

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-65867

(P2013-65867A)

(43) 公開日 平成25年4月11日(2013.4.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C07D 209/86 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C204
C09K 11/06 (2006.01)	C07D 209/86 C S P	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C07B 61/00 300	

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2012-245200 (P2012-245200)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年11月7日 (2012.11.7)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(62) 分割の表示	特願2008-545342 (P2008-545342) の分割	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
原出願日	平成19年10月26日 (2007.10.26)	(72) 発明者	水木 由美子 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願2006-317093 (P2006-317093)	(72) 発明者	河村 昌宏 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32) 優先日	平成18年11月24日 (2006.11.24)	(72) 発明者	藪ノ内 伸浩 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-211117 (P2007-211117)		
(32) 優先日	平成19年8月13日 (2007.8.13)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 高発光効率な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 連結基を介してジアリールアミノ基が結合したカルバゾール骨格を有する特定構造の芳香族アミン誘導体、及び陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む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、前記芳香族アミン誘導体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る。

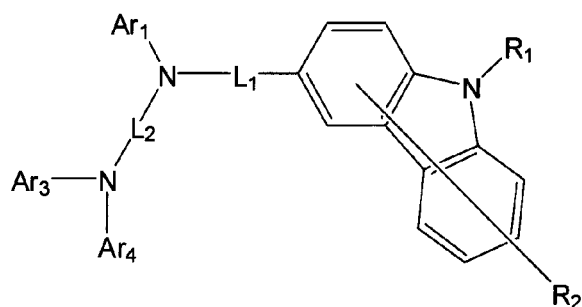
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む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、下記一般式(1-b)~(1-f)で表されるいずれかの芳香族アミン誘導体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。

【化 1】



10

(1-b)

(一般式(1-b)において、 L_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、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核原子数5~60のヘテロアリーレン基、 Ar_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基であり、

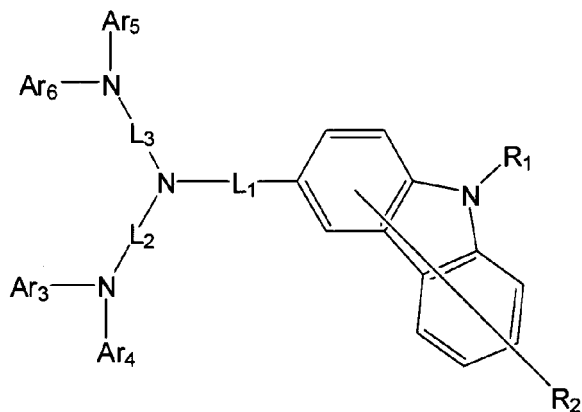
20

R_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基であり、 R_2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核炭素数6~50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2~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。 L_2 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基であり、 Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基である。

30

但し、 Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_4 は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1-b)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルパゾール構造は1つ又は2つである。

【化 2】



40

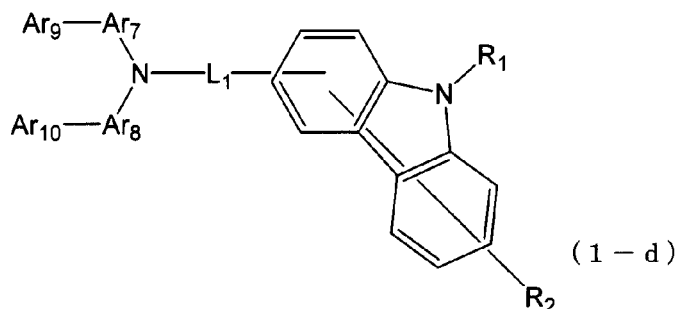
(1-c)

(一般式(1-c)において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、 L_2 及び L_3 は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6~60

50

のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 6 0 のヘテロアリーレン基であり、 $Ar_3 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 6 0 のアリーレン基である。但し、 $Ar_3 \sim Ar_6$ は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式 (1 - c) で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は 1 つ又は 2 つである。

【化 3】



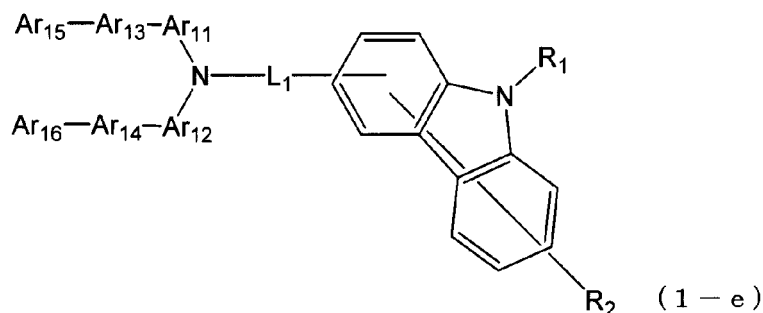
10

(一般式 (1 - d) において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式 (1 - b) におけるものと同じであり、 Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 6 0 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 6 0 のヘテロアリーレン基であり、 Ar_9 及び Ar_{10} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数

20

20

【化 4】



30

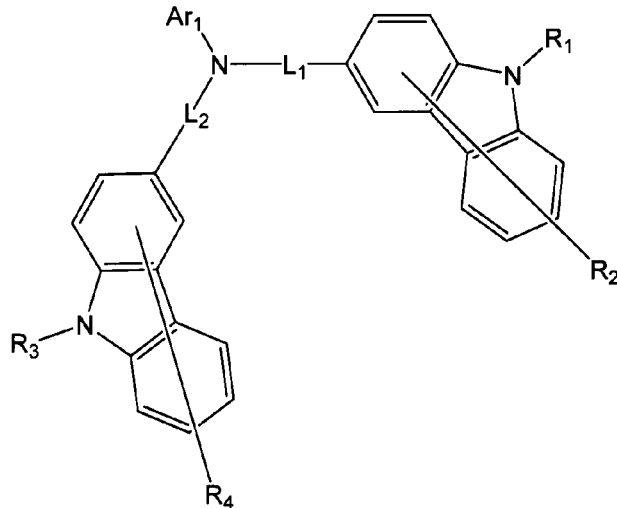
(一般式 (1 - e) において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式 (1 - b) におけるものと同じであり、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 6 0 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 6 0 のヘテロアリーレン基であり、 Ar_{15} 及び Ar_{16} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数

40

40

)

【化5】



(1-f)

10

20

(一般式(1-f)において、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、 L_2 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基であり、 R_3 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基であり、 R_4 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核炭素数6~50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2~50のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。但し、一般式(1-f)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は2つである。)

【請求項2】

前記一般式(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 L_1 は、無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、無置換のフルオレニレン基、又は無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、無置換の核炭素数6~60のアリール基、又は無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、 R_1 は、無置換の核炭素数6~60のアリール基、 R_2 は、水素原子、無置換の核炭素数6~60のアリール基又は無置換の炭素数1~50のアルキル基であり、 Ar_1 及び Ar_2 は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1)、(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)又は(1-f)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つである請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ 、 $Ar_9 \sim Ar_{10}$ 及び $Ar_{15} \sim Ar_{16}$ が、それぞれ置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、 β -ナフチル基、 α -ナフチル基又はフェナントリル基、 $Ar_7 \sim Ar_8$ 及び $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ が、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、ピフェニリレン基、ターフェニリレン基、ナフチレン基又はフェナントリレン基である請求項1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項4】

前記(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 R_1 が置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、 β -ナフチル基、 α -ナフチル基又はフェナントリル基である請求項1~3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

50

前記(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 R_2 及び/又は R_4 がカルバゾール骨格の3位又は6位に結合した置換もしくは無置換のアリール基である請求項1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

前記(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 L_1 及び/又は L_2 が置換もしくは無置換のフェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基又はフルオレニレン基である請求項1~5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

前記(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 L_1 、 L_2 、 $Ar_1 \sim Ar_{16}$ 、及び $R_1 \sim R_4$ の示す各基の置換基が、それぞれ独立に、炭素数1~20アルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20アルキニル基、炭素数0~20のアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアシル基、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2~20のアシルオキシ基、炭素数2~20のアシルアミノ基、炭素数2~20のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数7~20のアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数1~20のスルホニルアミノ基、炭素数0~20のスルファモイル基、炭素数1~20のカルバモイル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数6~20のアリールチオ基、炭素数1~20のスルホニル基、炭素数1~20のスルフィニル基、炭素数1~20のウレイド基、炭素数1~20のリン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、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、炭素数1~30のヘテロ環基、又は炭素数3~40のシリル基である請求項1~6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

20

【請求項8】

前記芳香族アミン誘導体に含まれる環を形成する核炭素数が48~70である請求項1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、前記一般式(1-b)~(1-f)のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体が該正孔輸送層に含有されている請求項1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項10】

前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、前記一般式(1-b)~(1-f)のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体が該正孔注入層に含有されている請求項1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項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、前記一般式(1-b)~(1-f)のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体が主成分として正孔輸送層又は正孔注入層に含有されている請求項1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項12】

前記発光層に、前記一般式(1-b)~(1-f)のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体が含有されている請求項1~8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】

前記発光層がスチリルアミン及び/又はアリールアミンを含有する請求項1~12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】

青色系発光する請求項13に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は芳香族アミン誘導体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する、特に、発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tang等による積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tang等は、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送性発光層の二層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の三層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

10

20

従来、有機EL素子に用いられる正孔輸送材料として、特許文献1記載の芳香族ジアミン誘導体や、特許文献2記載の芳香族縮合環ジアミン誘導体が知られていた。

これらを改良した化合物として、特許文献3～5にはカルバゾールを含有するアリールアミン系化合物が開示されており、正孔輸送材料として用いられている。また、特許文献6では、3位置換カルバゾールを有するアリールアミン系化合物（例示：下記化合物（A））が開示されており、正孔注入材料として用いられている。これらの化合物を正孔注入層又は正孔輸送層に用いた素子では、発光効率等改良はされてきているものの、未だに発光効率が十分ではなく、さらなる高効率化が求められていた。

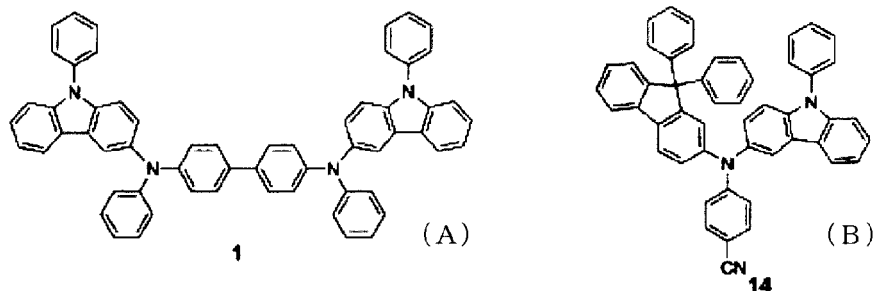
また、特許文献7には、3位置換カルバゾールを有するアリールアミン系化合物（例示：下記化合物（B））が開示されているが、リン光ホスト材料として用いられており、正孔注入材料又は正孔輸送材料として用いられた例はこれまで無かった。

30

また、特許文献8には3位置換カルバゾールがフェニレン基を介してアミンに結合した化合物の記載があるが、この化合物は蒸着温度が高く、発光効率が低いという問題があった。特許文献9に記載されている化合物24は、その素子寿命が短いという欠点があった。また、化合物40は蒸着温度が高いという欠点があった。

【0003】

【化1】



40

【0004】

【特許文献1】米国特許第4,720,432号明細書

【特許文献2】米国特許第5,061,569号明細書

50

【特許文献3】米国特許第6,242,115号明細書

【特許文献4】特開平11-144873号公報

【特許文献5】特開2000-302756号公報

【特許文献6】特開2006-151979号公報

【特許文献7】特開2005-290000号公報

【特許文献8】特開2003-133075号公報

【特許文献9】特開2004-079265号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、高発光効率な有機EL素子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】

【0006】

本発明者等は、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、連結基を介してジアリールアミノ基が結合したカルbazol骨格を有する芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として用い、特に、正孔輸送材料又は正孔注入材料として用いることで、発光効率が高い有機EL素子を製造できることを見出し、本発明を完成したものである。本発明の化合物は、前記(A)(B)等の構造の化合物と比較してEa(電子親和力)が浅くなることによって電子輸送層側の隣接層からの電子をブロックする効果があるので再結合効率が上がり、発光効率が上がると考えられる。

20

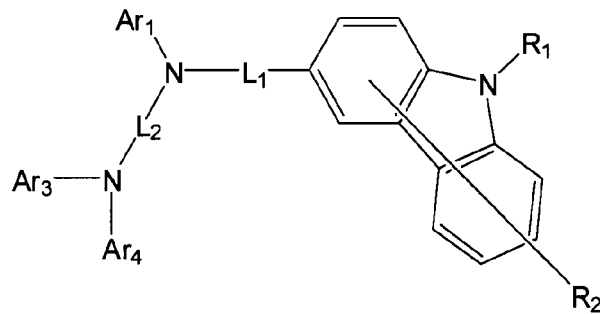
【0007】

すなわち、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む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、下記一般式(1-b)~(1-f)で表されるいずれかの芳香族アミン誘導体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る。

【0008】

【化2】

30



(1-b)

40

(一般式(1-b)において、L₁は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核原子数5~60のヘテロアリール基、Ar₁は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基であり、

R₁は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基であり、R₂は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核炭素数6~50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2~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原

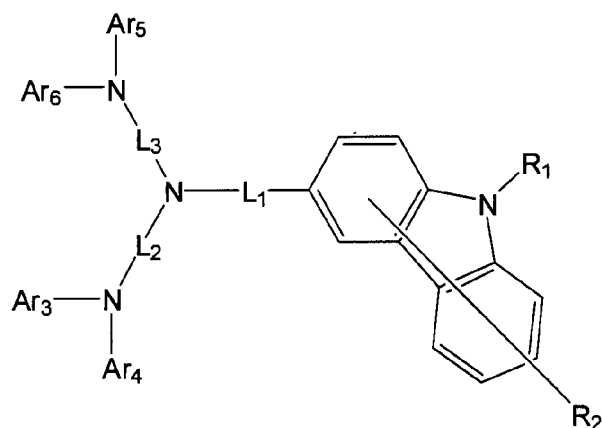
50

子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。L₂は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基であり、Ar₃及びAr₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基である。

但し、Ar₁、Ar₃及びAr₄は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1-b)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つである。

【0009】

【化3】

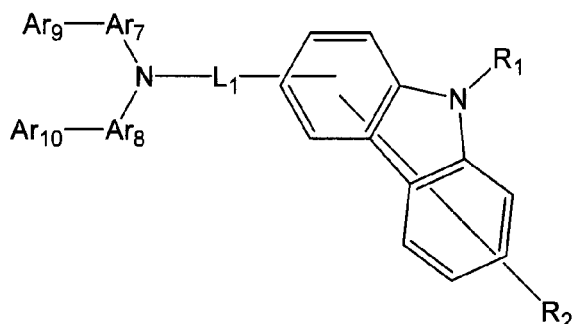


(1-c)

(一般式(1-c)において、L₁、R₁及びR₂は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、L₂及びL₃は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基であり、Ar₃～Ar₆は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基である。但し、Ar₃～Ar₆は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1-c)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つである。

【0010】

【化4】



(1-d)

(一般式(1-d)において、L₁、R₁及びR₂は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、Ar₇及びAr₈は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基であり、Ar₉及びAr₁₀は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基である。但し、Ar₇～Ar₁₀は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1-d)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つである。

)

10

20

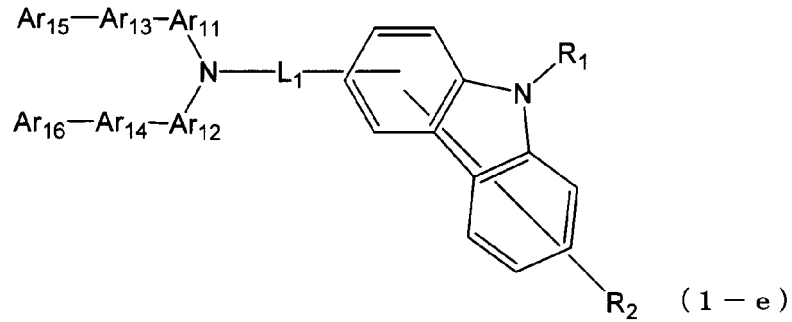
30

40

50

【 0 0 1 1 】

【 化 5 】



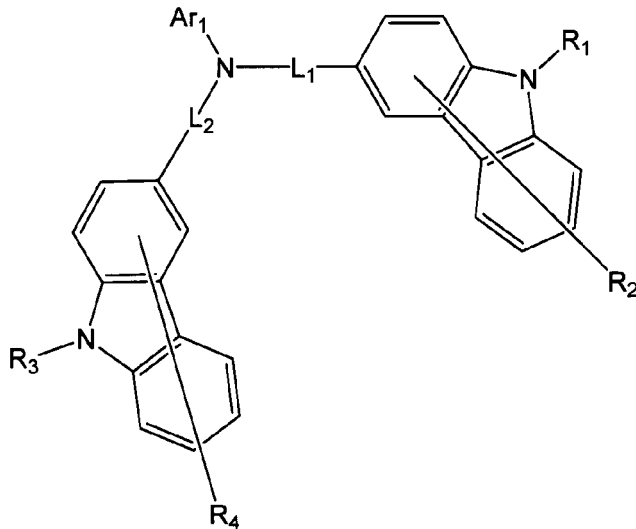
10

(一般式(1-e)において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基であり、 Ar_{15} 及び Ar_{16} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基である。但し、 $Ar_{11} \sim Ar_{16}$ は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1-e)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つである。)

20

【 0 0 1 2 】

【 化 6 】



30

(一般式(1-f)において、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1-b)におけるものと同じであり、 L_2 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基であり、 R_3 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基であり、 R_4 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核炭素数6~50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2~50のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。但し、一般式(1-f)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は2つである。)

40

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 3 】

本発明に係る芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、

50

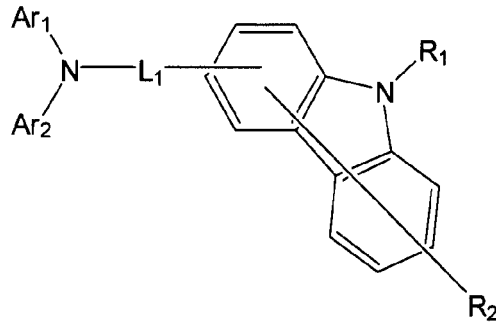
発光効率が低い。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明に係る芳香族アミン誘導体は、下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

【化7】



(1)

10

【0015】

一般式(1)において、 L_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60(好ましくは核炭素数6~18)のアリーレン基、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核原子数5~60(好ましくは核原子数5~20)のヘテロアリーレン基である。

20

L_1 のアリーレン基及びヘテロアリーレン基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、p-テルフェニル-4-イル基、p-テルフェニル-3-イル基、p-テルフェニル-2-イル基、m-テルフェニル-4-イル基、m-テルフェニル-3-イル基、m-テルフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニリル基、4"-t-ブチル-p-テルフェニル4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナントリジニル基、2-フェナントリジニル基、3-フェナントリジニル基、4-フェナントリジニル基、6-フェナントリジニル基、7-フェナントリジニル基、8-フェナントリジニル基、9-フェナントリジニル基、10-フェナントリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基

30

40

50

、 3 - アクリジニル基、 4 - アクリジニル基、 9 - アクリジニル基、 1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、 1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、 1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1 - フェナジニル基、 2 - フェナジニル基、 1 - フェノチアジニル基、 2 - フェノチアジニル基、 3 - フェノチアジニル基、 4 - フェノチアジニル基、 10 - フェノチアジニル基、 1 - フェノキサジニル基、 2 - フェノキサジニル基、 3 - フェノキサジニル基、 4 - フェノキサジニル基、 10 - フェノキサジニル基、 2 - オキサゾリル基、 4 - オキサゾリル基、 5 - オキサゾリル基、 2 - オキサジアゾリル基、 5 - オキサジアゾリル基、 3 - フラザニル基、 2 - チエニル基、 3 - チエニル基、 2 - メチルピロール - 1 - イル基、 2 - メチルピロール - 3 - イル基、 2 - メチルピロール - 4 - イル基、 2 - メチルピロール - 5 - イル基、 3 - メチルピロール - 1 - イル基、 3 - メチルピロール - 2 - イル基、 3 - メチルピロール - 4 - イル基、 3 - メチルピロール - 5 - イル基、 2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、 3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、 2 - メチル - 1 - インドリル基、 4 - メチル - 1 - インドリル基、 2 - メチル - 3 - インドリル基、 4 - メチル - 3 - インドリル基、 2 - t - ブチル - 1 - インドリル基、 4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、 2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、 4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等を 2 価の基とした例が挙げられる。

10

20

30

40

【 0 0 1 6 】

L₁ のアリーレン基として好ましくは、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、クリセニレン基、ピレニレン基、ペリレニレン基、フルオレニレン基等が挙げられる。好ましくは、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基であり、さらに好ましくはフェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基又はフルオレニレン基である。

ヘテロアリーレン基として好ましくは、チオフエニル基、1 - フェニルチオフエニル基、1, 4 - ジフェニルチオフエニル基、ベンゾチオフエニル基、1 - フェニルベ

50

ンゾチオフェニル基、1, 8 - ジフェニルベンゾチオフェニル基、フリル基、1 - フェニルジベンゾチオフェニル基、1, 8 - ジフェニルチオフェニル基、フリル基、ジベンゾフラニル基、1 - フェニルジベンゾフラニル基、1, 8 - ジフェニルジベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリル基等を2価の基としたものであり、さらに好ましくは、1 - フェニルチオフェニル基、1 - フェニルベンゾチオフェニル基、1 - フェニルジベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリル基等を2価の基としたものである。

【0017】

一般式(1)において、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60(好ましくは核炭素数6～18)のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60(好ましくは核炭素数5～20)のヘテロアリール基である。但し、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、いずれもフルオレン構造を含まない。

10

$A r_1$ 及び $A r_2$ のアリール基としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基等が挙げられる。

$A r_1$ 及び $A r_2$ のヘテロアリール基としては、例えば、前記 L_1 の示すヘテロアリーレン基の1価の基等が挙げられる。

20

【0018】

一般式(1)において、 R_1 は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60(好ましくは核炭素数6～18)のアリール基である。

R_1 のアリール基としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基であり、さらに好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、 - ナフチル基、 - ナフチル基、フェナントリル基である。

30

【0019】

一般式(1)において、 R_2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60(好ましくは核炭素数6～30)のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数1～50(好ましくは核炭素数1～20)のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50(好ましくは炭素数1～20)のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50(好ましくは核炭素数6～20)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(好ましくは核原子数6～20)のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50(好ましくは炭素数2～20)のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基(好ましくは核炭素数6～20)で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。

40

一般式(1)において、 R_2 がカルバゾール骨格の3位又は6位に結合した置換もしくは

50

は無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基であると好ましい。

【0020】

前記 R_2 のアリール基として、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、2 - アントラセニル基、9 - アントラセニル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ナфтаセニル基、2 - ナфтаセニル基、9 - ナфтаセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレニル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル基、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル - 2 - イル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - t - ブチルフェニル基、p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、3 - メチル - 2 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4' - メチルビフェニルイル基、4'' - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基、フルオレニル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、4 - ビフェニルイル基、p - ターフェニル - 4 - イル基、p - トリル基、フルオレニル基である。

10

【0021】

前記 R_2 のアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、t e r t - ブチル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基、2 - ブテニル基、3 - ペンテニル基、プロパルギル基、3 - ペンチニル基等が挙げられる。好ましくは、メチル基、エチル基、i s o - プロピル基、t e r t - ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

20

前記 R_2 のアルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i s o - プロポキシ基、n - ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基等が挙げられる。好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、t e r t - ブトキシ基である。

前記 R_2 のアリールオキシ基として、例えば、フェニルオキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、4 - ビフェニルイルオキシ基、p - ターフェニル - 4 - イルオキシ基、p - トリルオキシ基等が挙げられる。好ましくは、フェニルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基である。

30

前記 R_2 のアリールチオ基として、例えば、フェニルチオ基、1 - ナフチルチオ基、2 - ナフチルチオ基、4 - ビフェニルイルチオ基、p - ターフェニル - 4 - イルチオ基、p - トリルチオ基等が挙げられる。好ましくは、フェニルチオ基、2 - ナフチルチオ基である。

【0022】

前記 R_2 のアルコキシカルボニル基は、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、i s o - プロポキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基、t e r t - ブトキシカルボニル基が挙げられる。好ましくは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基である。

前記 R_2 のアリール基で置換されたアミノ基は、前記 R_2 のアリール基で置換されたアミノ基等が挙げられる。

40

前記 R_2 のアミノ基として、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基である。

前記 R_2 のハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

また、 R_2 は、水素原子、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、- ナフチル基、- ナフチル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アリールアミノ基であると好ましい。

これらの各基はさらに置換されても良く、基が二つ以上ある場合は、同一でも異なって

50

いても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。

【0023】

前記 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 及び R_2 の示す各基の置換基としては、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、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。）、アリーロキシ基（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、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（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、例えばメト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

10

20

30

40

50

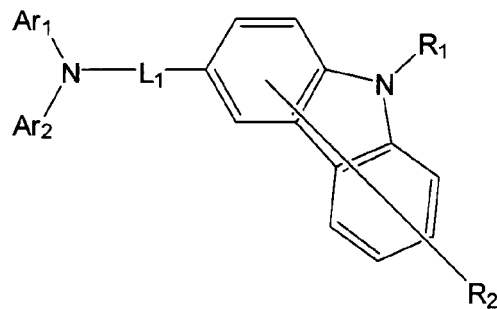
ド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、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。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。

10

【0024】

本発明の前記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、下記一般式(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)で表される構造であることが好ましい。

【化8】



20

(1-a)

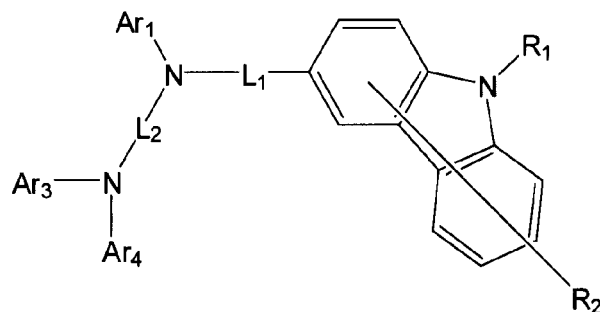
【0025】

30

一般式(1-a)において、 L_1 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1)におけるものと同じであり、具体例、好ましい例や置換基も同様のものが挙げられる。 Ar_1 及び Ar_2 は同一でも異なってもよい。

【0026】

【化9】



40

(1-b)

【0027】

一般式(1-b)において、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1)におけるものと同じであり、具体例、好ましい例や置換基も同様のものが挙げられる。

L_2 は、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、又は置換もしくは無

50

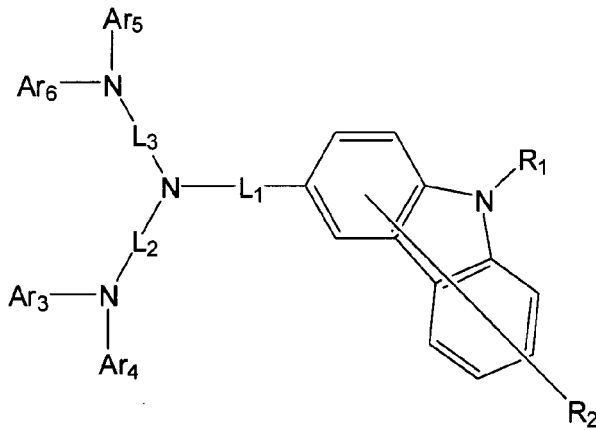
置換の核原子数 5 ~ 60 のヘテロアリーレン基であり、具体例、好ましい例や置換基は前記 L_1 と同様のもの挙げられる。

Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換のフルオレニル基であり、アリール基の具体例、好ましい例や置換基も前記 Ar_1 と同様のもの挙げられる。但し、 Ar_3 及び Ar_4 は、いずれもフルオレン構造を含まない。

Ar_1 、 Ar_3 及び Ar_4 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0028】

【化10】



10

20

(1-c)

【0029】

一般式 (1-c) において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式 (1) におけるものと同じであり、具体例、好ましい例や置換基も同様のものか挙げられる。

L_2 及び L_3 は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 60 のヘテロアリーレン基であり、具体例、好ましい例や置換基は前記 L_1 と同様のもの挙げられる。

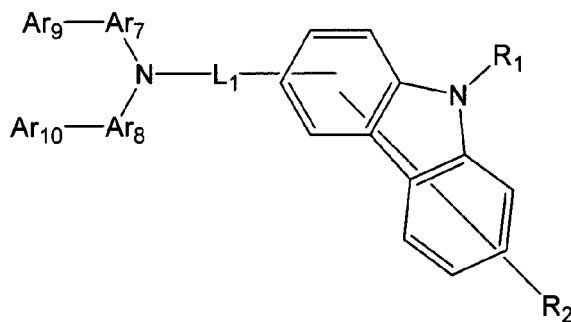
30

$Ar_3 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基であり、アリール基の具体例、好ましい例や置換基も前記 Ar_1 と同様のもの挙げられる。但し、 $Ar_3 \sim Ar_6$ は、いずれもフルオレン構造を含まない。

$Ar_3 \sim Ar_6$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0030】

【化11】



40

(1-d)

【0031】

一般式 (1-d) において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式 (1) におけるものと同じであり、具体例、好ましい例や置換基も同様のものか挙げられる。

50

Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基であり、具体例、好ましい例は前記 Ar_1 と同様のものを2価の基としたものが挙げられ、置換基も同様のものが挙げられる。

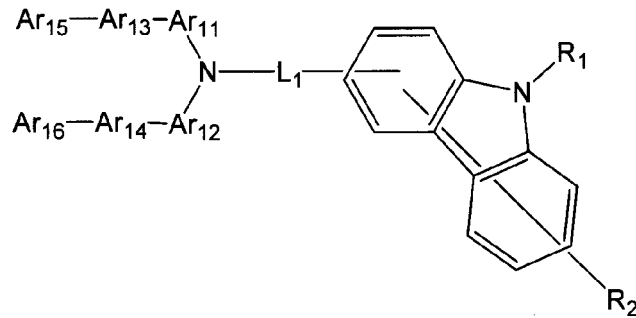
Ar_9 及び Ar_{10} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリール基であり、具体例、好ましい例や置換基も前記 Ar_1 と同様のもの挙げられる。

但し、 $Ar_7 \sim Ar_{10}$ は、いずれもフルオレン構造を含まない。

$Ar_7 \sim Ar_{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0032】

【化12】



(1-e)

一般式(1-e)において、 L_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1)におけるものと同じであり、具体例、好ましい例や置換基も同様のものが挙げられる。

$Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリーレン基であり、具体例、好ましい例は前記 Ar_1 と同様のものを2価の基としたものが挙げられ、置換基も同様のものが挙げられる。

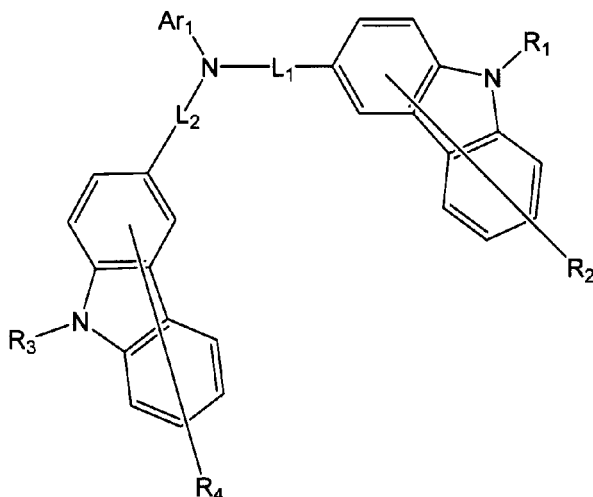
Ar_{15} 及び Ar_{16} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～60のヘテロアリール基であり、具体例、好ましい例や置換基も前記 Ar_1 と同様のもの挙げられる。

但し、 $Ar_{11} \sim Ar_{16}$ は、いずれもフルオレン構造を含まない。

$Ar_{11} \sim Ar_{16}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0033】

【化13】



(1-f)

10

20

30

40

50

一般式(1-f)において、 L_1 、 Ar_1 、 R_1 及び R_2 は、それぞれ前記一般式(1)におけるものと同じであり、 L_2 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基であり、 R_3 は、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基であり、 R_4 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、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核炭素数6~50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2~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基で置換されたアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基である。

10

【0034】

前記一般式(1)、(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 L_1 は、無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、無置換のフルオレニレン基、又は無置換の核原子数5~60のヘテロアリーレン基、 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ独立に、無置換の核炭素数6~60のアリール基、又は無置換の核原子数5~60のヘテロアリール基、 R_1 は、無置換の核炭素数6~60のアリール基、 R_2 は、水素原子、無置換の核炭素数6~60のアリール基又は無置換の炭素数1~50のアルキル基であり、 Ar_1 及び Ar_2 は、いずれもフルオレン構造を含まず、また、一般式(1)、(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)又は(1-f)で表される芳香族アミン誘導体が有するカルバゾール構造は1つ又は2つであると好ましい。

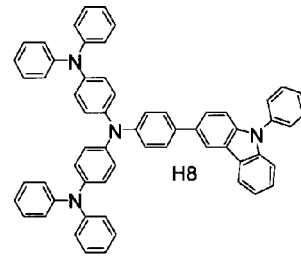
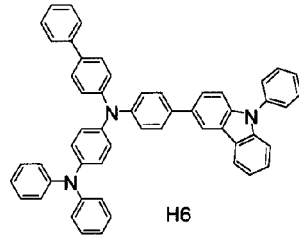
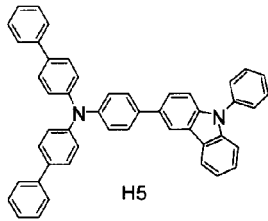
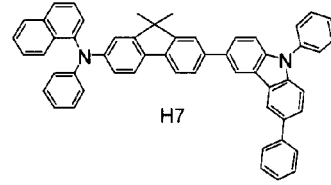
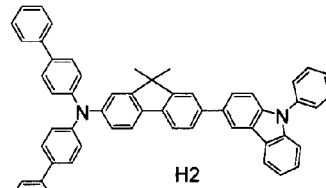
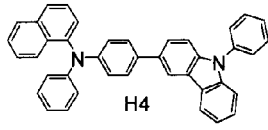
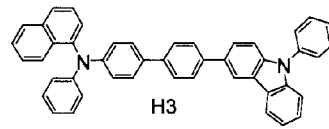
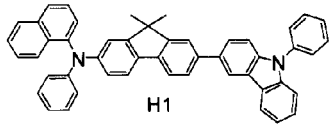
20

また、前記一般式(1)、(1-a)、(1-b)、(1-c)、(1-d)、(1-e)及び(1-f)において、 Ar_1 ~ Ar_6 、 Ar_9 ~ Ar_{10} 及び Ar_{15} ~ Ar_{16} が、それぞれ置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニリル基、ターフェニリル基、 β -ナフチル基、 α -ナフチル基又はフェナントリル基、 Ar_7 ~ Ar_8 及び Ar_{11} ~ Ar_{14} が、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、ピフェニリレン基、ターフェニリレン基、ナフチレン基又はフェナントリレン基であると好ましい。

【0035】

本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体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 1 4】

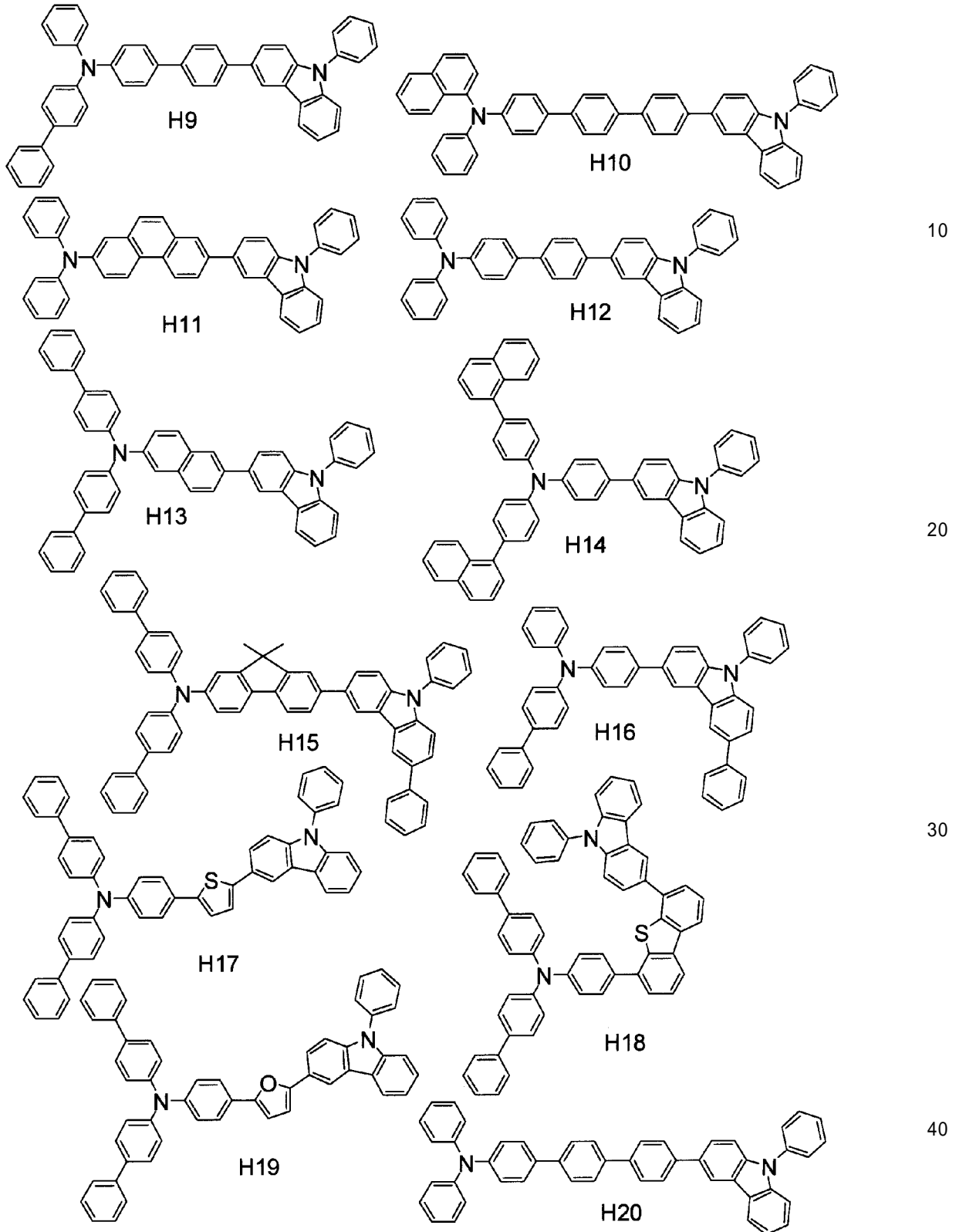


10

20

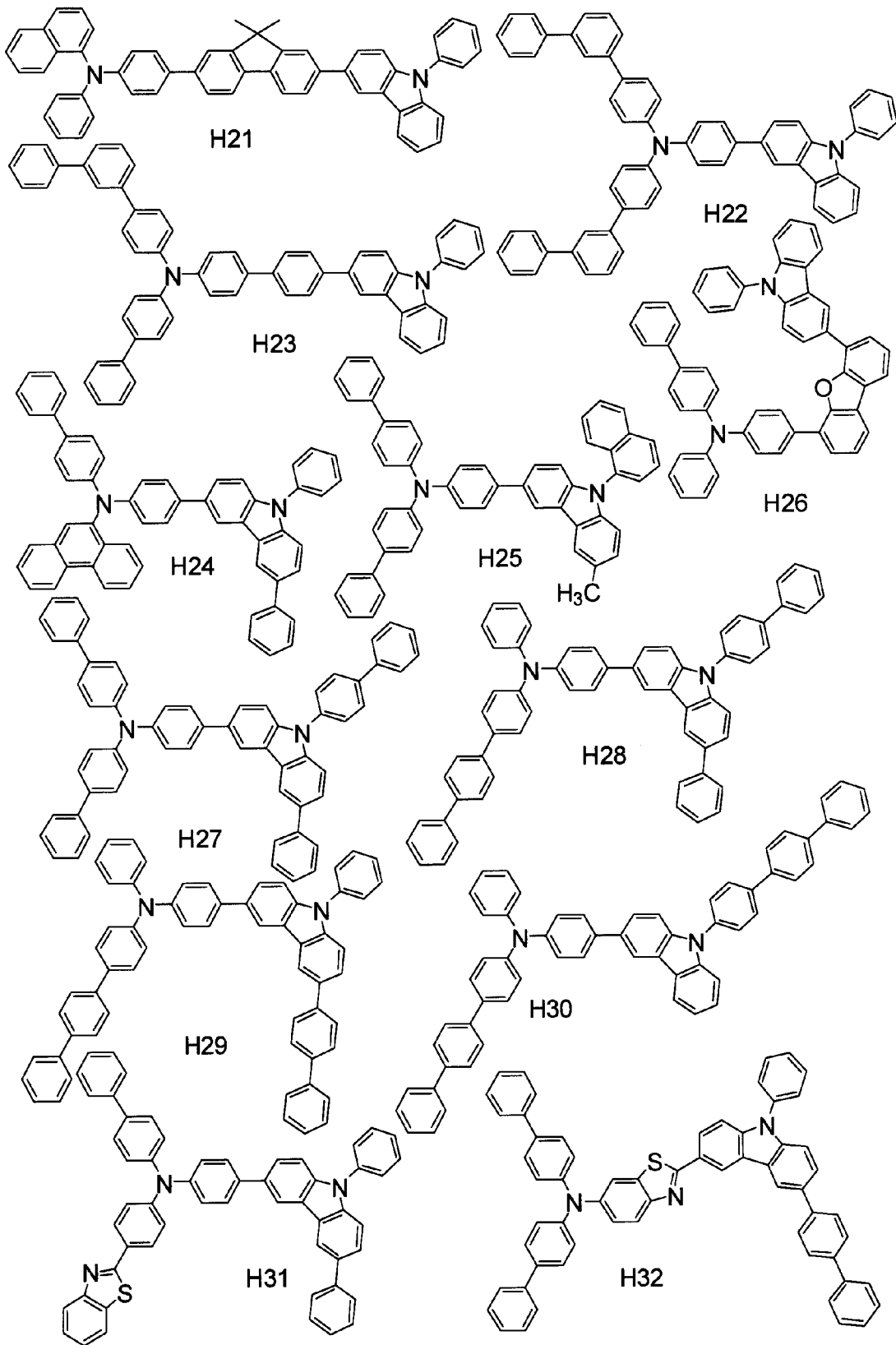
【 0 0 3 6 】

【化 1 5】



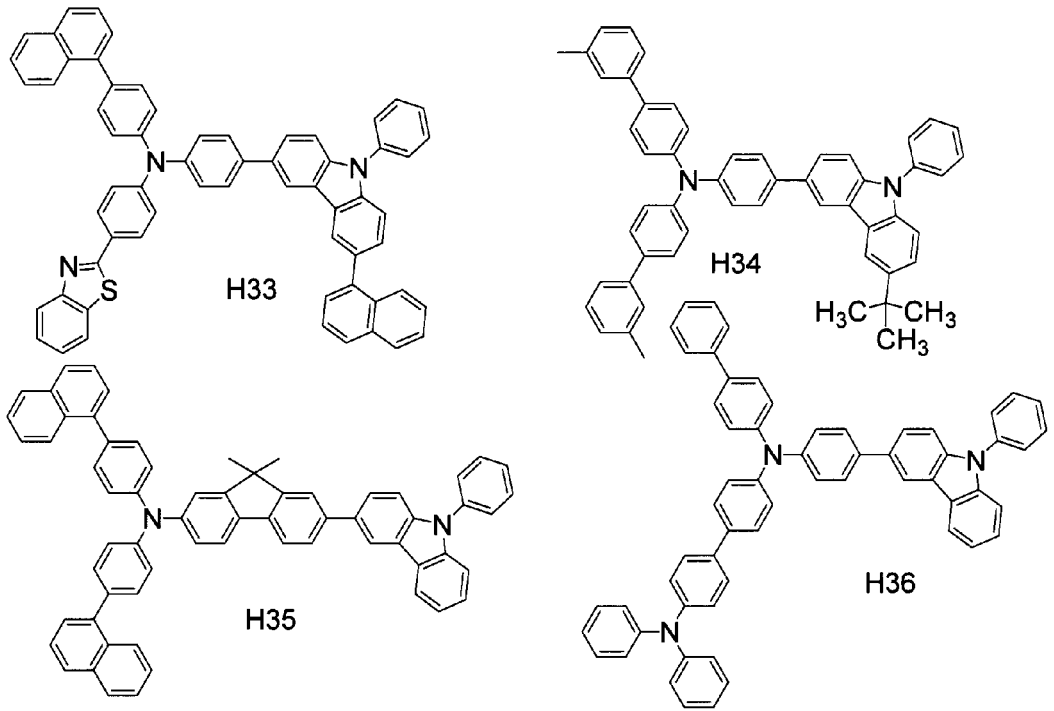
【 0 0 3 7 】

【化 1 6】



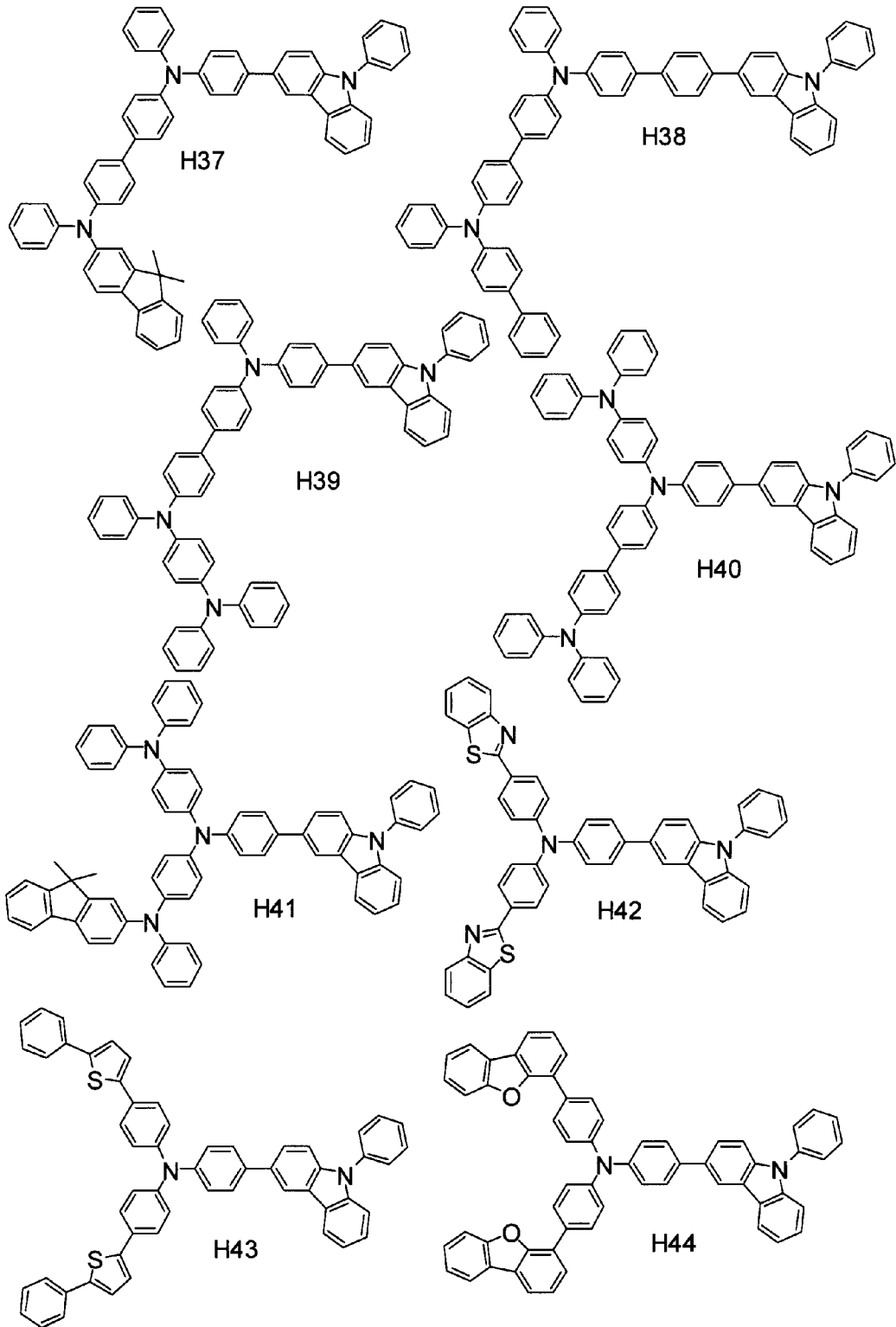
【 0 0 3 8 】

【化 17】



【 0 0 3 9 】

【化 1 8】



10

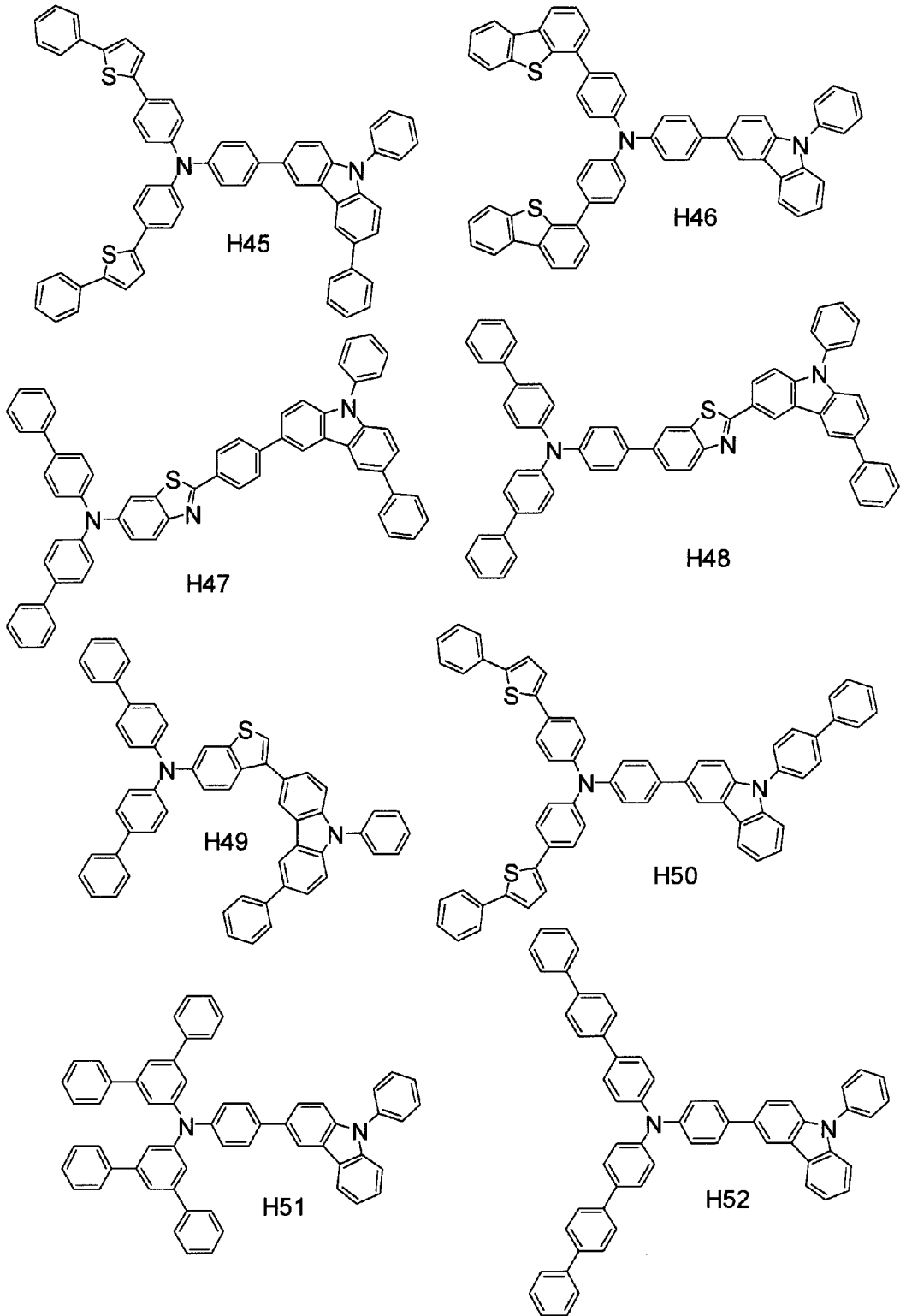
20

30

40

【 0 0 4 0 】

【化 1 9】



10

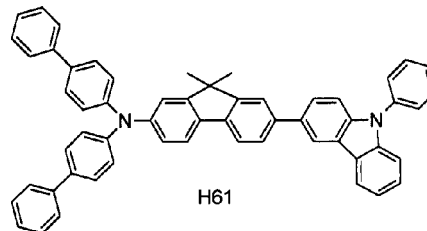
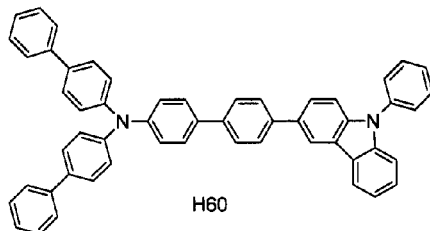
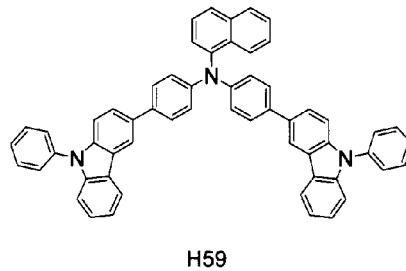
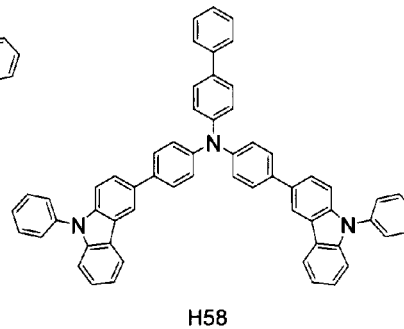
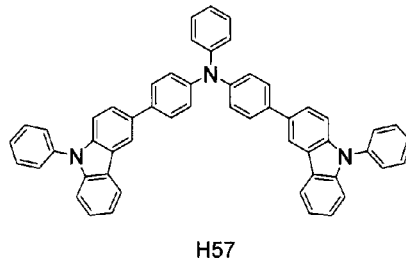
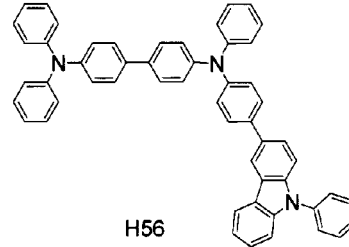
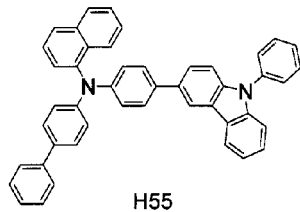
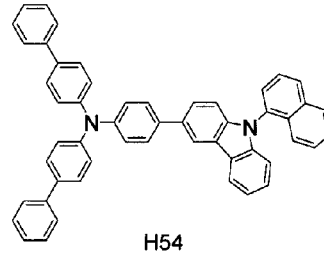
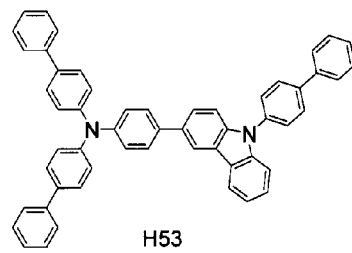
20

30

40

【 0 0 4 1 】

【化 2 0】



10

20

30

40

【 0 0 4 2】

本発明の芳香族アミン誘導体に含まれる環を形成する核炭素数が48~70であると好ましい。

本発明の芳香族アミン誘導体は、有機EL素子用材料であると好ましく、有機EL素子用正孔輸送材料であるとさらに好ましい。

本発明の芳香族アミン誘導体は、特に青色系発光する有機EL素子に用いると好ましい。

【 0 0 4 3】

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含む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1層

50

が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

ここでいう前記芳香族アミン誘導体は、前記で説明した本発明の芳香族アミン誘導体において、好ましい形態も含む。

本発明の有機EL素子は、前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、本発明の芳香族アミン誘導体が該正孔輸送層に含有されていると好ましく、また、前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、本発明の芳香族アミン誘導体が該正孔注入層に含有されていると好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、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、本発明の芳香族アミン誘導体が主成分として正孔輸送層又は正孔注入層に含有されているとさらに好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、発光層が、アリールアミン化合物及び/又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

10

【0044】

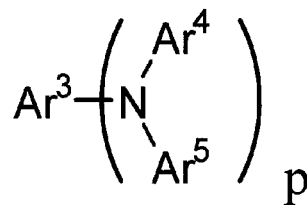
蛍光性ドーパントとしては、アミン系化合物、芳香族化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等から、要求される発光色に合わせて選ばれる化合物であることが好ましく、特に、アリールアミン化合物、アリールジアミン化合物が挙げられ、その中でもスチリルアミン化合物、スチリルジアミン化合物、芳香族アミン化合物、芳香族ジアミン化合物がさらに好ましい。また、縮合多環芳香族化合物(アミン化合物を除く)がさらに好ましい。これらの蛍光性ドーパントは単独でもまた複数組み合わせ使用してもよい。

20

【0045】

このようなスチリルアミン化合物及びスチリルジアミン化合物としては、下記一般式(A)で表されるものが好ましい。

【化21】



(A)

30

【0046】

(式中、 Ar^3 は、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリール基から選ばれる基であり、 Ar^4 及び Ar^5 はそれぞれ炭素数が6~20の芳香族炭化水素基であり、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は置換されていてもよい。 p は1~4の整数であり、そのなかでも p は1~2の整数であるのが好ましい。 Ar^3 ~ Ar^5 のいずれか一つはスチリル基を含有する基である。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。)

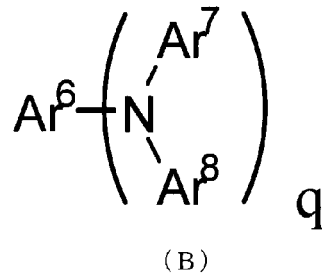
ここで、炭素数が6~20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

40

【0047】

芳香族アミン化合物及び芳香族ジアミン化合物としては、下記一般式(B)で表されるものが好ましい。

【化 2 2】



【0048】

10

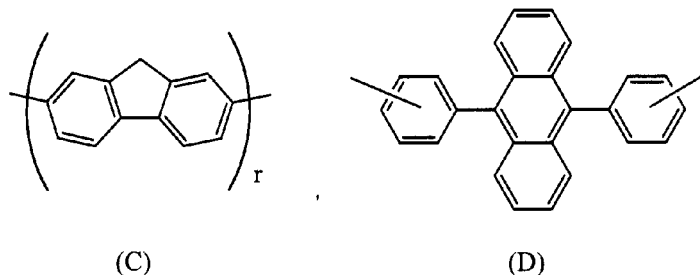
(式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリール基である。
 q は1～4の整数であり、そのなかでも q は1～2の整数であるのが好ましい。)

ここで、核炭素数が5～40のアリール基としては、例えば、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、ピレニル基、コロニル基、ピフェニル基、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、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルピセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラニル基、ビスアントラセニル基、又は下記一般式(C)、(D)で示されるアリール基等が挙げられ、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基、又は一般式(D)で示されるアリール基が好ましい。

20

【0049】

【化 2 3】



30

(一般式(C)において、 r は1～3の整数である。)

【0050】

なお、前記アリール基に置換する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)、核炭素数5～40のアリール基、核炭素数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核炭素数5～40のアリー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。

40

【0051】

縮合多環芳香族化合物(アミン化合物を除く)としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、ピフェニル、ターフェニル、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾール、インドール、カルバゾール、ピリジン、ベンゾキノリン、フルオランテニン、ベンゾフルオランテン、アセナフトフルオランテニン、スチルベン、ペリレン、クリセン、ピセン、トリフェニレニン、ルピセン、ベンゾアントラセン等の縮合多環芳香族化合物およびその誘導体が好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

以下、本発明の有機 E L 素子の素子構成について説明する。

(1) 有機 E L 素子の構成

本発明の有機 E L 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 / アクセプター含有層 / 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
 - (10) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (11) 陽極 / 無機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (12) 陽極 / 有機半導体層 / 絶縁層 / 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 / 絶縁層 / 陰極
 - (14) 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。

10

20

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。

本発明の芳香族アミン誘導体は、有機 E L 素子のどの有機薄膜層に用いてもよいが、発光帯域又は正孔輸送帯域に用いることができ、好ましくは正孔輸送帯域、特に好ましくは正孔注入層に用いることにより、分子が結晶化しにくく、有機 E L 素子を製造する際の歩留りが向上する。

本発明の芳香族アミン誘導体を、有機薄膜層に含有させる量としては、30 ~ 100 モル%が好ましい。

【 0 0 5 3 】

(2) 透光性基板

本発明の有機 E L 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 E L 素子を支持する基板であり、400 ~ 700 nm 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。

【 0 0 5 4 】

(3) 陽極

本発明の有機 E L 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、4.5 eV 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 (I T O)、酸化錫 (N E S A)、インジウム - 亜鉛酸化物 (I Z O)、金、銀、白金、銅等が挙げられる。

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 / 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm ~ 1 μ m、好ましくは10 ~ 200 nm の範囲で選択される。

30

40

50

【 0 0 5 5 】

(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。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、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、溶液状態又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、これをスピン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。

本発明の化合物を発光層に用いる場合、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の芳香族アミン誘導体からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の芳香族アミン誘導体からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

【 0 0 5 6 】

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、使用できる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、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、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。

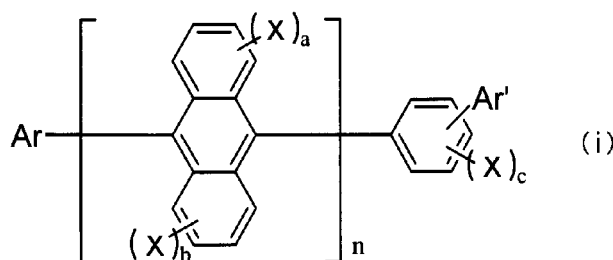
【 0 0 5 7 】

本発明の化合物と組み合わせて使用できるホスト材料としては、下記(i)～(xi)で表される化合物が好ましい。

下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

【 0 0 5 8 】

【 化 2 4 】



【 0 0 5 9 】

(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 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルチオ基、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。

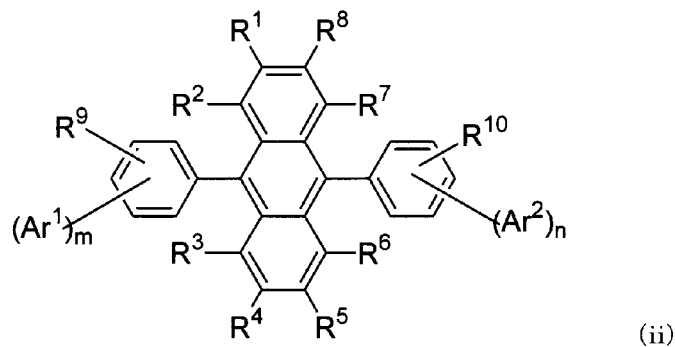
n は 1 ~ 3 の整数である。また、n が 2 以上の場合は、[] 内は、同じでも異なってもよい。) 10

【0060】

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。

【0061】

【化25】



20

【0062】

(式中、Ar¹及びAr²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 かつ Ar¹とAr²のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar¹とAr²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。 30

R¹ ~ R¹⁰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 のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリアルチオ基、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、ヒドロキシ基である。) 40

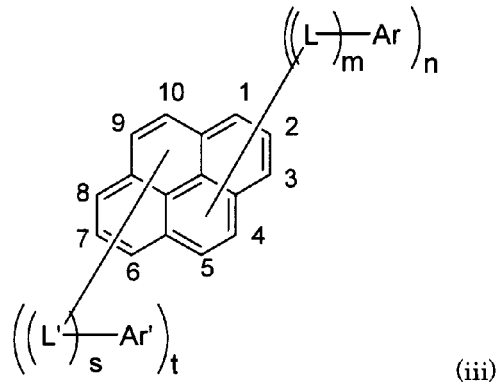
【0063】

下記一般式 (iii) で表される非対称ピレン誘導体。

【0064】

40

【化 2 6】



10

【0065】

[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。

20

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 = Ar' 及び / 又は L = L' (ここで、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 = s 及び / 又は n = 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。]

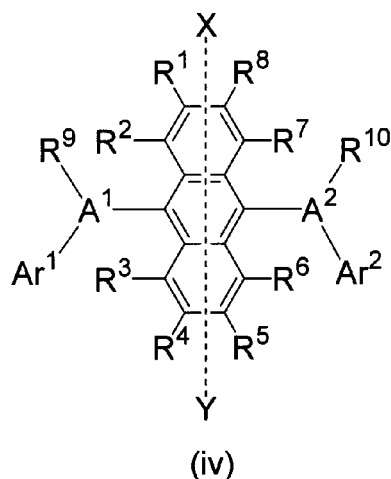
30

【0066】

下記一般式(iv)で表される非対称アントラセン誘導体。

【0067】

【化 2 7】



40

50

【 0 0 6 8 】

(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。

$A r^1$ 及び $A r^2$ 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基である。

$A r^1$ 、 $A r^2$ 、 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。

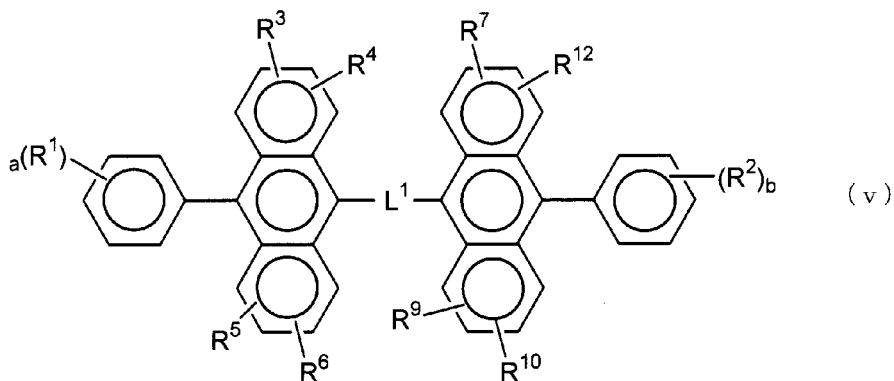
ただし、一般式(1)において、中心のアントラセンの9位及び10位に、該アントラセン上に示すX-Y軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。)

【 0 0 6 9 】

下記一般式(v)で表されるアントラセン誘導体。

【 0 0 7 0 】

【 化 2 8 】



【 0 0 7 1 】

(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。)

【 0 0 7 2 】

下記一般式(vi)で表されるアントラセン誘導体。

【 0 0 7 3 】

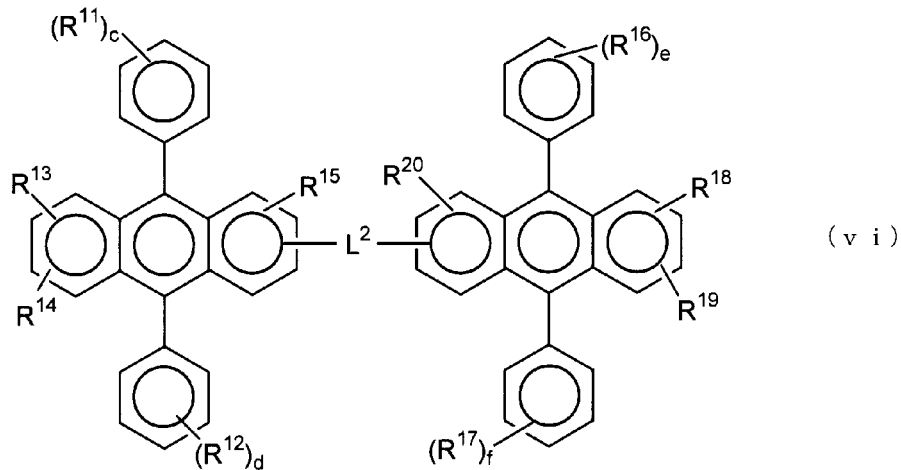
10

20

30

40

【化29】



10

【0074】

(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ル基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

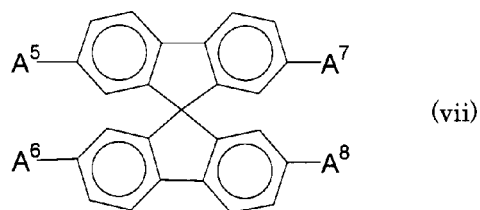
20

【0075】

下記一般式(vii)で表されるスピロフルオレン誘導体。

【0076】

【化30】



30

【0077】

(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。)

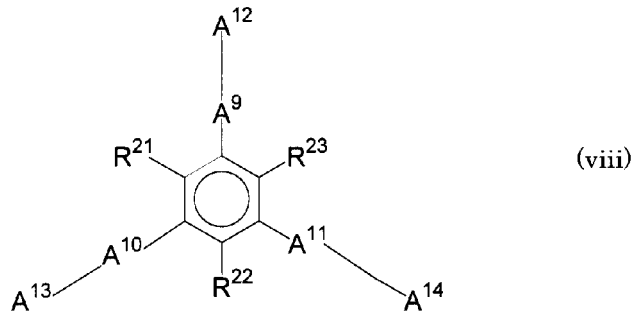
【0078】

下記一般式(viii)で表される縮合環含有化合物。

40

【0079】

【化 3 1】



10

【0080】

(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。)

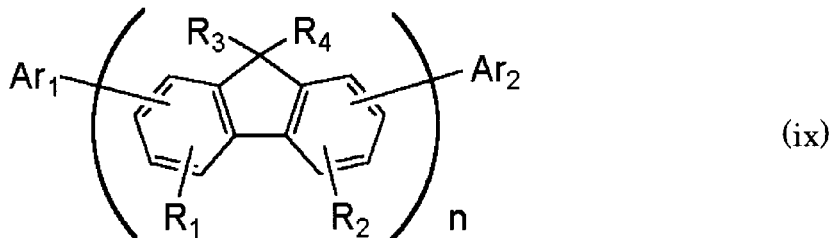
【0081】

下記一般式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

20

【0082】

【化 3 2】



30

【0083】

(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。)

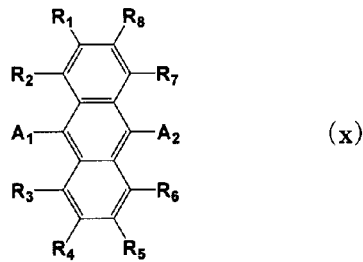
40

【0084】

下記一般式 (x) で表されるアントラセン中心骨格を有する化合物。

【0085】

【化 3 3】



【 0 0 8 6 】

10

(式(x)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6~20の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

前記置換基は、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基、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3~50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、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。

20

前記芳香族環が2以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ 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のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のヘテロアリール基、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3~50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、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。))

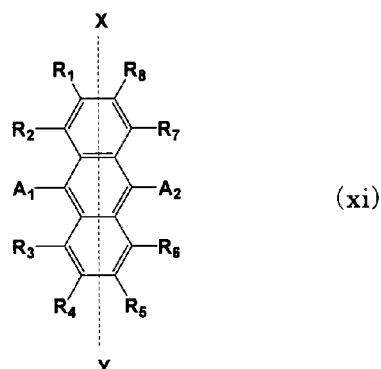
30

【 0 0 8 7 】

前記一般式(x)で A_1 と A_2 とが異なる基である下記一般式(xi)で表される構造を有する化合物。

【 0 0 8 8 】

【化 3 4】



40

【 0 0 8 9 】

(式(xi)中、 A_1 及び A_2 、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、一般式(x)と同じである。

ただし、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

50

して対称型となる基が結合する場合はない。)

【0090】

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。

10

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。

【0091】

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、ポリアリールアルカン誘導体、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、アリアルアミン誘導体、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、チオピランジオキシド誘導体、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、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフエン誘導体、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。

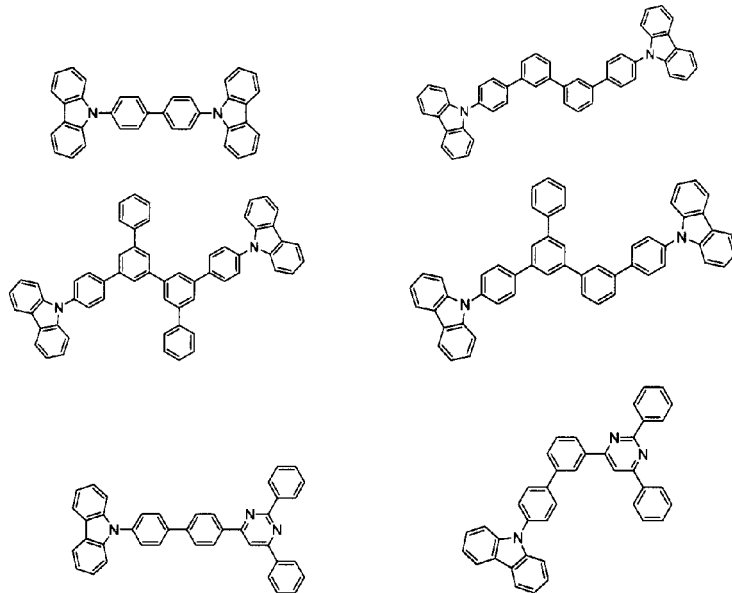
20

30

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0092】

【化 3 5】



10

【0093】

りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。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。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性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。

20

オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していても良い。

30

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、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が、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

また、発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有しても良い。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好ましくは10~50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

40

【0094】

(5) 正孔注入・輸送層(正孔輸送帯域)

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5.6eV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誘導体を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の芳香族アミン誘導

50

体単独で正孔注入、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。また、本発明の芳香族アミン誘導体を正孔輸送層に用いたときに正孔注入層に他の材料を用いてもよく、本発明の芳香族アミン誘導体を正孔注入層に用いたときに正孔輸送層に他の材料を用いてもよい。

本発明の芳香族アミン誘導体と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料および本発明の芳香族アミン誘導体と積層して正孔注入・輸送層として用いる材料としては、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・輸送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。本発明においては、正孔輸送能を有し、正孔輸送帯域に用いることが可能な材料を正孔輸送材料と呼ぶ。

10

【0095】

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）、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体（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54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3,567,450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）等を挙げることができる。

20

30

40

【0096】

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63-295695号公報等）に開示のもの）、芳香族第三級アミン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61-9

50

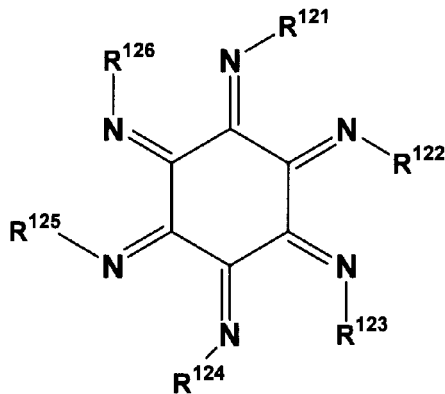
8353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

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)ピフェニル(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)等を挙げることができる。

【0097】

この他に特許3571977号で開示されている下記式で表される含窒素複素環誘導体も用いることができる。

【化36】

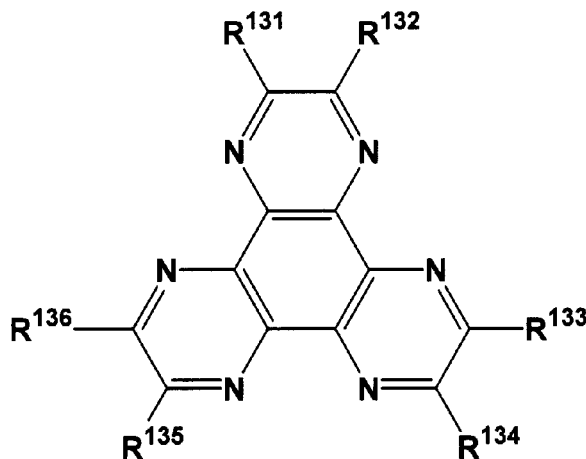


式中、R¹²¹~R¹²⁶は、それぞれ置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のアラルキル基、置換又は無置換の複素環基のいずれかを示す。但し、R¹²¹~R¹²⁶は同じでも異なってもよい。また、R¹²¹とR¹²²、R¹²³とR¹²⁴、R¹²⁵とR¹²⁶、R¹²¹とR¹²⁶、R¹²²とR¹²³、R¹²⁴とR¹²⁵が縮合環を形成していてもよい。)

【0098】

さらに、米国公開2004/0113547に記載されている下記式の化合物も用いることができる。

【化37】



(式中、R¹³¹~R¹³⁶は置換基であり、好ましくはシアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボニル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン等の電子吸引基である。)

【0099】

これらの材料に代表されるように、アクセプター性材料も正孔注入材料として用いるこ

10

20

30

40

50

とができる。これらの具体例は上述した通りである。

さらに、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の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

【0100】

正孔注入・輸送層は本発明の芳香族アミン誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、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～5μmである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の芳香族アミン誘導体を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる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、含チオフエ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アルアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリアルアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

【0101】

(6) 電子注入・輸送層

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、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。

また、有機EL素子は発光した光が電極（この場合は陰極）により反射するため、直接陽極から取り出される発光と、電極による反射を経由して取り出される発光とが干渉することが知られている。この干渉効果を効率的に利用するため、電子輸送層は数nm～数μmの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs以上であることが好ましい。

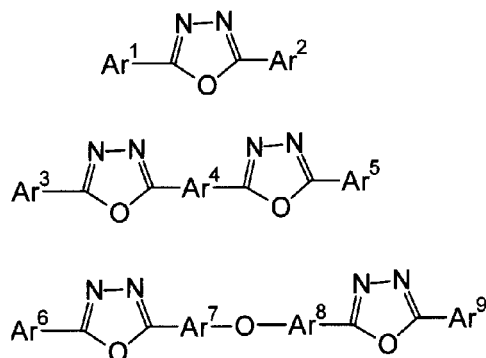
電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0102】

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。

【0103】

【化38】



【0104】

(式中、Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹はそれぞれ置換また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Ar⁴, Ar⁷,

Ar⁸は置換また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)

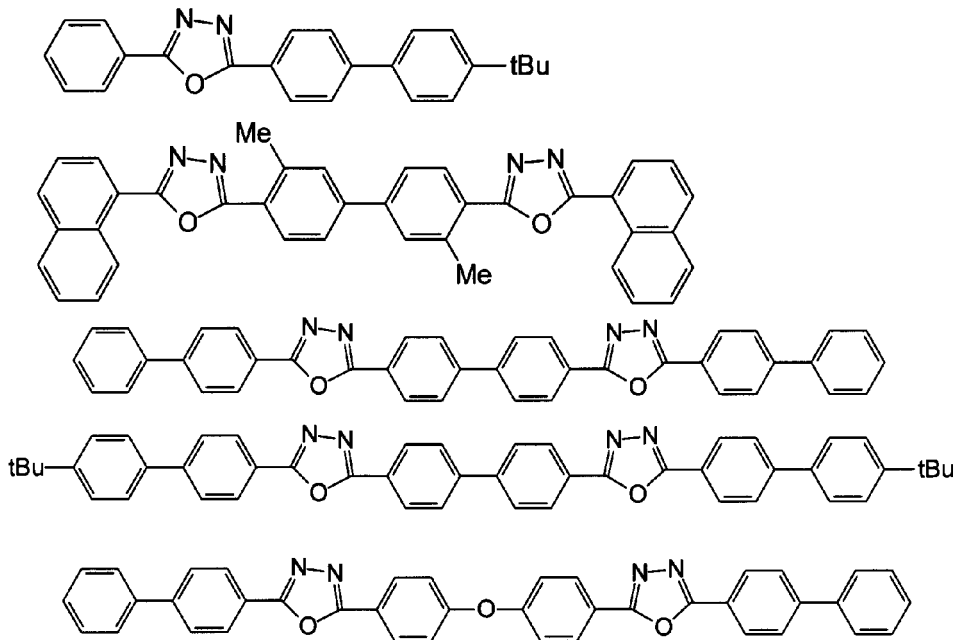
ここでアリーレン基としてはフェニル基、ピフェニル基、アントリル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニリレン基、アントリレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

【0105】

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のもの挙げることができる。

【0106】

【化39】

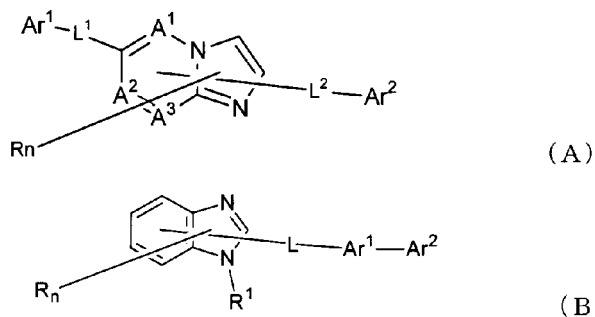


【0107】

さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記一般式(A)~(F)で表されるものも用いることができる。

【0108】

【化40】



【0109】

(一般式(A)及び(B)中、A¹~A³は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

Ar¹は、(A)式においては、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3~60のヘテロアリーレン基であり、(B)式においてAr¹は(A)式のAr¹を2価のアリーレン基にしたものであり、Ar²は、水素原

10

20

30

40

50

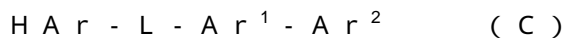
子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリアル基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、あるいはこれらの 2 価の基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のモノヘテロ縮合環基、あるいはこれらの 2 価の基である。

L^1 、 L^2 及び L 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 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリアル基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であり、 n は 0 ~ 5 の整数であり、 n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリアル基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は L Ar^1 Ar^2 である。) で表される含窒素複素環誘導体。

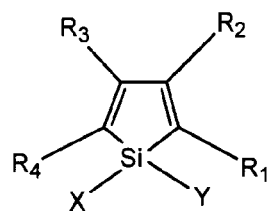
【0110】



(式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 40 の含窒素複素環であり、 L 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 のアリアル基又は置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 60 のヘテロアリアル基である。) で表される含窒素複素環誘導体。

【0111】

【化41】



(D)

【0112】

(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アル基、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、アリアルオキシ基、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

10

20

30

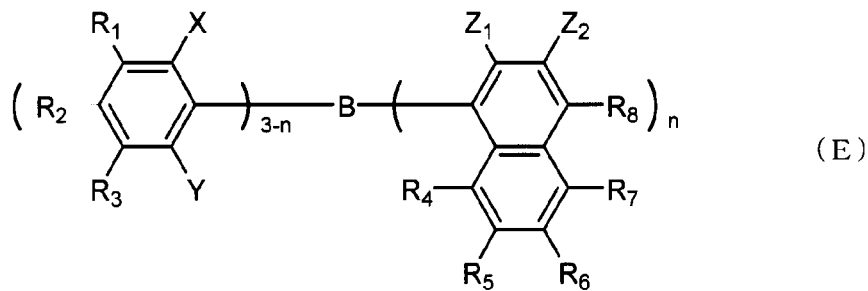
40

50

又は、二つの置換基が隣接している場合は、それぞれが結合し、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の環を形成する構造である。) で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【0113】

【化42】



10

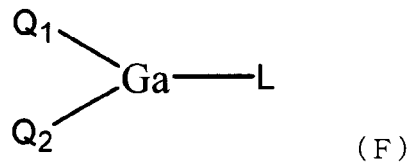
【0114】

(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アルオキシ基を示し、 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アルオキシ基を示し、 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。

20

【0115】

【化43】



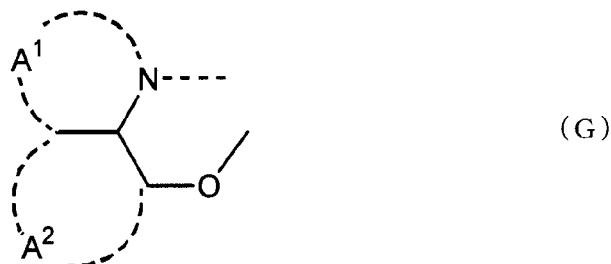
30

【0116】

[式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式(G)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。]

【0117】

【化44】



40

【0118】

[式中、環 A^1 および A^2 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

50

る。]

【0119】

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(G)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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、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ール基、メトキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、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*-*t*-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ールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、*t*-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、*p*-*t*-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ールチオ基、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、ピフェニル基、アントリル基、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、ペペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、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員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

【0120】

本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域または陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。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または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、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。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li(仕事関数: 2.9 eV)、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、Rb(仕事関

10

20

30

40

50

数：2.16 eV) および Cs (仕事関数：1.95 eV) 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：2.9 eV)、Sr (仕事関数：2.0~2.5 eV)、および Ba (仕事関数：2.52 eV) 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る仕事関数が 2.9 eV 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 および 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 または 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 2.9 eV 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 あるいは Cs と Na と K との組み合わせであることが好ましい。Cs を組み合わせて含むことにより、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。

10

【0121】

本発明において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良い。この時、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およ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点で好ましい。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、Li₂O、K₂O、Na₂S、Na₂Se および Na₂O 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、および 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 および 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、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂ および BeF₂ 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。

20

また、電子輸送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 および Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送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およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

30

【0122】

(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 (4 eV 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。

40

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 / 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 1

50

μm、好ましくは50～200nmである。

【0123】

(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。

10

【0124】

(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1μm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、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

20

【0125】

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。

30

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誘導体は、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。

40

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。

【0126】

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、

50

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、前記一般式(1)で示される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、パーコート法、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。

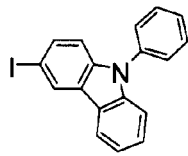
【実施例】

【0127】

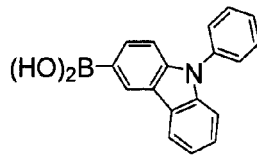
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

合成例1~22で製造する中間体1~22の構造式は下記の通りである。

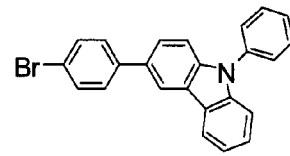
【化 4 5】



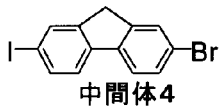
中間体1



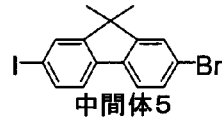
中間体2



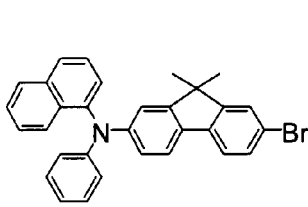
中間体3



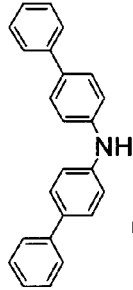
中間体4



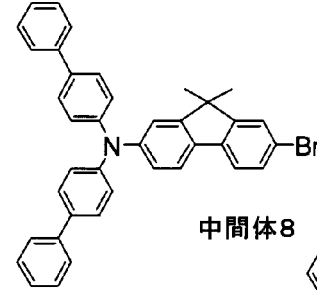
中間体5



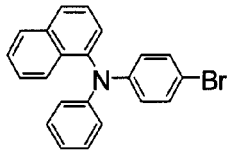
中間体6



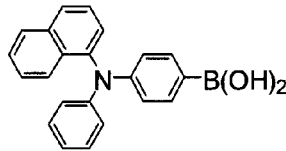
中間体7



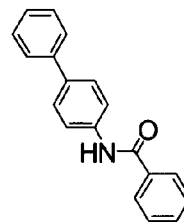
中間体8



中間体9



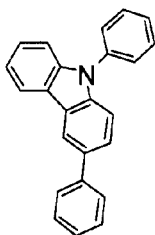
中間体10



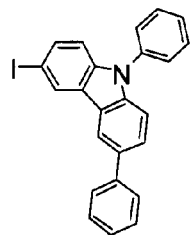
中間体11



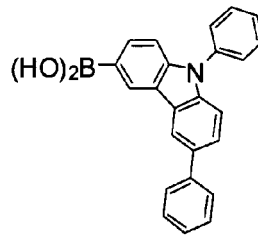
中間体12



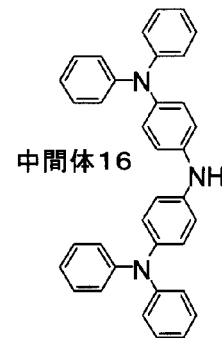
中間体13



中間体14



中間体15



中間体16

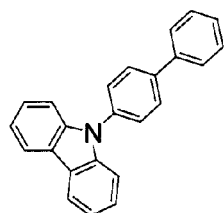
10

20

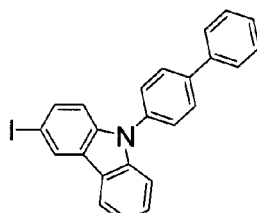
30

【 0 1 2 8 】

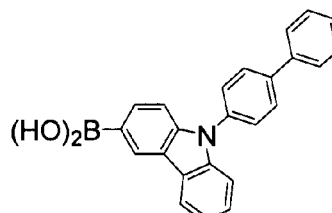
【化 4 6】



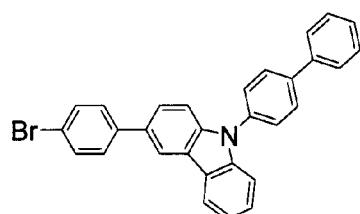
中間体17



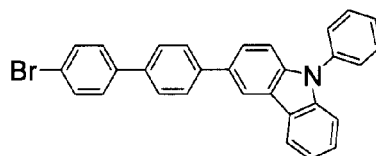
中間体18



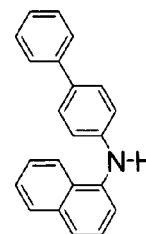
中間体19



中間体20



中間体21



中間体22

10

【 0 1 2 9 】

合成例 1 (中間体 1 の合成)

9 - フェニルカルバゾール 17 . 7 g、ヨウ化カリウム 6 . 0 3 g、ヨウ素酸カリウム 7 . 7 8 g、硫酸 5 . 9 0 m L 及びエタノールを入れ、7 5 にて 2 時間反応した。

冷却後、上水、酢酸エチルを加えて分液、抽出した後、重曹水、上水を用いて有機層を洗浄し、濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (トルエン) で精製し、得られた固体を減圧乾燥したところ、2 1 . 8 g の白色固体を得た。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 と同定した。

合成例 2 (中間体 2 の合成)

アルゴン気流下、中間体 1 を 1 3 . 1 g に脱水トルエン、脱水エーテルを加え、- 4 5 に冷却し、n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 . 5 8 M) を 2 5 m L 滴下して、攪拌しながら 1 時間かけて - 5 まで昇温する。再び - 4 5 まで冷却し、ボロン酸トリイソプロピルエステル 2 5 m L をゆっくり滴下してから 2 時間反応する。

室温に戻した後、1 0 % 希塩酸溶液を加えて攪拌し、有機層を抽出する。飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ別後、濃縮する。得られた固体を、シリカゲルクロマトグラフィー (トルエン) で精製し、得られた個体を n - ヘキサンで洗浄し、減圧乾燥したところ、7 . 1 0 g の固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 2 と同定した。

【 0 1 3 0 】

合成例 3 (中間体 3 の合成)

中間体 1 を 2 1 . 8 g、4 - プロモフェニルボロン酸 1 1 . 8 g、Pd (P P h ₃) ₄ 1 . 3 8 g、炭酸ナトリウム 2 1 . 9 g、上水及びジメトキシエタンを入れ、還流下にて 8 時間反応した。

冷却後、反応溶液をろ過し、ろ過残渣をアセトンで、分液した水層をジクロロメタンで抽出し、集めたる液を分液して、アセトン、ジクロロメタンを加えて分液し、ろ過残渣をアセトンで、分液した水層をジクロロメタンで抽出して、集めた有機層を上水で洗浄し、濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 9 : 1) で精製し、得られた固体をトルエン、メタノールで再結晶して、減圧乾燥したところ、4 . 1 8 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 3 と同定した。

合成例 4 (中間体 4 の合成)

アルゴン気流下、2 - プロモフルオレン 1 2 . 5 g を酢酸 5 0 m L に溶解させ、攪拌しながら硫酸 0 . 9 m L を滴下させ、室温で 1 0 分間攪拌した。次にヨウ素 6 . 5 g、過ヨ

20

30

40

50

ウ素酸 2.33 g を添加し、80 にて6時間反応した。

冷却後、トルエン、上水で抽出した。次に、トルエン層を、重曹水、飽和食塩水、上水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムをろ別後、シリカゲルクロマトグラフィー（トルエン）で精製し、得られた個体を n - ヘキサンで洗浄し、減圧乾燥したところ、9.00 g の固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 4 と同定した。

【0131】

合成例 5（中間体 5 の合成）

アルゴン気流下、中間体 4 を 9.00 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.35 g を、DMSO（ジメチルスルフォキシド）25 mL、50 wt % NaOH 水溶液 8 mL 中で、室温で10分間攪拌した後、ヨウ化メチル 2.6 mL を滴下して、室温で3時間反応した。

その後、トルエン、上水で抽出し、飽和食塩水、上水で洗浄し、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（n - ヘキサン）で精製し、減圧乾燥したところ、8.50 g の固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 5 と同定した。

合成例 6（中間体 6 の合成）

アルゴン気流下、中間体 5 を 20.0 g、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン 11.5 g、ヨウ化銅 447 mg、N, N' - ジメチルエチレンジアミン 0.532 mL、t - ブトキシナトリウム 7.22 g 及び脱水キシレンを入れ、130 にて8時間反応した。冷却後、反応溶液をトルエン 100 mL で抽出してセライトろ過し、ろ液を濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：トルエン = 9 : 1）で精製し、得られた淡い黄色固体をメタノールで洗浄して、減圧乾燥したところ、16.0 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 6 と同定した。

【0132】

合成例 7（中間体 7 の合成）

アルゴン気流下、ベンズアミド 17.0 g、4 - プロモピフェニル 68.8 g、ヨウ化銅 2.70 g、炭酸カリウム 40.8 g、ジエチルベンゼンを入れ、175 にて19時間反応した。

冷却後、上水を加えてろ過し、残渣をアセトン、メタノール、上水で3回洗浄し、55.0 g の中間体 7 のベンズアミド体を得た。

中間体 7 のベンズアミド体 55.0 g、水酸化カリウム 26.3 g、上水 25 mL、ジエチルベンゼンを入れて175 にて5.5時間反応した。

冷却後、上水を加えてろ過し、アセトン、メタノール、上水で3回洗浄し、ショートコラム（トルエン）で精製し、得られた個体を n - ヘキサンで洗浄して、減圧乾燥したところ、25.0 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 7 と同定した。

合成例 8（中間体 8 の合成）

中間体 6 の合成において、N - フェニル - 1 - ナフチルアミンの代わりに、中間体 7 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 8 と同定した。

合成例 9（中間体 9 の合成）

中間体 6 の合成において、中間体 5 の代わりに、1 - プロモ - 4 - ヨードベンゼンを用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 9 と同定した。

合成例 10（中間体 10 の合成）

中間体 2 の合成において、中間体 1 の代わりに中間体 9 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 10 と同定した。

【0133】

合成例 11（中間体 11 の合成）

アルゴン気流下、ベンズアミド 5.70 g、4 - プロモピフェニル 11.5 g、ヨウ化銅 450 mg、炭酸カリウム 6.80 g、ジエチルベンゼンを入れ、175 にて10時間反応した。

冷却後、上水を加えてろ過し、残渣をアセトン、メタノール、上水で3回洗浄し、11.8 g の中間体 11 を得た。

10

20

30

40

50

合成例 12 (中間体 12 の合成)

アルゴン気流下、中間体 11 を 11.8 g、4 - プロモトリフェニルアミン 16.8 g、ヨウ化銅 414 mg、炭酸カリウム 6.2 g、ジエチルベンゼンを入れて、175 にて 15 時間反応した。

冷却後、上水を加えてろ過し、残渣をアセトン、メタノール、上水で 3 回洗浄し、20.4 g の中間体 12 のベンズアミド体を得た。

中間体 12 のベンズアミド体 20.4 g、水酸化カリウム 7.89 g、上水 7.5 mL、ジエチルベンゼンを入れて 175 にて 5.5 時間反応した。

冷却後、上水を加えてろ過し、アセトン、メタノール、上水で 3 回洗浄し、ショートコラム (トルエン) で精製し、得られた個体を n - ヘキサンで洗浄して、減圧乾燥したところ、9.65 g の黄白色固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 12 と同定した。

【0134】

合成例 13 (中間体 13 の合成)

中間体 3 の合成において、4 - プロモフェニルボロン酸の代わりにフェニルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 13 と同定した。

合成例 14 (中間体 14 の合成)

中間体 1 の合成において、9 - フェニルカルバゾールの代わりに中間体 13 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 14 と同定した。

合成例 15 (中間体 15 の合成)

中間体 2 合成において、中間体 1 の代わりに中間体 14 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 15 と同定した。

合成例 16 (中間体 16 の合成)

中間体 7 の合成において、4 - プロモビフェニルの代わりに 4 - プロモトリフェニルアミンを用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 16 と同定した。

【0135】

合成例 17 (中間体 17 の合成)

アルゴン気流下、カルバゾール 3.3 g、4 - プロモビフェニルを 5.1 g、Pd₂(dba)₃ 231 mg、P(t-Bu)₃ 325 mg、t - ブトキシナトリウム 2.9 g 及びトルエンを入れて、80 にて 4 時間反応した。

冷却後、トルエンを加えてセライトろ過をした後ろ液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン : ジクロロメタン = 6 : 1) で精製し、得られた固体を n - ヘキサンで洗浄して減圧乾燥したところ、4.1 g の白色固体を得た。FD - MS の分析により、中間体 17 と同定した。

合成例 18 (中間体 18 の合成)

中間体 1 の合成において、9 - フェニルカルバゾールの代わりに中間体 17 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 18 と同定した。

合成例 19 (中間体 19 の合成)

中間体 2 の合成において、中間体 1 の代わりに中間体 18 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 19 と同定した。

【0136】

合成例 20 (中間体 20 の合成)

中間体 3 の合成において、中間体 1 の代わりに中間体 18 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 20 と同定した。

合成例 21 (中間体 21 の合成)

中間体 3 の合成において、中間体 1 の代わりに 4 - プロモ - 4' - ヨードビフェニルを用い、4 - プロモフェニルボロン酸の代わりに中間体 19 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 21 と同定した。

合成例 22 (中間体 22 の合成)

中間体 12 の合成において、4 - プロモトリフェニルアミンの代わりに 1 - プロモナフタレンを用いて同様の方法で合成した。FD - MS の分析により、中間体 22 と同定した

10

20

30

40

50

。

【0137】

合成実施例1 (化合物H1の合成)

アルゴン気流下、中間体2を6.0g、中間体6を8.6g、Pd(PPh₃)₄ 404mg、を2M炭酸ナトリウム水溶液26mL、トルエン中、還流下にて4時間反応した。

。

冷却後、セライトろ過をして、そのろ液を分液して、有機層を上水で洗浄して、シリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)で精製し、得られた個体を3回再沈殿(ヘキサン、ジクロロメタン)する。得られた個体をn-ヘキサンで洗浄して減圧乾燥したところ、6.93gの黄白色固体を得た。FD-MSの分析により、化合物H1と同定した。

合成実施例2 (化合物H2の合成)

合成実施例1の化合物H1の合成において、中間体6の代わりに、中間体8を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H2と同定した。

合成実施例3 (化合物H3の合成)

合成実施例1の化合物H1の合成において、中間体2の代わりに中間体10を用いて、中間体6の代わりに中間体3を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H3と同定した。

【0138】

合成実施例4 (化合物H4の合成)

アルゴン気流下、N-フェニル-1-ナフチルアミン4.8g、中間体3を8.0g、Pd₂(dba)₃ 231mg、P(t-Bu)₃ 325mg、ターシャルブトキシナトリウム2.9g、トルエンを入れて、80℃にて4時間反応した。

冷却後、トルエンを加えてセライトろ過をした後ろ液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン:ジクロロメタン=6:1)で精製し、得られた個体をn-ヘキサンで洗浄して減圧乾燥したところ、8.96gの黄白色固体を得た。FD-MSの分析により、化合物H4と同定した。

合成実施例5 (化合物H5の合成)

合成実施例4の化合物H4の合成において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体7を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H5と同定した。

合成実施例6 (化合物H6の合成)

合成実施例4の化合物H4の合成において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体12を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H6と同定した。

合成実施例7 (化合物H7の合成)

合成実施例1の化合物H1の合成において、中間体2の代わりに中間体15を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H7と同定した。

合成実施例8 (化合物H8の合成)

合成実施例4の化合物H4の合成において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体16を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H8と同定した。

【0139】

合成実施例9 (化合物H53の合成)

合成実施例4の化合物H4の合成において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体7を用い、中間体3の代わりに中間体20を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H53と同定した。

合成実施例10 (化合物H55の合成)

合成実施例4の化合物H4の合成において、N-フェニル-1-ナフチルアミンの代わりに中間体22を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、化合物H55と同定した。

10

20

30

40

50

合成実施例 1 1 (化合物 H 5 7 の合成)

合成実施例 4 の化合物 H 4 の合成において、N - フェニル - 1 - ナフチルアミンの代わりにアニリンを用いて同様の方法で合成した。F D - M S の分析により、化合物 H 5 7 と同定した。

合成実施例 1 2 (化合物 H 6 0 の合成)

合成実施例 4 の化合物 H 4 の合成において、N - フェニル - 1 - ナフチルアミンの代わりに中間体 7 を用い、中間体 3 の代わりに中間体 2 1 を用いて同様の方法で合成した。F D - M S の分析により、化合物 H 6 0 と同定した。

【 0 1 4 0 】

実施例 1

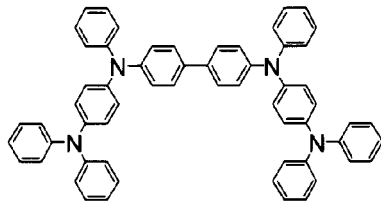
25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の I T O 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、U V オゾン洗浄を 30 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm の下記化合物 H 2 3 2 を成膜した。この H 2 3 2 膜は、正孔注入層として機能する。次に、この H 2 3 2 膜上に、正孔輸送材料として上記化合物 H 1 を用い、膜厚 20 nm の H 1 層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに、膜厚 40 nm の下記化合物 E M 1 を蒸着し成膜した。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、E M 1 と D 1 の重量比が 40 : 2 になるように蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 10 nm の A l q 膜を成膜した。これは、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 L i (L i 源 : サエスゲッター社製) と A l q を二元蒸着させ、電子注入層 (陰極) として A l q : L i 膜 (膜厚 10 nm) を形成した。この A l q : L i 膜上に金属 A l を蒸着させ金属陰極を形成し有機 E L 素子を製造した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察し、初期輝度 5000 cd / m²、室温、D C 定電流駆動での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

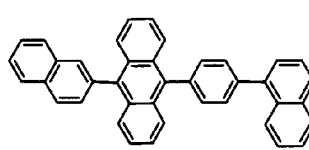
【 0 1 4 1 】

【 化 4 7 】

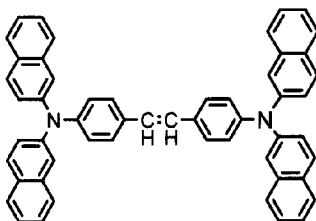
H232



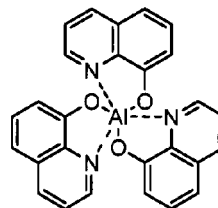
EM1



D1



Alq



【 0 1 4 2 】

実施例 2 ~ 1 2

実施例 1 において、正孔輸送材料として化合物 H 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 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察し、初期輝度 5000 cd / m²、室温、D C 定電流駆動での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

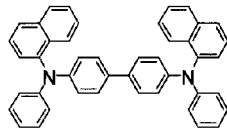
【 0 1 4 3 】

比較例 1 ~ 5

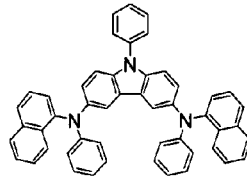
実施例 1 において、正孔輸送材料として化合物 H 1 の代わりに表 1 に記載の下記比較化合物 1 ~ 5 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察し、初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

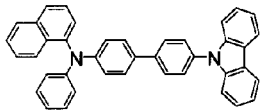
【 化 4 8 】



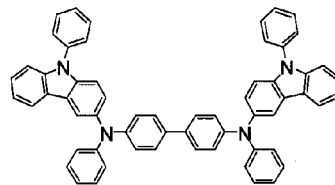
比較化合物1



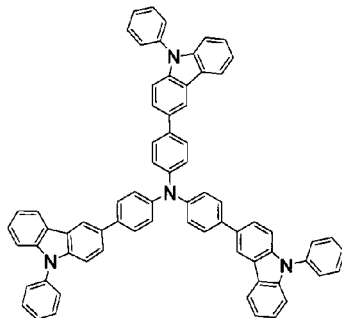
比較化合物2



比較化合物3



比較化合物4



比較化合物5

10

20

30

【 0 1 4 4 】

実施例 1 3

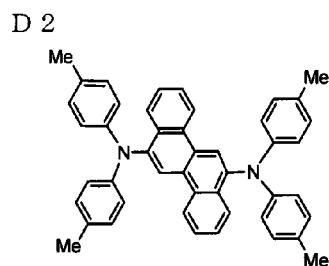
実施例 1 において、スチリル基を有するアミン化合物 D 1 の代わりに下記アールアミン化合物 D 2 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。Me はメチル基である。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察し、初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 4 5 】

【 化 4 9 】



50

【 0 1 4 6 】

比較例 6

実施例 1 2 において、正孔輸送材料として化合物 H 1 の代わりに上記比較化合物 1 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察し、初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 7 】

【 表 1 】

表 1

実施例	化合物	発光効率 (cd/A)	発光色
1	H1	6.8	青
2	H2	6.9	青
3	H3	6.4	青
4	H4	5.9	青
5	H5	6.1	青
6	H6	6.0	青
7	H7	7.1	青
8	H8	5.9	青
9	H53	6.7	青
10	H55	6.5	青
11	H57	6.3	青
12	H60	6.8	青
13	H1	6.1	青
比較例 1	比較化合物 1	5.1	青
比較例 2	比較化合物 2	4.0	青
比較例 3	比較化合物 3	4.3	青
比較例 4	比較化合物 4	4.8	青
比較例 5	比較化合物 5	3.9	青
比較例 6	比較化合物 1	5.2	青

10

20

30

【 0 1 4 8 】

表 1 より、本発明の芳香族アミン誘導体を用いた実施例 1 ~ 1 2 の有機 E L 素子は、正孔輸送材料として公知の比較化合物 1、カルバゾールの 3, 6 位に直接 N が結合している比較化合物 2、カルバゾールの N と連結基を介して N が結合し、カルバゾール骨格には置換基が無い比較化合物 3 や、カルバゾールの 3 位に直接 N が結合しているタイプの化合物である比較化合物 4 と比較して、高効率であった。その理由として、本発明の芳香族アミン誘導体はカルバゾール骨格の 3 位や 9 位が保護されていること、カルバゾール骨格と N の間に連結基があることが考えられる。

【 0 1 4 9 】

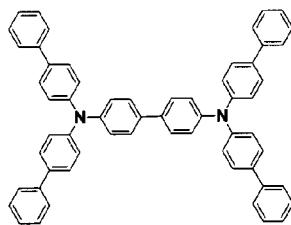
実施例 1 4

実施例 1 において、H 2 3 2 の代わりに化合物 H 5 3 を用い、化合物 H 1 の代わりに下記アリールアミン化合物 T B D B を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察したところ青色であった。初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での駆動電圧を測定した結果、6.5 V であった。

40

【化 5 0】



TBDB

10

【 0 1 5 0】

実施例 1 5

実施例 1 4 において、H 5 3 の代わりに化合物 H 6 0 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察したところ青色であった。初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での駆動電圧を測定した結果、 6.6 V であった。

【 0 1 5 1】

比較例 7

実施例 1 4 において、H 5 3 の代わりに H 2 3 2 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察したところ青色であった。初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での駆動電圧を測定した結果、 7.2 V であった。

20

【 0 1 5 2】

比較例 8

実施例 1 4 において、H 5 3 の代わりに比較化合物 4 を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機 E L 素子について、発光色を観察したところ青色であった。初期輝度 5000 cd/m^2 、室温、DC 定電流駆動での駆動電圧を測定した結果、 7.3 V であった。

30

以上のように本発明の芳香族アミンを正孔注入層に用いたところ駆動電圧が低下した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 3】

以上詳細に説明したように、本発明に係る芳香族アミン誘導体を有機 E L 素子用材料として、特に、特に、正孔輸送材料又は正孔注入材料として用いた有機 E L 素子は高発光効率であり、実用性が高い。このため、本発明の有機 E L 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。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 CC06 DD53 DD58 DD68 DD69
DD71 DD78 FF13
4C204 BB09 CB25 DB01 EB01 FB07 FB08 GB07 GB13
4H039 CA41 CA42 CD20 CD90