

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6270735号  
(P6270735)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C07D 403/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	403/04	C S P
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K	11/06	6 9 0
<b>C07D 403/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D	403/10	
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/14	B
		H O 5 B	33/22	B

請求項の数 20 (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2014-550933 (P2014-550933)	(73) 特許権者	000183646
(86) (22) 出願日	平成25年12月5日(2013.12.5)		出光興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/007162		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02014/087657	(74) 代理人	110002354
(87) 国際公開日	平成26年6月12日(2014.6.12)		特許業務法人平和国際特許事務所
審査請求日	平成28年1月6日(2016.1.6)	(72) 発明者	西村 和樹
(31) 優先権主張番号	特願2012-268553 (P2012-268553)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32) 優先日	平成24年12月7日(2012.12.7)	(72) 発明者	伊藤 光則
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
前置審査		(72) 発明者	井上 哲也
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	谷尾 忍

最終頁に続く

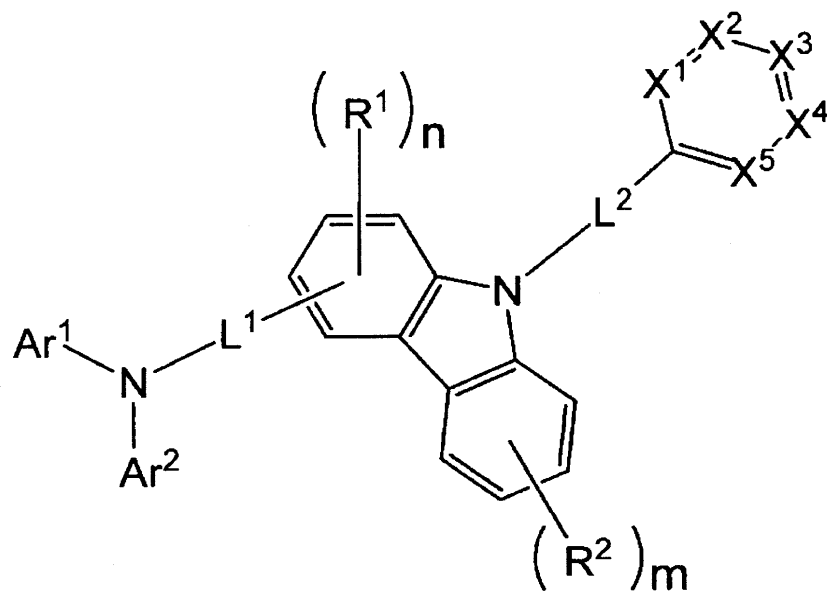
(54) 【発明の名称】 芳香族アミン誘導体及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

【化1】



10

(式(1)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリール基を表す。 $L^1$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリー

レン基を表し、 $L^2$ は、単結合、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリー

レン基を表す。 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数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

環形成原子数5~30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

コキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原

子、又はシアノ基を表す。 $n$ は0~3の整数を表し、 $m$ は0~4の整数を表す。 $R^1$ が複

数ある場合、複数の $R^1$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^2$ が複数ある場合、

複数の $R^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $X^1$ ~ $X^5$ は、それぞれ窒素原子又

は $CR^3$ を表す。ただし、 $X^1$ ~ $X^5$ の少なくとも2つは窒素原子である。 $R^3$ は、水素

原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数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環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシア

ノ基を表す。 $R^3$ が複数ある場合、複数の $R^3$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

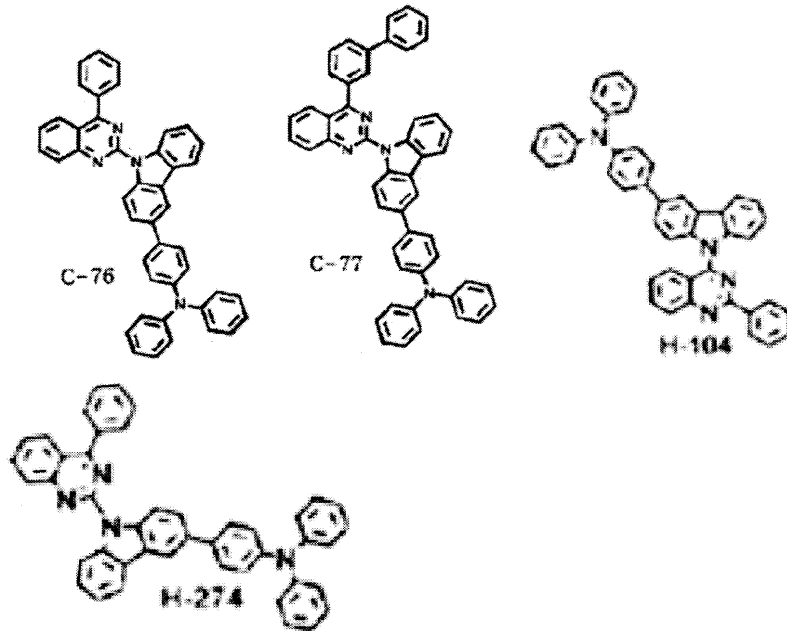
また、複数の $R^3$ が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

20

30

$Ar^1$ 及び $Ar^2$ はフルオレン構造を含まない。 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ がフッ素原子を含む場合を除く。下記化合物C-76、C-77、H-104及びH-274を除く。)

## 【化 2】



10

## 【請求項 2】

$X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも 1 つが窒素原子である請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

20

## 【請求項 3】

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  が、それぞれ無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリール基である請求項 1 又は 2 に記載の芳香族アミン誘導体。

## 【請求項 4】

$L^2$  が単結合である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

## 【請求項 5】

$L^2$  が無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

## 【請求項 6】

$X^1$  ~  $X^5$  の 2 つ又は 3 つが窒素原子である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

30

## 【請求項 7】

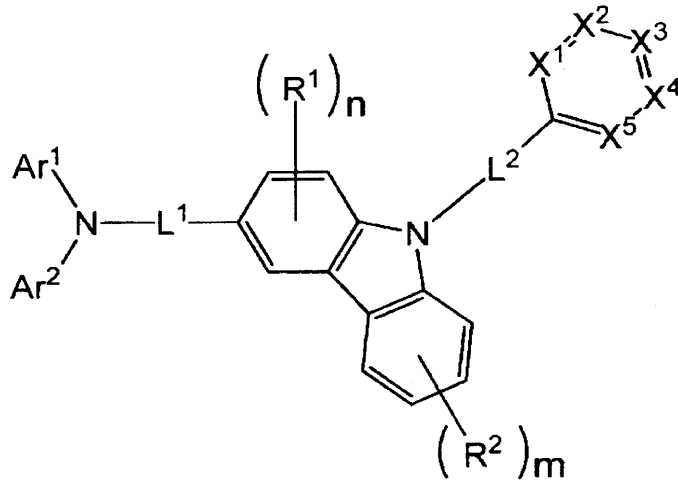
前記「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、又は炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

## 【請求項 8】

下記式 (1 - 1) 又は (1 - 2) で表される請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

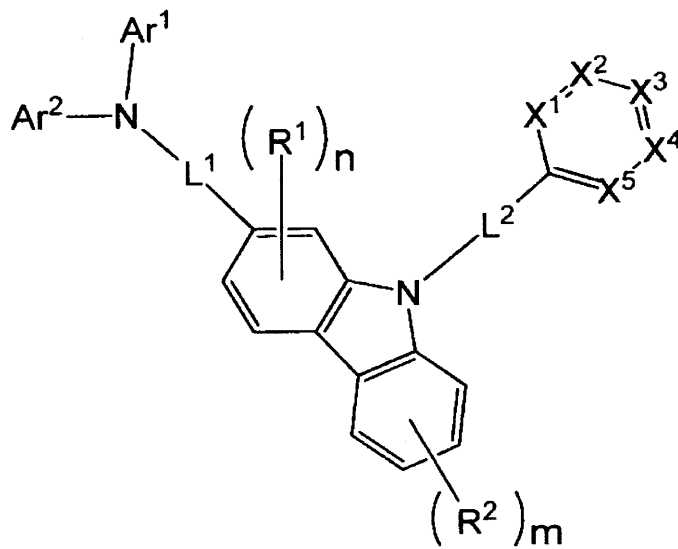
40

【化 3】



(1-1)

10



(1-2)

20

(式(1-1)、(1-2)中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $X^1 \sim X^5$  及び  $R^3$  は、式(1)と同じである。)

【請求項 9】

$L^1$  が無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 10】

$R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 11】

$n$  が 0 である請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 12】

$m$  が 0 である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 13】

$R^3$  が、水素原子、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリール基である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 14】

$R^3$  が、水素原子、又は無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリール基である請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 15】

30

40

50

複数の R<sup>3</sup> が互いに結合して環構造を形成しない請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 17】

陰極と陽極間に発光層を含む 1 以上の有機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、前記有機層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 18】

前記芳香族アミン誘導体が前記発光層に含有される請求項 17 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】

前記発光層が燐光発光材料を含有する請求項 17 又は 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】

陰極と陽極間に発光層を含む 1 以上の有機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、

前記有機層が電子輸送層を含み、

前記電子輸送層が、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族アミン誘導体、及びそれを含む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 (EL) 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機 EL 素子は、発光層及び該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する。

【0003】

初期の有機 EL 素子は、駆動電圧、発光効率及び耐久性が不十分であり、これら問題に対して様々な技術的改良がなされてきた。

有機 EL 素子の発光効率の向上はディスプレイの消費電力の低下につながる重要な課題であり、さらなる改良が求められている。

特許文献 1 には複素環を含むアミン化合物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2012/001969 号パンフレット

【発明の概要】

【0005】

本発明の目的は、有機 EL 素子に用いたときに発光効率に優れる芳香族アミン誘導体を提供することである。

【0006】

本発明によれば、以下の芳香族アミン誘導体等が提供される。

10

20

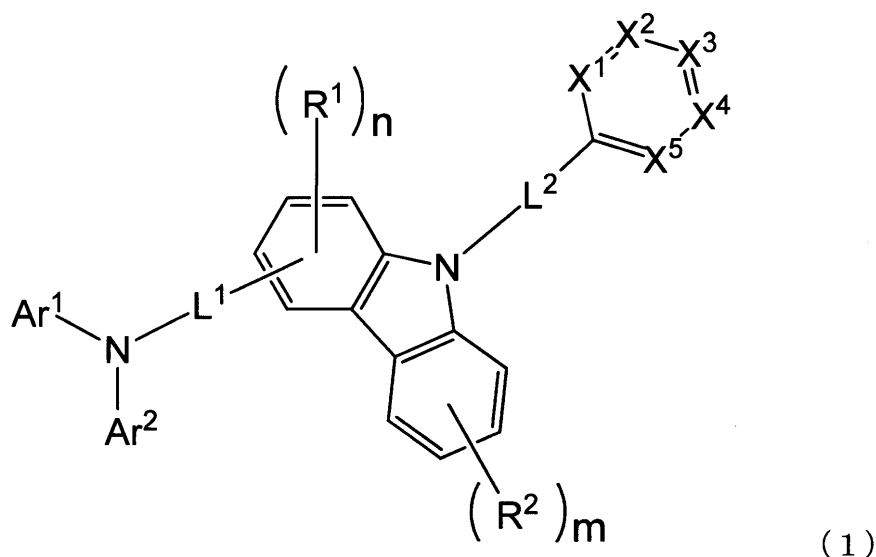
30

40

50

1. 下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

【化1】



10

(式(1)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリール基を表す。L<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリーレン基を表し、L<sup>2</sup>は、単結合、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリーレン基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数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環形成原子数5~30のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。nは0~3の整数を表し、mは0~4の整数を表す。R<sup>1</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>1</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>2</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>2</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>は、それぞれ窒素原子又はCR<sup>3</sup>を表す。ただし、X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つは窒素原子である。R<sup>3</sup>は、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数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環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。R<sup>3</sup>が複数ある場合、複数のR<sup>3</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、複数のR<sup>3</sup>が互いに結合して環構造を形成していてもよい。)

20

30

2. X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の少なくとも1つが窒素原子である1に記載の芳香族アミン誘導体。

3. X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも2つが窒素原子である1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。

4. L<sup>2</sup>が単結合である1~3のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

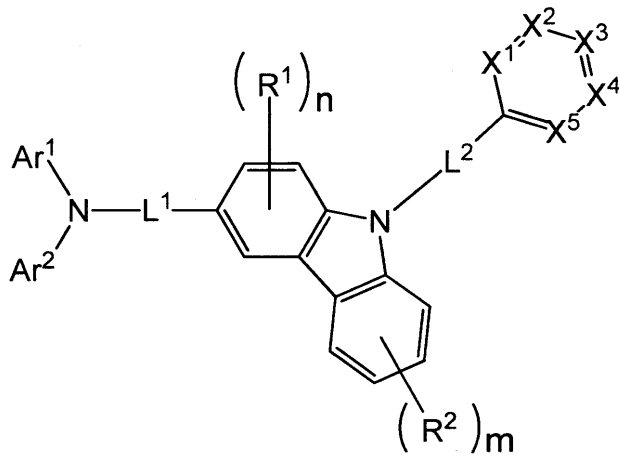
5. X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の2つ又は3つが窒素原子である1~4のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

40

6. Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>がフルオレン構造を含まない1~5のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

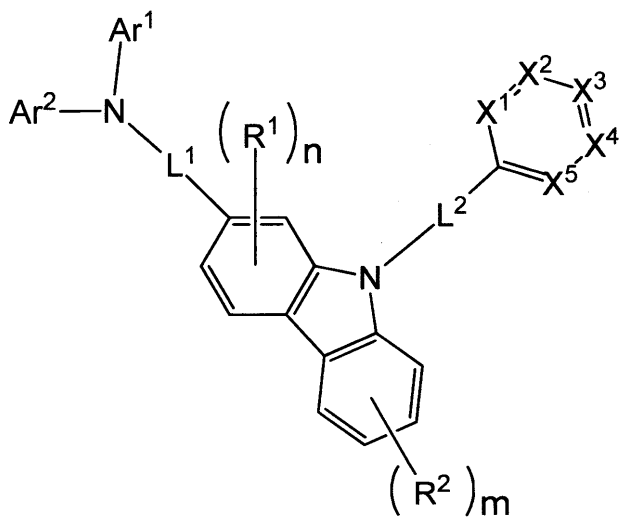
7. 下記式(1-1)又は(1-2)で表される1~6のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体。

## 【化 2】



(1-1)

10



(1-2)

20

(式(1-1)、(1-2)中、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $n$ 、 $m$ 、 $X^1 \sim X^5$  及び  $R^3$  は、式(1)と同じである。)

30

8. 1~7のいずれか一項に記載の芳香族アミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

9. 陰極と陽極間に発光層を含む1以上の有機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、前記有機層の少なくとも1層が、1~7のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記芳香族アミン誘導体が前記発光層に含有される9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記発光層が燐光発光材料を含有する9又は10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

## 【0007】

本発明によれば、有機EL素子に用いたときに発光効率に優れる芳香族アミン誘導体が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

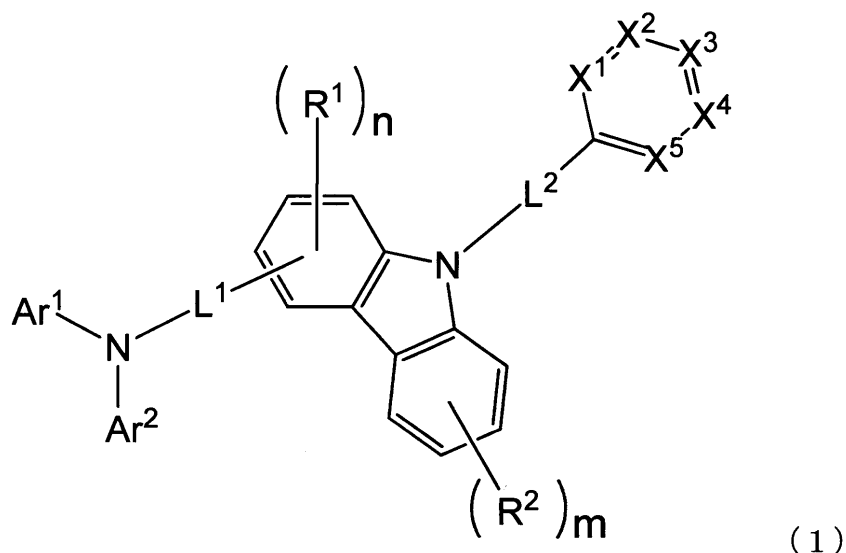
【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は下記式(1)で表される。

## 【化3】



10

式(1)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリール基を表す。 $L^1$ は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリーレン基を表し、 $L^2$ は、単結合、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリーレン基を表す。

20

$R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数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環形成原子数5~30のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 $n$ は0~3の整数を表し、 $m$ は0~4の整数を表す。 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $R^2$ が複数ある場合、複数の $R^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

$X^1 \sim X^5$ は、それぞれ窒素原子又は $CR^3$ を表す。ただし、 $X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つは窒素原子である。

30

$R^3$ は、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数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環形成炭素数6~60のアリールオキシ基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 $R^3$ が複数ある場合、複数の $R^3$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、複数の $R^3$ が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

## 【0010】

本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体において、トリアリールアミン部分( $-L^1-N(Ar^1)(Ar^2)$ )が正孔輸送部位として、 $X_1 \sim X_5$ を含む6員環(アジン環)部分が電子輸送部位として機能する。正孔輸送ユニットと電子輸送ユニットを兼ね備えた構造、即ちバイポーラー性を有することで、本発明の化合物はキャリアバランスに優れ、再結合確率が高く、発光効率に優れる。

40

## 【0011】

また、一般的に、正孔輸送部位(正孔耐性大)となるためには、正孔が発生する酸化条件下において耐性が大きいことが求められる。

アミンにアルキルやヘテロアリール(カルバゾール等)が直結すると、電子密度が高くなり、酸化に対して耐性が出ないと考えられる。耐性を大きくするためには、アミンには電子密度が中性的なアリール基を直結させる必要があると考えられる。本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は、アミン( $-N(Ar^1)(Ar^2)$ )に直結するアリーレン( $L^1$ )を必須に含むため、トリアリールアミン部分は正孔輸送部位になり得ると考えられる。

50

尚、アミンに直結するアリール基にアルキルやヘテロアリールが置換する場合は電子密度が高くなることはないため、耐性を有すると考えられる。

アリーレン(L<sup>1</sup>)によって、正孔輸送ユニットと電子輸送ユニットとを機能分離が可能となり、バイポーラー性を発現することができる。

【0012】

上述したように、本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は電荷耐性があるため、正孔輸送層又は正孔注入層に用いたときこれらの層の劣化を防ぐことができ、素子の寿命が向上すると考えられる。

【0013】

また、本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は、正孔と電子の両方を輸送できるので、有機EL素子用の発光層用材料のみならず、正孔輸送材料、乃至は電子輸送材料、さらには、電荷障壁材料として用いることができる。電荷輸送性が高いため、低電圧駆動が可能となり、ワイドギャップとなるため、キャリアバランスを調整することが可能であり、発光効率が高く、長寿命となる。

【0014】

さらに、本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は燐光ホスト等に用いることができる。キャリアバランスに優れるため、再結合確率が増し、効率が上昇する。また、発光領域が正孔輸送層側に偏らないため、正孔輸送層の劣化を防ぐことができ寿命が向上する。

【0015】

L<sup>1</sup>は好ましくは置換もしくは無置換の環形成炭素数6~30のアリーレン基、より好ましくは置換もしくは無置換の環形成炭素数6~20のアリーレン基、特に好ましくは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ビフェニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基のいずれかである。

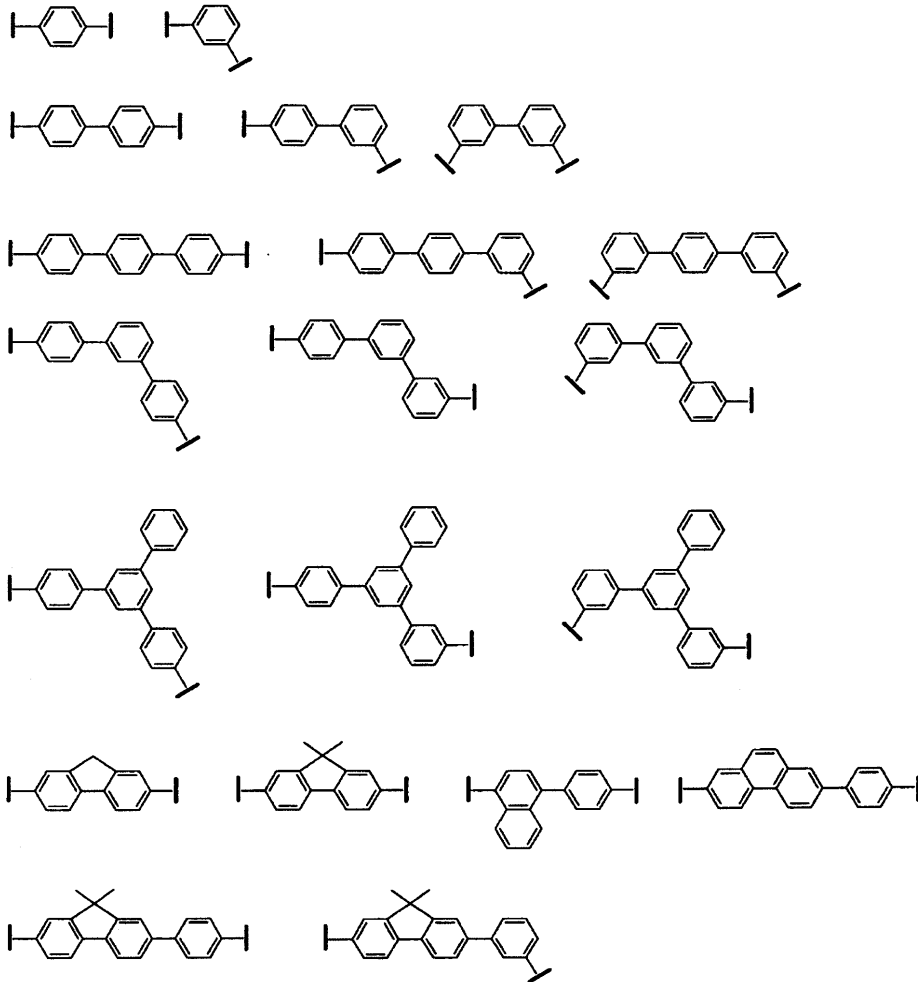
L<sup>1</sup>の具体例としては以下が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0016】

10

20

## 【化4】



10

20

## 【0017】

L<sup>2</sup>は、好ましくは単結合、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30のアリーレン基であり、より好ましくは単結合、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリーレン基であり、さらに好ましくは単結合、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ビフェニレン基、及び置換もしくは無置換のフルオレニレン基のいずれかであり、特に好ましくは単結合である。

30

但し、式(1)で表わされる化合物を後述する電子輸送帯域の材料とする場合、L<sup>2</sup>は特に好ましくは上述のアリーレン基である。

## 【0018】

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>の少なくとも1つが窒素原子であると好ましい。

また、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>のうち、少なくとも2つが窒素原子であると好ましく、2つ又は3つが窒素原子であるとより好ましい。

40

具体的に、X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>のうち、X<sup>1</sup>及びX<sup>3</sup>、X<sup>1</sup>及びX<sup>5</sup>、又はX<sup>1</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>5</sup>が窒素原子であると好ましい。

## 【0019】

X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>のうち窒素原子でないもの、即ちCR<sup>3</sup>について、R<sup>3</sup>としては水素原子又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～60のアリール基が好ましく、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～20のアリール基がより好ましく、環形成炭素数6～15のアリール基がさらに好ましく、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基及び置換もしくは無置換のフルオレニル基が特に好ましい。複数のR<sup>3</sup>が結合して環を形成する場合、例えば、飽和又は不飽和の6員環を形成し、6員環は窒素原子を1又は2以上含んでもよい。

50

## 【0020】

Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、好ましくはそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、より好ましくはそれぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、特に好ましくは、それぞれ置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のピフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、又は置換もしくは無置換のターフェニル基である。

Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、好ましくはフルオレン構造を含まない。

## 【0021】

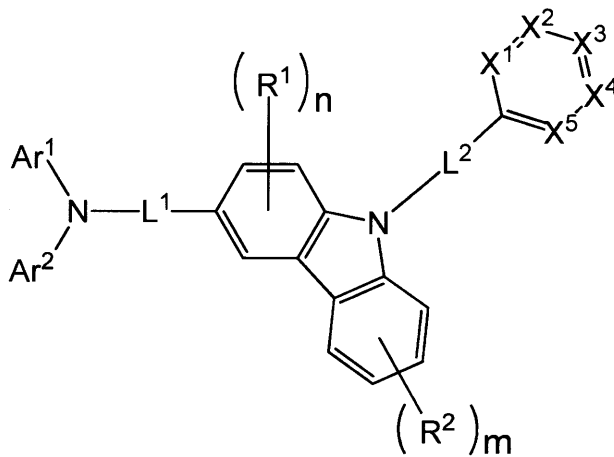
R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> としては、それぞれ置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基が好ましく、具体的には、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のピフェニル基、置換もしくは無置換のメチル基、置換もしくは無置換のエチル基、置換もしくは無置換のプロピル基、及び置換もしくは無置換のブチル基が好ましい。

n、m は、好ましくはそれぞれ 0 ~ 2 である。

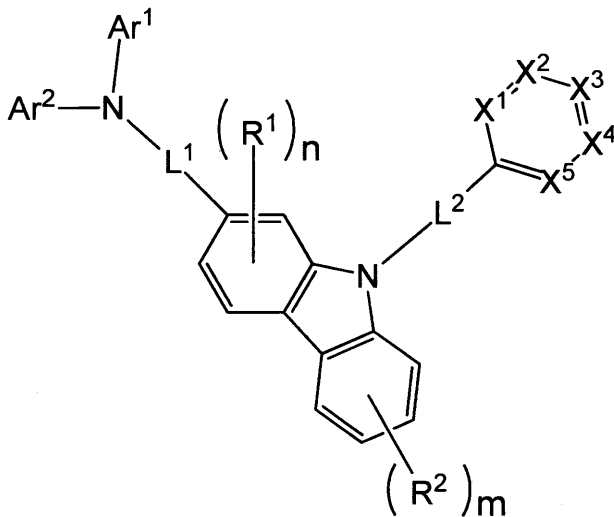
## 【0022】

本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は、好ましくは下記式 (1-1) 又は (1-2) で表される。

## 【化5】



(1-1)



(1-2)

(式 (1-1)、(1-2) 中、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n、m、X<sup>1</sup> ~ X<sup>5</sup> 及び R<sup>3</sup> は、上記式 (1) と同じである。)

## 【0023】

本明細書において、「環形成炭素」とは飽和環、不飽和環、又は芳香環を構成する炭素原子を意味する。「環形成原子」とは環 (飽和環、不飽和環、及び芳香環を含む) を構成

10

20

30

40

50

する炭素原子及びヘテロ原子を意味する。

また、本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 a ~ b の X X 基」という表現における「炭素数 a ~ b」は、X X 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X X 基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

本発明において、水素原子とは、中性子数が異なる同位体、即ち、軽水素 (protium)、重水素 (deuterium) 及び三重水素 (tritium) を含む。

【0024】

上記式 (1)、(1-1)、(1-2) における各基及びこれらの置換基について、以下に詳細に述べる。

【0025】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられる。

上記炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましい。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基が好ましい。

【0026】

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、ナフタセニル基、クリセニル基、ベンゾ [c] フェナントリル基、ベンゾ [g] クリセニル基、トリフェニレニル基、1-フルオレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、9-フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、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、ターフェニル基、フルオランテニル基等が挙げられる。

アリーレン基としては、上記のアリール基に対応する2価の基が挙げられる。

【0027】

上記アリール基は、環形成炭素数が6 ~ 20であることが好ましく、より好ましくは6 ~ 12であり、上述したアリール基の中でもフェニル基、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、1-ナフチル基が特に好ましい。

【0028】

ヘテロアリール基としては、具体的には、ピロール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキサン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾ [c] ジベンゾフラン環、カルバゾール環及びこれらの誘導体から形成される基等が挙げらる。

【0029】

アルコキシ基は、-OYと表され、Yの例として上記のアルキルの例が挙げられる。アルコキシ基は、例えばメトキシ基、エトキシ基である。

【0030】

アリールオキシ基は、-OZと表され、Zの例として上記のアリール基又は、後述する単環基及び縮合環基の例が挙げられる。アリールオキシ基は、例えばフェノキシ基である。

【0031】

ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、好ましくはフッ素原子である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

前記「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素数1～20（好ましくは1～6）のアルキル基、炭素数3～20（好ましくは5～12）のシクロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のアルコキシ基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルコキシ基、炭素数1～10（好ましくは1～5）のアルキルシリル基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリール基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールオキシ基、炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールシリル基、炭素数7～30（好ましくは7～20）のアラルキル基、及び環形成原子数5～30の（好ましくは5～18）ヘテロアリール基が挙げられる。これらの置換基は、さらに上述の任意の置換基により置換されていてもよい。

10

## 【0033】

上記任意の置換基の例としてのアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基としては、上述したものが挙げられる。

## 【0034】

シクロアルキル基としては、上記炭素数3以上のアルキル基の例が脂肪族環構造となったものが挙げられる。

## 【0035】

ハロアルキル基としては、上記アルキル基において1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。ハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、2,2-トリフルオロエチル基等が挙げられる。

20

## 【0036】

ハロアルコキシ基としては、上記アルコキシ基において1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。

## 【0037】

アラルキル基としては、上記アルキル基の水素原子が上記アリール基で置換されたものが挙げられる。

## 【0038】

アルキルシリル基としては、上記アルキル基が結合したシリル基が挙げられる。

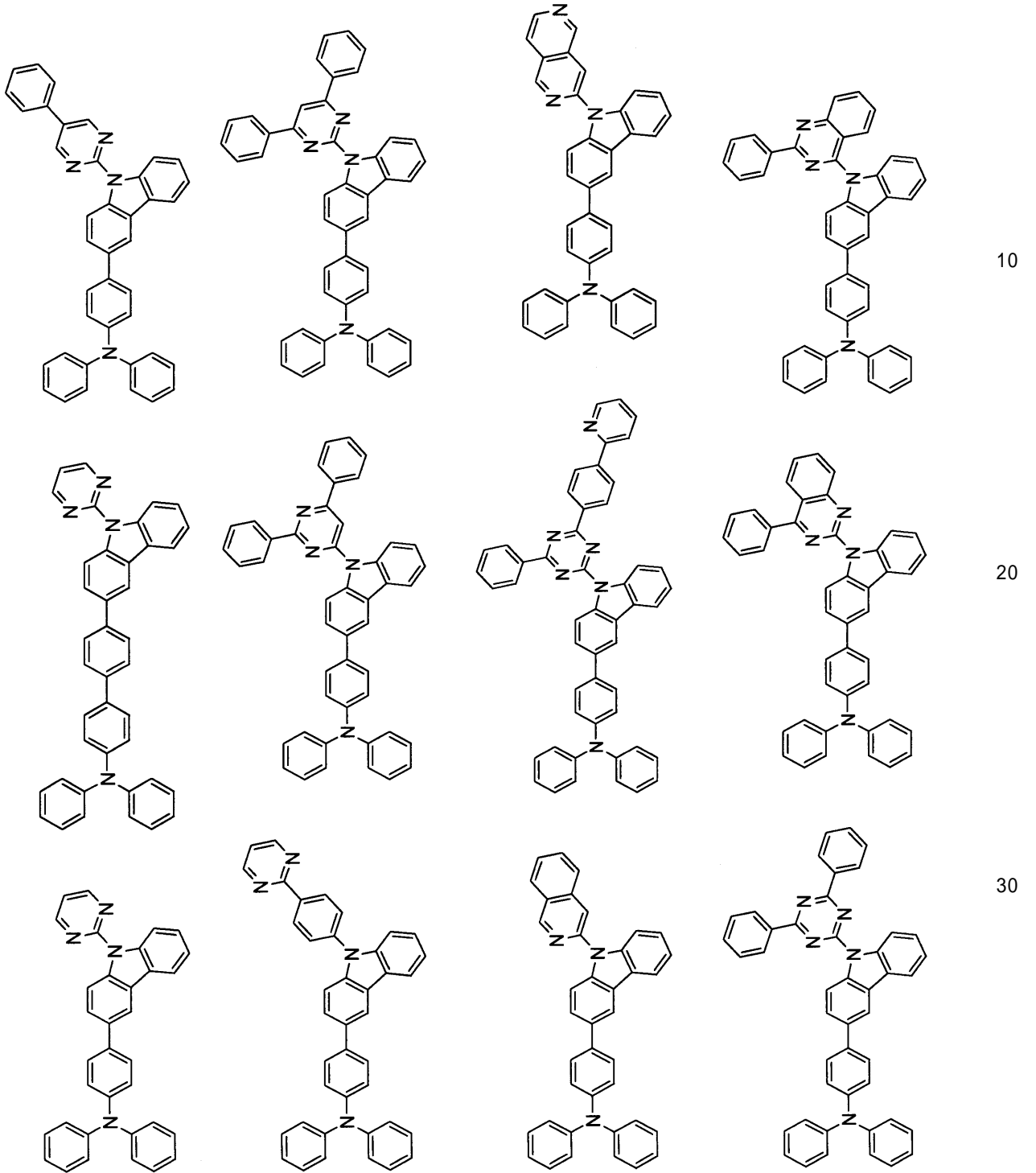
30

アリールシリル基としては、上記アリール基が結合したシリル基が挙げられる。

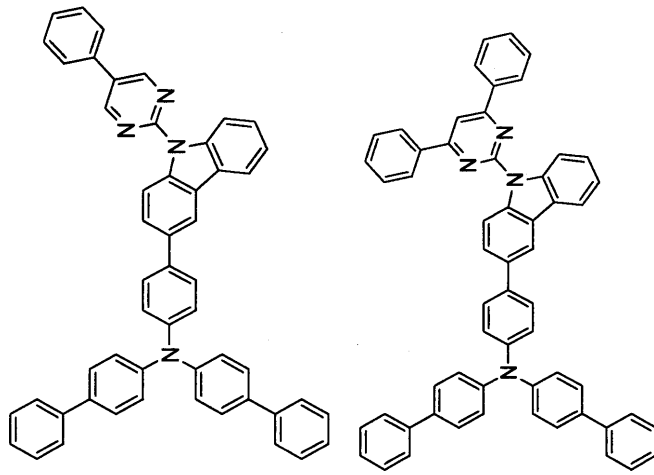
## 【0039】

本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体の例を以下に示す。

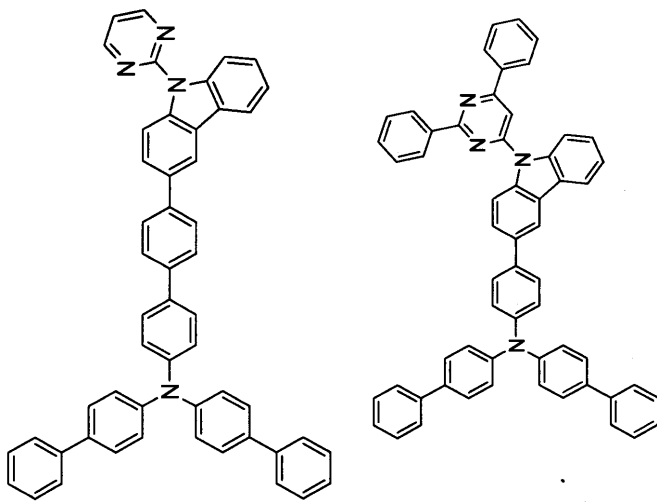
【化 6】



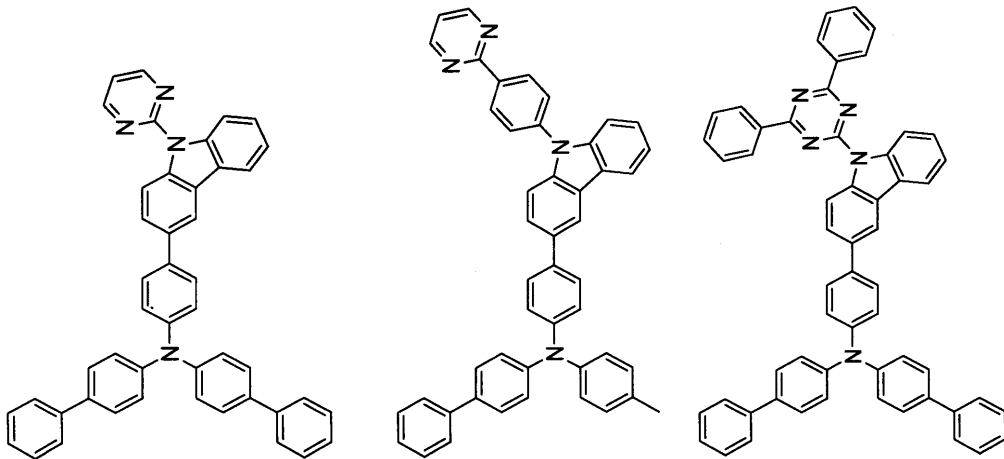
【化7】



10



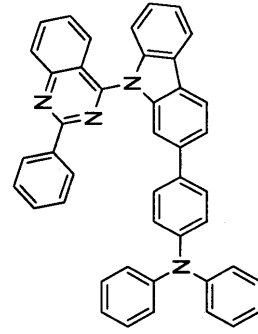
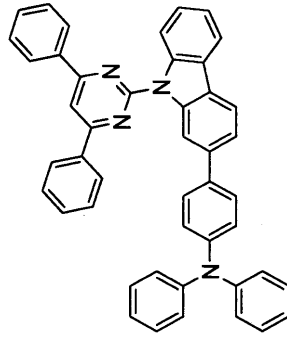
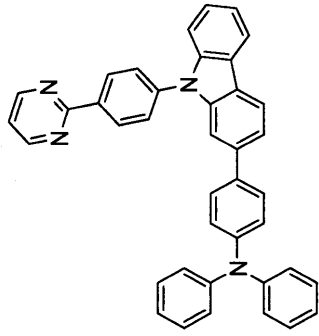
20



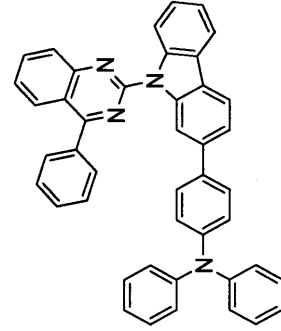
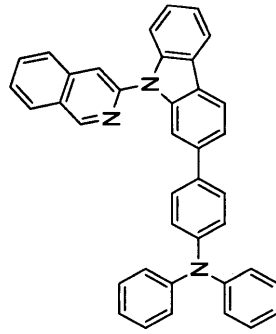
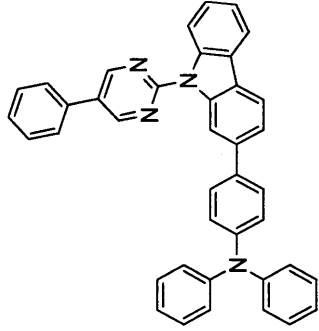
30

40

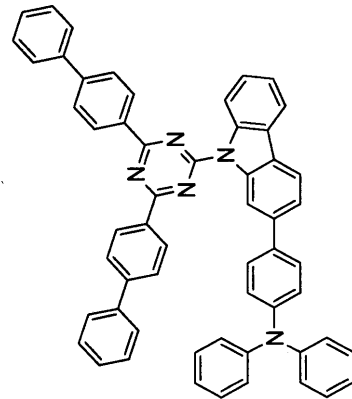
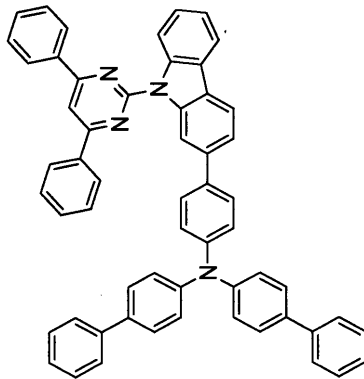
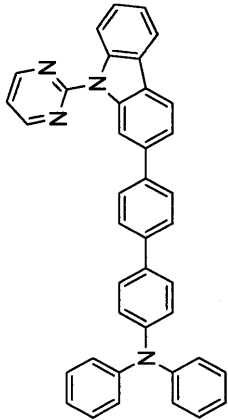
【化 8】



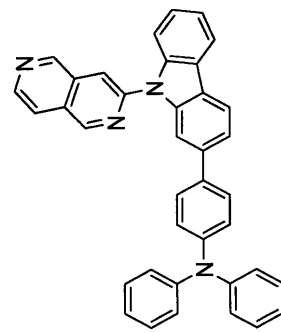
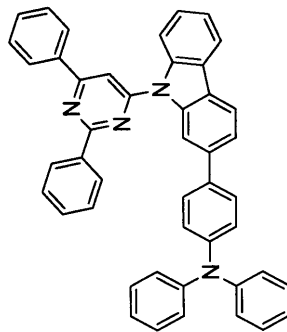
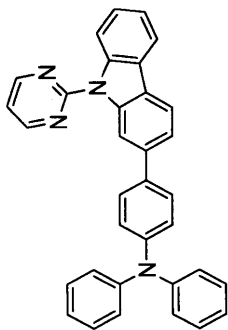
10



20

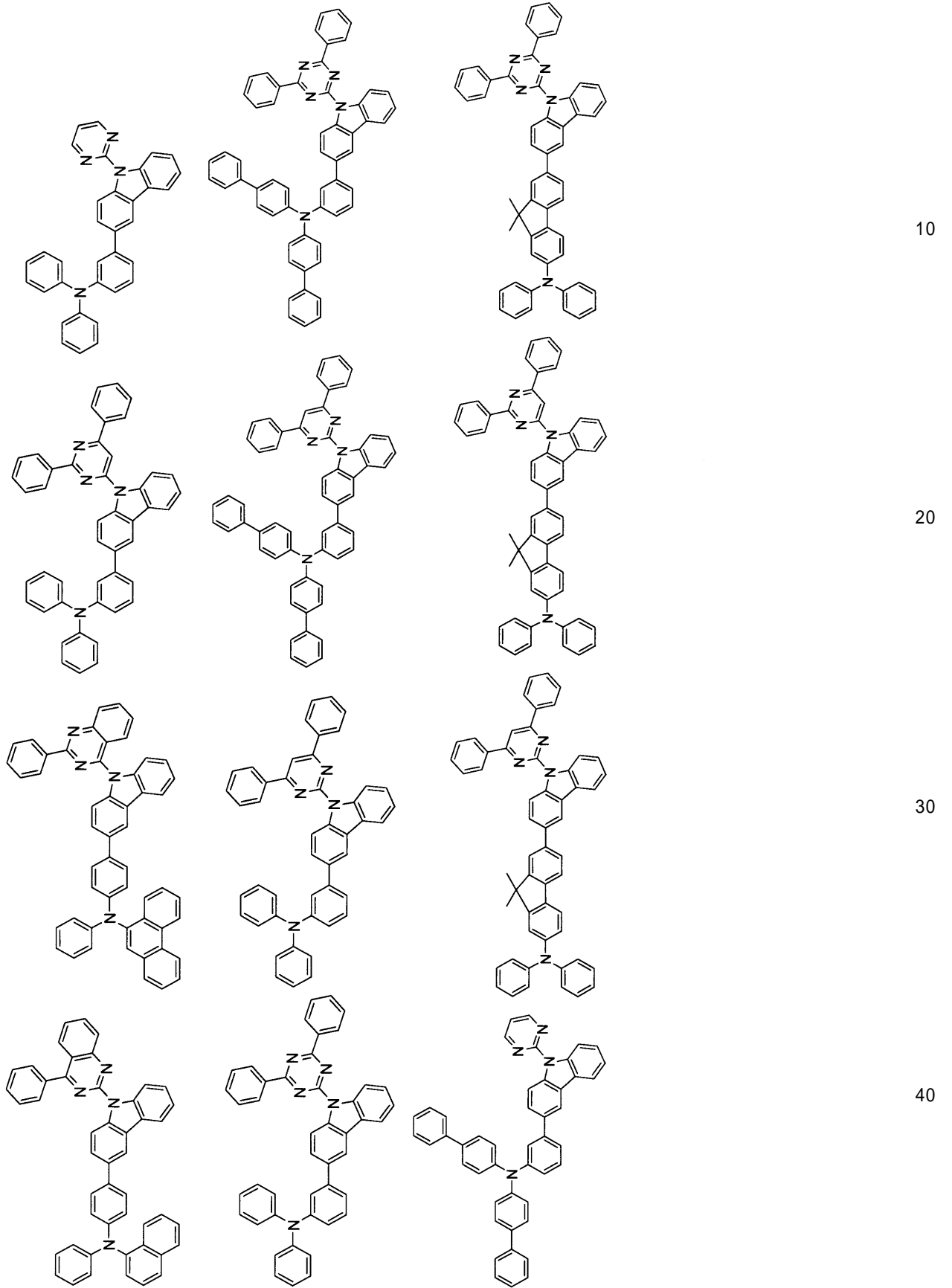


30

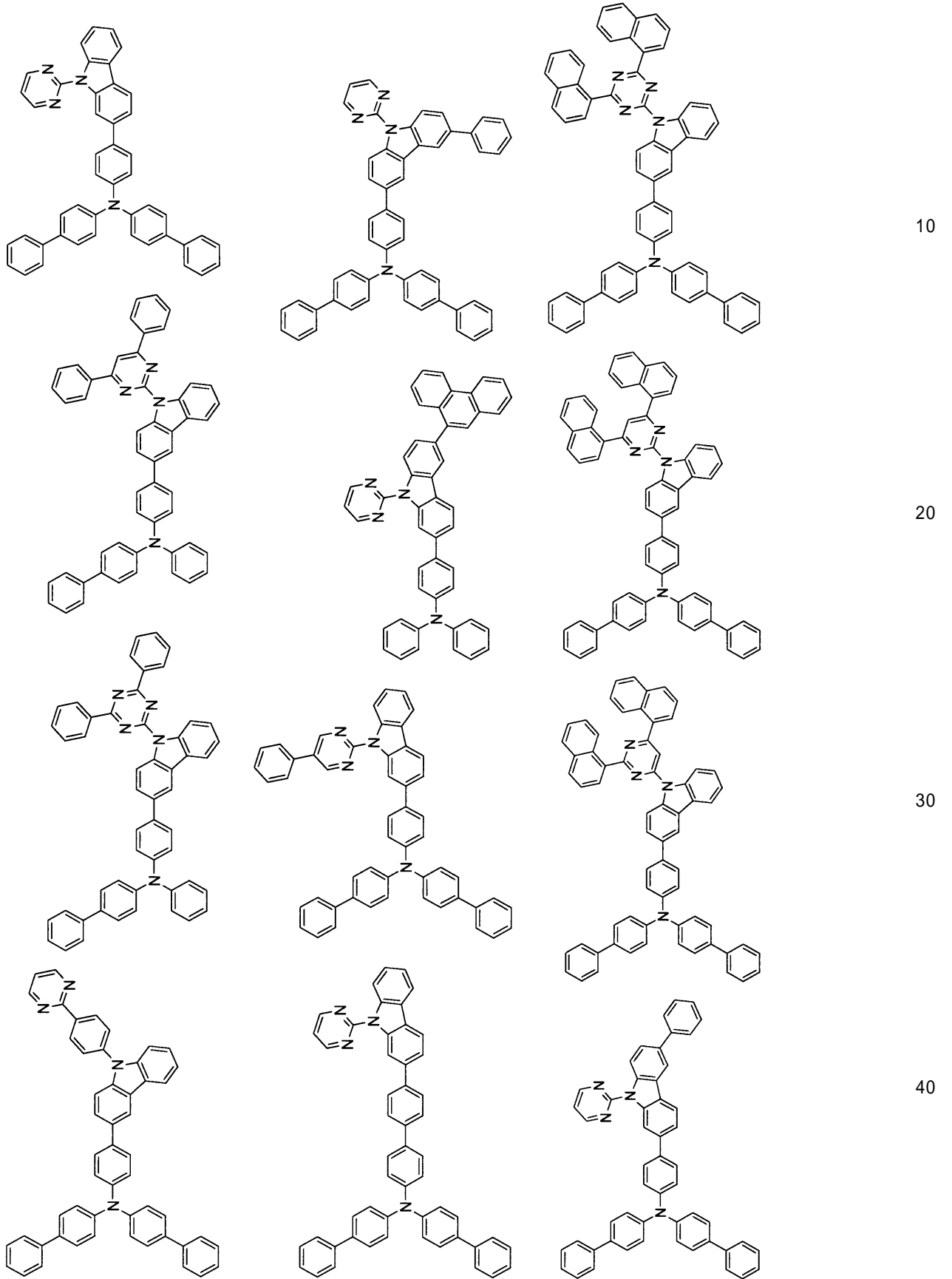


40

【化 9】

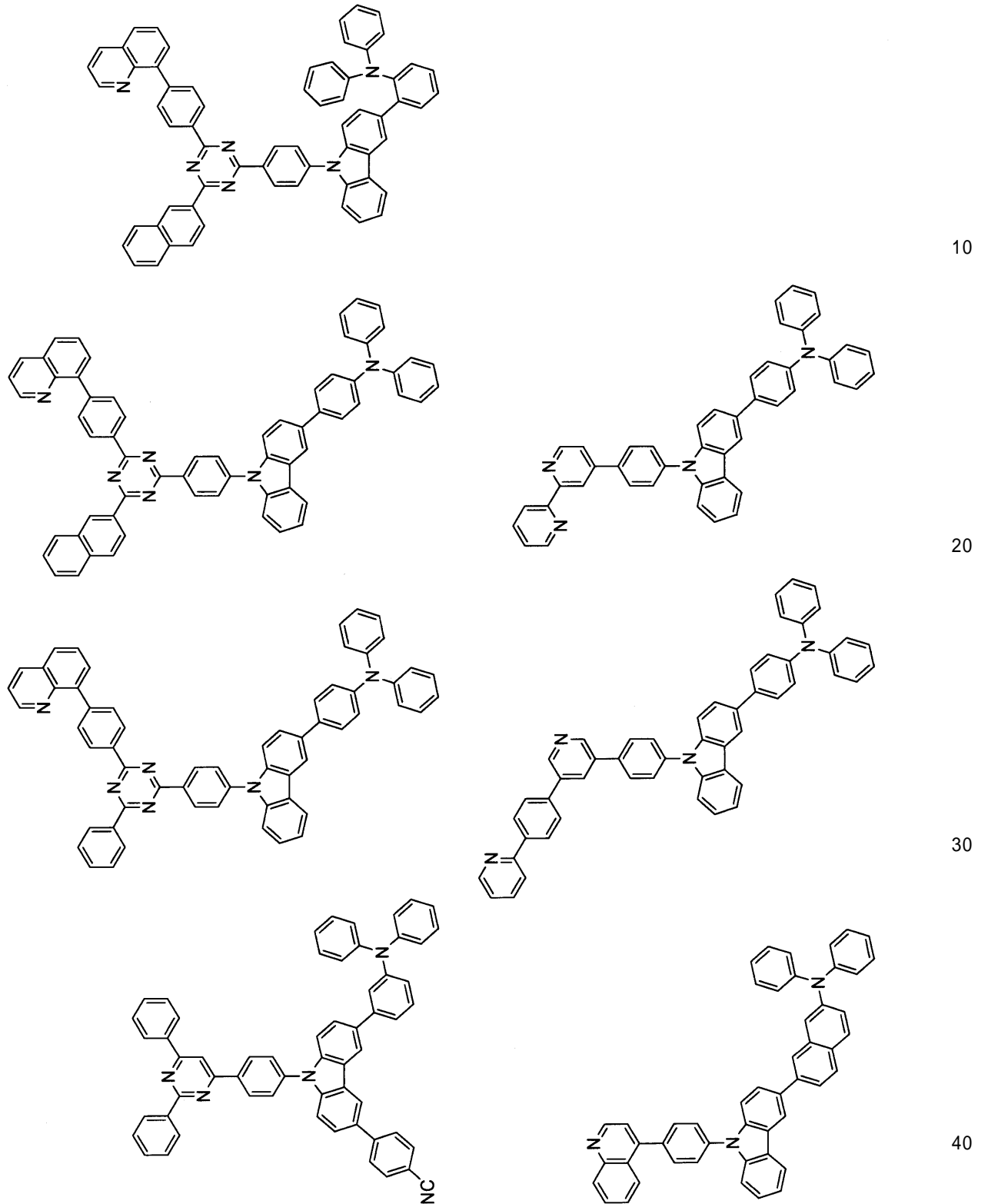


【化10】





## 【化 1 2】



## 【 0 0 4 0】

本発明の一形態に係る芳香族アミン誘導体は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用材料に用いることができ、例えば、正孔輸送材料、燐光ホスト材料や電荷輸送性材料として使用できる。

## 【 0 0 4 1】

本発明の他の態様である有機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、この有機薄膜層の少なくとも1層が上記の芳香族アミン誘導体を含有する。

本発明の一形態に係る有機EL素子の素子構造は、陽極、発光層及び陰極がこの順に積層していれば特に限定されず、その他の1以上の有機層又は無機層をさらに有してもよい。

【0042】

本発明の一形態に係る有機EL素子は、好ましくは、上記芳香族アミン誘導体を発光層に含有する燐光発光素子である。

このとき、発光層は上記芳香族アミン誘導体に加えて、後述する燐光性ドーパント（金属錯体）を含有すると好ましく、イリジウム錯体を含有するとより好ましい。

【0043】

また、本発明の一形態に係る有機EL素子において、上記有機薄膜層が正孔輸送層及び/又は正孔注入層を含み、上記の芳香族アミン誘導体が正孔輸送層及び正孔注入層の少なくとも一層に含有される構造としてもよい。

正孔輸送層及び/又は正孔注入層は、芳香族アミン誘導体から実質的になる（芳香族アミン誘導体を主成分として含有する）ように構成してもよいし、芳香族アミン誘導体のみから構成してもよい。

【0044】

加えて、本発明の一形態に係る有機EL素子において、上記有機薄膜層が電子輸送帯域を含み、上記の芳香族アミン誘導体が電子輸送帯域に含有される構造としてもよい。

電子輸送帯域を構成する層は、芳香族アミン誘導体から実質的になる（芳香族アミン誘導体を主成分として含有する）ように構成してもよいし、芳香族アミン誘導体のみから構成してもよい。

尚、上記電子輸送帯域とは、陰極と発光層に挟まれた部分であり、例えば後述する電子輸送層、電子注入層、正孔障壁層、トリプレット障壁層等が含まれる。

【0045】

有機EL素子の素子構成として、例えば下記の構成が挙げられる。これら素子構成において、発光層は、複数の発光層の積層体であってもよい。また、陽極と発光層の間には正孔輸送帯域を設けることが好ましい。

ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

【0046】

(1) 陽極/発光ユニット/陰極

上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) 正孔輸送層/発光層(/電子輸送層)

(b) 正孔輸送層/第一燐光発光層/第二燐光発光層(/電子輸送層)

(c) 正孔輸送層/燐光発光層/スペース層/蛍光発光層(/電子輸送層)

(d) 正孔輸送層/第一燐光発光層/第二燐光発光層/スペース層/蛍光発光層(/電子輸送層)

(e) 正孔輸送層/第一燐光発光層/スペース層/第二燐光発光層/スペース層/蛍光発光層(/電子輸送層)

(f) 正孔輸送層/燐光発光層/スペース層/第一蛍光発光層/第二蛍光発光層(/電子輸送層)

(g) 正孔輸送層/電子障壁層/発光層(/電子輸送層)

(h) 正孔輸送層/発光層/正孔障壁層(/電子輸送層)

(i) 正孔輸送層/蛍光発光層/トリプレット障壁層(/電子輸送層)

【0047】

上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることがで

10

20

30

40

50

きる。具体的には、上記積層発光層(d)において、正孔輸送層/第一燐光発光層(赤色発光)/第二燐光発光層(緑色発光)/スペース層/蛍光発光層(青色発光)/電子輸送層といった層構成等が挙げられる。

尚、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、寿命を向上させることができる。

#### 【0048】

タンデム型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

#### (2) 陽極/第一発光ユニット/中間層/第二発光ユニット/陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

#### 【0049】

図1に、本発明の一形態に係る有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット10とを有する。発光ユニット10は、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも1つの燐光発光層を含む発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔注入・輸送層6等、発光層5と陰極4との間に電子注入・輸送層7等を形成してもよい。また、発光層5の陽極3側に電子障壁層を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これにより、電子や正孔を発光層5に閉じ込めて、発光層5における励起子の生成確率を高めることができる。

#### 【0050】

尚、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。即ち、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。蛍光ホストについても同様である。

#### 【0051】

##### (基板)

本発明の一形態に係る有機EL素子は、透光性基板上に作製する。透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400nm~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。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原料として用いてなるものを挙げることができる。

#### 【0052】

##### (陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、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。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω以下が好ましい。陽極の膜厚は、材

10

20

30

40

50

料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選択される。

【0053】

(陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、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。また、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

10

【0054】

(発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

【0055】

20

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせる等して、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト(ホスト・コホストともいう)を採用してもよく、発光層が第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有し、前記第1ホスト材料が本発明の一形態に係る有機EL素子用材料であると好ましい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実現する態様が挙げられる。

【0056】

上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

30

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なってもよい。

【0057】

発光層は、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法(Langmuir-Blodgett法)等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液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。

発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。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。

40

【0058】

ドーパント材料としては、公知の蛍光型発光を示す蛍光ドーパント又は燐光型発光を示す燐光ドーパントから選ばれる。

蛍光ドーパントとしては、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、アリアルアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、硼素錯体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体等から選ばれる。好ましくは、フルオランテン誘導体、

50

ピレン誘導体、硼素錯体が挙げられる。

【0059】

発光層を形成する燐光ドーパント（燐光発光材料）は三重項励状態から発光することのできる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスmium錯体、白金錯体等の金属錯体、特にオルトメタル化錯体がより好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

10

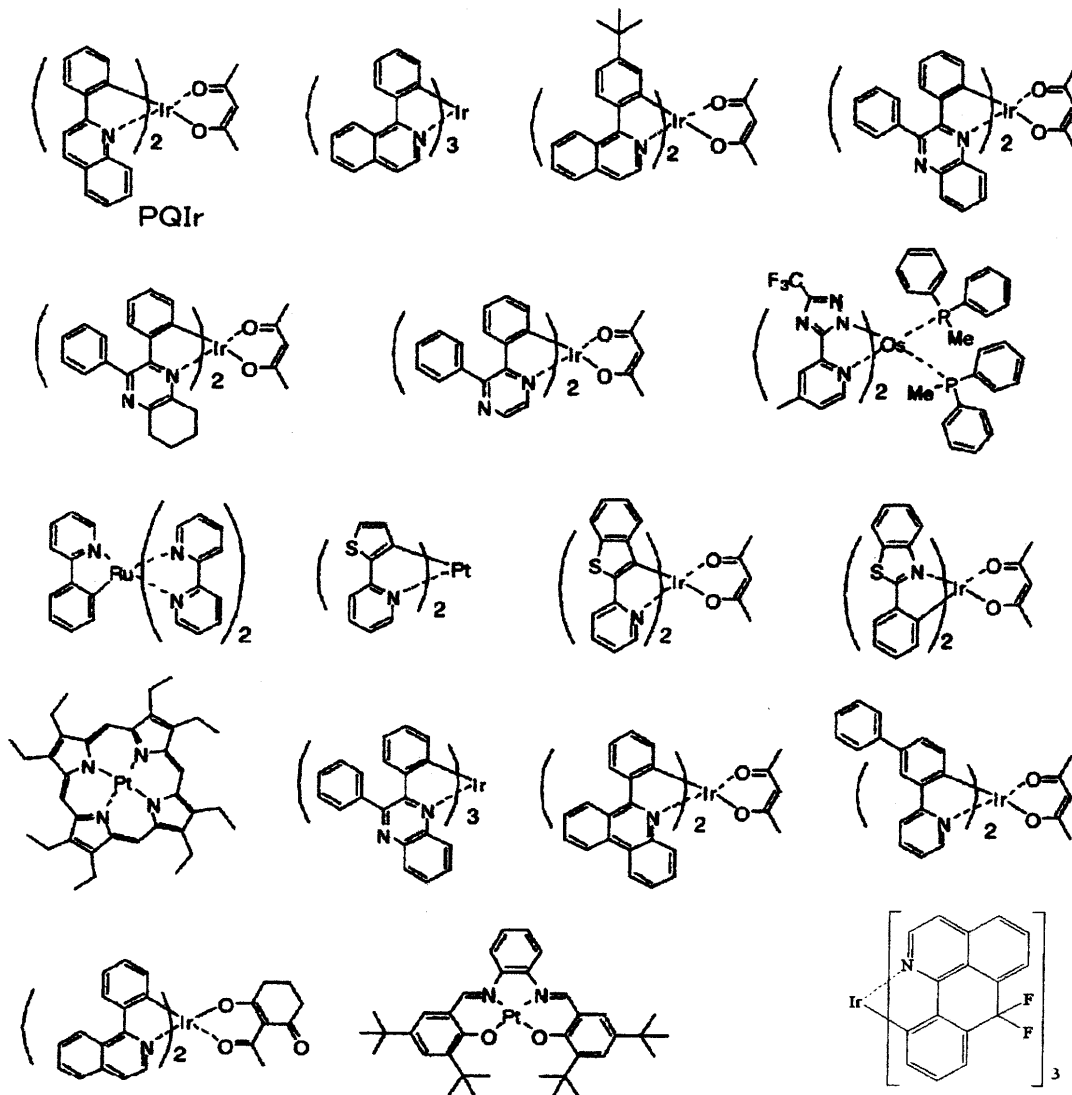
【0060】

燐光ドーパントの発光層における含有量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%が好ましく、1~30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

【0061】

燐光ドーパントとして好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

【化13】



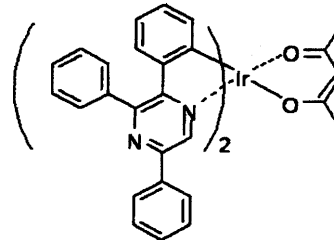
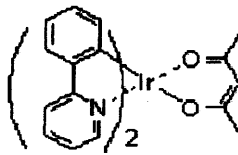
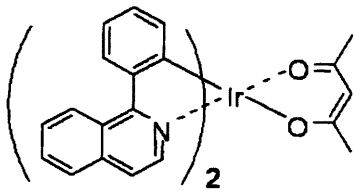
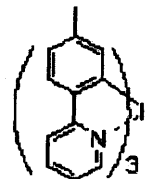
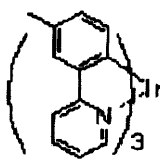
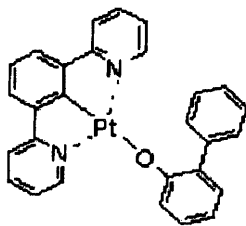
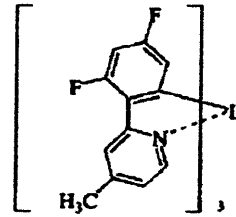
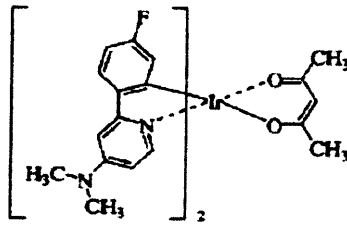
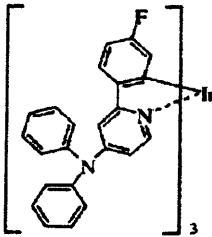
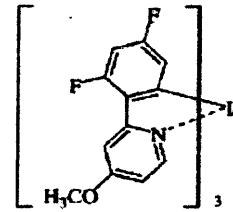
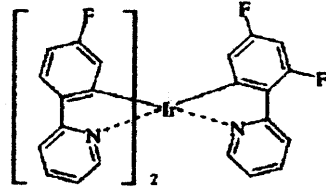
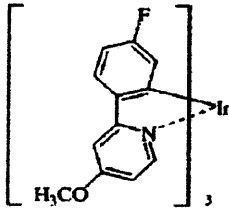
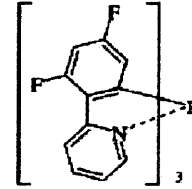
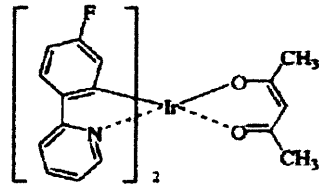
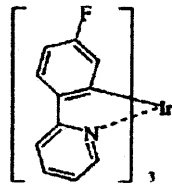
20

30

40

【0062】

【化14】



【0063】

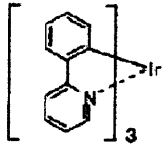
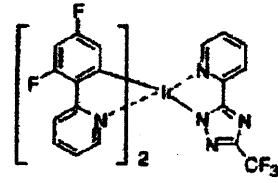
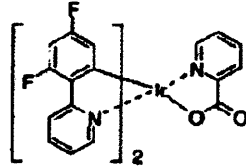
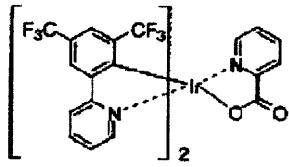
10

20

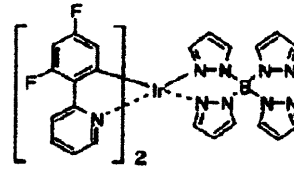
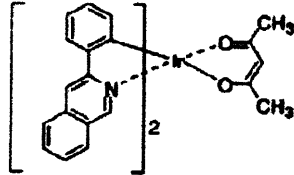
30

40

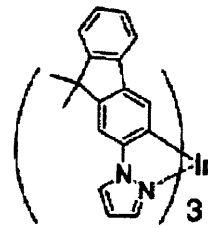
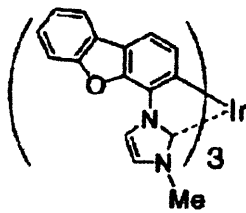
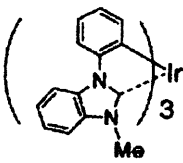
【化 1 5】



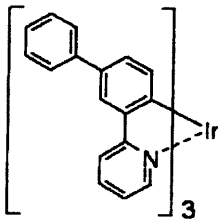
**Ir(ppy)<sub>3</sub>**



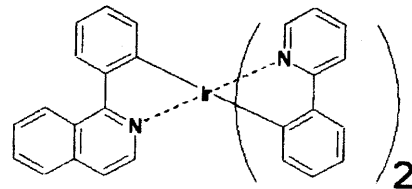
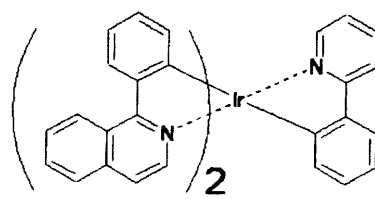
10



20

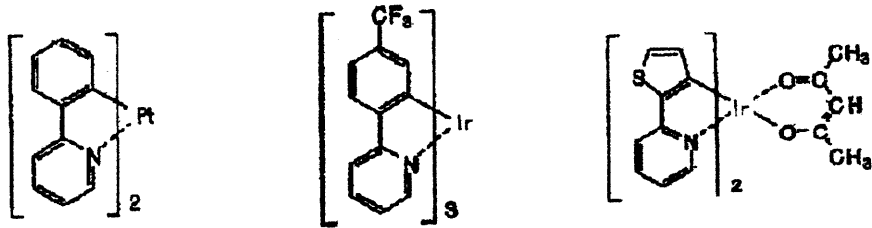


【 0 0 6 4 】



30

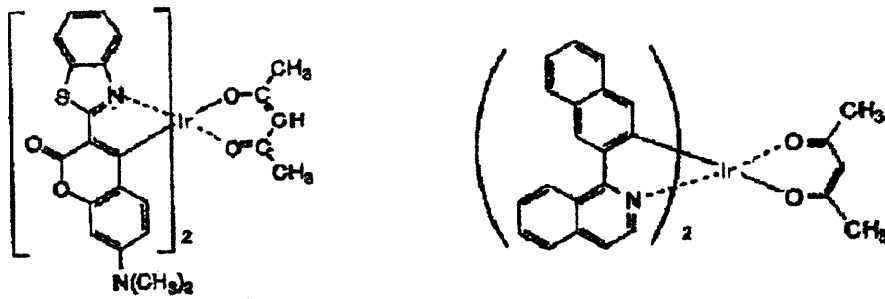
## 【化 1 6】



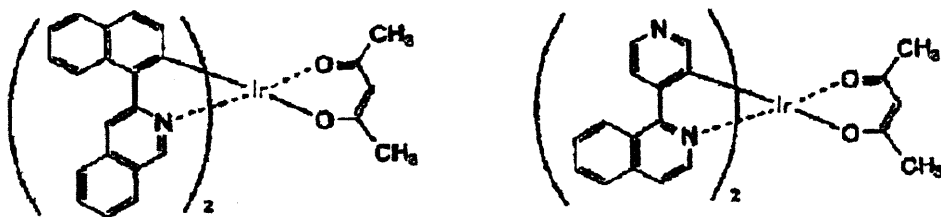
10



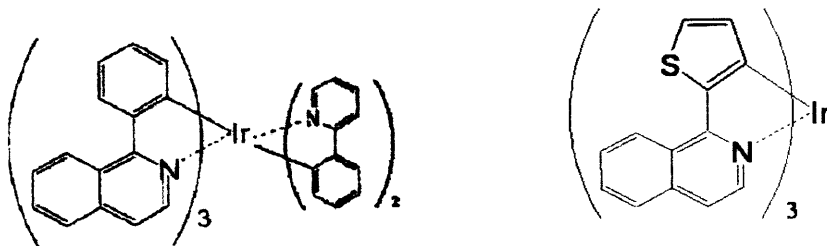
20



30



40



## 【0065】

燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めることにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の一形態に係る有機EL素子用材料は燐光ホストとして好適である。発光層は、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を1種含有していてもよく、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を2種以上含有していてもよい。

50

## 【0066】

本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を発光層のホスト材料として用いる場合、発光層に含まれる燐光ドーパント材料の発光波長は特に限定されない。なかでも、発光層に含まれる前記燐光ドーパント材料のうち少なくとも1種は、発光波長のピークが490nm以上700nm以下であることが好ましく、490nm以上650nm以下であることがより好ましい。発光層の発光色としては、例えば、赤色、黄色、緑色が好ましい。ホスト材料として本発明の一形態に係る化合物を用い、このような発光波長の燐光ドーパント材料をドーピングして発光層を構成することにより、長寿命な有機EL素子とすることができる。

## 【0067】

本発明の一形態に係る有機EL素子において、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

本発明の一形態に係る有機EL素子用材料とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。

## 【0068】

本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物で、燐光ホストとして好適な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、アリーールアミン誘導体、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、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

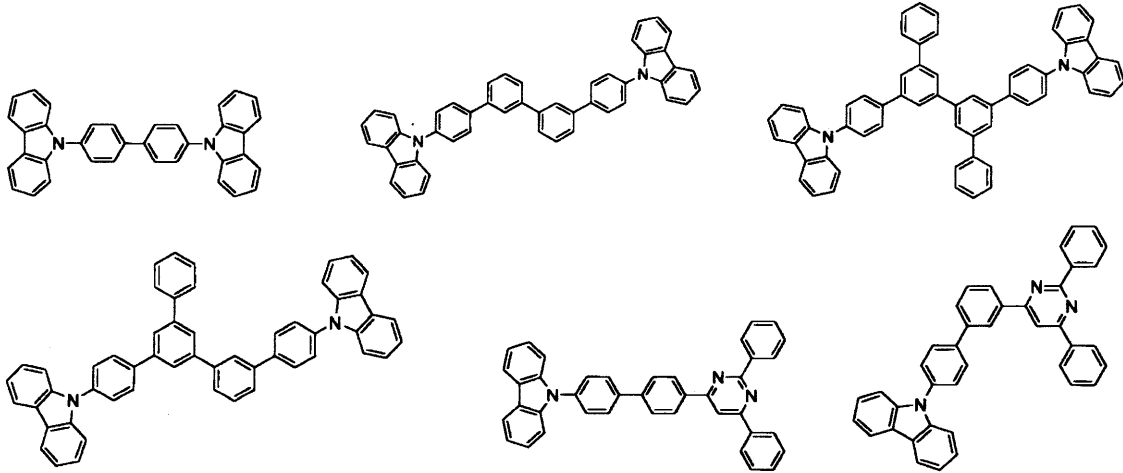
## 【0069】

10

20

30

## 【化 17】



10

## 【0070】

発光層が、第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有する場合、第1ホスト材料として本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を用い、第2ホスト材料として本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。尚、本発明における「第1ホスト材料」及び「第2ホスト材料」という用語は、発光層に含有されている複数のホスト材料が、互いに構造が異なるという意味であり、発光層中の各ホスト材料の含有量で規定されるものではない。

20

前記第2ホスト材料としては、特に限定されず、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料以外の化合物であり、かつ燐光ホストとして好適な化合物として前記した化合物と同じものが挙げられる。第2ホスト材料としては、シアノ基を有さない化合物が好ましい。また、第2ホストとしては、カルバゾール誘導体、アリアルアミン誘導体、フルオレノン誘導体、芳香族第三アミン化合物が好ましい。

## 【0071】

発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上であると発光層の形成が容易であり、50nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

30

## 【0072】

(電子供与性ドーパント)

本発明の一形態に係る有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、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。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

## 【0073】

アルカリ金属としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)、Cs(仕事関数:1.95eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0eV～2.5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。

40

## 【0074】

アルカリ金属化合物としては、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等のアルカリ酸化物、Li

50

F、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、Li<sub>2</sub>O、NaFが好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>O (0 < x < 1)、Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>O (0 < x < 1)等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。希土類金属化合物としては、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、ScO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>等が挙げられ、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>が好ましい。

【0075】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 $\beta$ -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体等が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0076】

電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物（発光材料や電子注入材料）を同時に蒸着させ、有機化合物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物：電子供与性ドーパント = 100 : 1 ~ 1 : 100、好ましくは5 : 1 ~ 1 : 5である。

【0077】

電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1 nm ~ 15 nmで形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み0.05 nm ~ 1 nmで形成する。

本発明の一形態に係る有機EL素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主成分：電子供与性ドーパント = 5 : 1 ~ 1 : 5であると好ましく、2 : 1 ~ 1 : 2であるとさらに好ましい。

【0078】

(電子輸送層)

電子輸送層は、発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

【0079】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素6員環もしくは5員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式(A)で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

【0080】

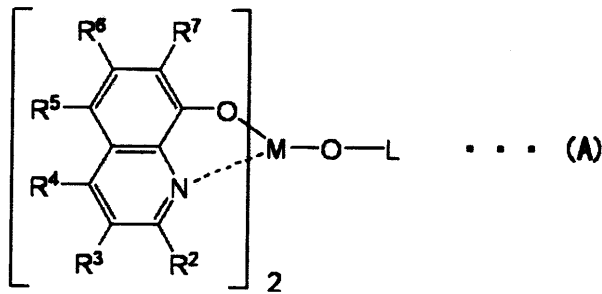
10

20

30

40

## 【化18】



10

## 【0081】

含窒素環金属キレート錯体である式(A)における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、炭素数1~40の炭化水素基、炭素数1~40のアルコキシ基、炭素数6~50のアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、又は、環形成炭素数5~50の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

## 【0082】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

置換されていてもよいアミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基が挙げられる。

20

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-NQ^1Q^2$ と表される。 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数1~20のアラルキル基を表す。 $Q^1$ 及び $Q^2$ の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

アリールアミノ基は $-NAr^1Ar^2$ と表され、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、炭素数6~50の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を表す。 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

## 【0083】

炭素数1~40の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基を含む。

アルコキシカルボニル基は $-COOY'$ と表され、 $Y'$ は炭素数1~20のアルキル基を表す。

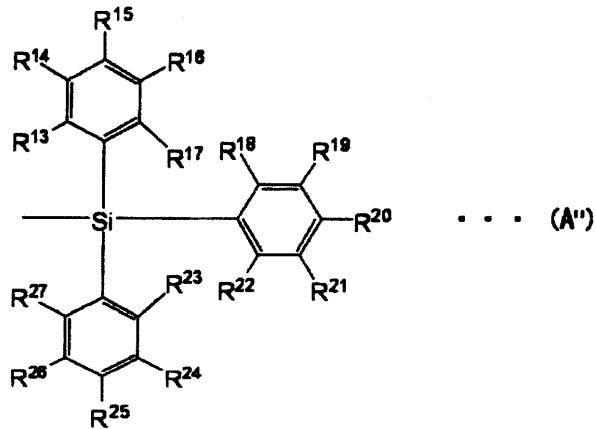
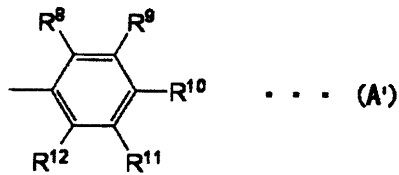
30

Mは、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)又はインジウム(In)であり、Inであると好ましい。

Lは、下記式(A')又は(A'')で表される基である。

## 【0084】

## 【化 19】



10

## 【0085】

式 (A') 中、R<sup>8</sup> ~ R<sup>12</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式 (A'') 中、R<sup>13</sup> ~ R<sup>27</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

20

## 【0086】

式 (A') 及び式 (A'') の R<sup>8</sup> ~ R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>27</sup> が示す炭素数 1 ~ 40 の炭化水素基は、含窒素環金属キレート錯体である前記式 (A) 中の R<sup>2</sup> ~ R<sup>7</sup> が示す炭化水素基と同様である。また、R<sup>8</sup> ~ R<sup>12</sup> 及び R<sup>13</sup> ~ R<sup>27</sup> の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の 2 価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン - 2, 2' - ジイル基、ジフェニルエタン - 3, 3' - ジイル基、ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイル基等が挙げられる。

30

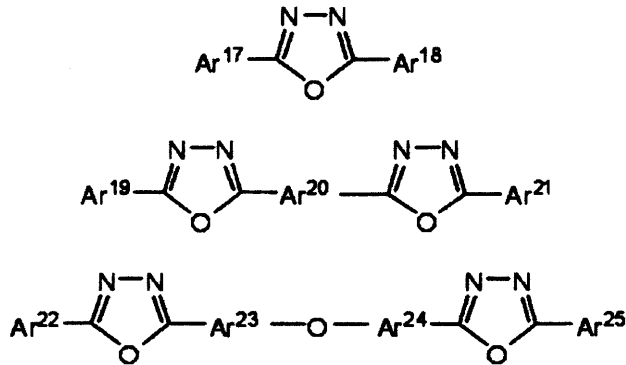
## 【0087】

電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記 8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシノール又は 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) アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のものを用いることができる。

## 【0088】

40

【化20】



10

【0089】

前記式中、 $Ar^{17}$ 、 $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ 及び $Ar^{25}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{17}$ と $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ と $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ と $Ar^{25}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基等が挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

【0090】

$Ar^{20}$ 、 $Ar^{23}$ 及び $Ar^{24}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{23}$ と $Ar^{24}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

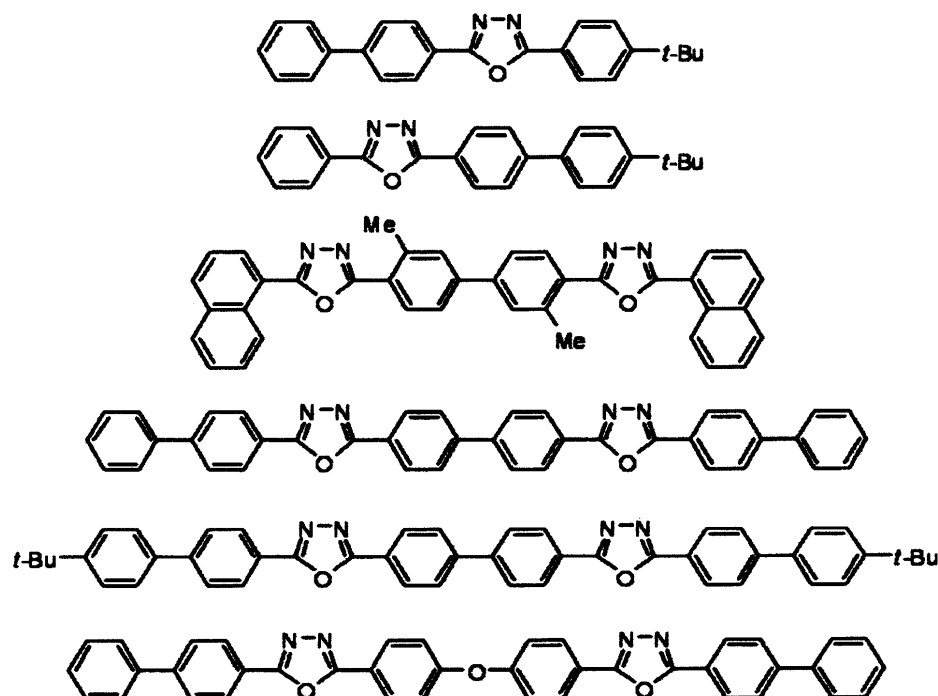
20

【0091】

これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

【0092】

【化21】



40

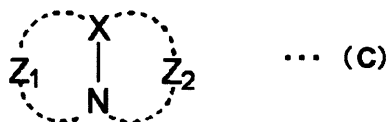
50

## 【 0 0 9 3 】

電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式 ( B ) に示す骨格を含有する 5 員環もしくは 6 員環や、下記式 ( C ) に示す構造のものが挙げられる。

## 【 0 0 9 4 】

## 【 化 2 2 】



10

## 【 0 0 9 5 】

前記式 ( C ) 中、X は炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z<sub>1</sub> ならびに Z<sub>2</sub> は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

## 【 0 0 9 6 】

含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5 員環もしくは 6 員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式 ( B ) と ( C ) もしくは上記式 ( B ) と下記式 ( D ) を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

20

## 【 0 0 9 7 】

## 【 化 2 3 】



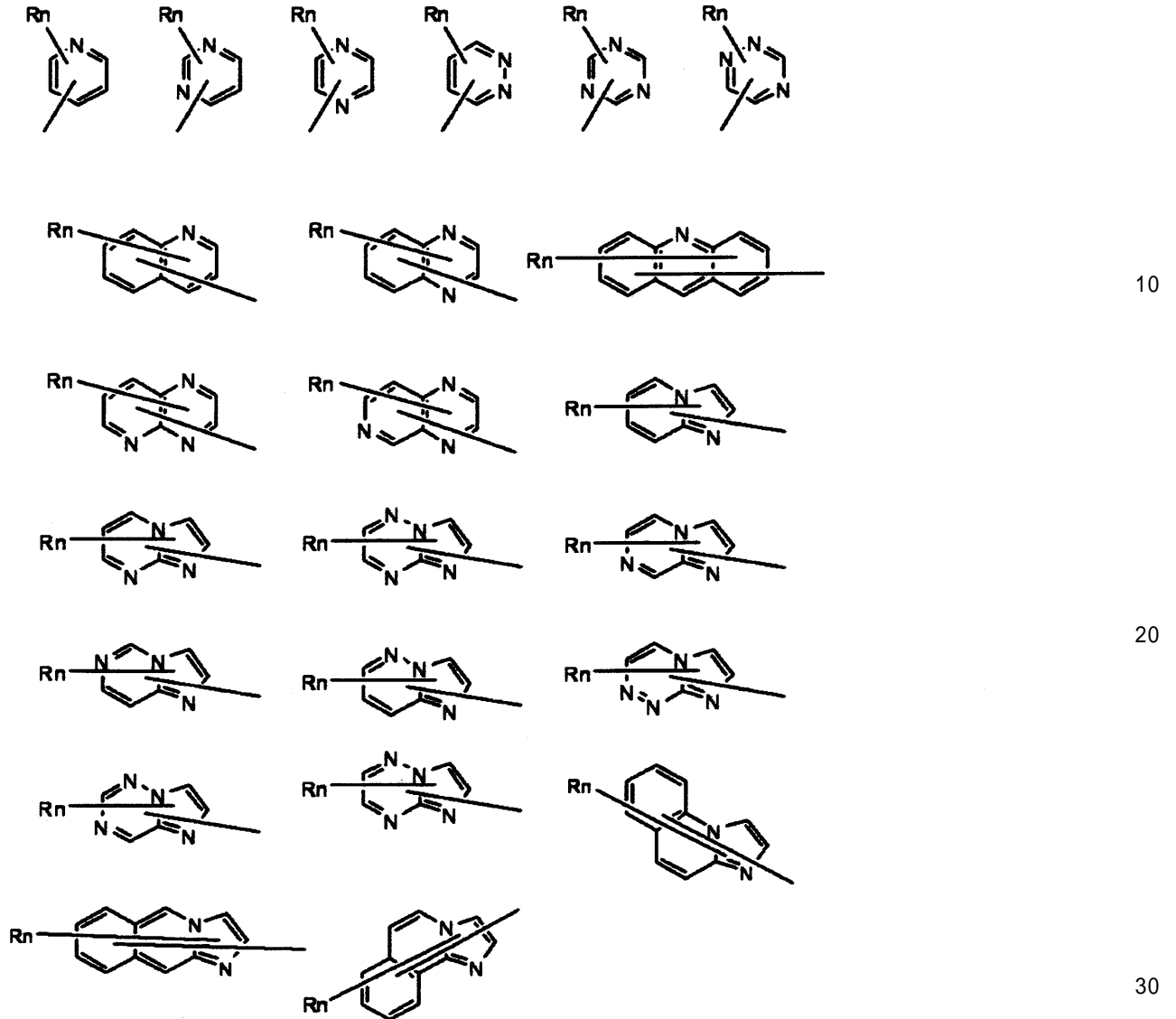
## 【 0 0 9 8 】

前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の式で表される含窒素複素環基から選択される。

30

## 【 0 0 9 9 】

## 【化24】

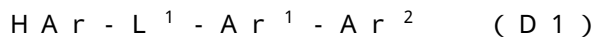


## 【0100】

前記各式中、Rは、炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数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以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。

## 【0101】

さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式(D1)で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。

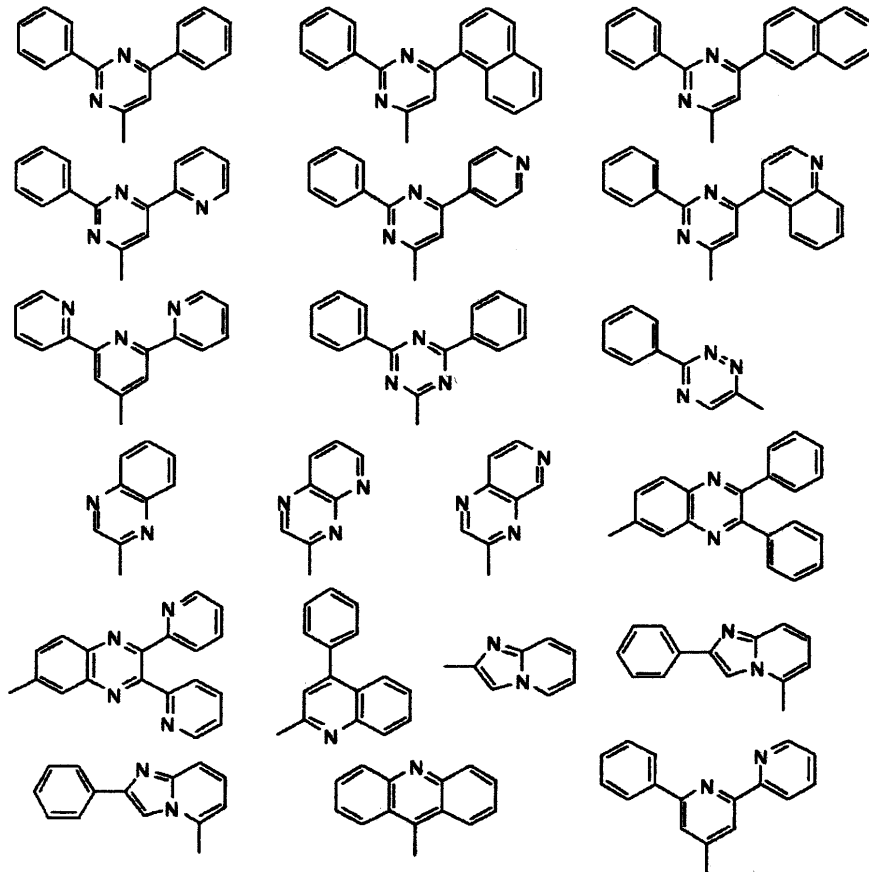


前記式(D1)中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、L<sup>1</sup>は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

## 【0102】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

【化25】



10

20

【0103】

前記式(D1)におけるL<sup>1</sup>は、例えば、下記の群から選択される。

【化26】

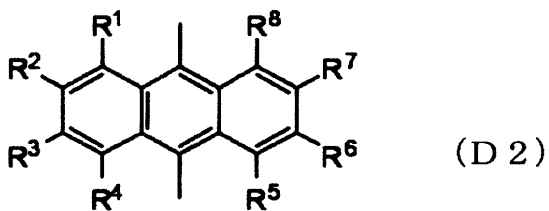


30

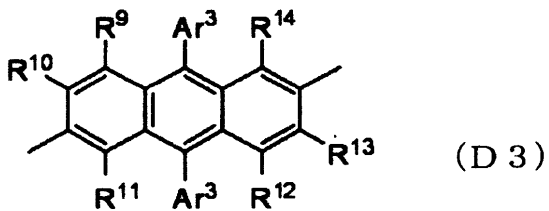
【0104】

前記式(D1)におけるAr<sup>1</sup>は、例えば、下記式(D2)、式(D3)のアリールアントラニル基から選択される。

【化27】



40



【0105】

50

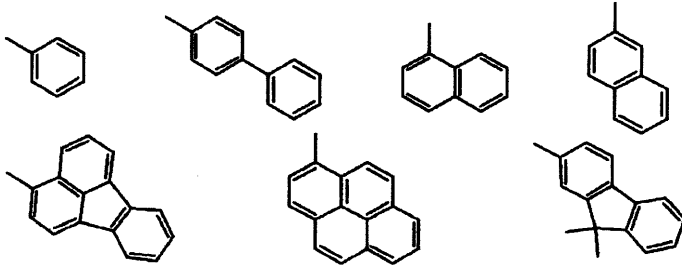
前記式(D2)、式(D3)中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~40のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数3~40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 $Ar^3$ は、置換もしくは無置換の炭素数6~40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3~40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。また、 $R^1 \sim R^8$ は、いずれも水素原子又は重水素原子である含窒素複素環誘導体であってもよい。

【0106】

前記式(D1)における $Ar^2$ は、例えば、下記の群から選択される。

10

【化28】



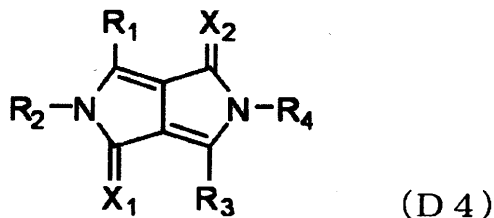
【0107】

20

電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

【0108】

【化29】



30

【0109】

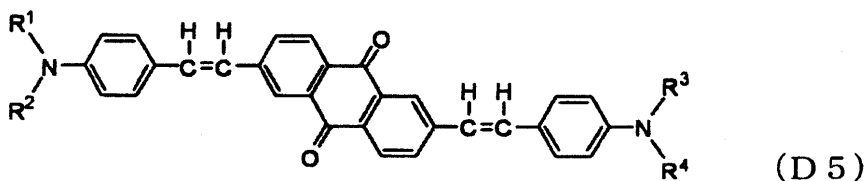
前記式(D4)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~20の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数3~20の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素数6~50の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数3~50の複素環基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又はジシアノメチレン基を表す。

【0110】

また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

【化30】

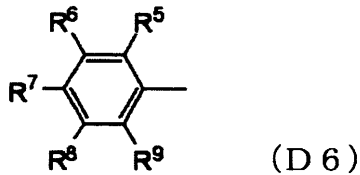
40



【0111】

前記式(D5)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は互いに同一の又は異なる基であって、下記式(D6)で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

## 【化 3 1】



## 【 0 1 1 2】

前記式 (D 6) 中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は互いに同一又は異なる基であつて、水素原子、重水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、飽和もしくは不飽和の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アミノ基、又は炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノ基である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  の少なくとも 1 つは水素原子、重水素原子以外の基である。

10

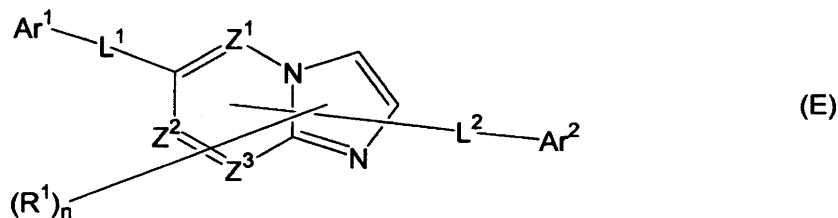
## 【 0 1 1 3】

さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基又は含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

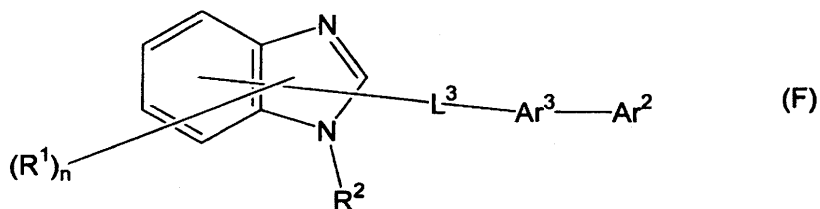
## 【 0 1 1 4】

本発明の一形態に係る有機 EL 素子の電子輸送層は、下記式 (E) ~ (G) で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも 1 種含むことが特に好ましい。

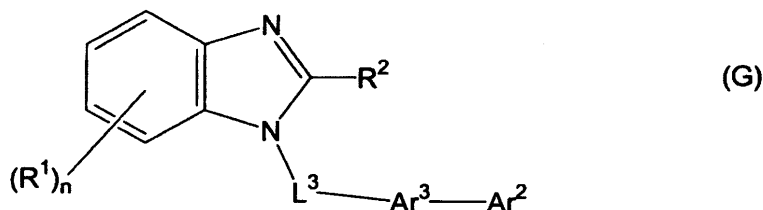
## 【化 3 2】



20



30



## 【 0 1 1 5】

(式 (E) ~ 式 (G) 中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  及び  $Z^3$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

40

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 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 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロ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る。

## 【 0 1 1 6】

$n$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R^1$  は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する 2 つの  $R^1$  同士が互いに結合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

50

$Ar^1$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基である。

$Ar^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基である。

【0117】

但し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10 ~ 50 の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の縮合芳香族複素環基である。

$Ar^3$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリーレン基である。

$L^1$ 、 $L^2$  及び  $L^3$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基である。)

【0118】

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリール基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ [1, 2 - a] ピリジニル基、イミダゾ [1, 2 - a] ピリミジニル基等が挙げられる。

【0119】

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基としては、前記アルキル基の 1 又は 2 以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素及び臭素から選ばれる少なくとも 1 のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位としては有する基が挙げられる。

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基としては、前記アリール基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数 9 ~ 50 の 2 価の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリール基として記載した縮合芳香族複素環基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

【0120】

電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは 1 nm ~ 100 nm である。

また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、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。

【0121】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニ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ニドとしては、例えば、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$  及び  $Na_2O$  が挙げられ、好ましいアルカリ土類

10

20

30

40

50

金属カルコゲニドとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS及びCaSeが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及びNaCl等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>及びBeF<sub>2</sub>等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0122】

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

10

【0123】

このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、0.1nm～15nm程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

【0124】

(正孔輸送層)

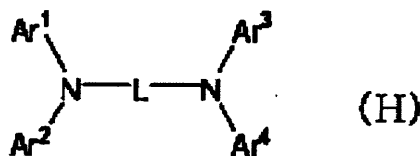
発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

20

【0125】

正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記式(H)で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

【化33】



30

【0126】

前記式(H)において、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、又は、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

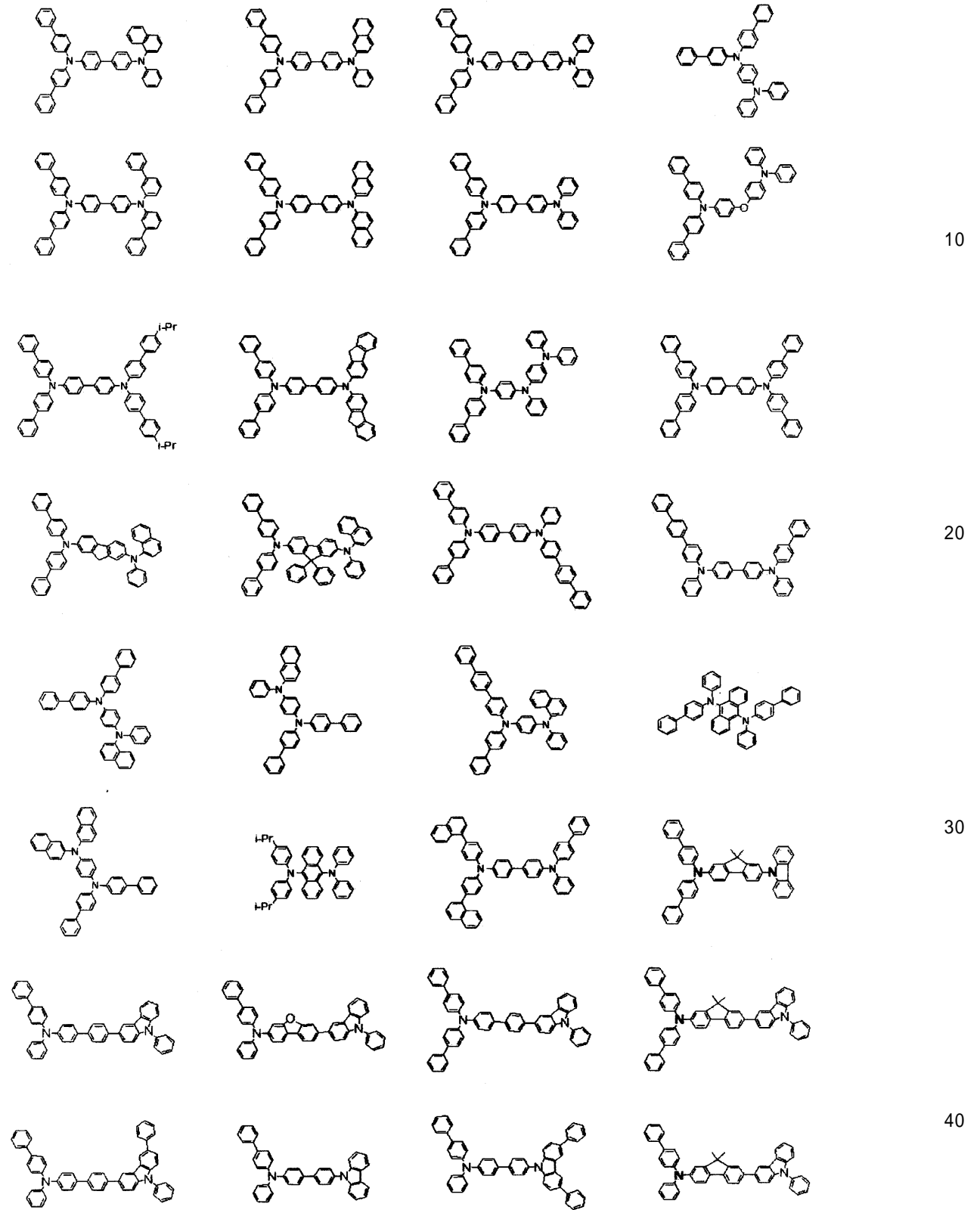
また、前記式(H)において、Lは置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

40

【0127】

式(H)の化合物の具体例を以下に記す。

## 【化 3 4】

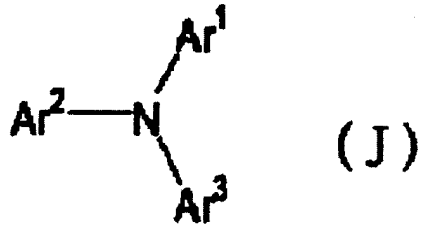


## 【 0 1 2 8 】

また、下記式 ( J ) の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

## 【 0 1 2 9 】

【化 3 5】



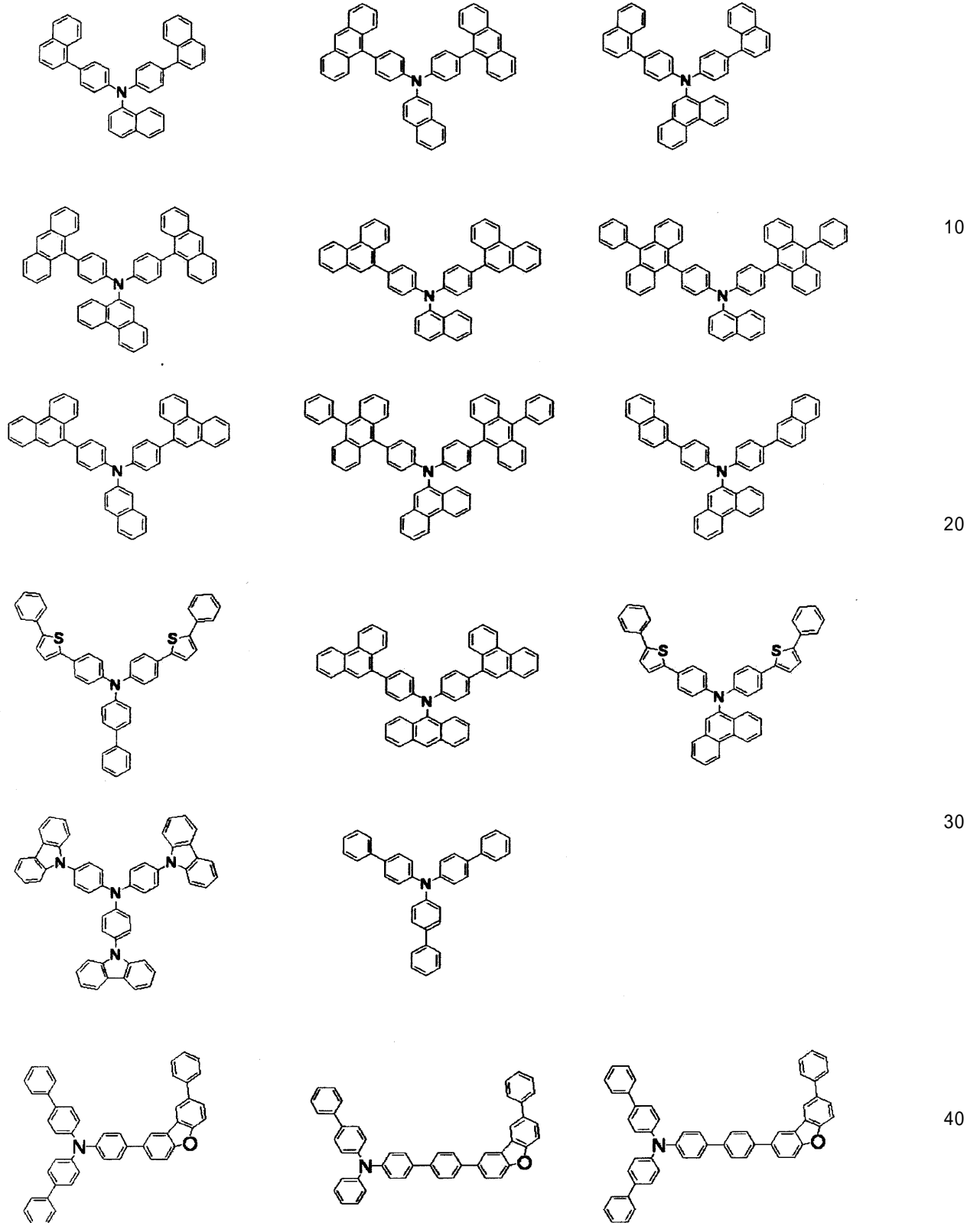
【0130】

前記式 (J) において、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>3</sup> の定義は前記式 (H) の Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup> の定義と同様である。以下に式 (J) の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

10

【0131】

## 【化 3 6】



## 【 0 1 3 2】

本発明の一形態に係る有機 EL 素子の正孔輸送層は第 1 正孔輸送層（陽極側）と第 2 正孔輸送層（陰極側）の 2 層構造にしてもよい。

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10 ~ 200 nm であるのが好ましい。

## 【 0 1 3 3】

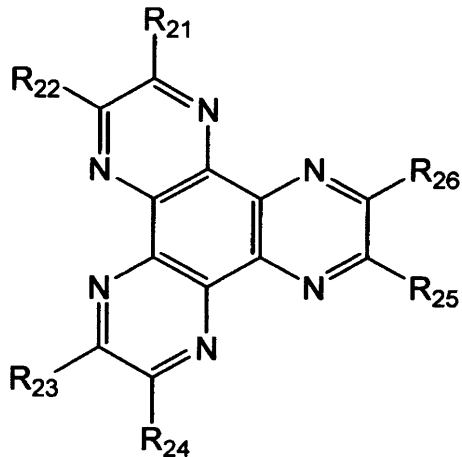
本発明の一形態に係る有機 EL 素子では、正孔輸送層又は第 1 正孔輸送層の陽極側にア

クセプター材料を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

前記アクセプター材料としては下記式 (K) で表される化合物が好ましい。

【0134】

【化37】



(K)

10

【0135】

(上記式 (K) 中、R<sub>21</sub> ~ R<sub>26</sub> は互いに同一でも異なっていてもよく、それぞれ独立にシアノ基、-CONH<sub>2</sub>、カルボキシル基、又は-COOR<sub>27</sub> (R<sub>27</sub> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を表す) を表す。ただし、R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub> 及び R<sub>24</sub>、並びに R<sub>25</sub> 及び R<sub>26</sub> の 1 又は 2 以上の対が一緒になって -CO-O-CO- で示される基を形成してもよい。)

20

R<sub>27</sub> としては、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、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アクセプター材料を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5 ~ 20 nm であるのが好ましい。

【0136】

(n/pドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第 3695714 号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング (n) やアクセプター性材料のドーピング (p) により、キャリア注入能を調整することができる。

30

nドーピングの代表例としては、電子輸送材料に Li や Cs 等の金属をドーピングする方法が挙げられ、pドーピングの代表例としては、正孔輸送材料に F<sub>4</sub>TCNQ (2, 3, 5, 6-Tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane) 等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

【0137】

(スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

40

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが 2.6 eV 以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0138】

(障壁層)

50

本発明の一形態に係る有機EL素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドープメント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

#### 【0139】

トリプレット障壁層を設ける場合、燐光素子においては、発光層中の燐光発光性ドープメントの三重項エネルギーを $E^T_d$ 、トリプレット障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを $E^T_{TB}$ とすると、 $E^T_d < E^T_{TB}$ のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドープメントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドープメント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができることと推測される。ただし、 $E^T_d < E^T_{TB}$ の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差  $E^T = E^T_{TB} - E^T_d$  が小さい場合には、実際の素子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差  $E^T$  を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差  $E^T$  は大きい程好ましく、 $0.1\text{ eV}$ 以上であるとさらに好ましく、 $0.2\text{ eV}$ 以上であると特に好ましい。一方、蛍光素子においては、国際公開WO2010/134350A1に記載するTTF素子構成のトリプレット障壁層として、本発明の一形態に係る有機EL素子用材料を用いることもできる。

#### 【0140】

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度 $0.04 \sim 0.5\text{ MV/cm}$ の範囲において、 $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

電子注入層は、電界強度 $0.04 \sim 0.5\text{ MV/cm}$ の範囲において、 $10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

#### 【0141】

本発明の一形態に係る有機EL素子は、有機ELパネルモジュール等の表示部品；テレビ、携帯電話、パーソナルコンピュータ等の表示装置；及び照明、車両用灯具等の発光装置等の電子機器に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0142】

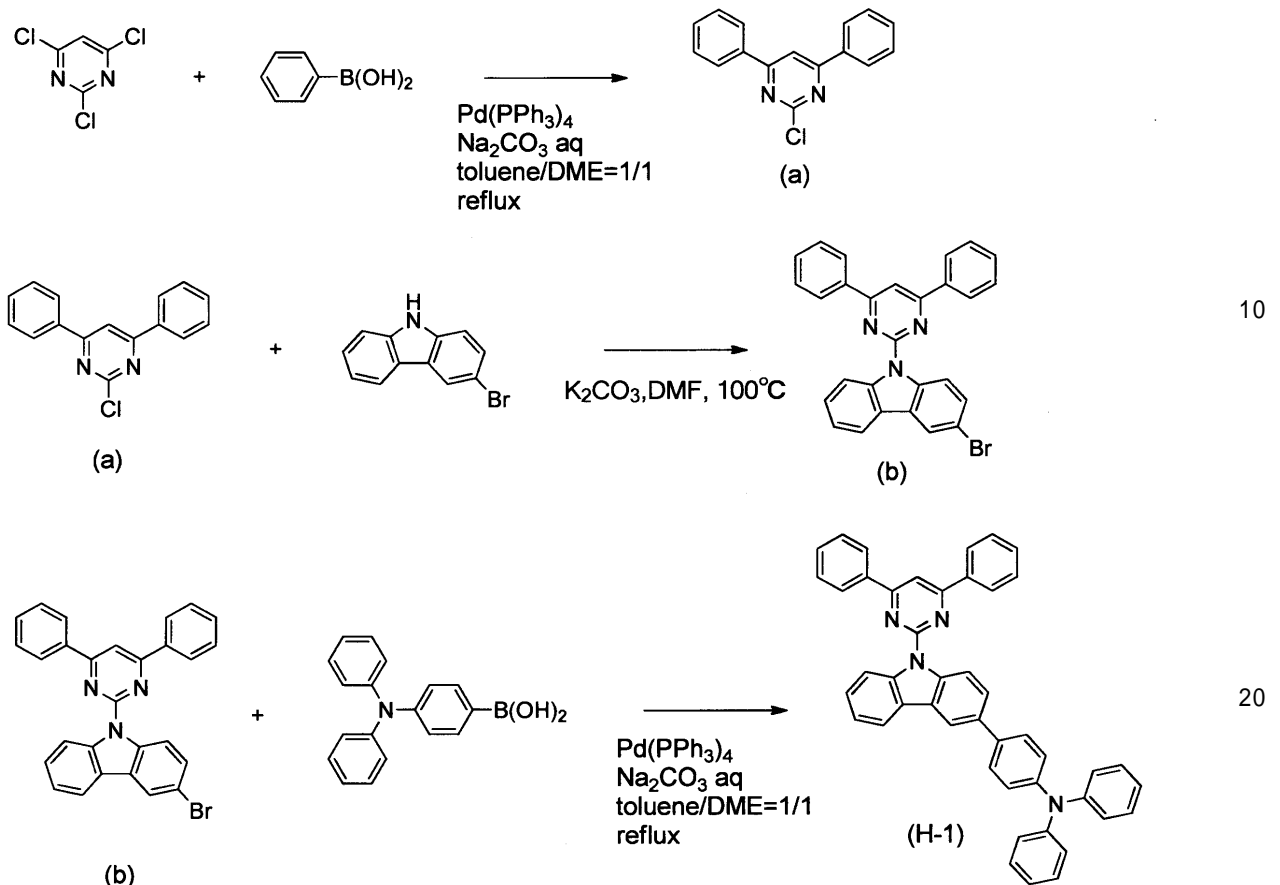
実施例 1

10

20

30

## 【化38】



アルゴン雰囲気下、500 mL三口フラスコに、2,4,6-トリクロロピリミジン (5 g、27.3 mmol)、フェニルボロン酸 (6.7 g、54.9 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (1.26 g、1.09 mmol)、ジメトキシエタン (DME、100 mL)、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (82 mL、164 mmol) を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (a) (5.6 g、収率76.9%) を得た。

## 【0143】

アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体 (a) (5.3 g、20 mmol)、3-プロモカルバゾール (5.17 g、21 mmol)、炭酸カリウム (3.32 g、24 mmol)、ジメチルホルムアミド (DMF、50 mL) を加え8時間、100 で加熱還流した。室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (b) (9.3 g、収率97.6%) を得た。

## 【0144】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体 (b) (2.4 g、5 mmol)、ジフェニルアミノフェニルボロン酸 (1.4 g、5 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (120 mg、0.1 mmol)、ジメトキシエタン (DME、10 mL)、トルエン (10 mL)、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (7.5 mL、15 mmol) を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物 H-1 (2.1 g、収率65.5%) を得た。

得られた化合物について、HPLC及びFD-MS分析を行った。分析結果を以下に示

10

20

30

40

50

す。

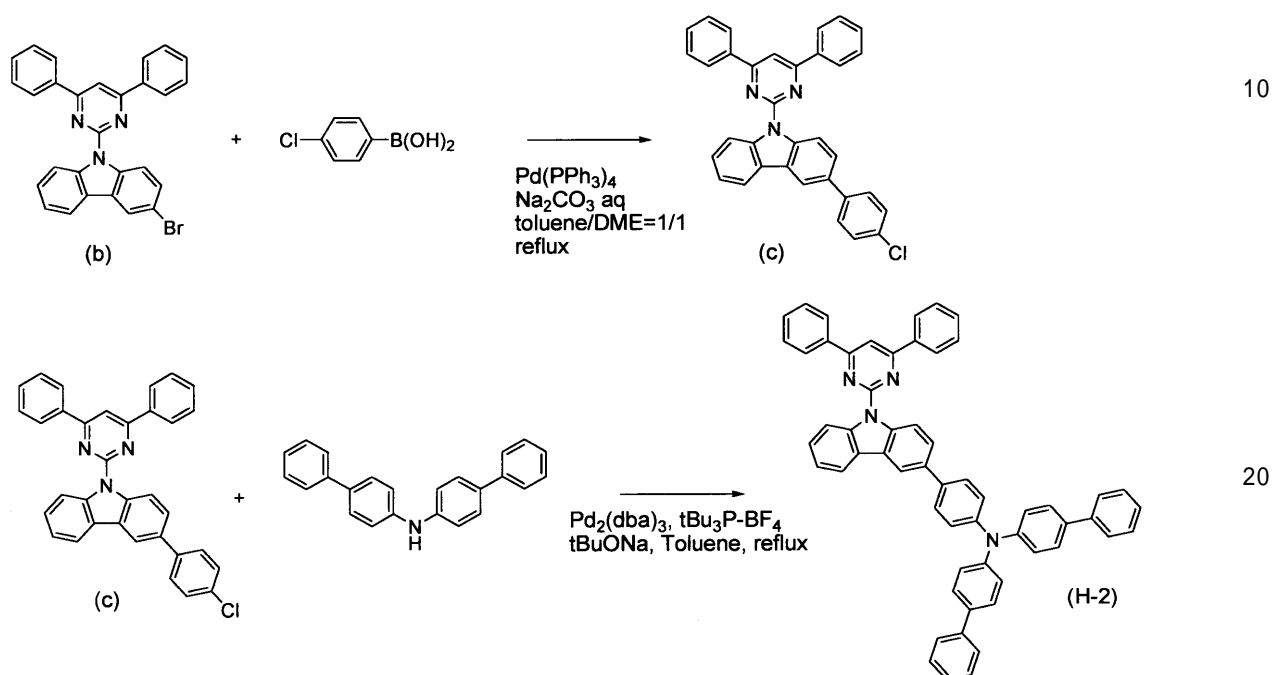
HPLC : 純度 99.5%

FD-MS : calcd for  $C_{46}H_{32}N_4 = 640.77$   
found  $m/z = 641 (M+100)$

【0145】

実施例 2

【化39】



アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体 (b) (6.9 g、14.5 mmol)、4-クロロフェニルボロン酸 (2.38 g、15.2 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (335 mg、0.29 mmol)、ジメトキシエタン (DME、30 mL)、トルエン (30 mL)、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (22 mL、44 mmol) を加え加熱還流下 8 時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (c) (6.56 g、収率 89.1%) を得た。

【0146】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体 (c) (2 g、3.9 mmol)、ビス(4-フェニルフェニル)アミン (1.25 g、3.9 mmol)、トリス(ジベンジリデン)アセトンジパラジウム (71 mg、0.078 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボウ酸塩 (87 mg、0.3 mmol)、t-ブチルホスホニウム (0.52 g、5.5 mmol)、無水キシレン (20 mL) を順次加えて 8 時間加熱還流した。

【0147】

室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、H-2 (2 g、収率 64.7%) を得た。

得られた化合物について、HPLC 及び FD-MS 分析を行った。分析結果を以下に示す。

HPLC : 純度 99.6%

FD-MS : calcd for  $C_{58}H_{40}N_4 = 792.96$ 、  
found  $m/z = 793 (M+100)$

【0148】

10

20

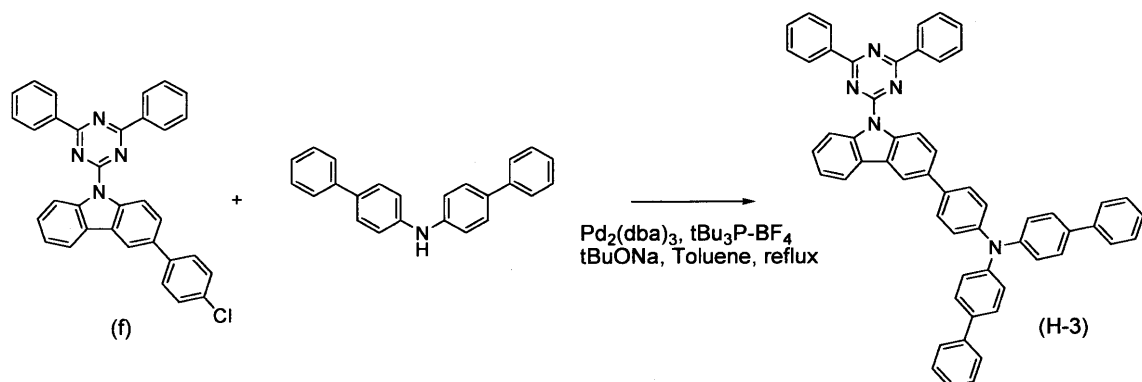
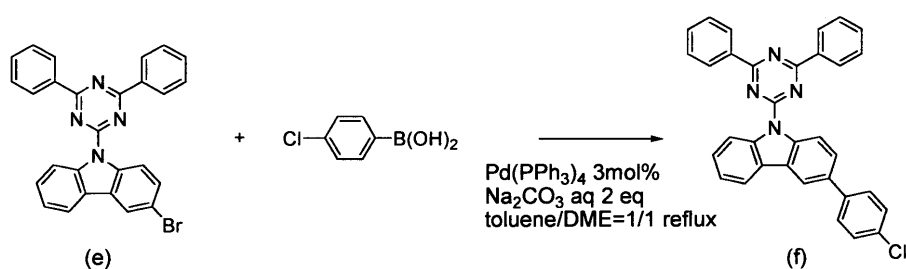
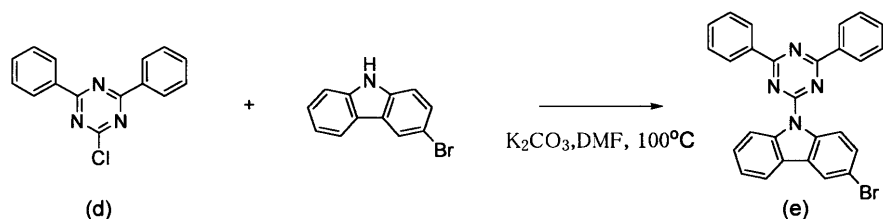
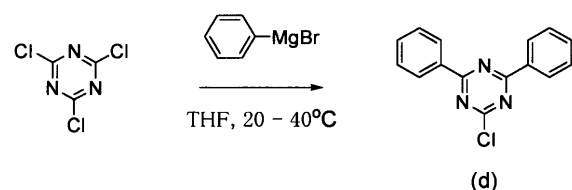
30

40

50

## 実施例 3

## 【化 4 0】



アルゴン雰囲気下、500 mL三口フラスコに、2,4,6-トリクロロトリアジン(47.2 g、256 mmol)、脱水テトラヒドロフラン(THF、470 mL)を投入し、反応液の温度を20~40 に保ちながら、1 M-フェニルマグネシウムブロマイド(640 mL、640 mmol)を30分かけて滴下し、16時間攪拌した。次いで、反応液を5~15 に保ちながら、イオン交換水150 mLを滴下した。酢酸エチルを用いて反応物を抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧下留去したのち得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(d)(22.7 g、収率33%)を得た。

## 【0149】

アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体(d)(5.3 g、20 mmol)、3-ブロモカルバゾール(5.17 g、21 mmol)、炭酸カリウム(3.32 g、24 mmol)、ジメチルホルムアミド(DMF、50 mL)を加え8時間、100 で加熱還流した。室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(e)(8.9 g、収率93.2%)を得た。

## 【0150】

アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体(e)(6.9 g、14.5 mmol)

10

20

30

40

50

mol)、4-クロロフェニルボロン酸(2.38g、15.2mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(335mg、0.29mmol)、ジメトキシエタン(DME、30mL)、トルエン(30mL)、2M炭酸ナトリウム水溶液(22mL、44mmol)を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(f)(6.45g、収率87.4%)を得た。

【0151】

アルゴン雰囲気下、100mL三口フラスコに、中間体(f)(2g、3.9mmol)、ビスピフェニルアミン(1.3g、3.9mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(71mg、0.078mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボorate(0.09g、0.3mmol)、t-ブチキシナトリウム(0.52g、5.5mmol)、無水キシレン(20mL)を順次加えて8時間加熱還流した。

【0152】

室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、H-3(2.3g、収率74.3%)を得た。

得られた化合物について、HPLC及びFD-MS分析を行った。分析結果を以下に示す。

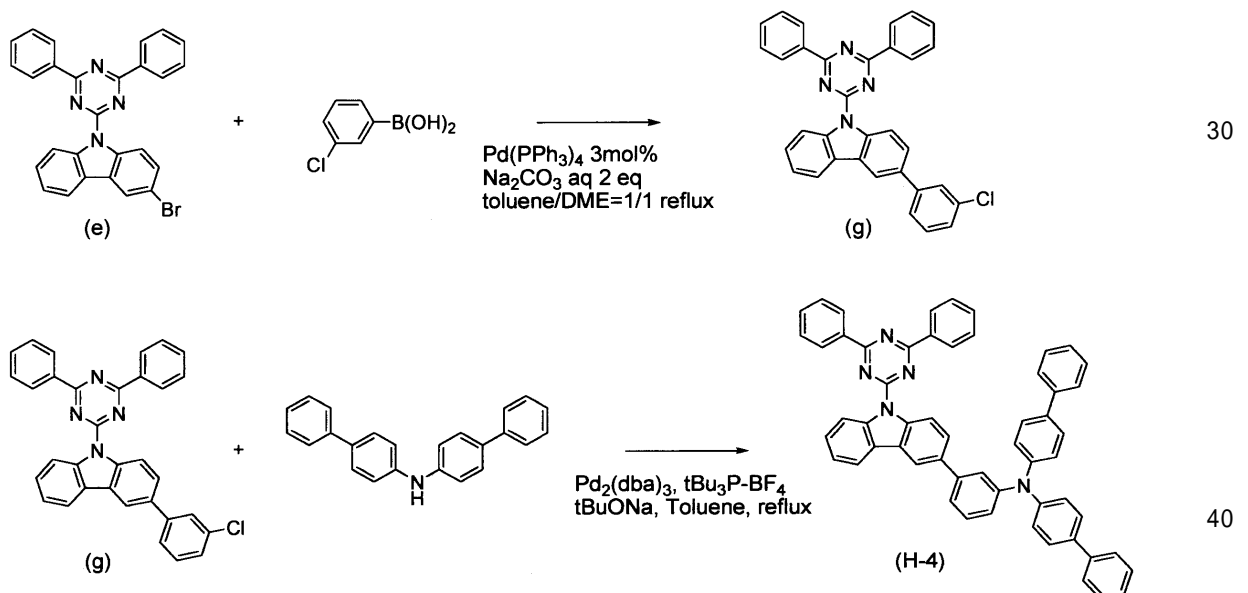
HPLC: 純度99.5%

FD-MS: calcd for C<sub>57</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub> = 793.95,  
found m/z = 794 (M+100)

【0153】

実施例4

【化41】



アルゴン雰囲気下、300mL三口フラスコに、中間体(e)(6.9g、14.5mmol)、3-クロロフェニルボロン酸(2.38g、15.2mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(335mg、0.29mmol)、ジメトキシエタン(DME、30mL)、トルエン(30mL)、2M炭酸ナトリウム水溶液(22mL、44mmol)を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(g)(6.3g、収率85.4%)を得た。

10

20

30

40

50

## 【0154】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体 (g) (2 g、3.9 mmol)、ビスフェニルアミン (1.3 g、3.9 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (71 mg、0.078 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボロ酸塩 (0.09 g、0.3 mmol)、t-ブトキシナトリウム (0.52 g、5.5 mmol)、無水キシレン (20 mL) を順次加えて8時間加熱還流した。

## 【0155】

室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、H-4 (2.2 g, 収率 71.1%) を得た。

得られた化合物について、HPLC 及び FD-MS 分析を行った。分析結果を以下に示す。

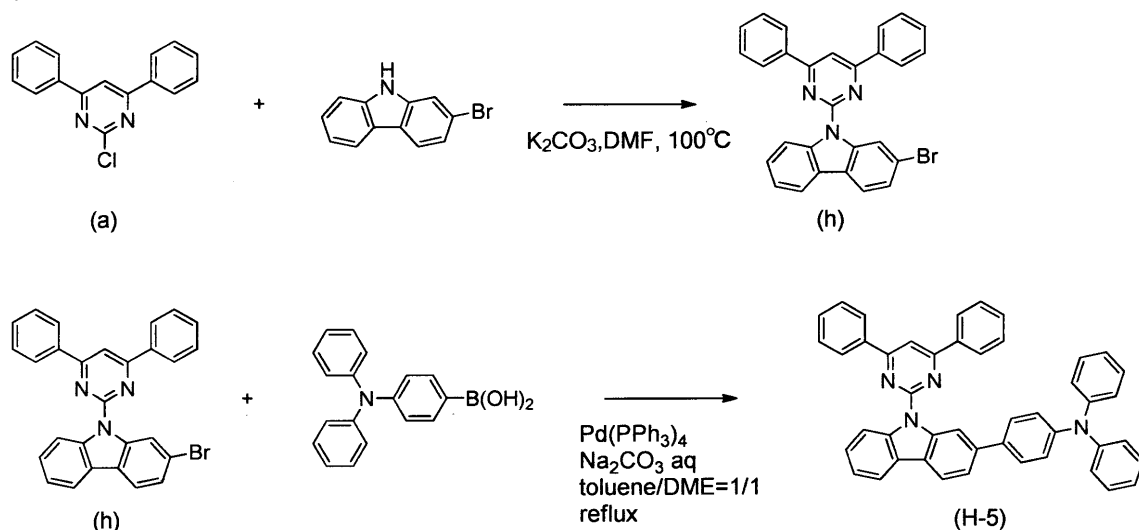
HPLC : 純度 99.5%

FD-MS : calcd for C<sub>57</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub> = 793.95,  
found m/z = 794 (M+100)

## 【0156】

## 実施例 5

## 【化42】



アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体 (a) (5.6 g、21 mmol)、2-プロモカルバゾール (5.43 g、22.1 mmol)、炭酸カリウム (3.48 g、25.2 mmol)、ジメチルホルムアミド (DMF、50 mL) を加え8時間、100 で加熱還流した。室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (h) (9.0 g, 収率 90%) を得た。

## 【0157】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体 (h) (2.4 g、5 mmol)、ジフェニルアミノフェニルボロン酸 (1.4 g、5 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (120 mg、0.1 mmol)、ジメトキシエタン (DME、10 mL)、トルエン (10 mL)、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 (7.5 mL, 15 mmol) を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物 H-5 (2.0 g, 収率 62.4%) を得た。

得られた化合物について、HPLC 及び FD-MS 分析を行った。分析結果を以下に示す。

10

20

30

40

50

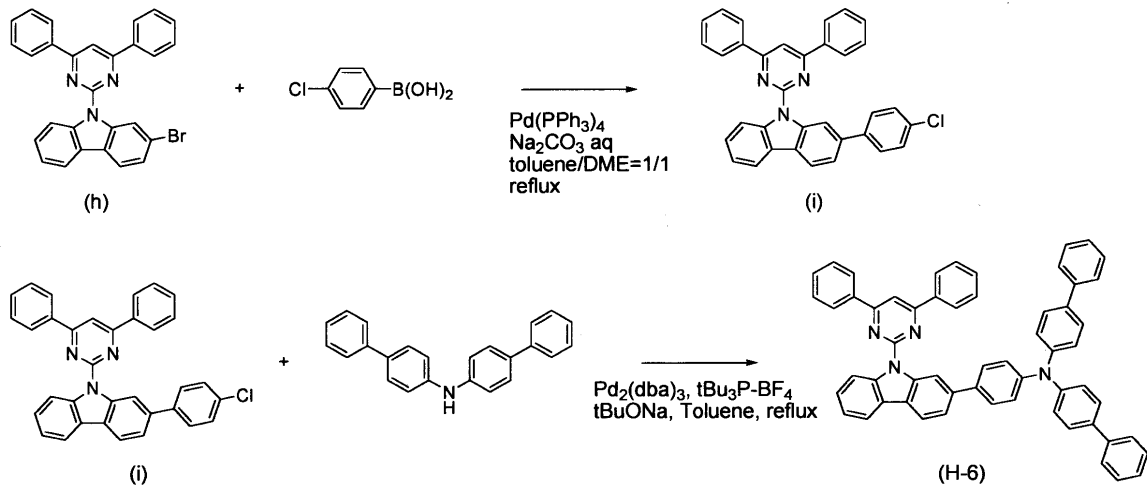
HPLC : 純度 99.7%

FD-MS : calcd for C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub> = 640.77  
found m/z = 641 (M+100)

【0158】

実施例 6

【化 43】



10

アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体 (h) (6.6 g、13.9 mmol)、4-クロロフェニルボロン酸 (2.28 g、14.6 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (323 mg、0.28 mmol)、ジメトキシエタン (DME、30 mL)、トルエン (30 mL)、2 M炭酸ナトリウム水溶液 (22 mL、44 mmol) を加え加熱還流下 8 時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 (i) (6.4 g、収率 90.6%) を得た。

20

【0159】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体 (i) (2 g、3.9 mmol)、ビスピフェニルアミン (1.3 g、3.9 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (70 mg、0.078 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボロ酸塩 (0.09 g、0.3 mmol)、t-ブトキシナトリウム (0.52 g、5.5 mmol)、無水キシレン (20 mL) を順次加えて 8 時間加熱還流した。

30

【0160】

室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、H-6 (2.1 g、収率 67.9%) を得た。

得られた化合物について、HPLC 及び FD-MS 分析を行った。分析結果を以下に示す。

40

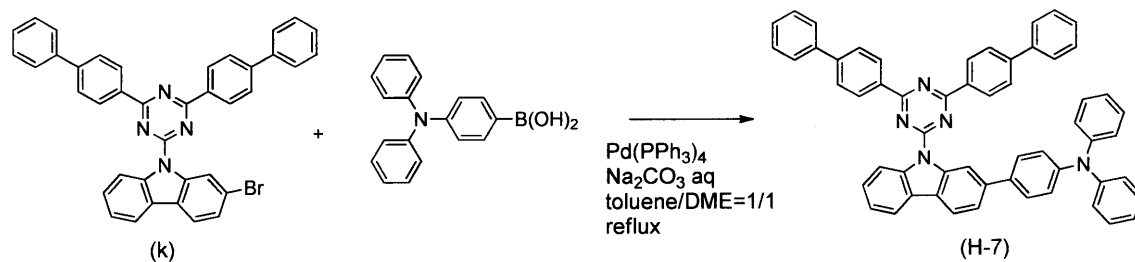
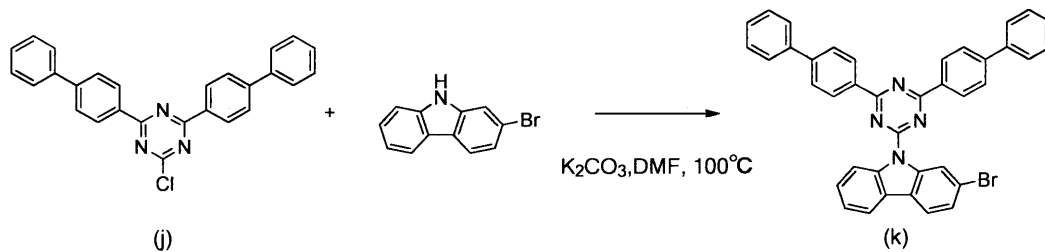
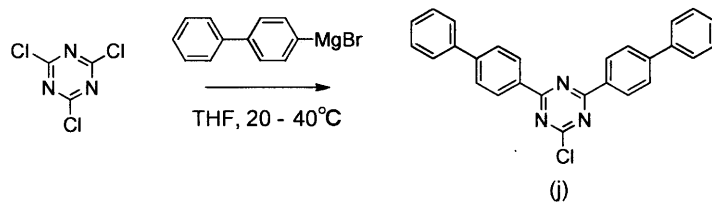
HPLC : 純度 99.6%

FD-MS : calcd for C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub> = 792.96、  
found m/z = 793 (M+100)

【0161】

実施例 7

## 【化 4 4】



アルゴン雰囲気下、500 mL三口フラスコに、2,4,6-トリクロロトリアジン(47.2 g、256 mmol)、脱水テトラヒドロフラン(THF、470 mL)を投入し、反応液の温度を20~40 に保ちながら、1 M-ピフェニルマグネシウムブロマイド(640 mL、640 mmol)を30分かけて滴下し、16時間攪拌した。次いで、反応液を5~15 に保ちながら、イオン交換水150 mLを滴下した。酢酸エチルを用いて反応物を抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(j)(32.7 g、収率30%)を得た。

## 【0162】

アルゴン雰囲気下、300 mL三口フラスコに、中間体(j)(5.6 g、21 mmol)、2-ブロモカルバゾール(5.43 g、22.1 mmol)、炭酸カリウム(3.48 g、25.2 mmol)、ジメチルホルムアミド(DMF、50 mL)を加え8時間、100 で加熱還流した。室温まで反応液を冷却した後、不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体(k)(10.9 g、収率82.4%)を得た。

## 【0163】

アルゴン雰囲気下、100 mL三口フラスコに、中間体(k)(3.15 g、5 mmol)、ジフェニルアミノフェニルボロン酸(1.4 g、5 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(120 mg、0.1 mmol)、ジメトキシエタン(DME、10 mL)、トルエン(10 mL)、2 M炭酸ナトリウム水溶液(7.5 mL、15 mmol)を加え加熱還流下8時間反応させた。室温まで反応液を冷却した後、水層を分液除去して有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。不溶物を濾過して除き、有機溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物H-7(2.1 g、収率52.9%)を得た。

得られた化合物について、HPLC及びFD-MS分析を行った。分析結果を以下に示す。

HPLC：純度99.5%

10

20

30

40

50

FD-MS : calcd for C<sub>57</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub> = 793.95  
 found m/z = 794 (M+)

【0164】

実施例8（有機EL素子の製造）

25mm×75mm×厚さ1.1mmのITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック株式会社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして下記電子受容性化合物（C-1）を蒸着し、膜厚5nmのC-1膜を成膜した。このC-1膜上に、第1正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体（X1）を蒸着し、膜厚50nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体（X2）を蒸着し、膜厚10nmの第2正孔輸送層を成膜した。

10

【0165】

さらに、この第2正孔輸送層上に、上記実施例1で得た芳香族アミン誘導体（H-1）を蒸着し、膜厚45nmの発光層を成膜した。同時に燐光発光材料として下記化合物（D3）を共蒸着した。化合物D3の濃度は8.0質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

そして、この発光層成膜に続けて下記化合物（ET2）を膜厚30nmで成膜した。このET1膜は電子輸送層として機能する。

20

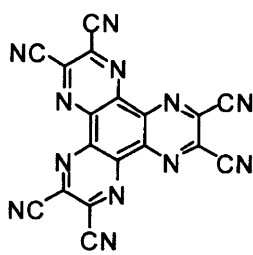
【0166】

次に、LiFを電子注入性電極（陰極）として成膜速度0.1オングストレーム/minで膜厚を1nmとした。このLiF膜上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚80nmで形成し有機EL素子を作製した。

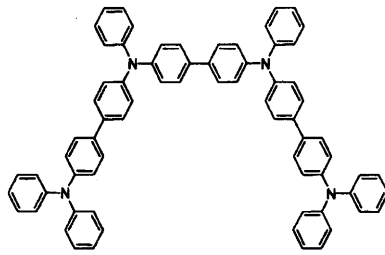
得られた有機EL素子の初期輝度2000cd/m<sup>2</sup>、室温及びDC定電流駆動での発光効率を測定した結果を表1に示す。

【0167】

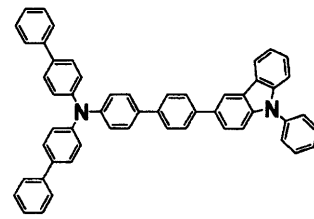
【化45】



C-1

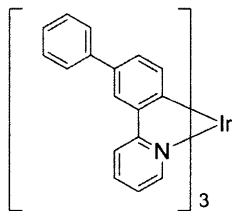


X1

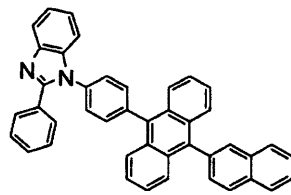


X2

30



D3



ET2

40

【0168】

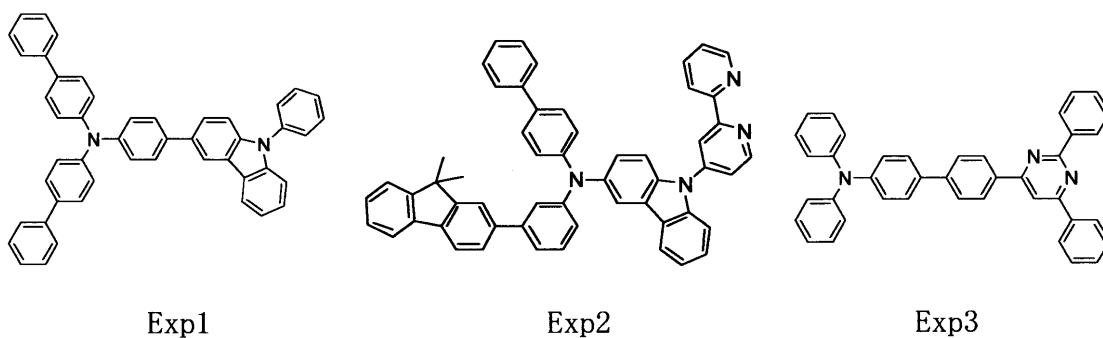
実施例9～12、比較例1～3

発光層材料として、H-1の代わりに表1に記載の化合物を用いた他は、実施例8と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。

50

尚、比較例 1 ~ 3 で用いた化合物は以下の通りである。

【化 4 6】



10

【 0 1 6 9】

【表 1】

		発光層材料	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)
実施例	8	H-1	2.9	55
	9	H-2	2.9	57
	10	H-3	2.9	55
	11	H-4	2.9	50
	12	H-6	2.9	52
比較例	1	Exp1	2.9	5
	2	Exp2	3.1	35
	3	Exp3	3.1	16

20

30

【 0 1 7 0】

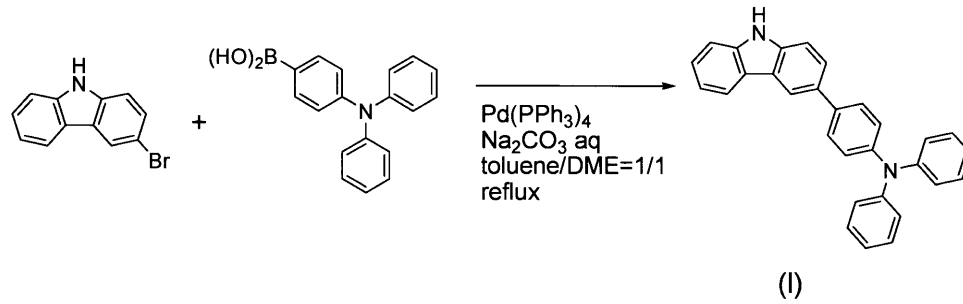
表 1 より、本発明の芳香族アミン誘導体を発光層に用いた有機 EL は、比較例に比べ、高い発光効率が得られた。尚、比較例 1 では電子輸送材料の発光を観測した。これは、比較化合物の正孔輸送性が大きく、正孔が発光層から電子輸送層に注入されたことが原因と考えられる。

【 0 1 7 1】

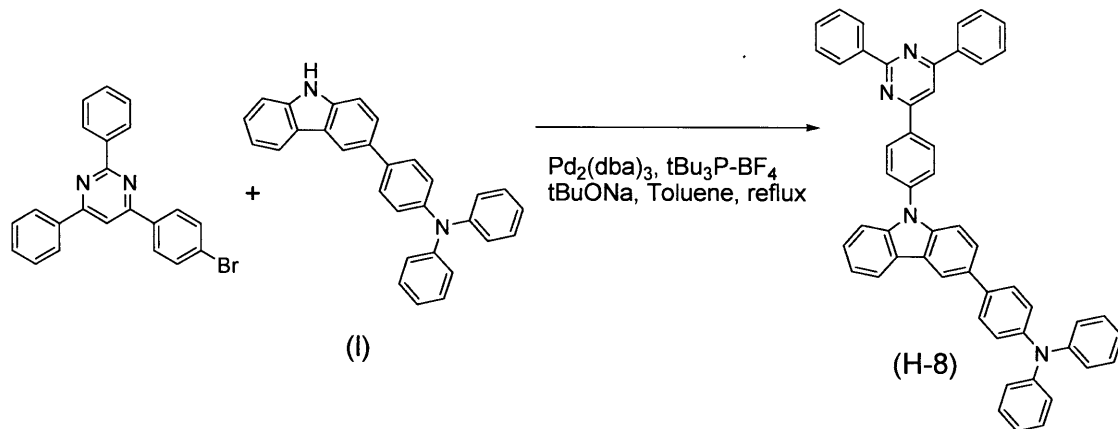
実施例 1 3

40

## 【化47】



10



20

## 【0172】

実施例1の中間体(a)の合成において、2,4,6-トリクロロピリミジンの代わりに3-ブロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりにジフェニルアミノフェニルボロン酸を用いた他は同様にして、中間体(1)を合成した。

得られた中間体(1)は、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)の分析により同定した。

## 【0173】

実施例1の化合物H-1の合成において、中間体(b)の代わりに4-(4-プロモフェニル)-2,6-ジフェニルピリミジンを用い、ジフェニルアミノフェニルボロン酸の代わりに中間体(1)を用いた他は同様にして、化合物H-8を合成した。

30

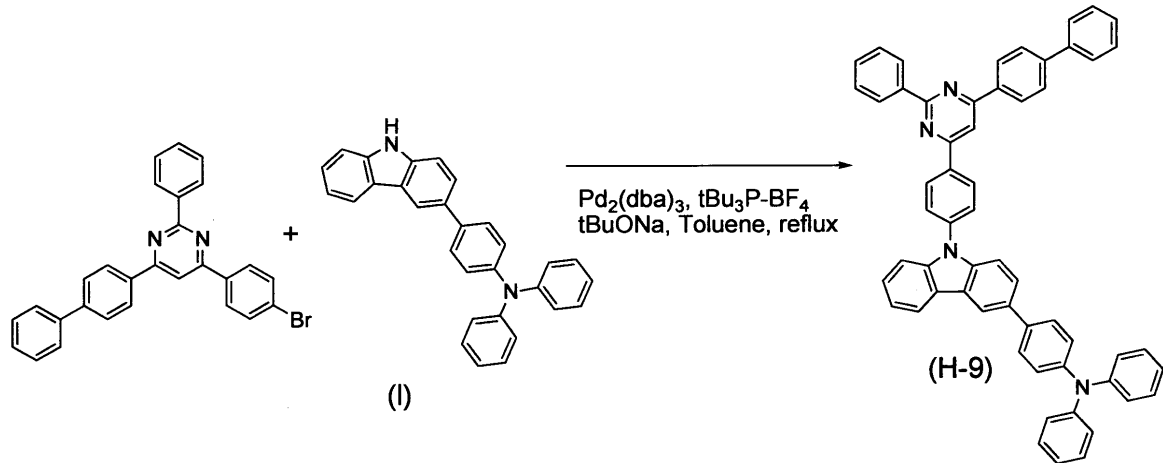
得られた化合物H-8は、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)の分析により同定した。結果を以下に示す。

FDMS: calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_4 = 716$   
 found  $m/z = 716 (\text{M}^+)$

## 【0174】

実施例14

## 【化 4 8】



実施例 1 の H - 1 の合成において、中間体 ( b ) の代わりに 6 - ビフェニル - 4 - ( 4 - プロモフェニル ) - 2 - フェニルピリミジンを用い、ジフェニルアミノフェニルボロン酸の代わりに中間体 ( 1 ) を用いた他は同様にして、化合物 H - 9 を合成した。

得られた化合物 H - 9 は、FD - MS ( フィールドディソープションマススペクトル ) の分析により同定した。結果を以下に示す。

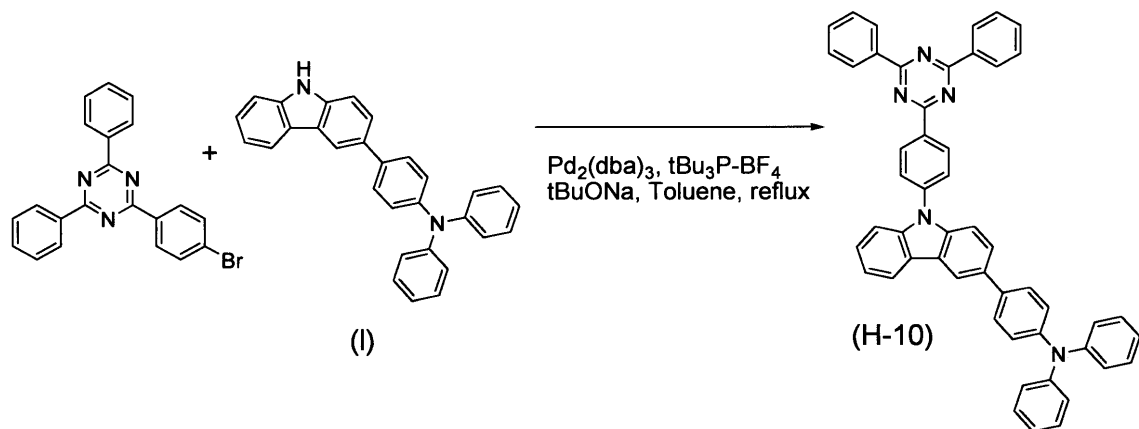
FDMS : calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{N}_4 = 792$   
 found  $m/z = 792$  ( M + )

20

## 【 0 1 7 5 】

実施例 1 5

## 【化 4 9】



実施例 1 の H - 1 の合成において、中間体 ( b ) の代わりに 2 - ( 4 - プロモフェニル ) - 4 , 6 - ジフェニルピリミジンを用い、ジフェニルアミノフェニルボロン酸の代わりに中間体 ( 1 ) を用いた他は同様にして、化合物 H - 1 0 を合成した。

得られた化合物 H - 1 0 は、FD - MS ( フィールドディソープションマススペクトル ) の分析により同定した。結果を以下に示す。

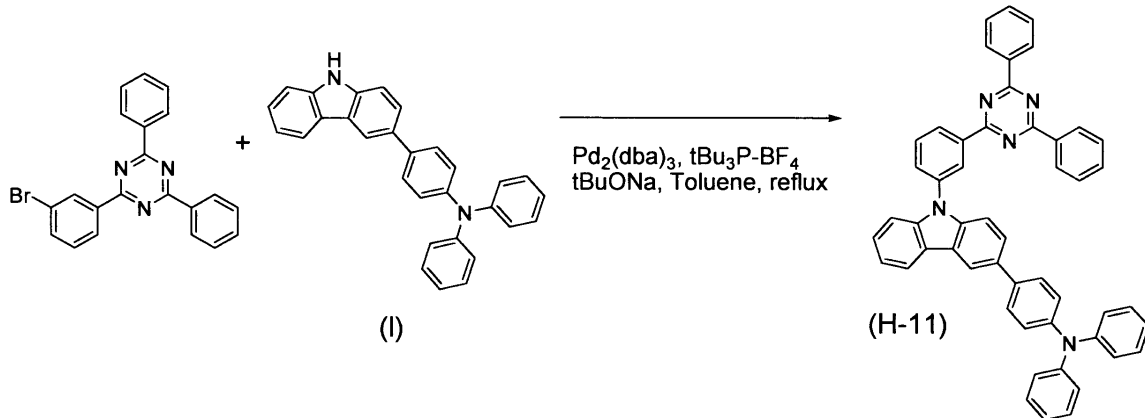
FDMS : calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5 = 717$  ,  
 found  $m/z = 717$  ( M + )

40

## 【 0 1 7 6 】

実施例 1 6

## 【化50】



実施例1のH-1の合成において、中間体(b)の代わりに2-(3-プロモフェニル)-4,6-ジフェニルtriaジンを用い、ジフェニルアミノフェニルボロン酸の代わりに中間体(I)を用いた他は同様にして、化合物H-11を合成した。

得られた化合物H-11は、FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)の分析により同定した。結果を以下に示す。

FDMS: calcd for  $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_5 = 717$   
 found  $m/z = 717$  (M<sup>+</sup>)

20

## 【0177】

実施例17(有機EL素子の製造)

25mm×75mm×厚さ1.1mmのITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック株式会社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行った。ITO透明電極の厚さは130nmとした。

洗浄後のITO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ITO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下記化合物(HI-1)を蒸着して膜厚5nmのHI-1膜を成膜し、正孔注入層を形成した。

次に、この正孔注入層上に、第1正孔輸送材料として下記化合物HT-1を蒸着して膜厚80nmのHT-1膜を成膜し、第1正孔輸送層を形成した。

30

次に、この第1正孔輸送層上に、下記化合物HT-2を蒸着して膜厚15nmのHT-2膜を成膜し、第2正孔輸送層を形成した。

次に、この第2正孔輸送層上に、化合物BH-1(ホスト材料)とBD-1(ドーパント材料)を共蒸着し、膜厚25nmの共蒸着膜を成膜した。化合物BD-1の濃度は5.0質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

次に、この発光層の上に、調製した化合物H-3を蒸着して膜厚20nmのH-3膜を成膜し、第1電子輸送層を形成した。

次に、この第1電子輸送層の上に、下記化合物ET-2を蒸着して膜厚5nmのET-2膜を成膜し、第2電子輸送層を形成した。

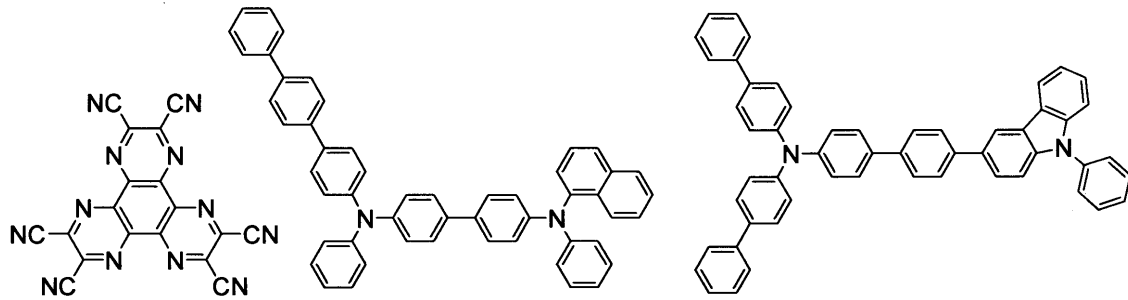
40

次に、この第2電子輸送層上に、LiFを成膜速度0.01nm/secで蒸着して、膜厚1nmのLiF膜を成膜し、電子注入性電極(陰極)を形成した。このLiF膜上に金属Alを蒸着して膜厚80nmの金属Al膜を成膜し、金属Al陰極を形成し、有機EL素子を作製した。

## 【0178】

有機EL素子の作製に使用した材料を以下に示す。

## 【化 5 1】

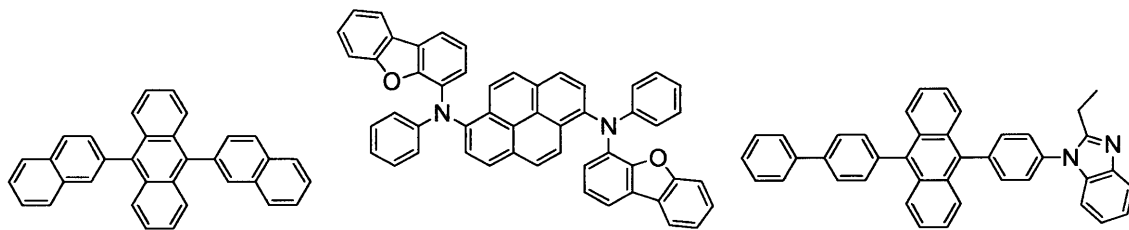


HI-1

HT-1

HT-2

10



BH-1

BD-1

ET-2

20

## 【0179】

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子の室温及びDC定電流駆動(電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ )での発光効率を測定した。さらに、DC定電流駆動(電流密度 $50\text{ mA/cm}^2$ )における80%寿命(定電流駆動で、輝度が初期輝度の80%まで低下するまでの時間)を求めた。結果を表2に示す。

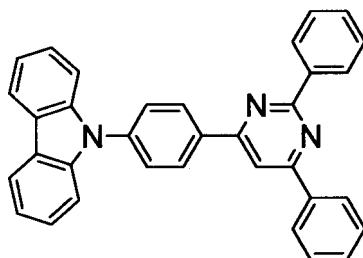
## 【0180】

実施例18及び比較例4

第1電子輸送層の材料として、化合物H-3の代わりに表2に記載の化合物を用いた他は、実施例17と同様にして有機EL素子を作製し、評価した。結果を表2に示す。

尚、表2中の化合物H-11は、実施例16で調製した化合物であり、化合物Exp4は、下記化合物である。

## 【化52】



Exp4

40

## 【0181】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 韓国登録特許第10 - 1181281 (KR, B1)  
韓国登録特許第10 - 1072817 (KR, B1)  
国際公開第2012/043996 (WO, A2)  
韓国公開特許第10 - 2011 - 0041727 (KR, A)  
韓国登録特許第10 - 1111406 (KR, B1)  
特表2012 - 521414 (JP, A)  
特表2011 - 503056 (JP, A)  
特表2011 - 503055 (JP, A)  
特表2015 - 527972 (JP, A)  
特開2014 - 111556 (JP, A)  
特表2015 - 530732 (JP, A)  
国際公開第2013/027902 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 403/04  
C07D 403/10  
C09K 11/06  
H01L 51/50  
CAplus/REGISTRY (STN)