前記正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層からなり、前記第一正孔輸送層が一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物を含む、前記1)~4)のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028] 一般式(2-1)~(2-3)中の $R_1$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」、または「置換も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」または「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、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、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、およびカルボリニル基などを挙げることができる。その他、炭素数6ないし30からなるアリール基、または炭素数2ないし30からなるヘテロアリール基から選択することができる。

[0029] 一般式(2-1)~(2-3)中のR<sub>1</sub>で表される「置換も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、ビフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、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を挙げることができる。

[0030] 一般式(2-1)~(2-3)中のR<sub>1</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状も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ないし10のシクロアルキル基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」、または「炭素原子数2ないし6の直鎖状も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、および2-ブテニル基などを挙げることができる。

[0031] 一般式(2-1)~(2-3)中のR<sub>1</sub>で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、

または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、または「炭素原子数5ないし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、シクロオクタチルオキシ基、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ができる。

[0032] 一般式(2-1)~(2-3)中のR<sub>1</sub>で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」、「置換縮合多環芳香族基」、「置換アリアルオキシ基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状も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ないし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ないし6の直鎖状も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ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」、または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」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ないし6の直鎖状も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ないし6の直鎖状も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アルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリア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も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とが、また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、置換もしくは無置換のメチレン基、置換もしくは無置換のアミン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

[0033] 一般式(2-1)～(2-4)中の $A r_1$ および $A r_2$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」および「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」は、前記一般式(2-1)～(2-3)中の $R_1$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」および「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」と同じである。

[0034] 一般式(1)中のB、Cで表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」および「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」は、前記一般式(2-1)～(2-3)中の $R_1$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」および「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」と同じである。

[0035] 一般式(2-1)、(2-2)中の $L_1$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基」における「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族」の「芳香族炭化水素」、「芳香族複素環」または「

縮合多環芳香族」としては、具体的に、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、テトラキスフェニル、スチレン、ナフタレン、アントラセン、アセナフタレン、フルオレン、フェナントレン、インダン、ピレン、トリフェニレン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピロール、フラン、チオフェン、キノリン、イソキノリン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドリン、カルバゾール、カルボリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノキサリン、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ナフチリジン、フェナントロリン、アクリジンなどを挙げるができる。

[0036] そして、一般式(2-1)、(2-2)中の $L_1$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基」は、上記「芳香族炭化水素」、「芳香族複素環」または「縮合多環芳香族」から水素原子を2個取り除いてできる2価基を表す。また、これらの2価基が置換基を有する場合の「置換基」としては、前記一般式(2-1)~(2-3)中の $R_1$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」および「置換縮合多環芳香族基」の「置換基」に関して示したものと同一ものを挙げることができ、とりうる態様も、同一ものを挙げるができる。

[0037] 一般式(1)のAを表す一般式(2-1)で表される1価基としては、一般式(2-2)で表される1価基が好ましく、一般式(2-3)で表される1価基がより好ましく、一般式(2-4)で表される1価基が特に好ましい。

[0038] 一般式(2-1)~(2-4)における $A_{r_1}$ および $A_{r_2}$ としては、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」が好ましく、置換もしくは無置換の、フェニル基、ナフチル基またはビフェニル基がより好ましく、無置換のフェニル基または無置換のナフチル基が特に好ましい。

[0039] 一般式(1)中のBとしては、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基

」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」が好ましく、置換もしくは無置換の、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントレニル基またはフルオレニル基がより好ましい。

[0040] 一般式(1)中のCとしては、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」が好ましく、置換もしくは無置換の、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントレニル基またはフルオレニル基がより好ましい。

[0041] 本発明で使用する前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物は、(1)正孔の注入特性が良い、(2)正孔の移動度が大きい、(3)薄膜状態が安定であり、(4)耐熱性に優れている、という特性を有しているため、本発明の有機EL素子の正孔輸送層の構成材料として好適に使用することができる。

[0042] 本発明で使用する前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物を正孔輸送層の構成材料として使用した、本発明の有機EL素子は、該トリアリールアミン化合物が有する正孔の移動度を最大限に活用することができ、優れたアモルファス性を有し、かつ薄膜状態が安定な、トリアリールアミン化合物を用いているため、高効率、低駆動電圧、長寿命を実現することができる。

[0043] さらに、本発明の有機EL素子において、前記正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層からなる場合、第一正孔輸送層が前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物を含むことで、優れた正孔注入特性に加えて、電子の移動を阻止できるため、より高効率、長寿命の有機EL素子を実現することができる。

### 図面の簡単な説明

[0044] [図1]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-1~1-12の構造式を示す図である。

[図2]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-13~1-24の構造式を示す図である。

[図3]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-25~1-36の構造式を示す図である。

[図4]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-37~1-48の構造式を示す図である。

[図5]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-49~1-60の構造式を示す図である。

[図6]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-61~1-72の構造式を示す図である。

[図7]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-73~1-84の構造式を示す図である。

[図8]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-85~1-96の構造式を示す図である。

[図9]一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物の例示として、化合物1-97~1-105の構造式を示す図である。

[図10]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

[0045] 本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(1)で表されるトリ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9に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

[0046] 一般式(1)で表されるトリ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、昇華精製法などによって行なうことができる。化合物の同定は、NMR分析によって行なうことができる。物性値として、融点、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)およびHOMO準位(イオン化ポテンシャル)の測定を行なうことが好ましい。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は薄膜状態の安定性の指標となり、HOMO準位は正孔輸送性や正孔阻止性の指標となるものである。本発明の有機EL素子に用いられる化合物は、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、昇華精製法などによって精製を行った後、最後に昇華精製法によって精製したものであることが好ましい。

[0047] 融点とガラス転移点（ $T_g$ ）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。

[0048] HOMO準位は、例えば、ITO基板の上に100nm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。

[0049] 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、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極からなるもの、また、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するもの、電子輸送層と陰極の間に電子注入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、例えば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層積層した構成とすること、発光層を2層積層した構成とすること、電子輸送層を2層積層した構成とすること、などもできる。

[0050] 本発明の有機EL素子の構造としては、正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層との2層からなることが好ましい。第一正孔輸送層は、主に注入された正孔を効率よく発光層に輸送する機能とするため、好適なエネルギー準位を示し、良好な正孔輸送能力を有する前記一般式（1）で表されるトリアリールアミン化合物を含むことが好ましく、前記一般式（1）で表されるトリアリールアミン化合物で構成されることがより好ましい。また、第二正孔輸送層は、発光層の電子が正孔輸送層側へ通り抜けていかないように阻止する機能とするため、発光層と隣接しており、電子阻止層としての機能を有することが好ましい。この電子の阻止は素子寿命とも深く関係する。即ち

、本発明の有機EL素子の構造は、より効率的に正孔を発光層に注入し、電子輸送層から発光層に注入する電子を発光層に閉じ込めることができるため、より素子の発光効率と寿命を向上できる。

[0051] 本発明の有機EL素子の陽極としては、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素子の正孔注入層として、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、種々のトリフェニルアミン4量体などのトリフェニルアミン系材料；銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；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；塗布型の高分子材料；などを用いることができる。

[0052] 本発明の有機EL素子の正孔輸送層には、正孔輸送性の材料として前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物が用いられる。前記正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層からなる場合、前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物は、第一正孔輸送層にのみ用いられることが好ましい。前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物と混合して、または同時に使用できる、その他の正孔輸送性の材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(TPD)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ( $\alpha$ -ナフチル)ベンジジン(NPD)、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[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、トリアリールアミン化合物のほか、種々のトリフェニルアミン誘導体などの化合物を用いることができる。

[0053] また、正孔注入層および第一正孔輸送層には、これらの層に通常使用される材料に対してトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、またはラジアレン誘導体(例えば、特許文献7参照)などをPドーピングしたもの、および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。

[0054] 本発明の有機EL素子の第二正孔輸送層に用いられる材料としては、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)

、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(mCP)、2,2-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(Ad-Cz)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が挙げられる。

[0055] 本発明の有機EL素子の発光層として、Alq<sub>3</sub>をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、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、そのほか、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、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、ピレン誘導体、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレン、およびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、インデノフェナントレン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。

[0056] 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。Ir(ppy)<sub>3</sub>などの緑色の燐光発光体、Flrpic、Flr6などの青色の燐光発光体、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などが用いられ、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(CBP)やCTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。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(U

GH2) や2, 2', 2'' - (1, 3, 5-フェニレン) - トリス (1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール) (TPBI) などを用いることができる。

[0057] 燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピング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、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

[0058] 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)。

[0059] 本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、バソクプロイン(BCP)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BAIqと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の希土類錯体、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など、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。

[0060] 本発明の有機EL素子の電子輸送層として、AIq<sub>3</sub>、BAIq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、シロール誘導体などを用いることができる。

[0061] 本発明の有機EL素子の電子注入層として、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、あるいはイッテルビウム(Yb)、サマリウム(Sm)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、セシウム(Cs)

などの金属などを用いることができる。また、電子輸送層と陰極の好ましい選択によって、電子注入層を省略することができる。

[0062] さらに、電子注入層あるいは電子輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにセシウムなどの金属をNドーピングしたものをを用いることができる。

[0063] 本発明の有機EL素子の陰極として、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、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。

[0064] これら本発明の有機EL素子を構成する各層に用いられる材料は、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく、単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピコート法や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。

## 実施例

[0065] 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、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

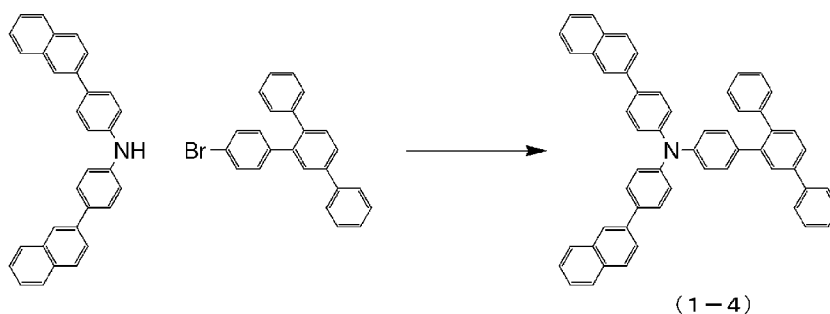
[0066] [合成例1]

<ビス(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル)-アミン(1-4)の合成>

反応容器に、ビス(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-アミン: 10.0g、4-ブロモ-2', 5'-ジフェニル-ビフェニル: 11.0g、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: 2.7g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トルエン/アセトン混合溶媒による晶析結晶精製を行うことで、ビス(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-(2', 5-

’-ジフェニル-ビフェニル-4-イル)-アミン (1-4) の白色粉体 :  
9.0 g (収率 : 52.3%) を得た。

[0067] [化6]



[0068] 得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の39個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

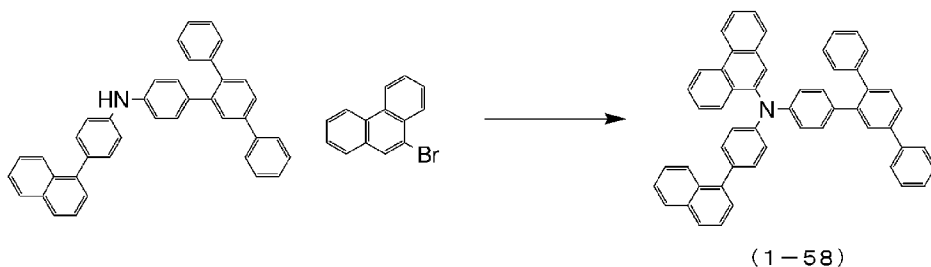
$\delta$  (ppm) = 8.06 (2H)、7.92 (6H)、7.78 (4H)、  
7.73 (1H)、7.68 (5H)、7.53 (7H)、7.42 (1H)  
)、7.39–7.23 (9H)、7.14 (4H)。

[0069] [合成例2]

<(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル)-(4-ナフタレン-1-イル-フェニル)-フェナンスレン-9-イル-アミン (1-58) の合成>

反応容器に、(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル)-(4-ナフタレン-1-イル-フェニル)-アミン : 8.5 g、9-ブロモ-フェナンスレン : 4.8 g、酢酸パラジウム (II) : 0.1 g、トリ (t-ブチル) ホスフィン : 0.3 g、t-ブトキシナトリウム : 2.3 g を仕込み、トルエン溶媒下にて3時間還流攪拌した。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トルエン/アセトン混合溶媒による晶析結晶精製を行うことで、(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル)-(4-ナフタレン-1-イル-フェニル)-フェナンスレン-9-イル-アミン (1-58) の白色粉体 : 8.3 g (収率 : 73.1%) を得た。

[0070] [化7]



[0071] 得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の37個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.79 (1H)、8.75 (1H)、8.14 (1H)、8.03 (1H)、7.92 (1H)、7.85 (2H)、7.72 (6H)、7.65 (2H)、7.60 (1H)、7.50 (7H)、7.42 (1H)、7.36 (3H)、7.27–7.18 (6H)、7.09 (4H)。

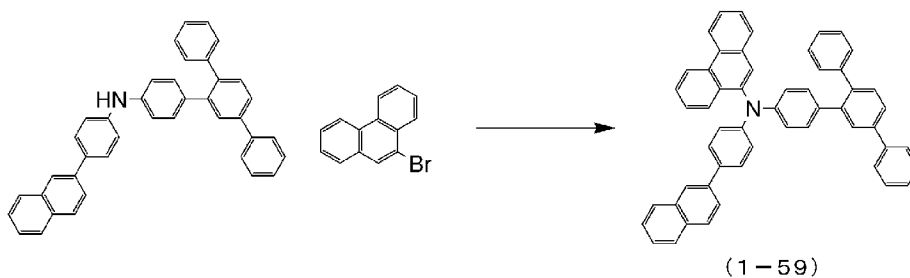
[0072] [合成例3]

< (2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル) - (4-ナフタレン-2-イル-フェニル) - フェナンスレン-9-イル-アミン (1-59) の合成 >

反応容器に、(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル) - (4-ナフタレン-2-イル-フェニル) - アミン：8.0g、9-ブロモ-フェナンスレン：4.5g、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：2.2g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トルエン/アセトン混合溶媒による晶析結晶精製を行うことで、(2', 5'-ジフェニル-ビフェニル-4-イル) - (4-ナフタレン-2-イル-フェニル) - フェナンスレン-9-イル-アミン (1-59) の淡黄色粉体：6.6g (収率：61.7%) を得た。

[0073]

[化8]



[0074] 得られた淡黄色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の37個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

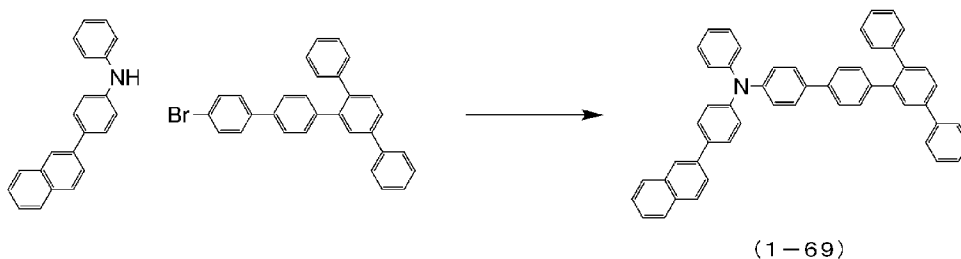
$\delta$  (ppm) = 8.79 (1H)、8.74 (1H)、8.09 (1H)、8.01 (1H)、7.86 (4H)、7.75 (1H)、7.71 (5H)、7.66 (2H)、7.60 (3H)、7.50 (5H)、7.39 (1H)、7.34-7.23 (6H)、7.20 (2H)、7.07 (4H)。

[0075] [合成例4]

<(2'', 5''-ジフェニル-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル-4-イル)-(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-フェニル-アミン(1-69)の合成>

反応容器に、(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-フェニル-アミン：6.0g、4-ブロモ-2'', 5''-ジフェニル-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル：10.3g、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：2.3g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、(2'', 5''-ジフェニル-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル-4-イル)-(4-ナフタレン-2-イル-フェニル)-フェニル-アミン(1-69)の白色粉体：7.1g(収率：51.7%)を得た。

[0076] [化9]



[0077] 得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の37個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.04 (1H)、7.91 (3H)、7.73 (5H)、7.66 (2H)、7.56 (2H)、7.51 (7H)、7.42 (1H)、7.39–7.18 (15H)、7.10 (1H)。

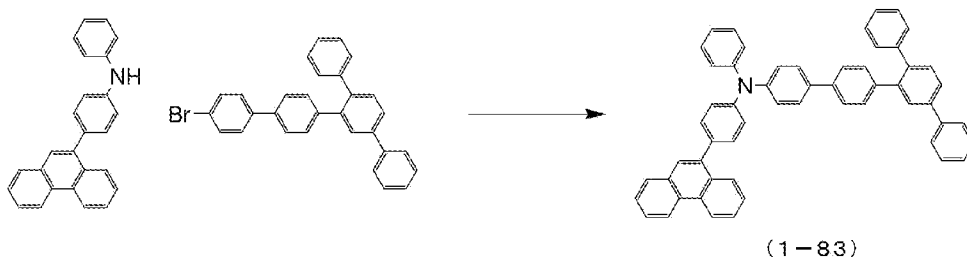
[0078] [合成例5]

<(2'', 5''-ジフェニル-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル-4-イル)-(4-フェナンスレン-9-イル-フェニル)-フェニル-アミン(1-83)の合成>

反応容器に、(4-フェナンスレン-9-イル-フェニル)-フェニル-アミン：11.0g、4-ブロモ-2'', 5''-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル：16.2g、酢酸パラジウム(II)：0.1g、トリ(t-ブチル)ホスフィン：0.3g、t-ブトキシナトリウム：3.7g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、(2'', 5''-ジフェニル-[1, 1'; 4', 1'']ターフェニル-4-イル)-(4-フェナンスレン-9-イル-フェニル)-フェニル-アミン(1-83)の白色粉体：11.2g(収率：48.5%)を得た。

[0079]

[化10]



[0080] 得られた白色粉末について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の39個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.81 (1H)、8.75 (1H)、8.09 (1H)、7.93 (1H)、7.71 (7H)、7.65–7.44 (10H)、7.44–7.22 (17H)、7.11 (1H)。

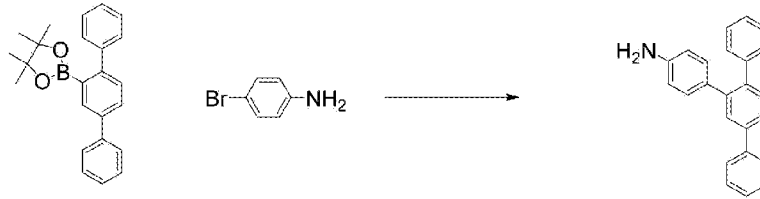
[0081] [合成例6]

<N-(3'-(ナフタレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(4-(ナフタレン)-2-イル)フェニル)-5'-フェニル-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4-アミン(1-96)の合成>

反応容器に、4-ブロモアニリン：50.0g、4,4,5,5-テトラメチル-2-[1,1':4',1''-ターフェニル]-2'-イル-1,3,2-ジオキサボロラン：113.9g、トルエン：350mL、エタノール：88mL、炭酸カリウム：80.4g、水：290mLを仕込み、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム：6.7gを加え、14時間還流撹拌した。放冷した後、分液し、有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣にヘプタン：450mLを加え、室温で一晩撹拌し、固体を濾過により採取し、[1,1':2',1''':4'',1'''-クォーターフェニル]-4-アミンの黄白色粉末：77.8g(収率：83.3%)を得た。

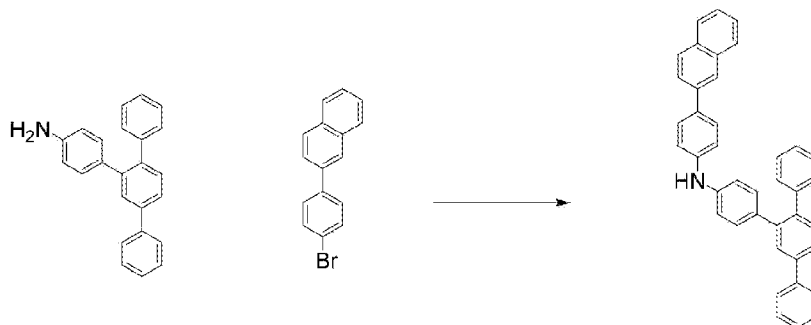
[0082]

## [化11]



[0083] 反応容器に、[1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -4-アミン : 55.0 g、2-(4-ブロモフェニル)ナフタレン : 74.9 g、*t*-ブトキシナトリウム : 28.0 g、トルエン : 420 mL、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム : 0.9 g、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル : 2.4 gを仕込み、15時間還流撹拌した。80℃まで冷却し、セライトを敷いたロートを用いて熱濾過により固体を除いた。濾液を加熱、撹拌し、80℃でシリカゲル : 50 gを加え、1時間撹拌し、熱濾過により固体を除いた。濾液を濃縮し、残渣をトルエン/アセトン混合溶媒による再結晶を行うことで、N-(4-(2-ナフチル)フェニル)-[1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -4-アミンの黄白色粉体 : 69.5 g (収率 : 68.3%)を得た。

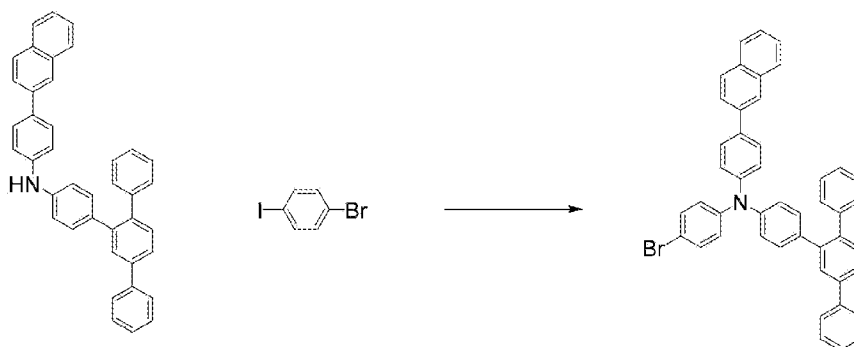
## [0084] [化12]



[0085] 反応容器に、N-(4-(2-ナフチル)フェニル)-[1, 1' : 2', 1'' : 4'', 1''' -クォーターフェニル] -4-アミン : 69.5 g、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン : 45.1 g、*t*-ブトキシナトリ

ウム：25.7g、トルエン：700mL、ヨウ化銅：2.5g、N,N'-ジメチルエチレンジアミン：2.3gを仕込み、16時間還流撹拌した。80℃まで冷却し、セライトを敷いたロートを用いて熱濾過により固体を除いた。濾液を濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー（担体：シリカゲル、溶離液：ジクロロメタン／n-ヘプタン）で精製し、N-(4-ブロモフェニル)-N-(4-(2-ナフチル)フェニル)-[1,1':2',1''':4'',1'''-クォーターフェニル]-4-アミンの黄白色粉体：59.4g（収率：65.5%）を得た。

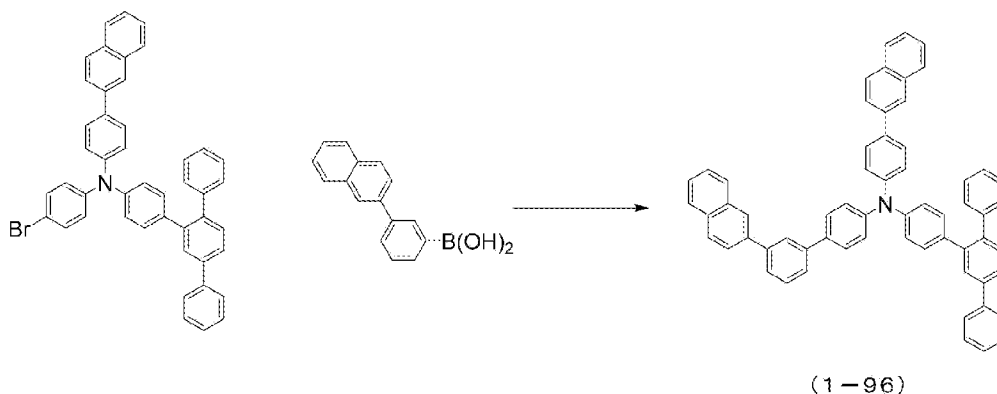
## [0086] [化13]



[0087] 反応容器に、N-(4-ブロモフェニル)-N-(4-(2-ナフチル)フェニル)-[1,1':2',1''':4'',1'''-クォーターフェニル]-4-アミン：12.0g、3-(2-ナフチル)フェニルボロン酸：5.3g、トルエン：84mL、エタノール：21mL、炭酸カリウム：4.9g、水：18mLを仕込み、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム：0.4gを加え、14時間還流撹拌した。放冷した後、メタノール：84mLを加え、析出した固体を濾過により採取し、固体に水：70mL、メタノール：70mLを加え、1時間還流分散洗浄を行った。固体を濾過により採取し、トルエン：140mLを加え、一度100℃まで加熱し、水、メタノールを除いた後、80℃まで冷却し、シリカゲル：7g、活性白土：7gを加え、1時間撹拌した。固体を濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣にアセトン：140mLを加え、室温で一晩撹拌し、固体を濾過により採取した。固体をトルエン／アセトン混合溶媒による再結晶を行うことで

、N-(3'-(ナフタレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)-N-(4-(ナフタレン)-2-イル)フェニル)-5'-フェニル-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4-アミンの黄白色粉体：11.3g (収率：79.6%)を得た。

[0088] [化14]



[0089] 得られた黄白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の43個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.09 (1H)、8.01 (1H)、7.77-7.92 (8H)、7.43-7.73 (19H)、7.21-7.38 (10H)、7.04-7.13 (4H)。

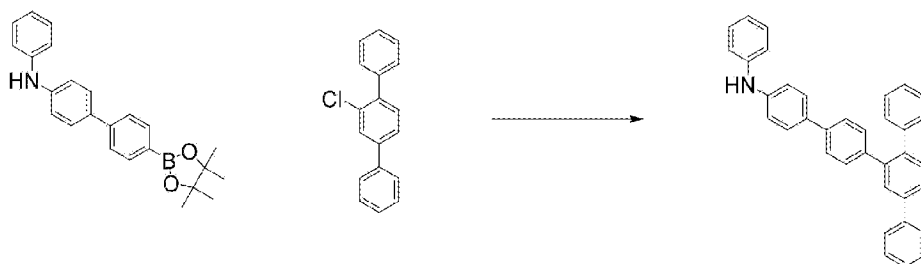
[0090] [合成例7]

<N,9,9-トリフェニル-N-(4'-フェニル-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4''-イル)-9H-フルオレン-2-アミン(1-97)の合成>

反応容器に、2'-クロロ-[1,1':4',1''-ターフェニル]：20.0g、N-フェニル-4'-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン：29.5g、1,4-ジオキサン：200mL、リン酸カリウム：32.1g、水：60mLを仕込み、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム：2.1g、トリシクロヘキシルホスフィン：2.1gを加え、14時間還流撹拌した。放冷した後、メタノール：200mLを加え、析

出した固体を濾過により採取した。固体にクロロベンゼン：360 mLを加え、一度100℃まで加熱し、80℃まで冷却し、シリカゲル：9 g、活性白土：9 gを加え1時間攪拌した。固体を濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣にアセトン：360 mLを加え、室温で一晩攪拌し、固体を濾過により採取し、N, 4'-ジフェニル-[1, 1':2', 1'' :4'', 1''':4''']-ターフェニル]-4'''-アミンの黄白色粉体：30.6 g (収率：85.5%)を得た。

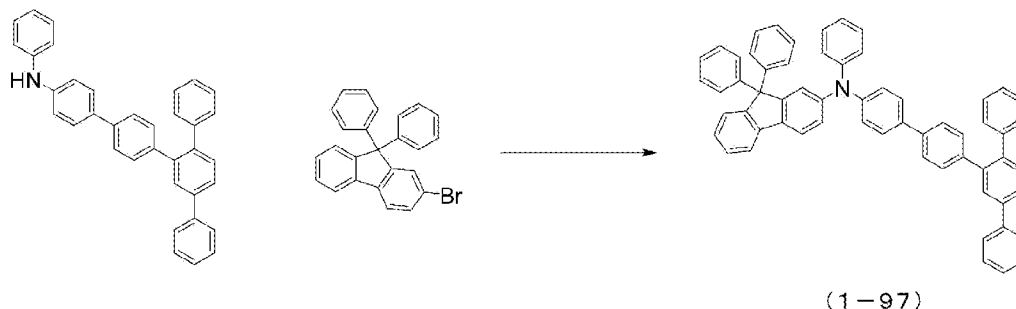
## [0091] [化15]



[0092] 反応容器に、N, 4'-ジフェニル-[1, 1':2', 1'' :4'', 1''':4''']-ターフェニル]-4'''-アミン：20.0 g、2-ブロモ-9, 9-ジフェニル-9H-フルオレン：18.5 g、トルエン：200 mL、t-ブトキシナトリウム：6.1 gを仕込み、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム：0.1 g、トリ（t-ブチル）ホスフィン50%トルエン溶液：0.2 gを加え、14時間還流攪拌した。80℃まで冷却した後、セライトを敷いたロートをを用いて熱濾過を行い、固体を除いた。濾液を加熱、攪拌し、80℃で、シリカゲル：12 g、活性白土：12 gを加え1時間攪拌した。固体を濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣をトルエン/アセトン混合溶媒による再結晶を行うことで、N, 9, 9-トリフェニル-N-(4'-フェニル-[1, 1':2', 1'' :4'', 1''':4''']-クォーターフェニル)-4'''-イル)-9H-フルオレン-2-アミン（1-97）の黄白色粉体：21.4 g (収率：64.1%)を得た。

## [0093]

## [化16]



[0094] 得られた黄白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の43個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 7.64–7.71 (5H)、7.58–7.60 (1H)、7.51–7.53 (1H)、7.41–7.48 (6H)、7.30–7.38 (3H)、7.14–7.24 (21H)、6.98–7.09 (6H)。

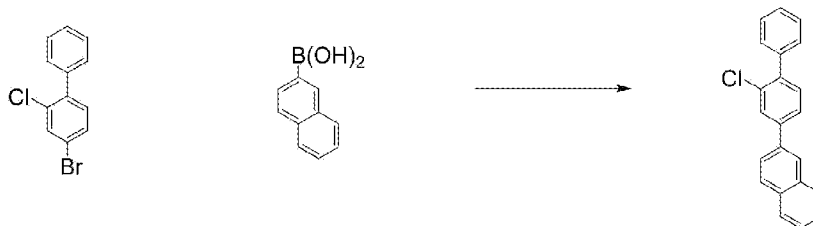
## [0095] [合成例8]

<N-([1, 1'-ビフェニル]-4-イル)-5'-(ナフタレン-2-イル)-N-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル)-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4-アミン(1-102)の合成>

反応容器に、4-ブロモ-2-クロロ-1, 1'-ビフェニル: 31.0 g、2-ナフタレンボロン酸: 22.0 g、トルエン: 240 mL、エタノール: 60 mL、炭酸カリウム: 24.1 g、水: 80 mLを仕込み、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム: 1.3 gを加え、15時間還流撹拌した。放冷した後、分液し、有機層を水で洗浄した。有機層を撹拌し、一度100℃まで加熱し水がないことを確認し、80℃まで冷却し、シリカゲル: 20 gを加え、1時間撹拌した。固体を熱濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣をトルエン/ヘプタン混合溶媒による再結晶を行うことで、2-(2-クロロ-[1, 1'-ビフェニル]-4-イル)ナフタレンの灰色粉体: 25.6 g (収率: 63.5%)を得た。

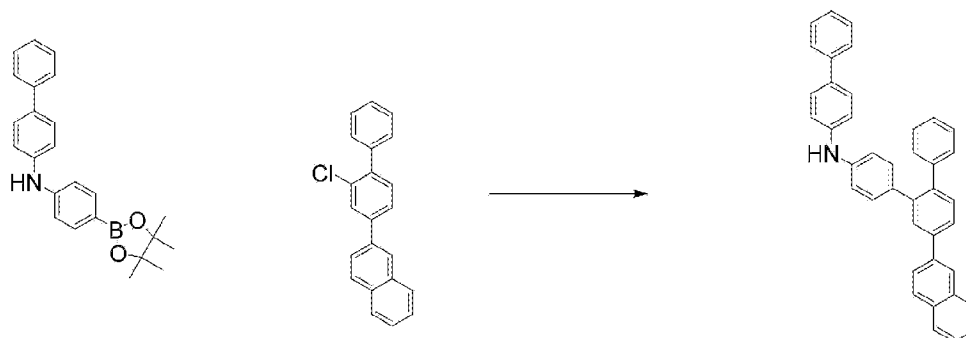
## [0096]

## [化17]



[0097] 反応容器に、2-(2-クロロ-[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ナフタレン：20.0g、N-(4-(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)-[1,1'-ビフェニル]-4-アミン：24.8g、1,4-ジオキサン：160mL、リン酸カリウム：27.0g、水：60mLを仕込み、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム：1.8g、トリシクロヘキシルホスフィン：1.8gを加え、12時間還流撹拌した。放冷した後、濃縮した。水を残した残渣をトルエンで抽出し、有機層を水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾過により除き、濾液を撹拌、加熱し、80℃でシリカゲル：20gを加えた。1時間撹拌し、固体を熱濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣をトルエン溶媒による再結晶を行うことで、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-5'-(ナフタレン-2-イル)-[1,1':2',1''-ターフェニル]-4-アミンの黄白色粉体：26.0g(収率：78.0%)を得た。

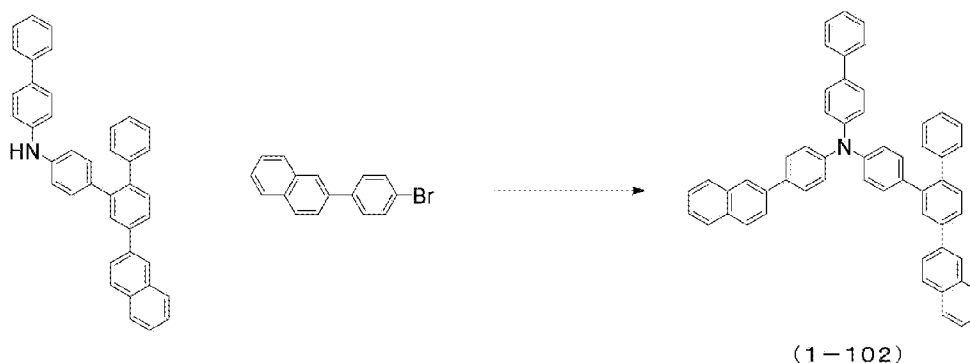
## [0098] [化18]



[0099] 反応容器に、N-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-5'-(ナ

フタレン-2-イル) - [1, 1' : 2', 1'' -ターフェニル] - 4-アミン: 24.6 g、2-(4-ブロモフェニル)ナフタレン: 14.7 g、トルエン: 250 mL、*t*-ブトキシナトリウム: 6.8 gを仕込み、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム: 0.4 g、トリ(*t*-ブチル)ホスフィンの50%トルエン溶液: 0.4 gを加え、4時間還流撹拌した。80℃まで冷却した後、セライトを敷いたロートを用いて熱濾過を行い、固体を除いた。濾液を加熱、撹拌し、80℃で、シリカゲル: 17 g、活性白土: 17 gを加え1時間撹拌した。固体を濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣をトルエン/アセトン混合溶媒による晶析結晶精製を行うことで、N-( [1, 1' -ビフェニル] - 4-イル) - 5' - (ナフタレン-2-イル) - N-(4-(ナフタレン-2-イル)フェニル) - [1, 1' : 2', 1'' -ターフェニル] - 4-アミン (1-102) の黄白色粉体: 21.0 g (収率: 61.5%) を得た。

## [0100] [化19]



[0101] 得られた黄白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の39個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.14 (1H)、8.01 (1H)、7.82-7.93 (8H)、7.71-7.77 (2H)、7.39-7.63 (13H)、7.05-7.32 (14H)。

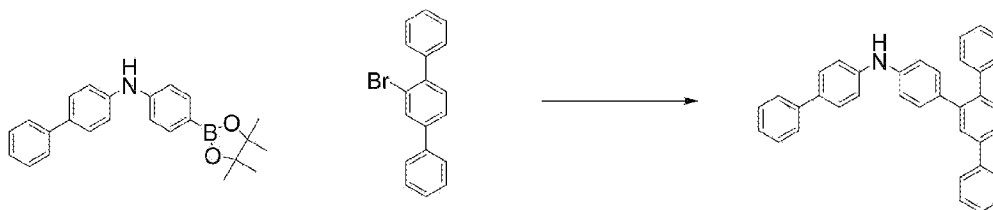
## [0102] [合成例9]

<N-( [1, 1' -ビフェニル] - 4-イル) - 5' - フェニル - N-(4-(3-フェニルナフタレン-1-イル)フェニル) - [1, 1' : 2'

、1',1'-ターフェニル]-4-アミン(1-103)の合成>

反応容器に、2'-ブromo-[1,1':4',1',1'-ターフェニル]  
: 32.7g、N-(4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジ  
ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4  
-アミン: 24.8g、トルエン: 320mL、エタノール: 90mL、炭  
酸カリウム: 21.9g、水: 80mLを仕込み、テトラキストリフェニル  
ホスフィンパラジウム: 1.2gを加え、13時間還流撹拌した。放冷し、  
析出した固体を濾過により採取し、メタノール: 250mL、水: 250m  
Lを加え、1時間還流分散洗浄した後に濾過により固体を採取した。固体に  
トルエン: 750mLを加え、撹拌し、一度100℃まで加熱し、メタノール  
、水の除去を確認した後に、80℃まで冷却した。シリカゲル: 10gを  
加え、1時間撹拌し、固体を熱濾過により除いた。濾液を濃縮し、残渣をア  
セトン溶媒による晶析を行うことで、N-( [1,1'-ビフェニル]-4  
-イル)-5'-フェニル-[1,1':2',1',1'-ターフェニル]-4  
-アミンの黄白色粉体: 33.0g(収率: 65.9%)を得た。

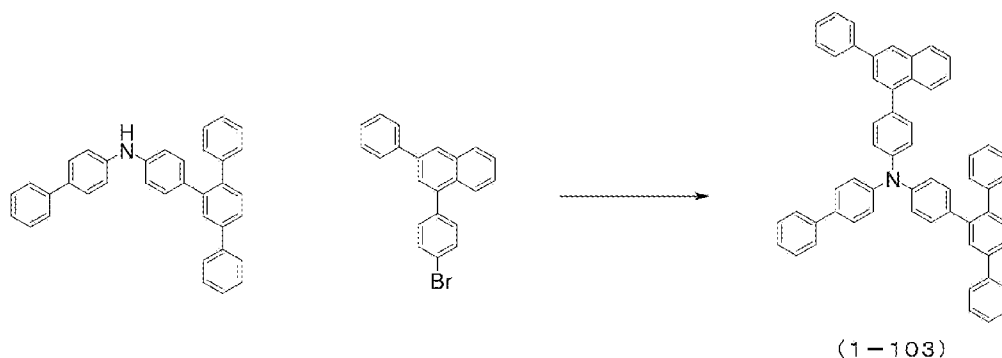
[0103] [化20]



[0104] 反応容器に、N-( [1,1'-ビフェニル]-4-イル)-5'-フェ  
ニル-[1,1':2',1',1'-ターフェニル]-4-アミン: 10.2  
g、1-(4-ブromoフェニル)-3-フェニルナフタレン: 7.0g、ト  
ルエン: 70mL、t-ブトキシナトリウム: 2.8gを仕込み、酢酸パラ  
ジウム: 0.1g、トリ(t-ブチル)ホスフィンの50%トルエン溶液:  
0.4gを加え、4時間還流撹拌した。室温まで冷却し、メタノールを加え  
、析出した固体を濾過により採取した。固体にトルエン: 300mLを加え  
、撹拌、加熱し、80℃で、シリカゲル: 7g、活性白土: 7gを加え1時

間攪拌した。固体を熱濾過により除き、濾液を濃縮した。残渣をジクロロメタン／アセトン混合溶媒による再結晶を行うことで、N-（[1, 1'-ビフェニル]-4-イル）-5'-フェニル-N-（4-（3-フェニルナフタレン-1-イル）フェニル）-[1, 1': 2', 1''-ターフェニル]-4-アミン（1-103）の白色粉体：10.9 g（収率：74.2%）を得た。

[0105] [化21]



[0106] 得られた白色粉体について、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の41個の水素シグナルを検出し、構造を同定した。

$\delta$  (ppm) = 8.01–8.03 (2H)、7.94–7.96 (1H)、7.58–7.77 (9H)、7.22–7.53 (25H)、7.08–7.15 (4H)。

[0107] 合成例1～9で得た一般式(1)で表されるトリ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）によってガラス転移点を測定した、結果を以下に示す。

合成例1の化合物：107.1℃

合成例2の化合物：131.2℃

合成例3の化合物：129.7℃

合成例4の化合物：110.0℃

合成例5の化合物：127.9℃

合成例6の化合物：109.5℃

合成例 7 の化合物 : 136.2 °C

合成例 8 の化合物 : 109.1 °C

合成例 9 の化合物 : 118.7 °C

[0108] 上記測定結果は、本発明で用いる一般式 (1) で表されるトリアリールアミン化合物が 100 °C 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。

[0109] 合成例 1 ~ 9 で得た一般式 (1) で表されるトリアリールアミン化合物を用いて、ITO 基板の上に膜厚 100 nm の蒸着膜を作製し、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 HOMO 準位 (イオン化ポテンシャル) を測定した、結果を以下に示す。

合成例 1 の化合物 : 5.67 eV

合成例 2 の化合物 : 5.72 eV

合成例 3 の化合物 : 5.75 eV

合成例 4 の化合物 : 5.72 eV

合成例 5 の化合物 : 5.76 eV

合成例 6 の化合物 : 5.69 eV

合成例 7 の化合物 : 5.68 eV

合成例 8 の化合物 : 5.67 eV

合成例 9 の化合物 : 5.73 eV

[0110] 上記測定結果から、合成例 1 ~ 9 で得た一般式 (1) で表されるトリ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もつ HOMO 準位 5.4 eV と比較して好適なエネルギー準位を有しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

[0111] [実施例 1]

合成例 1 で得られた化合物 (1-4) を用いて有機 EL 素子を作製した。

有機EL素子は、図10に示すように、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、第一正孔輸送層4、第二正孔輸送層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。

[0112] 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、合成例1で得られた化合物(1-4)とを、蒸着速度比がAcceptor-1:化合物(1-4)=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、第一正孔輸送層4として実施例1の化合物(1-4)を膜厚140nmとなるように形成した。

この正孔輸送層4の上に、第二正孔輸送層5として下記化合物(HTM-1)を膜厚5nmになるように形成した。

この第二正孔輸送層5の上に、発光層6として下記化合物(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20nm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30nmとなるように形成した。

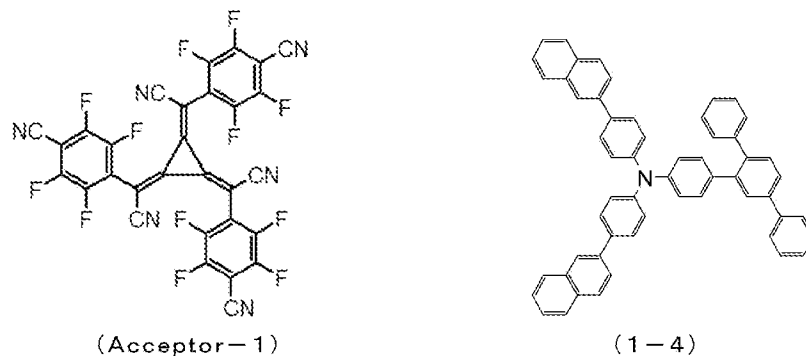
この電子輸送層7の上に、電子注入層8としてフッ化リチウムを膜厚1nmとなるように形成した。

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。

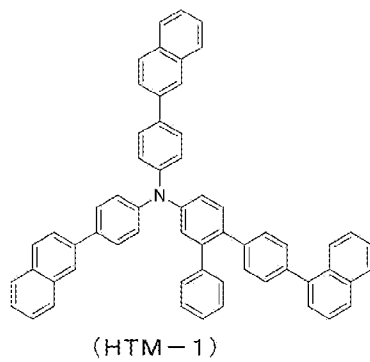
最後に、キャッピング層 10 として下記構造式の化合物 (CPL-1) を膜厚 60 nm となるように形成した。

作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で直流電圧を印加した発光特性の測定を行った、その結果を表 1 にまとめて示す。

[0113] [化22]

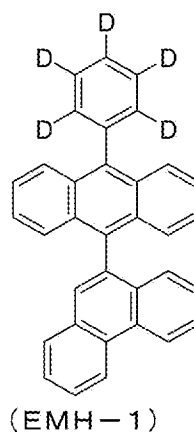
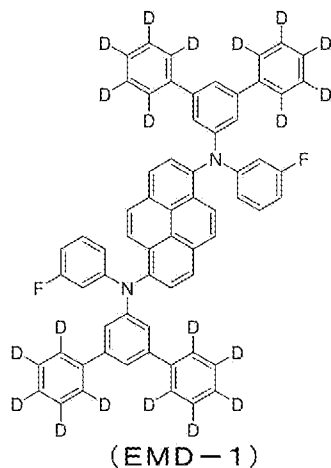


[0114] [化23]

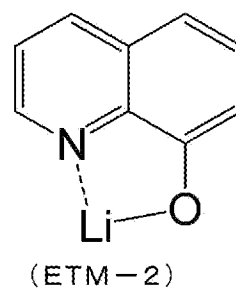
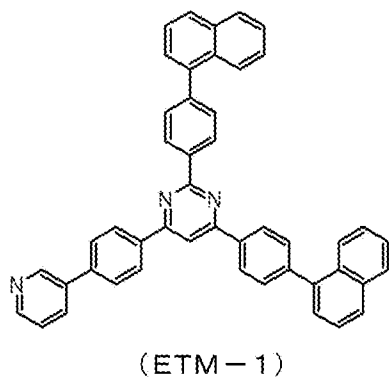


[0115]

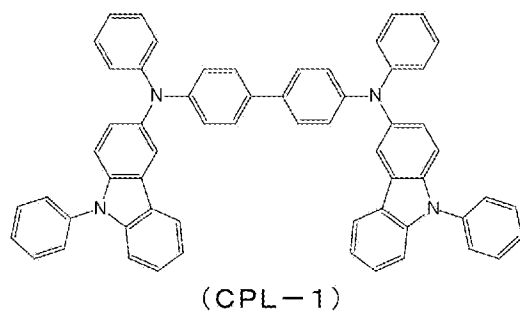
[化24]



[0116] [化25]



[0117] [化26]



[0118] [実施例2]

実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて合成例2の化合物(1-58)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温

で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0119] [実施例3]

実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて合成例3の化合物(1-59)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0120] [実施例4]

実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて合成例4の化合物(1-69)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0121] [実施例5]

実施例2において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて合成例5の化合物(1-83)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0122] [実施例6]

実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて合成例6の化合物(1-96)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0123] [実施例7]

実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1

－４）に代えて合成例７の化合物（１－９７）を用いた以外は、同様の条件で有機ＥＬ素子を作製した。作製した有機ＥＬ素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表１にまとめて示す。

[0124] [実施例８]

実施例１において、第一正孔輸送層４の材料として合成例１の化合物（１－４）に代えて合成例８の化合物（１－１０２）を用いた以外は、同様の条件で有機ＥＬ素子を作製した。作製した有機ＥＬ素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表１にまとめて示す。

[0125] [実施例９]

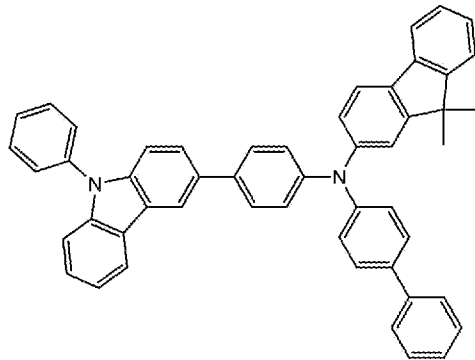
実施例１において、第一正孔輸送層４の材料として合成例１の化合物（１－４）に代えて合成例９の化合物（１－１０３）を用いた以外は、同様の条件で有機ＥＬ素子を作製した。作製した有機ＥＬ素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表１にまとめて示す。

[0126] [比較例１]

比較のために、実施例１において、第一正孔輸送層４の材料として合成例１の化合物（１－４）に代えて下記構造式の化合物（ＨＴＭ－２）を用いた以外は、同様の条件で有機ＥＬ素子を作製した。作製した有機ＥＬ素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表１にまとめて示す。

[0127]

[化27]

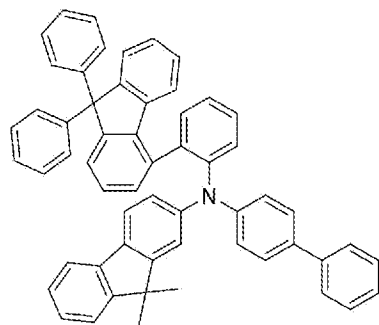


(HTM-2)

[0128] [比較例2]

比較のために、実施例1において、第一正孔輸送層4の材料として合成例1の化合物(1-4)に代えて下記構造式の化合物(HTM-3)を用いた以外は、同様の条件で有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で直流電圧を印加したときの発光特性の測定を行った、その結果を表1にまとめて示す。

[0129] [化28]



(HTM-3)

[0130] 表1にまとめて示す実施例および比較例における電圧、輝度、発光効率および電力効率は、電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ の電流を流したときの値である。また素子寿命は、発光開始時の発光輝度(初期輝度)を $2000\text{ cd/m}^2$ として定電流駆動を行ったとき、発光輝度が $1900\text{ cd/m}^2$ (初期輝度を100%としたときの95%に相当:95%減衰)に減衰するまでの時間であ

る。

[0131] [表1]

	第一正孔輸送層	電圧 [V]	輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光効率 [cd/A]	電力効率 [lm/W]	素子寿命 [h]
実施例1	化合物(1-4)	3.50	1055	10.55	9.47	416
実施例2	化合物(1-58)	3.49	1033	10.33	9.30	398
実施例3	化合物(1-59)	3.49	1031	10.31	9.29	422
実施例4	化合物(1-69)	3.48	1070	10.71	9.68	407
実施例5	化合物(1-83)	3.46	1026	10.27	9.32	434
実施例6	化合物(1-96)	3.52	1046	10.46	9.34	418
実施例7	化合物(1-97)	3.50	1077	10.78	9.68	383
実施例8	化合物(1-102)	3.44	1016	10.16	9.27	488
実施例9	化合物(1-103)	3.43	999	9.99	9.17	536
比較例1	化合物(HTM-2)	3.58	897	8.97	7.88	328
比較例2	化合物(HTM-3)	3.54	876	8.77	7.79	353

[0132] 表1に示すように、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  の電流を流したときの電圧は、比較例1～2の  $3.54 \sim 3.58 \text{ V}$  に対し、実施例1～9では  $3.43 \sim 3.52 \text{ V}$  と明らかに低電圧になった。電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$  の電流を流したときの発光効率は、比較例1～2の  $8.77 \sim 8.97 \text{ cd/A}$  に対し、実施例1～9では  $9.99 \sim 10.78 \text{ cd/A}$  と明らかに高効率になった。また、電力効率においても、比較例1～2の  $7.79 \sim 7.88 \text{ lm/W}$  に対し、実施例1～9では  $9.17 \sim 9.68 \text{ lm/W}$  と明らかに高効率になった。さらに、素子寿命（95%減衰）においては、比較例1～2の  $328 \sim 353$  時間に対し、実施例1～9では  $383 \sim 536$  時間とかなり長寿命化できたことがわかる。

[0133] 以上の結果から明らかなように、本発明で正孔輸送層、より好ましくは第一正孔輸送層の材料として使用した一般式(1)で表される特定の構造を有するトリアリールアミン化合物は、比較例で使用した従来のトリアリールアミン化合物と比べて正孔の移動度が大きいため、実施例1～9に示したよう

に、本発明の有機EL素子は、比較例の有機EL素子と比較して、低駆動電圧、高発光効率であって、かつ長寿命の有機EL素子であることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0134] 本発明の、特定の構造を有するトリアリールアミン化合物を用いた有機EL素子は、従来有機EL素子に比べ、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ることから、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が実現できる。

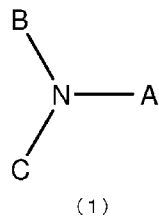
### 符号の説明

- [0135] 1 ガラス基板  
2 透明陽極  
3 正孔注入層  
4 第一正孔輸送層  
5 第二正孔輸送層  
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

## 請求の範囲

[請求項1] 陽極と陰極の間に、陽極側から少なくとも正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層が下記一般式（1）で表されるトリ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。

[化1]

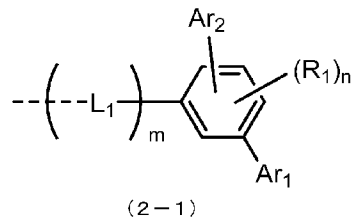


（式中、Aは、下記一般式（2-1）で表される1価基を表す。

Bは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合芳香族基を表す。

Cは、下記一般式（2-1）で表される1価基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合芳香族基を表す。）

[化2]



（式中、破線部は結合部位を表す。

$R_1$ は、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素原子数

1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有してもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。

$n$ は、 $R_1$ の個数であり、0ないし3の整数を表す。なお、 $n$ が2または3である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_1$ は、相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子、または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

$L_1$ は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族の2価基を表す。

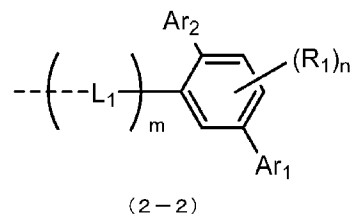
$m$ は、 $L_1$ の個数であり、1ないし3の整数を表す。なお、 $m$ が2または3である場合、 $L_1$ は相互に同一でも異なってもよい。

$Ar_1$ および $Ar_2$ は、相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。）

[請求項2]

前記一般式(2-1)で表される1価基が、下記一般式(2-2)で表される1価基である、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

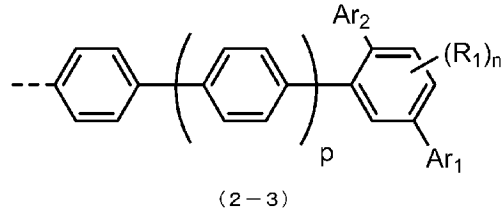
[化3]



(式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $L_1$ 、 $m$ 、 $n$ および $R_1$ は、前記一般式(2-1)と同一定義である。)

[請求項3] 前記一般式(2-1)で表される1価基が、下記一般式(2-3)で表される1価基である、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

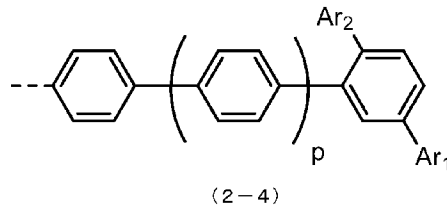
[化4]



(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $n$ および $R_1$ は、前記一般式(2-1)と同一定義である。 $p$ は0または1を表す。)

[請求項4] 前記一般式(2-1)で表される1価基が、下記一般式(2-4)で表される1価基である、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

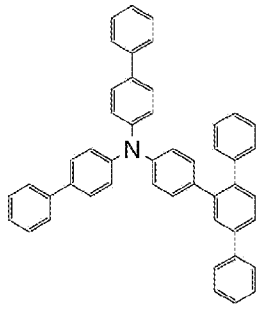
[化5]



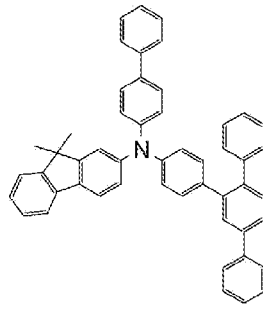
(式中、 $A r_1$ 、 $A r_2$ は、前記一般式(2-1)と同一定義である。 $p$ は0または1を表す。)

[請求項5] 前記正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層との2層からなり、前記第一正孔輸送層が前記一般式(1)で表されるトリアリールアミン化合物を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

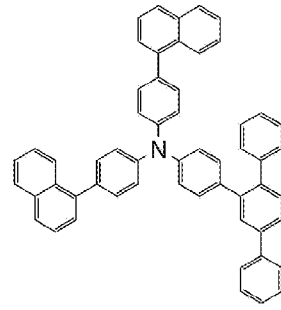
[図1]



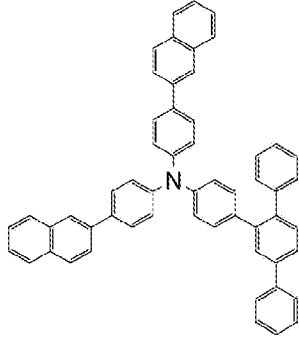
(1-1)



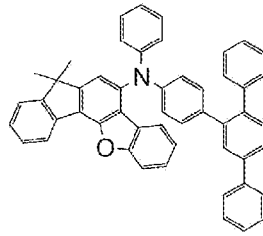
(1-2)



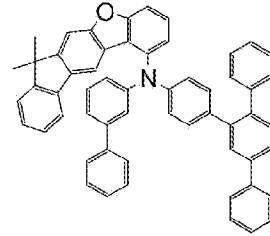
(1-3)



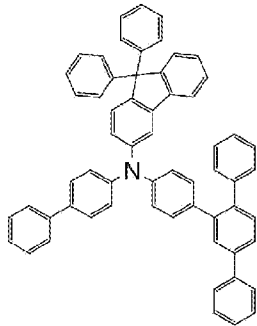
(1-4)



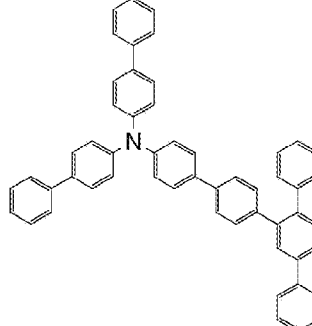
(1-5)



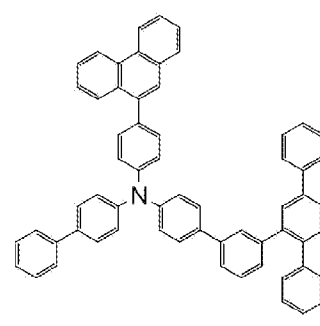
(1-6)



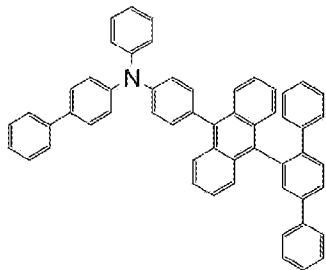
(1-7)



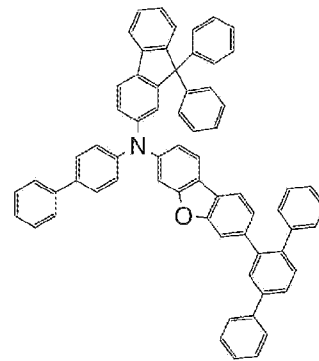
(1-8)



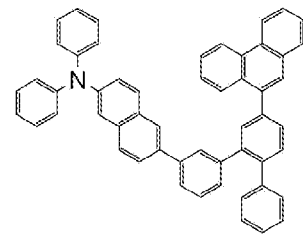
(1-9)



(1-10)

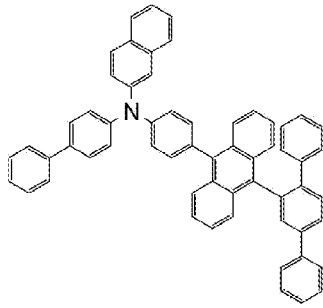


(1-11)

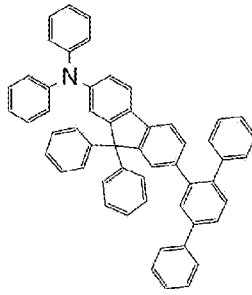


(1-12)

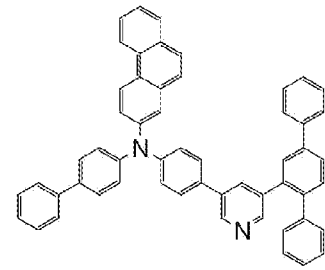
[図2]



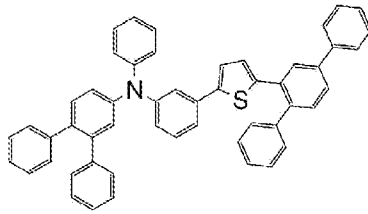
(1-13)



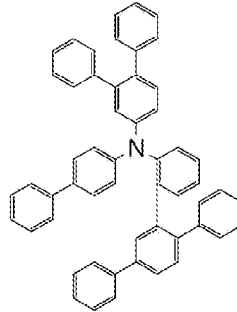
(1-14)



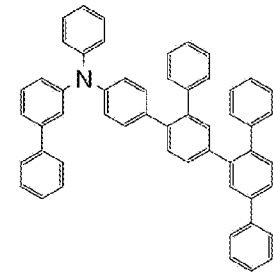
(1-15)



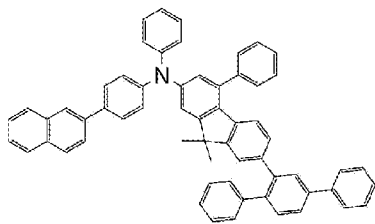
(1-16)



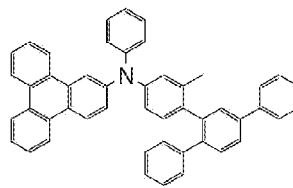
(1-17)



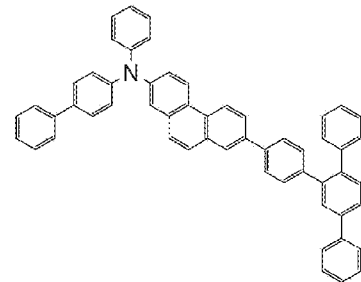
(1-18)



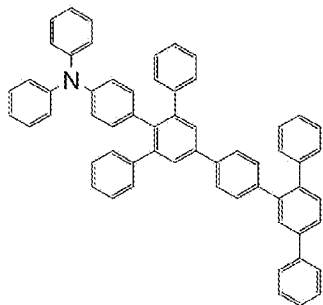
(1-19)



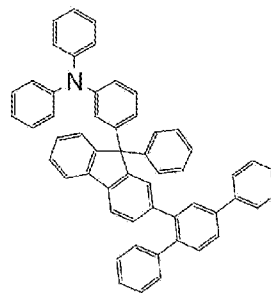
(1-20)



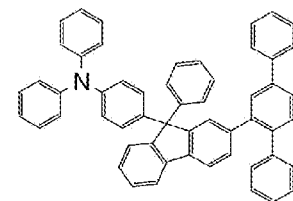
(1-21)



(1-22)

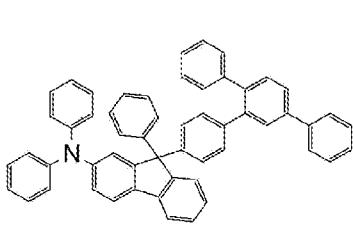


(1-23)

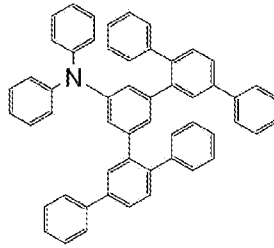


(1-24)

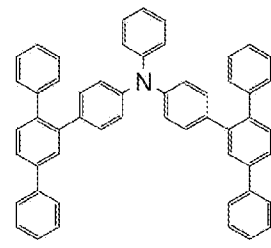
[図3]



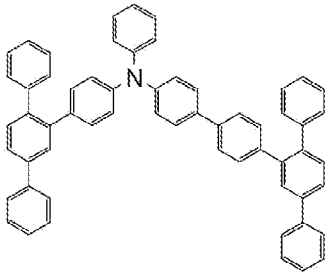
(1-25)



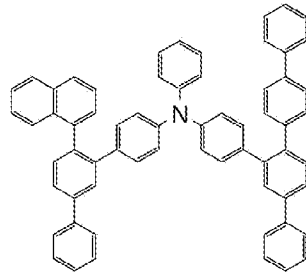
(1-26)



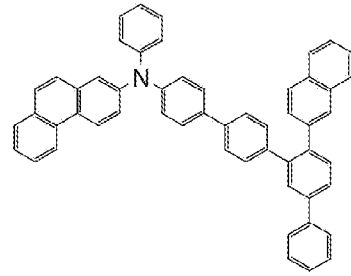
(1-27)



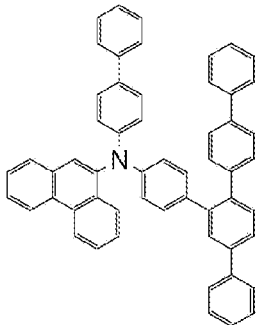
(1-28)



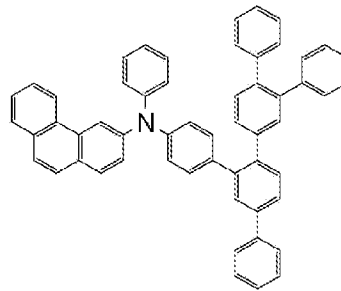
(1-29)



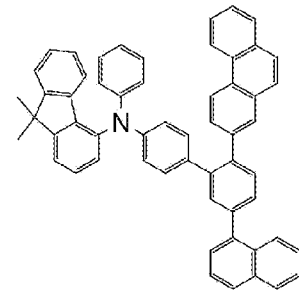
(1-30)



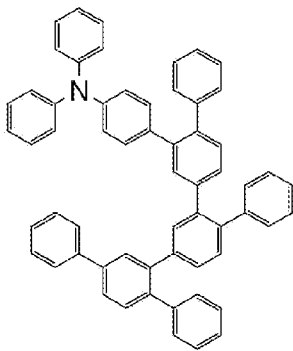
(1-31)



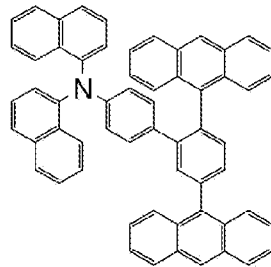
(1-32)



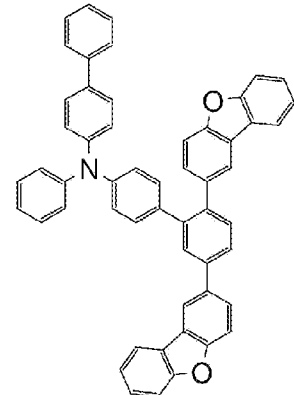
(1-33)



(1-34)

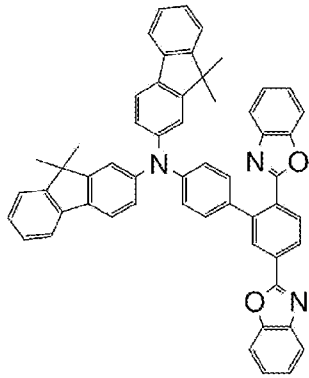


(1-35)

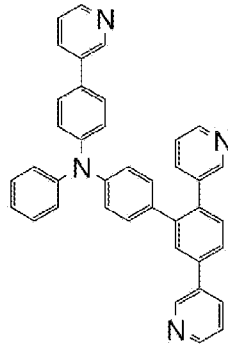


(1-36)

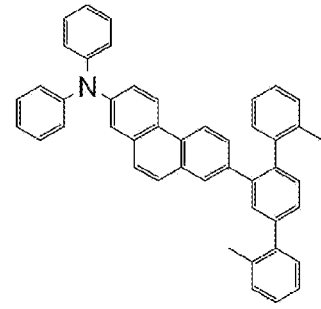
[図4]



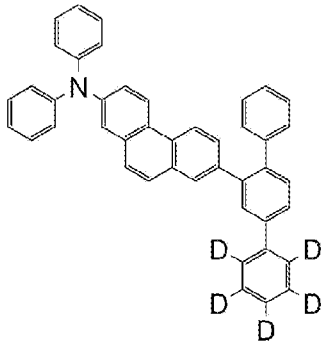
(1-37)



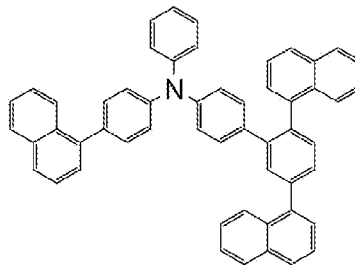
(1-38)



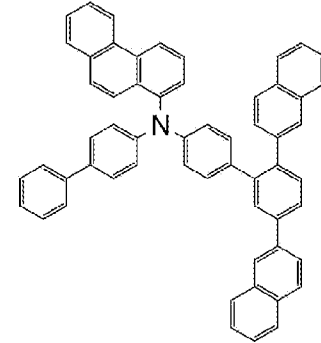
(1-39)



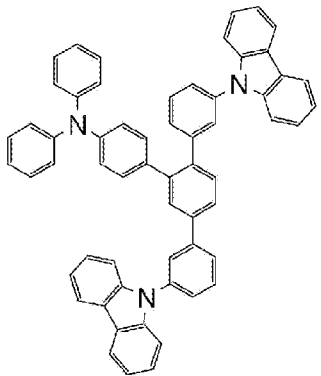
(1-40)



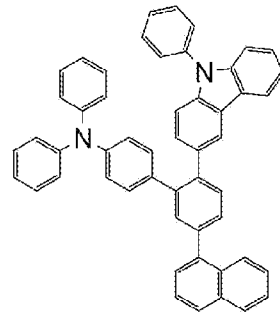
(1-41)



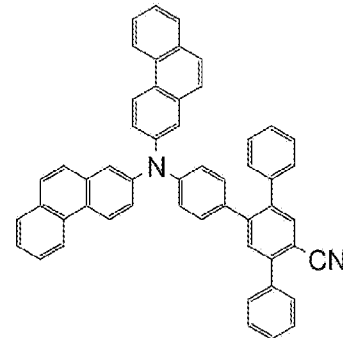
(1-42)



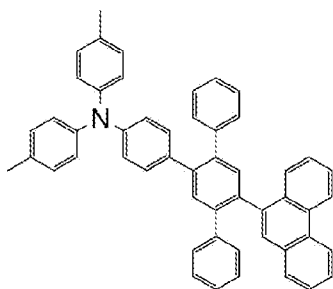
(1-43)



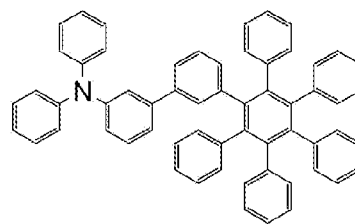
(1-44)



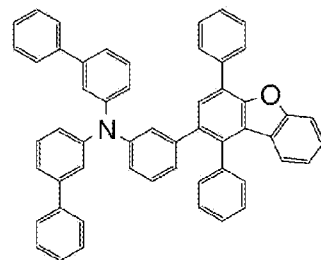
(1-45)



(1-46)

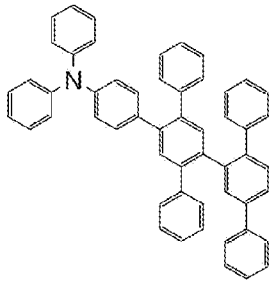


(1-47)

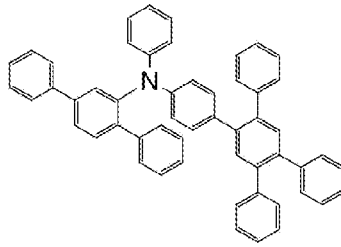


(1-48)

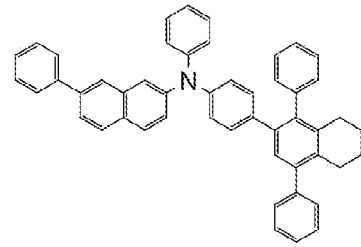
[図5]



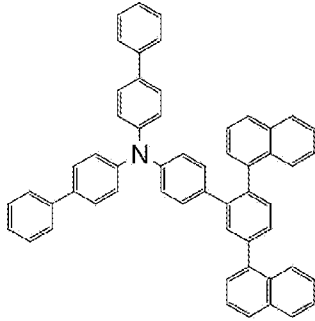
(1-49)



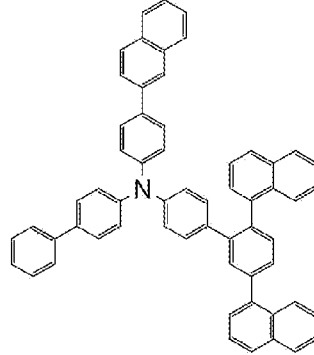
(1-50)



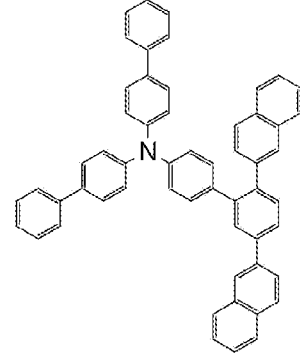
(1-51)



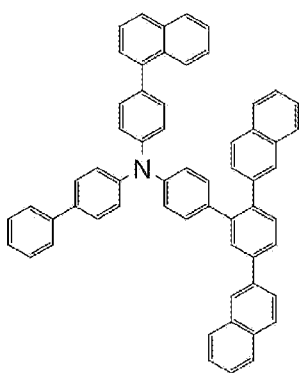
(1-52)



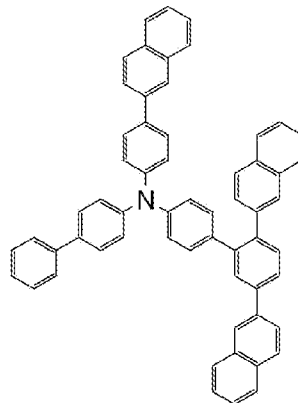
(1-53)



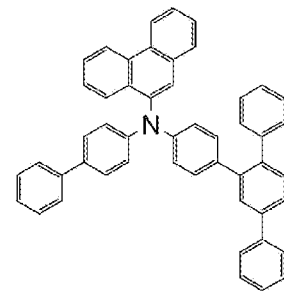
(1-54)



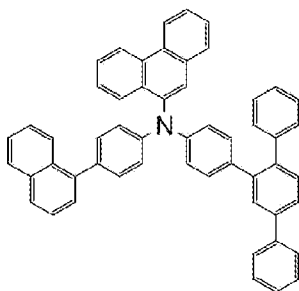
(1-55)



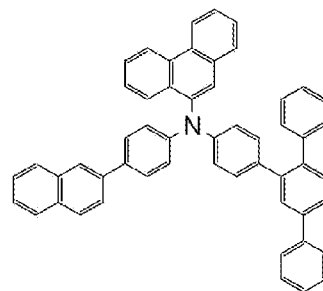
(1-56)



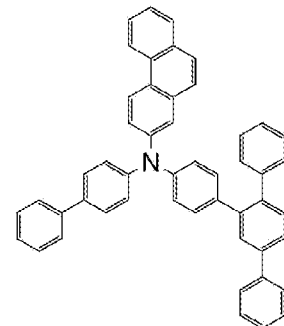
(1-57)



(1-58)

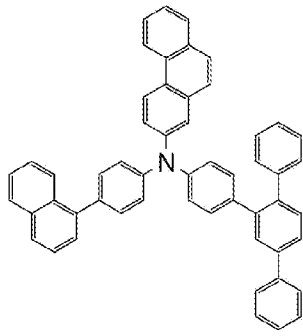


(1-59)

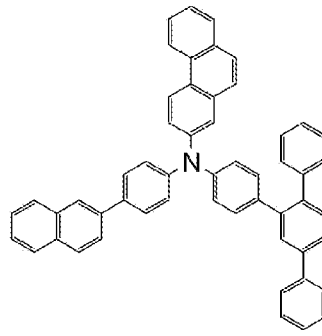


(1-60)

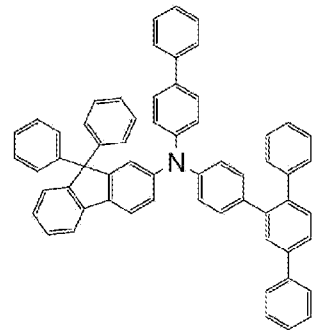
[図6]



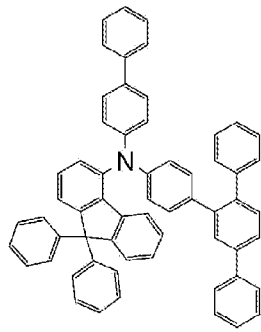
(1-61)



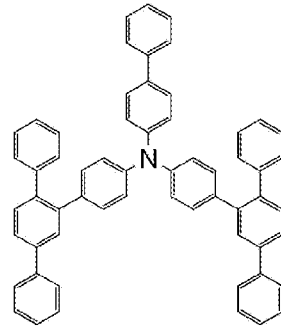
(1-62)



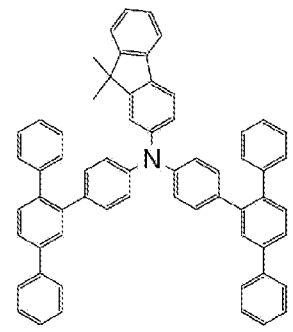
(1-63)



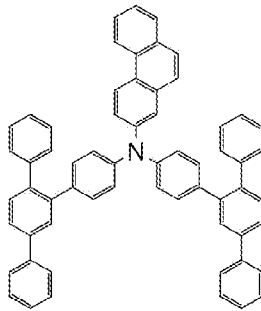
(1-64)



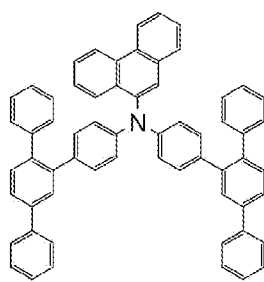
(1-65)



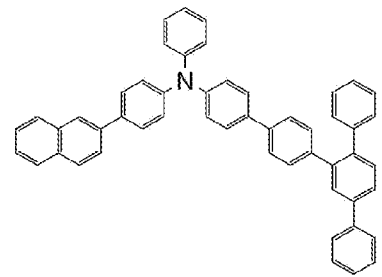
(1-66)



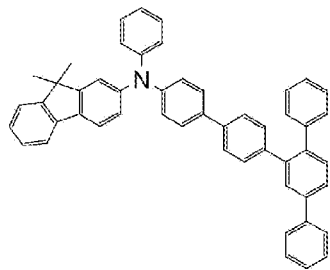
(1-67)



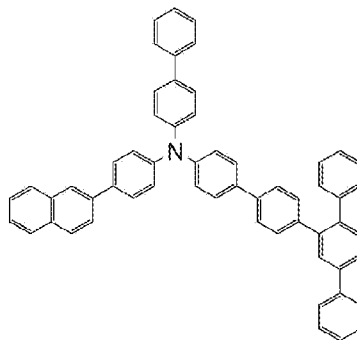
(1-68)



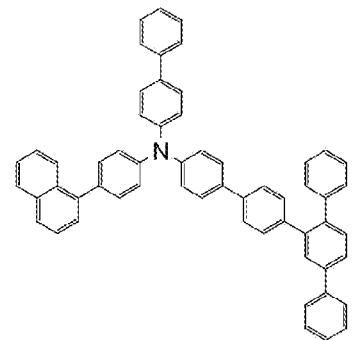
(1-69)



(1-70)

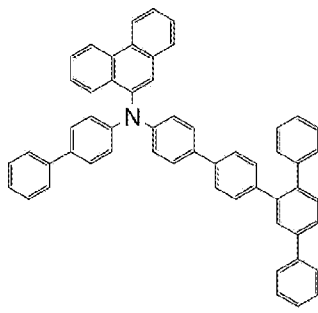


(1-71)

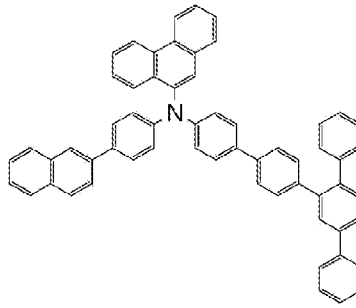


(1-72)

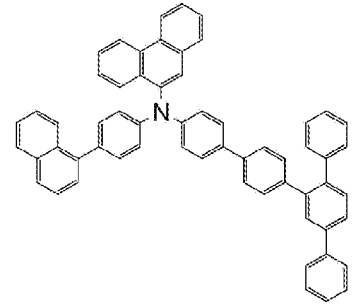
[図7]



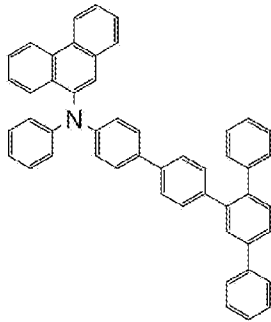
(1-73)



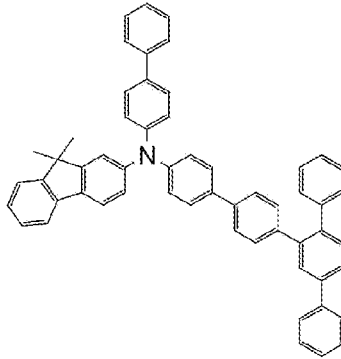
(1-74)



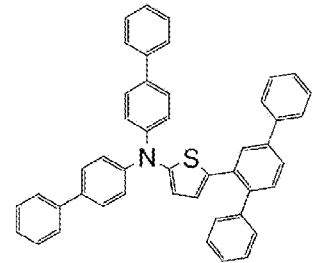
(1-75)



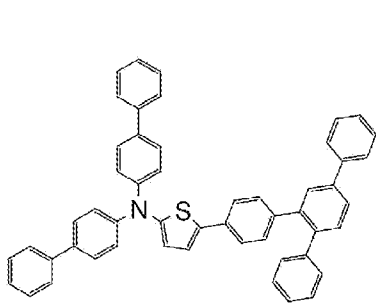
(1-76)



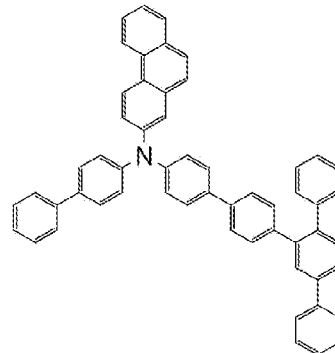
(1-77)



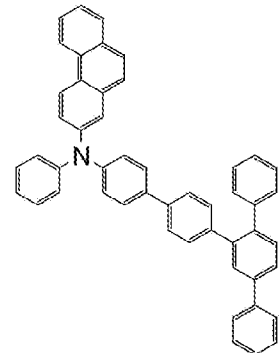
(1-78)



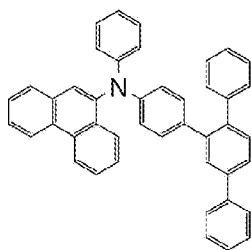
(1-79)



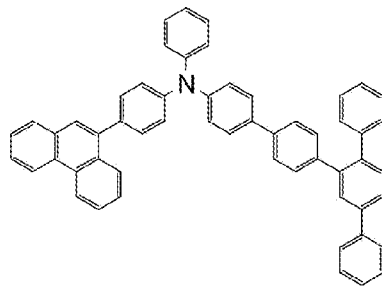
(1-80)



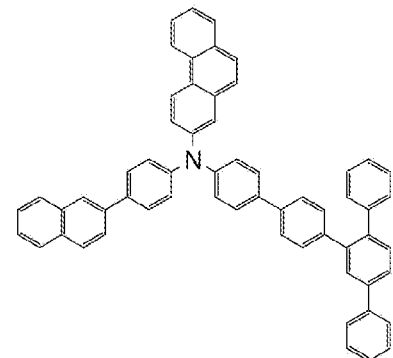
(1-81)



(1-82)

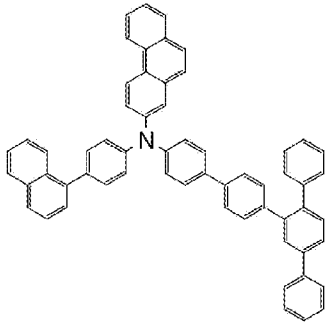


(1-83)

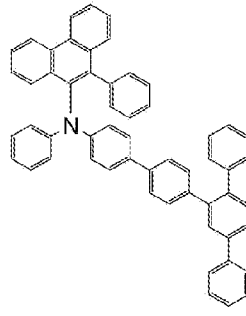


(1-84)

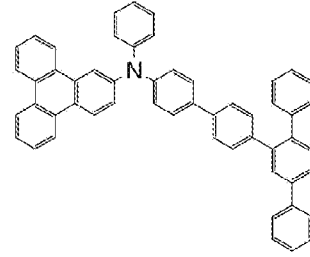
[図8]



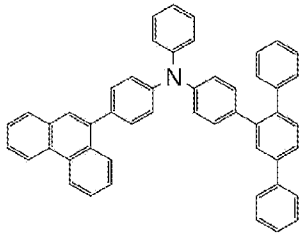
(1-85)



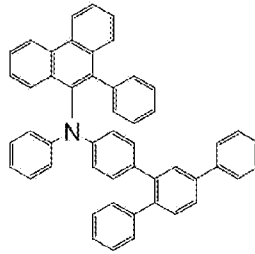
(1-86)



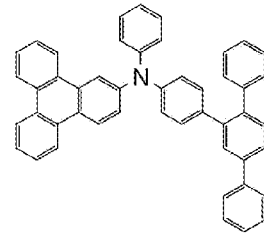
(1-87)



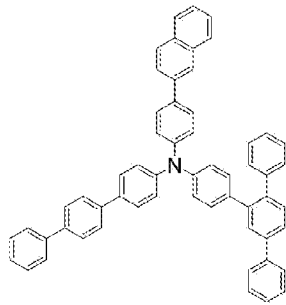
(1-88)



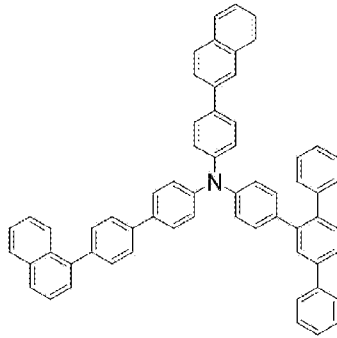
(1-89)



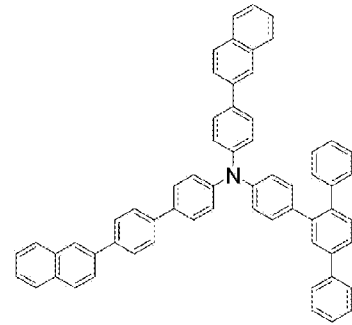
(1-90)



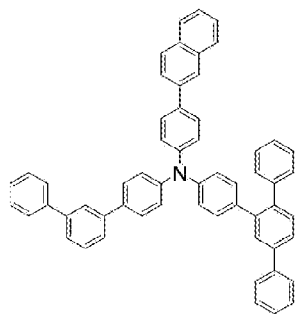
(1-91)



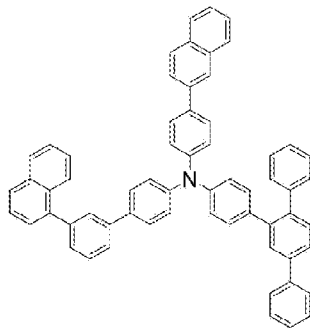
(1-92)



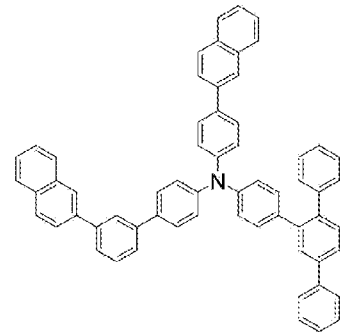
(1-93)



(1-94)

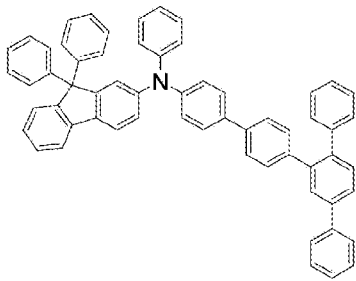


(1-95)

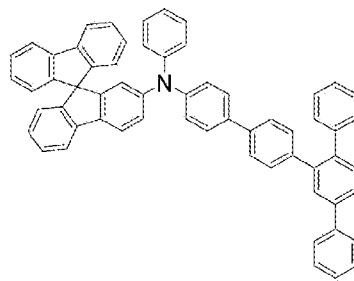


(1-96)

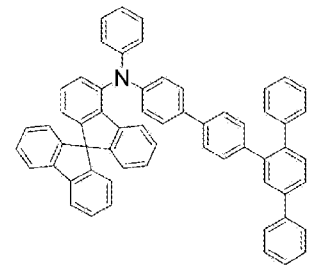
[図9]



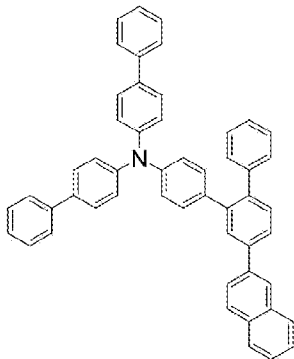
(1-97)



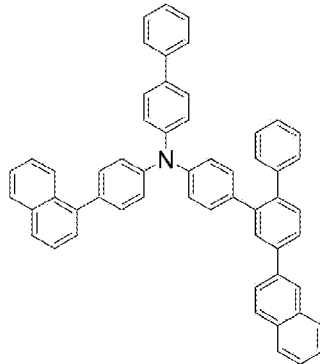
(1-98)



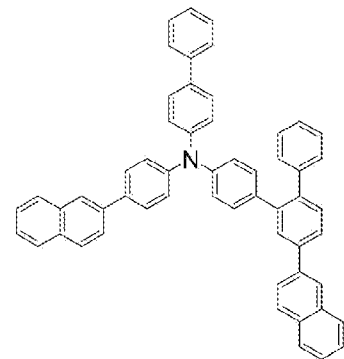
(1-99)



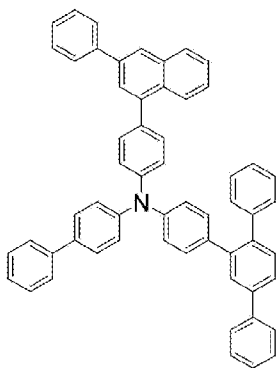
(1-100)



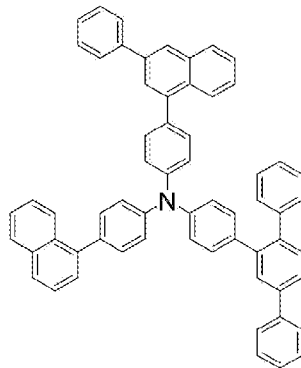
(1-101)



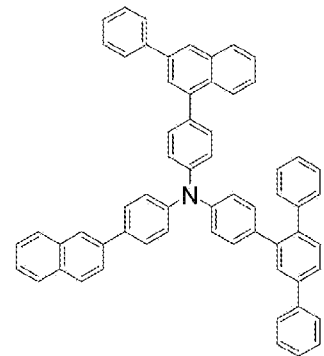
(1-102)



(1-103)

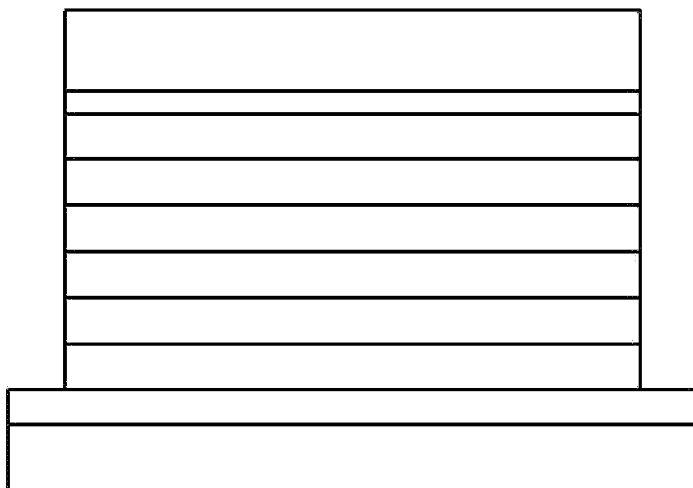


(1-104)



(1-105)

[図10]



- ← 10. キャッピング層
- ← 9. 陰極
- ← 8. 電子注入層
- ← 7. 電子輸送層
- ← 6. 発光層
- ← 5. 第二正孔輸送層
- ← 4. 第一正孔輸送層
- ← 3. 正孔注入層
- ← 2. 透明陰極
- ← 1. ガラス基板

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028589

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. H01L51/50 (2006.01) i FI: H05B33/22D, H05B33/14A  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01L51/50  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/004235 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 02 January 2020 (2020-01-02), claims, particularly, claim 13, paragraphs [0059]-[0066], [0070], [0071], [0076], compounds 1-91	1-5
X	CN 110317140 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 October 2019 (2019-10-11), claims, examples, compounds (1)-(126), particularly, compounds (108), (112), (116)	1-5
X	JP 2016-86142 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 19 May 2016 (2016-05-19), claims, paragraphs [0034]-[0043], compounds 7, 10, 21-25, examples 2, 4	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2021		Date of mailing of the international search report 07 September 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028589

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-186983 A (SONY CORPORATION) 26 August 2010 (2010-08-26), claims, particularly, claims 2-3, 6, paragraphs [0014]-[0023], [0042], examples 1, 3, structural formulas (1)-1, (1)-22	1-5
X	CN 110698448 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 17 January 2020 (2020-01-17), claims, particularly, claims 11, 13, paragraphs [0093]-[0141], examples, compounds 1, 2, 5-8, 13, 14, 191, 192, etc.	1-5
X	KR 10-2019-0003329 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 09 January 2019 (2019-01-09), claims, particularly, claims 10, 12-13, compounds 4, 24, 104, 189, 198, etc.	1-5
X	KR 10-2018-0116740 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 25 October 2018 (2018-10-25), claims, particularly, claims 5, 13-15	1-5

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/028589

WO 2020/004235 A1	02 January 2020	TW 202012359 A
CN 110317140 A	11 October 2019	WO 2019/185060 A1
JP 2016-86142 A	19 May 2016	US 2016/0126469 A1 claims, paragraphs [0034]-[0043], compounds 7, 10, 21-25, examples 2, 4 KR 10-2016-0053757 A
JP 2010-186983 A	26 August 2010	US 2011/0031877 A1 claims, particularly, claims 2-3, 6, paragraphs [0011]-[0015], [0049], examples 1, 3, structural formulas (1)-1, (1)-22
CN 110698448 A	17 January 2020	KR 10-2020-0006406 A
KR 10-2019-0003329 A	09 January 2019	CN 109206327 A
KR 10-2018-0116740 A	25 October 2018	CN 108774141 A TW 201838964 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 51/50(2006.01)i FI: H05B33/22 D; H05B33/14 A		
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）） H01L51/50 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/004235 A1 (保土谷化学工業株式会社) 02.01.2020 (2020-01-02) 請求の範囲(特に請求項13), [0059]-[0066][0070]-[0071][0076], 化合物1~9 1	1-5
X	CN 110317140 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 11.10.2019 (2019-10-11) 請求の範囲, 実施例, 化合物(1)~(126), 特に化合物(108)(112)(116)	1-5
X	JP 2016-86142 A (三星ディスプレイ株式会社) 19.05.2016 (2016-05-19) 特許請求の範囲, [0034]-[0043], 化合物7, 10, 21-25, 実施例2, 4	1-5
X	JP 2010-186983 A (ソニー株式会社) 26.08.2010 (2010-08-26) 特許請求の範囲(特に請求項2-3, 6), [0014]-[0023], [0042], 実施例1, 3, 構造式(1)-1, 構造式(1)-22	1-5
X	CN 110698448 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 17.01.2020 (2020-01-17) 請求の範囲(特に請求項11, 13), [0093]-[0141], 実施例, 化合物1-2, 5-8, 13-14, 191-192等	1-5
X	KR 10-2019-0003329 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 09.01.2019 (2019-01-09) 請求の範囲(特に請求項10, 12-13), 化合物4, 24, 104, 189, 198等	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.08.2021	国際調査報告の発送日 07.09.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岩井 好子 20 4160 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/028589

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/004235	A1	02.01.2020	TW	202012359	A	
CN	110317140	A	11.10.2019	WO	2019/185060	A1	
JP	2016-86142	A	19.05.2016	US	2016/0126469	A1	特許請求の範囲, [0034]-[0043], 化合物7, 10, 21-25, 実施例2, 4
				KR	10-2016-0053757	A	
JP	2010-186983	A	26.08.2010	US	2011/0031877	A1	特許請求の範囲(特に請求項2-3, 6), [0011]-[0015], [0049], 実施例1, 3, 構造式(1)-1, 構造式(1)-22
CN	110698448	A	17.01.2020	KR	10-2020-0006406	A	
KR	10-2019-0003329	A	09.01.2019	CN	109206327	A	
KR	10-2018-0116740	A	25.10.2018	CN	108774141	A	
				TW	201838964	A	