

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年2月15日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/017995 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 21/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07C 21/60 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C07C 21/61 (2006.01)

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/313080

(22) 国際出願日:

2006年6月30日 (30.06.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-230127 2005年8月8日 (08.08.2005) JP

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE MAKING USE OF THE SAME

(54) 発明の名称: 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

(57) Abstract: An aromatic amine derivative of specified structure; and an organic electroluminescence device having a negative electrode and a positive electrode and, interposed therebetween, a single or multiple organic thin-film layers including at least a light emitting layer. By causing the aromatic amine derivative or material for organic electroluminescence device alone or as a component of mixture to be contained in at least one of the organic thin-film layers, there is provided an organic electroluminescence device of high luminous efficiency capable of prolonged blue light emission. Moreover, there is provided a novel aromatic amine derivative or material for organic electroluminescence device being useful for realization of the organic electroluminescence device.

(57) 要約: 特定構造の芳香族アミン誘導体、並びに、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又は有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独もしくは混合物の成分として含有することによって、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

WO 2007/017995 A1

## 明細書

### 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 技術分野

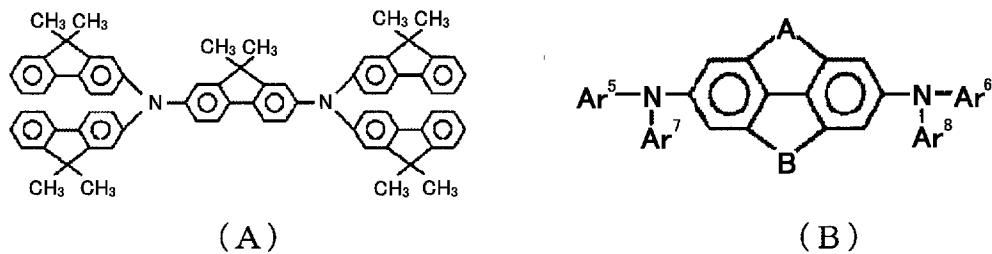
[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下ELと略すことがある)素子に関し、特に、芳香族アミン誘導体を発光材料として用いることで、長寿命で、高発光効率であり、さらに製造コストが安価な有機EL素子に関するものである。

#### 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, *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て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、または正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3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。

[0003] 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。これらの芳香族アミン誘導体を改良したものとして、特許文献3には下記化合物(A)、また特許文献4には下記一般式(B)で表される芳香族ジアミン化合物が開示されている。

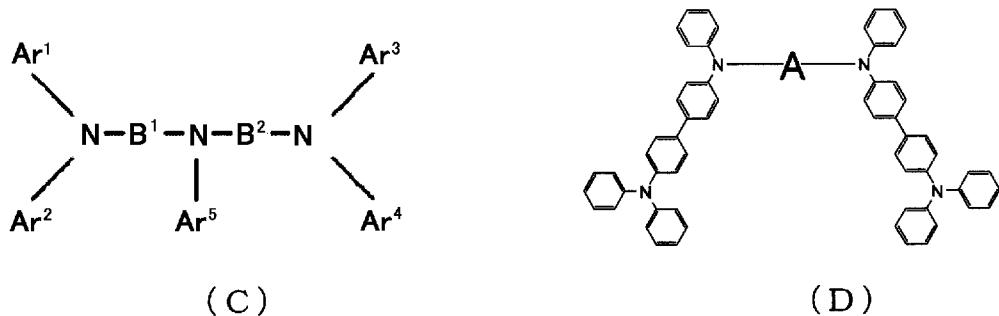
[化1]



一般式(B)において、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでいてもよい。

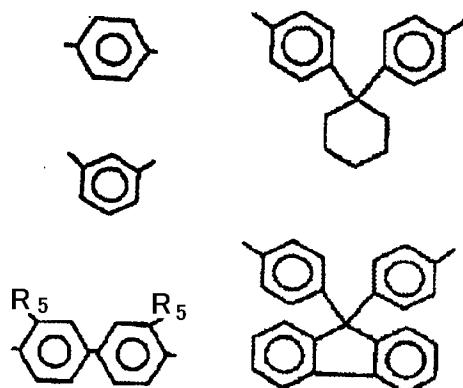
また、特許文献5には下記一般式(C)で表される芳香族トリアミン化合物を用いた有機EL素子が開示されている。さらに特許文献6には下記一般式(D)で表される芳香族テトラアミン化合物が開示されている。

[化2]



一般式(C)において、B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>は置換もしくは無置換のビフェニレン基である。一般式(D)におけるAは下記の構造の中から選ばれる。

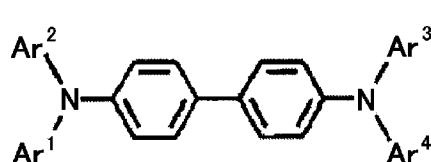
[化3]



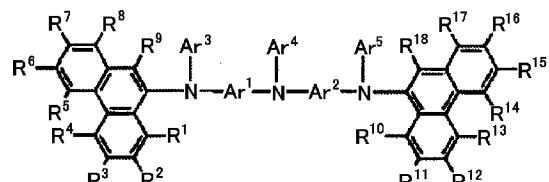
また、特許文献7には下記一般式(E)、特許文献8には下記一般式(F)で表される

9-フェナントレンアミン誘導体が開示されている。

[化4]



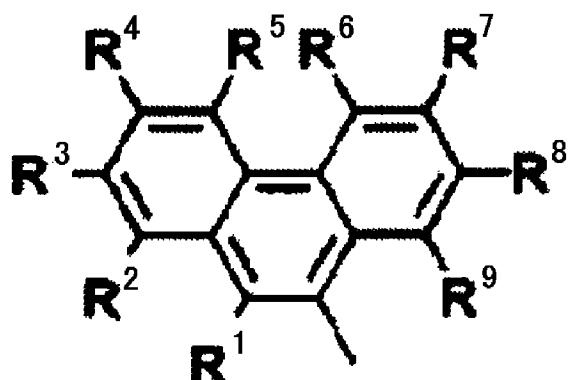
(E)



(F)

一般式(E)におけるAr<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は下式で表される。

[化5]



[0004] しかし、これらの材料を用いた有機EL素子では、改善が認められるが、実用性能には達しておらず、さらなる長寿命化、高効率化及び高移動度化が求められていた。

- [0005] 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
- 特許文献3:特許第3508984号明細書
- 特許文献4:特開2002-080433号公報
- 特許文献5:特許第3565870号明細書
- 特許文献6:特許第3220950号明細書
- 特許文献7:特開平11-135261号公報
- 特許文献8:特開2002-212151号公報
- 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

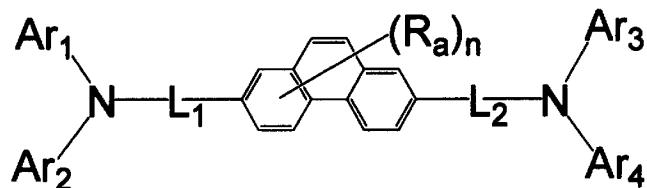
[0006] 本発明の課題は、前記の従来技術の問題点を解決するためなされたもので、芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を用いることで、長寿命を維持しつつ、駆動電圧の低下及び発光効率の向上を同時に満足する有機EL素子を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)～(3)及び(5)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を用いると、長寿命を維持しつつ、駆動電圧が低く、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。

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

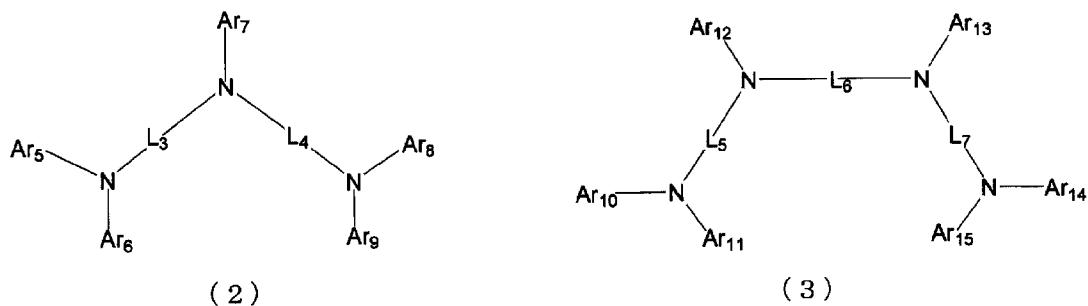
[化6]



(1)

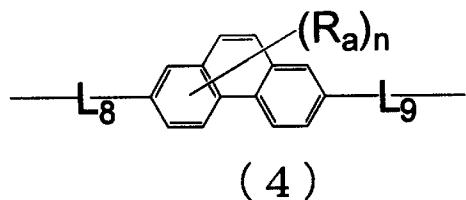
(1)式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。 $\text{L}_1$  及び $\text{L}_2$  はそれぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。但し、 $\text{L}_1$  及び $\text{L}_2$  が単結合である場合は、 $\text{Ar}_1$  及び $\text{Ar}_3$  が共に置換もしくは無置換のフェニル基であり、かつ $\text{Ar}_2$  及び $\text{Ar}_4$  が共に置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のフェニル基である場合はない。 $R_a$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。 $R_a$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。nは0～8の整数である。

[0009] [化7]



(2)及び(3)式中、 $\text{Ar}_5 \sim \text{Ar}_{15}$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。 $L_3 \sim L_7$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示し、かつ、一般式(2)において $L_3$ 及び $L_4$ の少なくとも一つ、あるいは一般式(3)において $L_5 \sim L_7$ のうち少なくとも一つが、下記一般式(4)で表される連結基である。

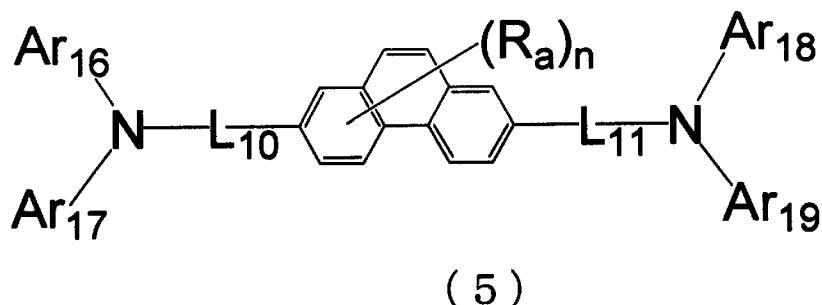
[化8]



(4) 式中、 $L_8$  および  $L_9$  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6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。 $R_a$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。nは0～8の整数である。

[0010] 本発明はさらに、上記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供すると同時に、下記一般式(5)で表される有機EL用材料を提供するものである。

[化9]



(5)式中、 $\text{Ar}_{16} \sim \text{Ar}_{19}$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表し、 $L_{10}$ 及び $L_{11}$ 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6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示す。 $R_a$ は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。nは0～8の整数である。

本発明の有機EL用材料は正孔注入材料又は正孔輸送材料あるいはドーピング材料として利用できる。

[0011] 本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層の少なくとも一層が該有機EL素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する。

本発明の有機EL素子は、正孔注入帯域及び/又は正孔輸送帯域に該有機EL素子用材料が用いられている。

本発明の有機EL素子は、正孔注入層及び/又は正孔輸送層に該有機EL素子用材料が用いられている。

本発明の有機EL素子は、発光層に該有機EL素子用材料が用いられている。

本発明の有機EL素子は、発光層中に該有機EL素子用材料を0.1～20重量%含有している。

本発明の有機EL素子は青色系発光である。

特に好ましくは本発明の有機EL素子用材料を正孔輸送帯域に用いた場合であり、さらに好ましくは正孔輸送層に用いた場合に優れた有機EL素子が得られる。

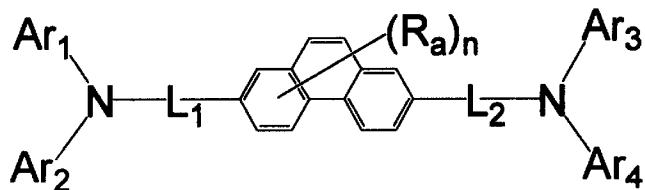
発明の効果

[0012] 上記一般式(1)～(3)及び(5)で表される有機EL素子用材料を有機薄膜層のいずれかに、好ましくは正孔輸送帯域又は発光帯域、より好ましくは正孔輸送層又は発光層、さらに好ましくは正孔輸送層に用いると、低い駆動電圧で、発光効率の高い、長寿命な青色発光が得られる有機EL素子を作製することが可能である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明は、下記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

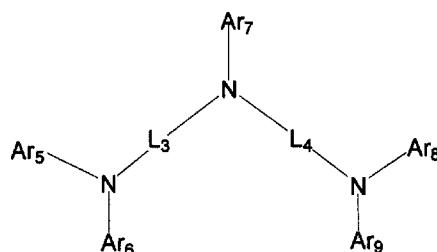
[化10]



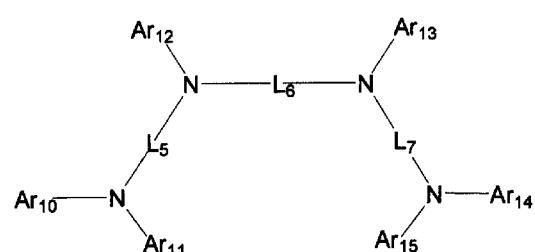
( 1 )

一般式(1)中、 $\underset{1}{\text{Ar}} \sim \underset{4}{\text{Ar}}$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。 $\underset{1}{\text{L}}$  及び $\underset{2}{\text{L}}$  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6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。但し、 $\underset{1}{\text{L}}$  及び $\underset{2}{\text{L}}$  が単結合である場合は、 $\underset{1}{\text{Ar}}$  及び $\underset{3}{\text{Ar}}$  が共に置換もしくは無置換のフェニル基であり、かつ $\underset{2}{\text{Ar}}$  及び $\underset{4}{\text{Ar}}$  が共に置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のフェニル基である場合はない。 $\underset{\text{a}}{\text{R}}$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。 $\underset{\text{a}}{\text{R}}$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。 $n$  は0～8の整数である。

[0014] [化11]



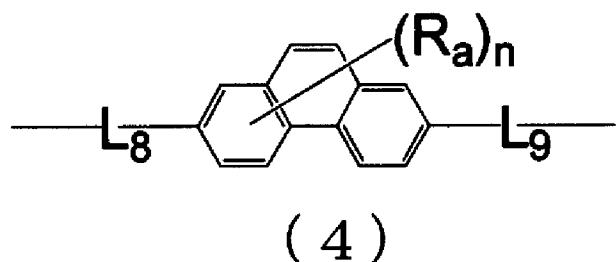
( 2 )



( 3 )

一般式(2)及び(3)中、 $\text{Ar}_5 \sim \text{Ar}_{15}$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。 $\text{L}_3 \sim \text{L}_7$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示し、かつ、一般式(2)において $\text{L}_3$ 及び $\text{L}_4$ の少なくとも一つ、あるいは一般式(3)において $\text{L}_5 \sim \text{L}_7$ のうち少なくとも一つが、下記一般式(4)で表される連結基である。

[化12]



(4)式中、 $\text{L}_8$ および $\text{L}_9$ 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6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。 $\text{R}_a$ は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。nは0～8の整数である。

[0015] 置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基としては、例えばフェニル基、1-オナフチル基、2-オナフチル基、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-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、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、ナフ

チル基、ビフェニルイル基、ターフェニルイル基、フェナントリル基である。

[0016] 置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基として、例えばナフチル基、フェナントリル基、アントラニル基、ピレニル基、クリセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基等が挙げられるが、好ましくはナフチル基、フェナントリル基である。

好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオレニル基である。特に好ましくはフェニル基、ナフチル基である。

[0017] 置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基として、例えば、ピリジル基、ピラジル基、キノリル基、イソキノリル基、フェナントロリル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、チエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾチエニル基、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基などが挙げられる。好ましくは、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基、インドリル基である。

置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基として、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クオ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、フルオレニレン基、2,6-ジフェニルナフタレン-4',4''-エン基、2-フェニルナフタレン-2,4'-エン基、等が挙げられる。好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基である。

[0018] 置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基として、例えば、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチフフェン、フルオレノン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等の1価の基が挙げられる。好ましくはピリジン、カルバゾール、チオフェンである。

[0019] 置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基として、例えば、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチフフェン、フルオレノン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等の2価の基が挙げられる。好ましくはピリジン、カルバゾール、チオフェンである。

[0020] アリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーレン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、イソプロピル、t-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。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキカルボニル基(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、例えばメトキカルボニル、エトキカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキカルボニル基(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、例えばメトキカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリールオキ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、トシリル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり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。

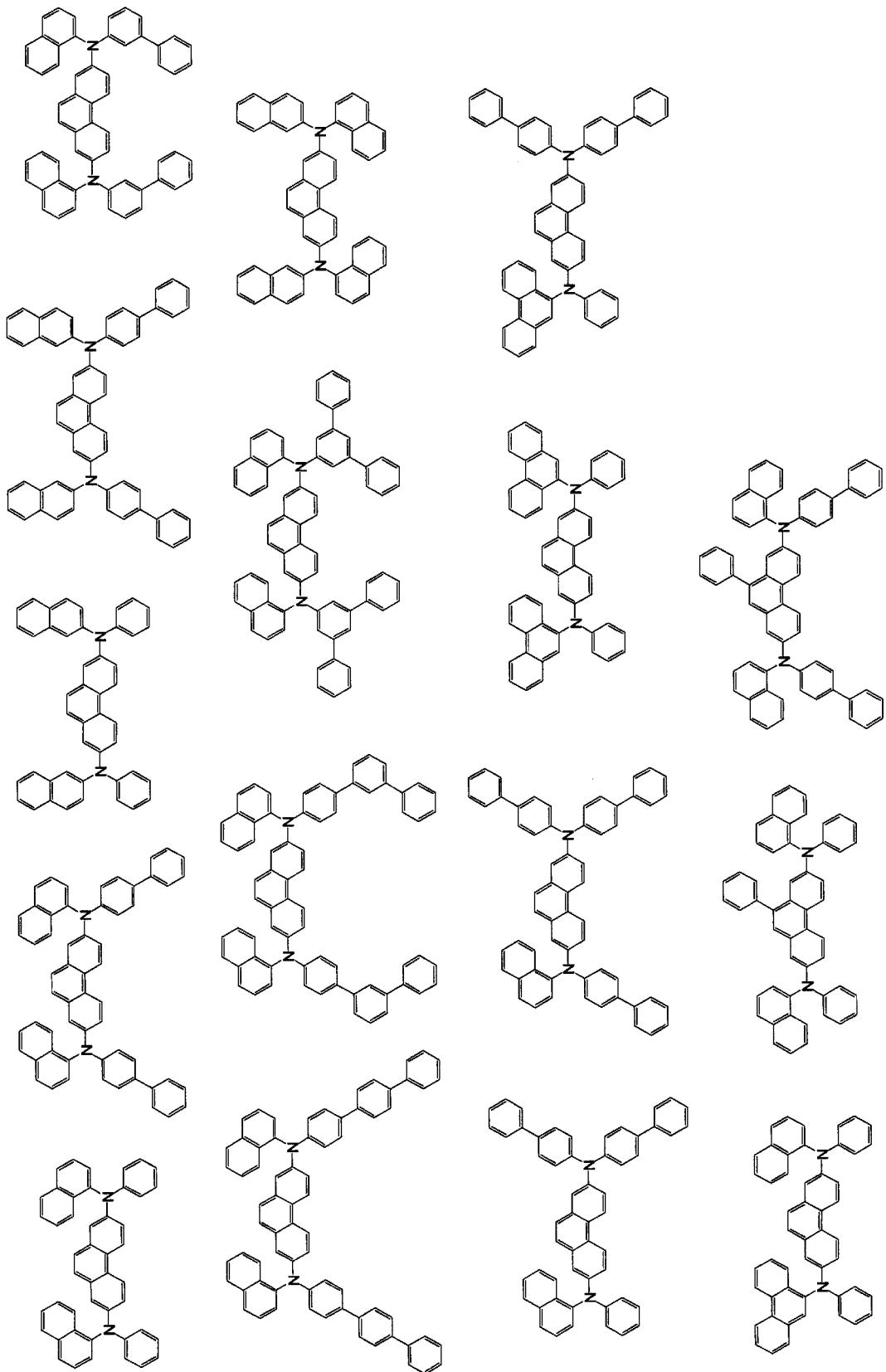
[0021] 一般式(1)及び(4)における置換基R<sub>a</sub>として例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数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。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキカルボニル基(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。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ

カルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメタキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリ

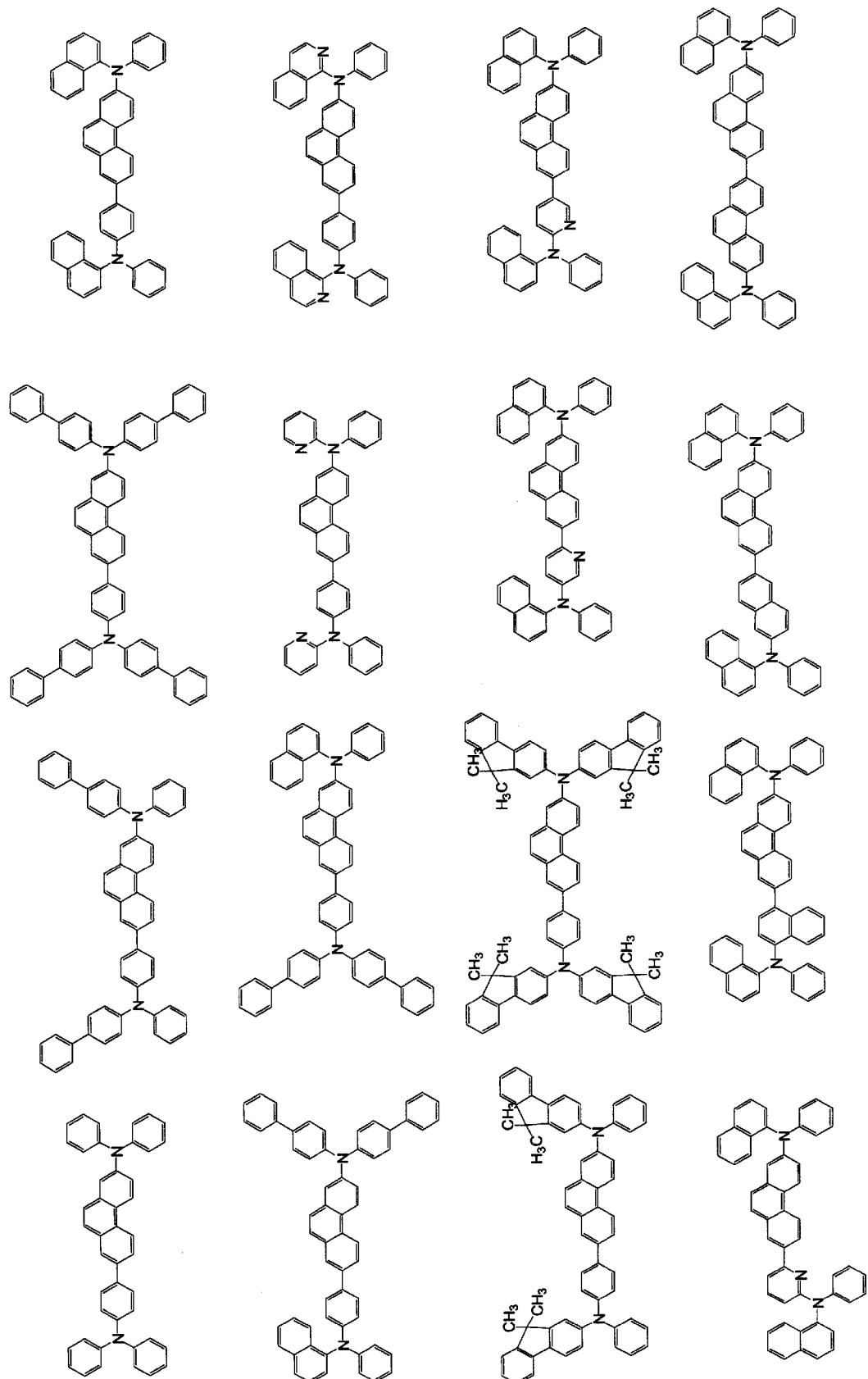
ル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっていても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していくても良い。

[0022] 一般式(1)～(3)で表される化合物を以下に例示するが、本発明の化合物はこれらの例示に限定するものではない。

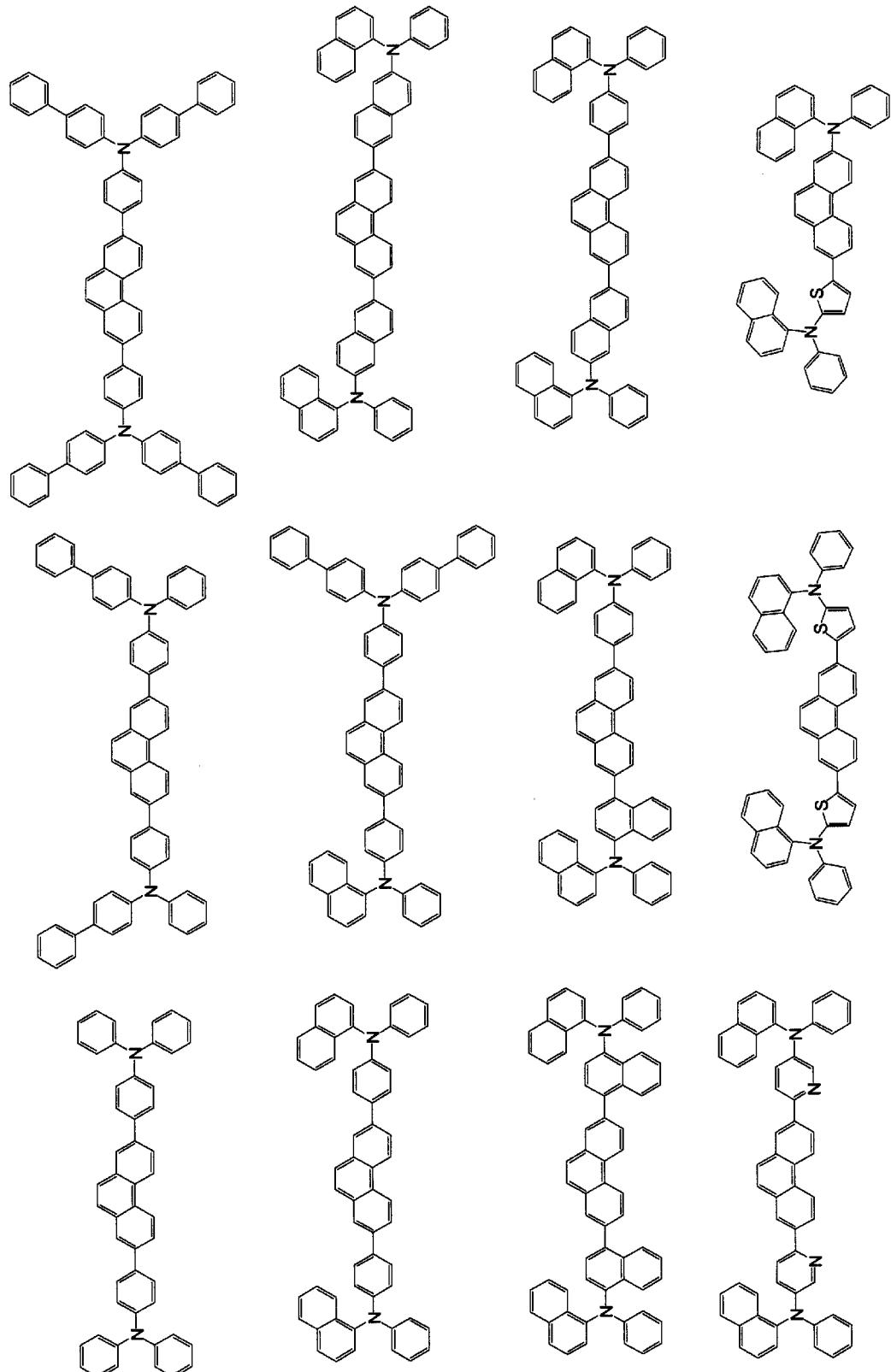
[0023] [化13]



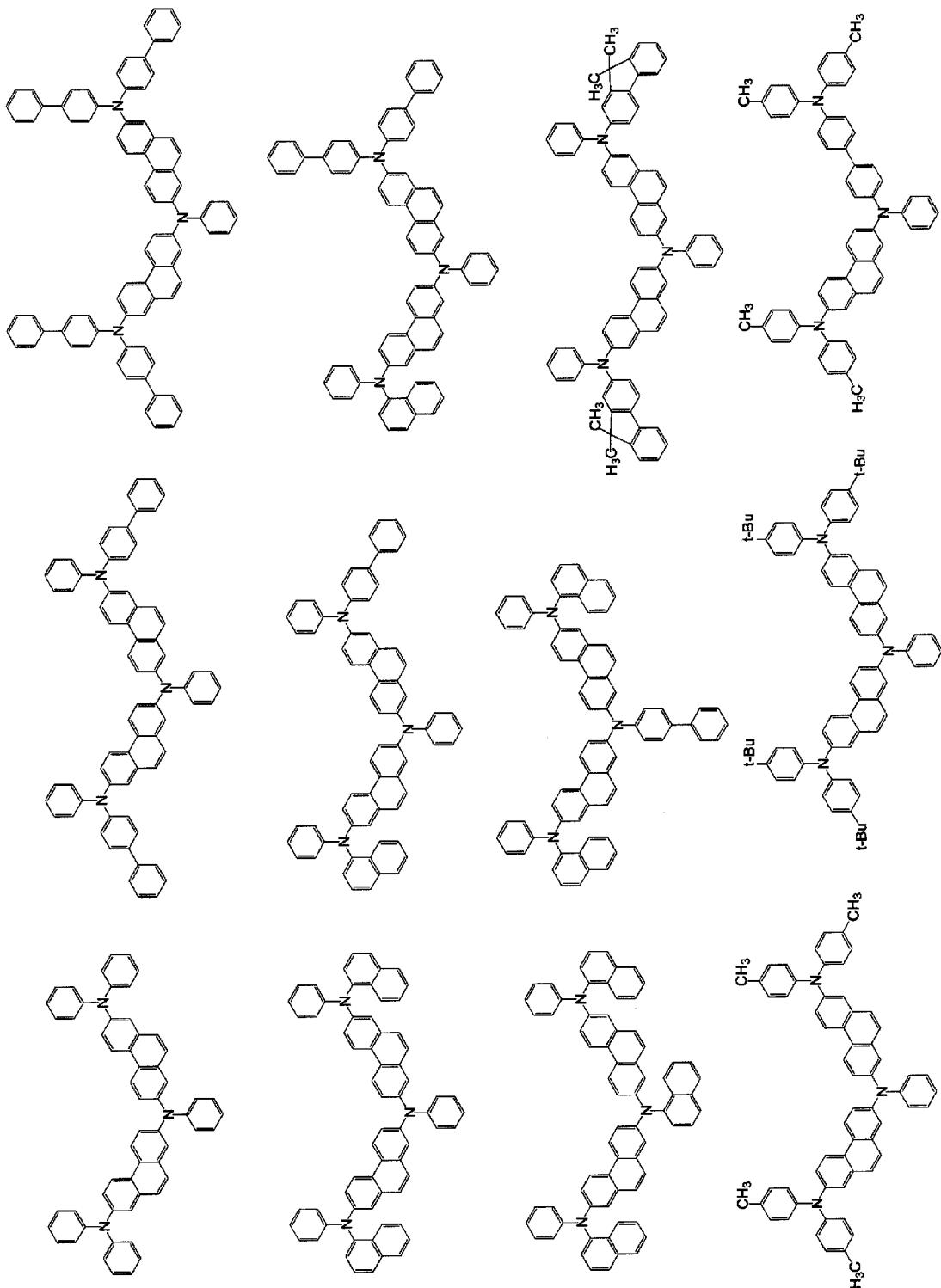
[0024] [化14]



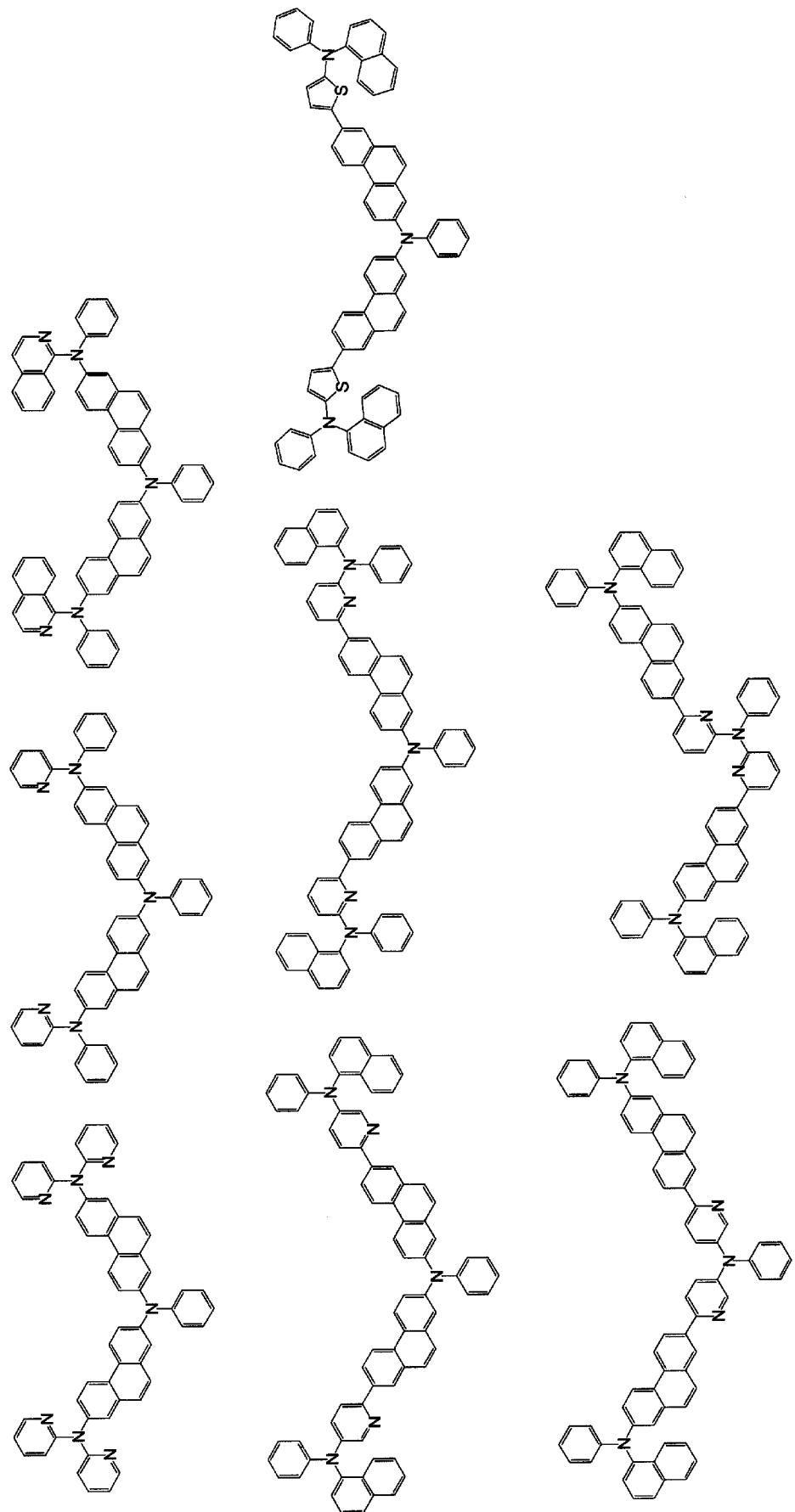
[0025] [化15]



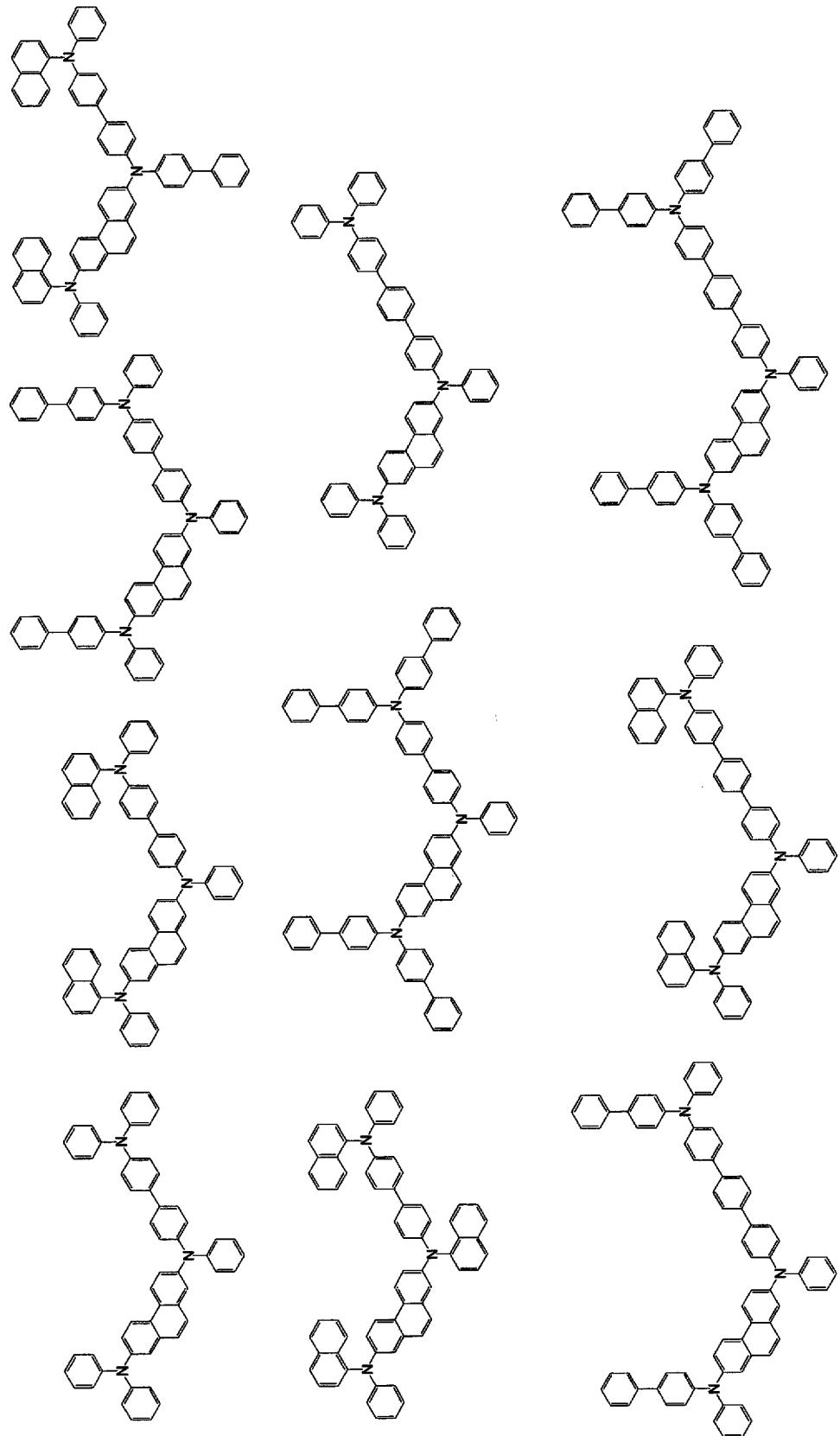
[0026] [化16]



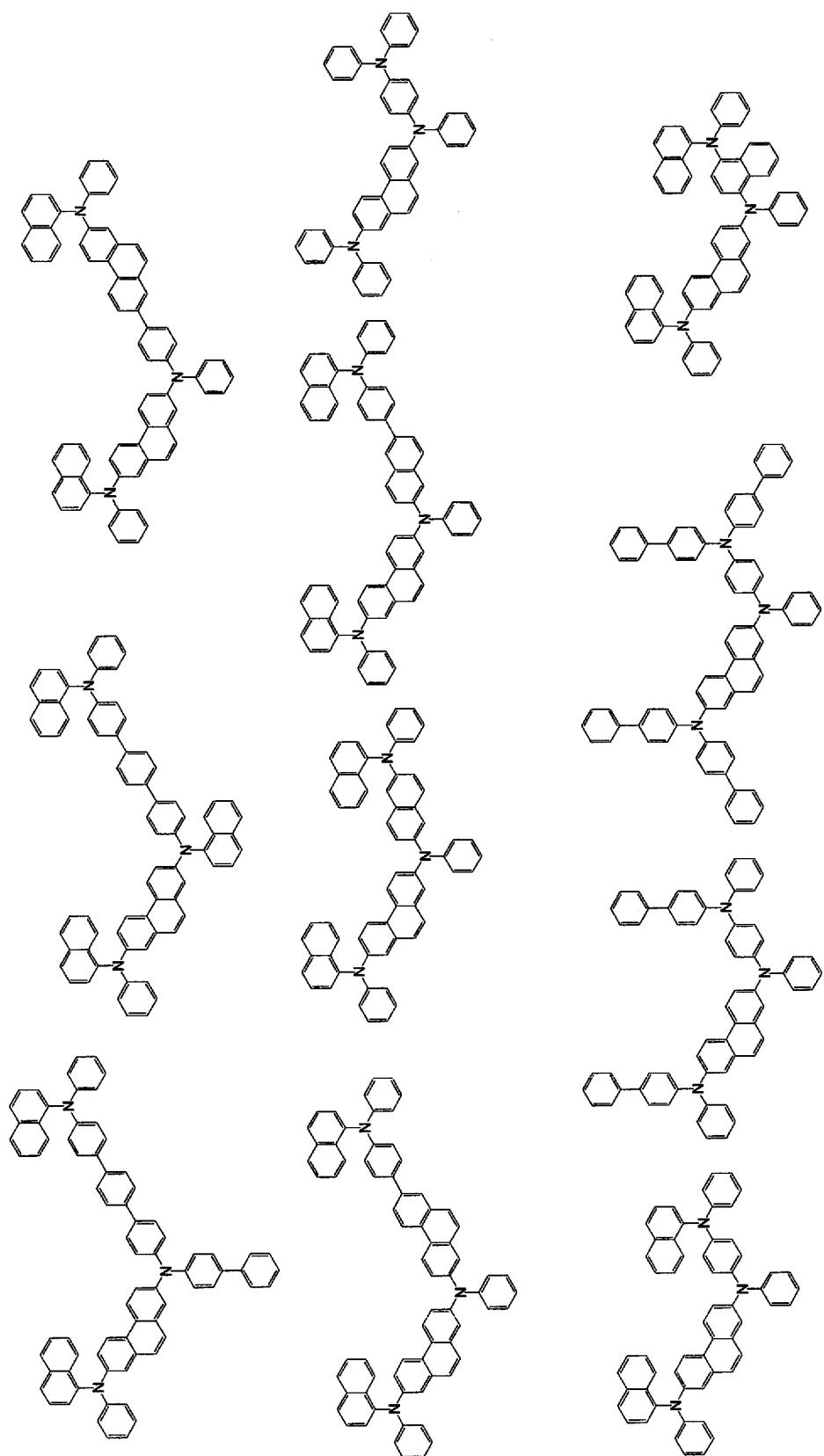
[0027] [化17]



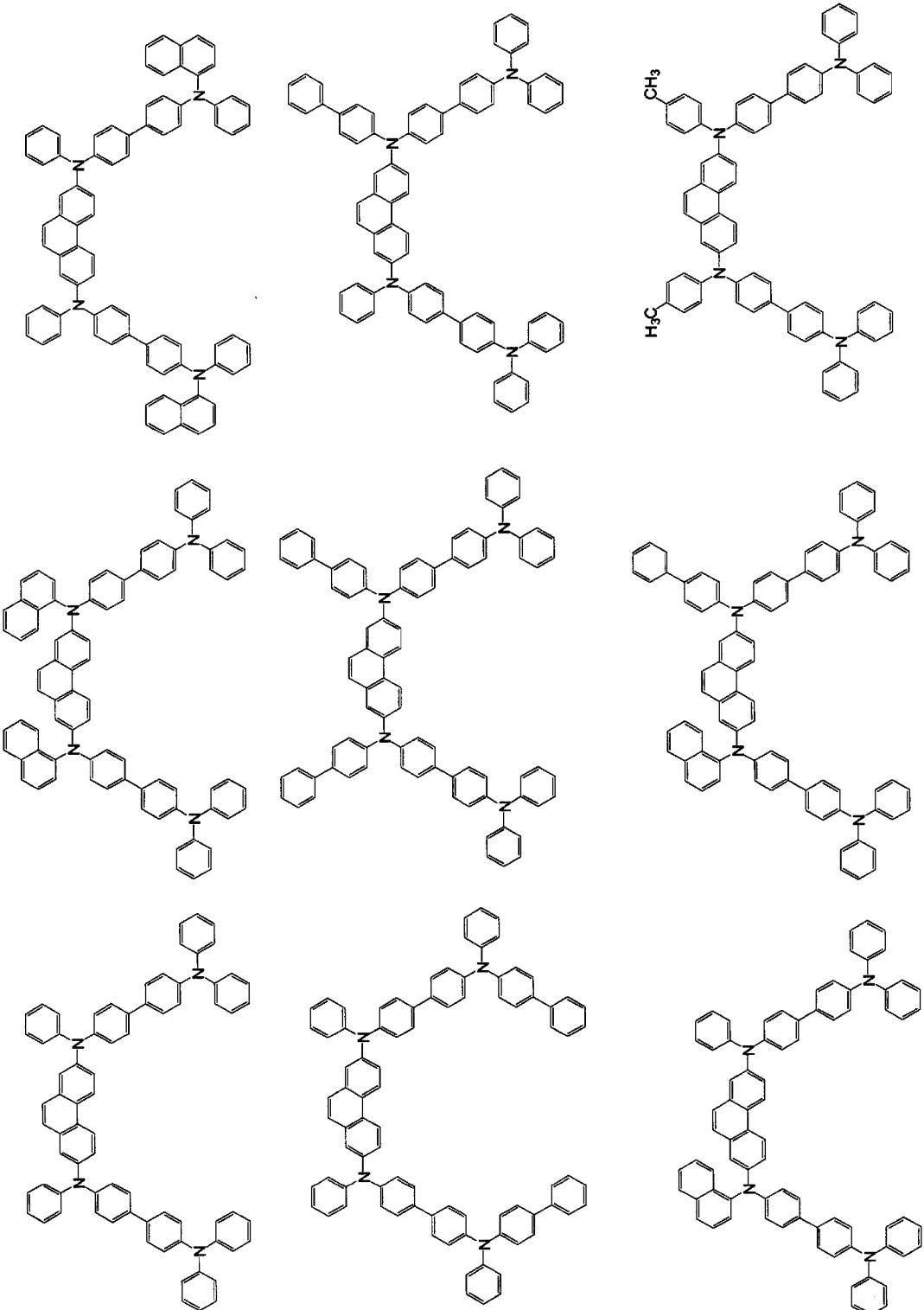
[0028] [化18]



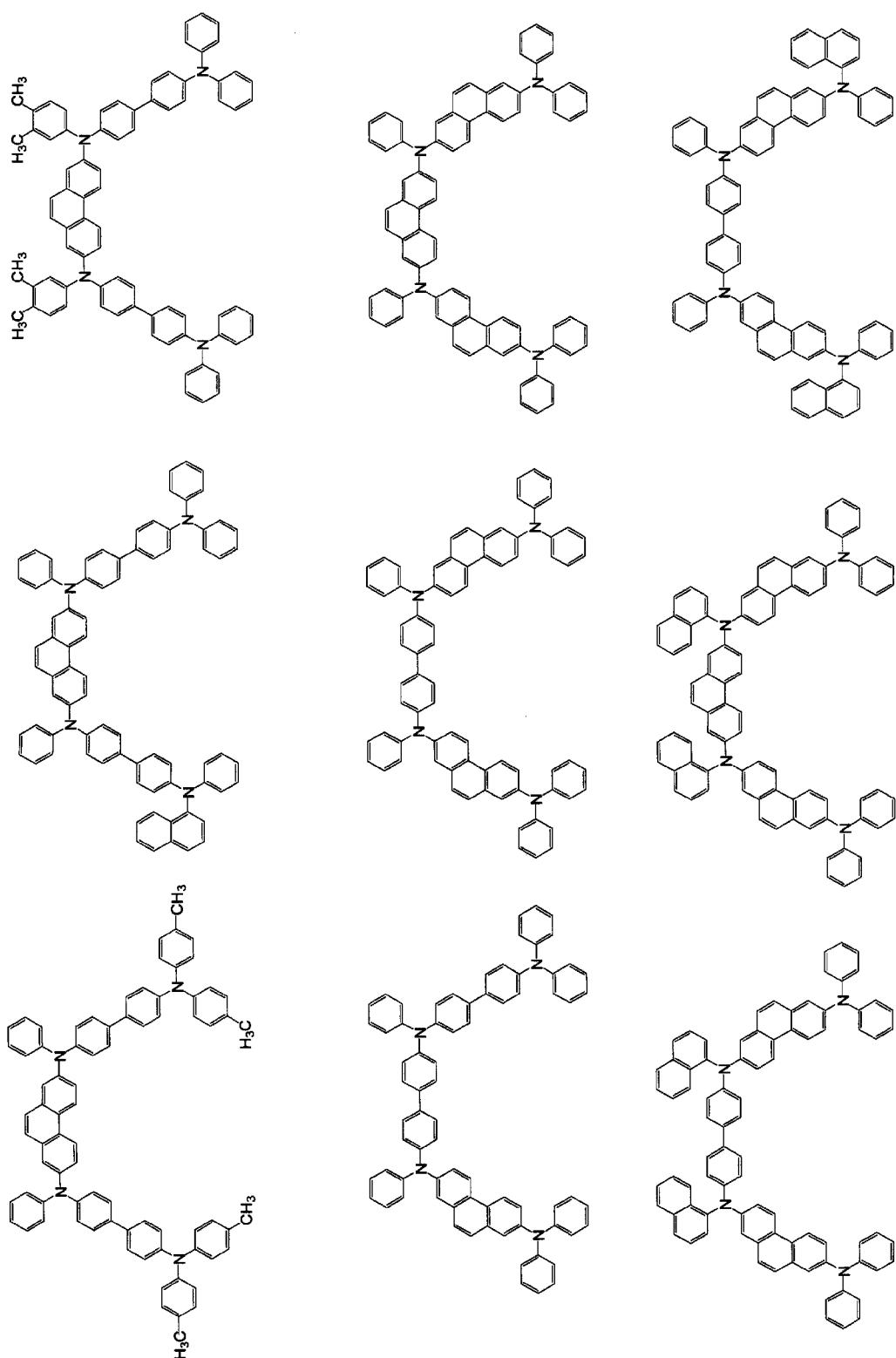
[0029] [化19]



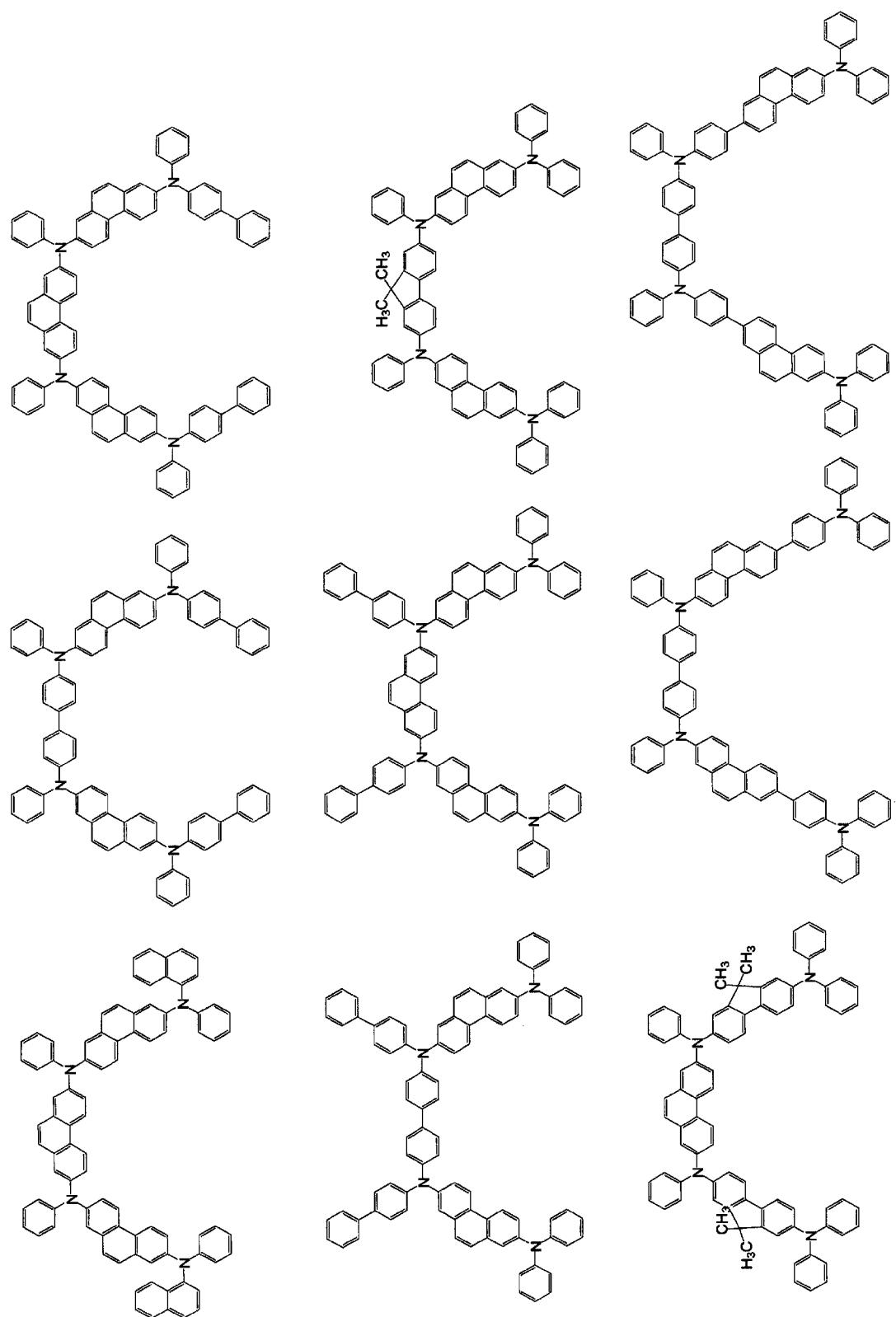
[0030] [化20]



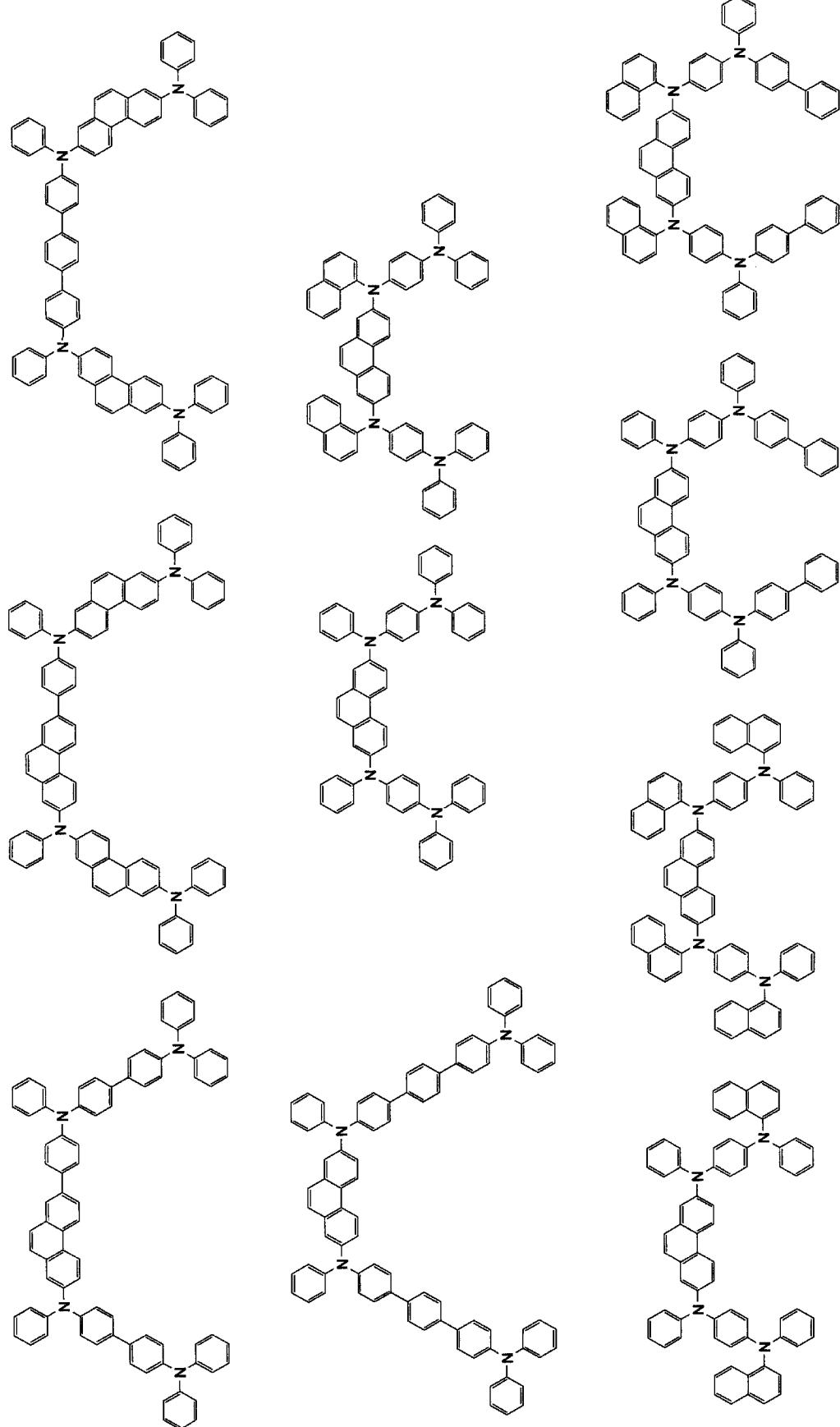
[0031] [化21]



[0032] [化22]

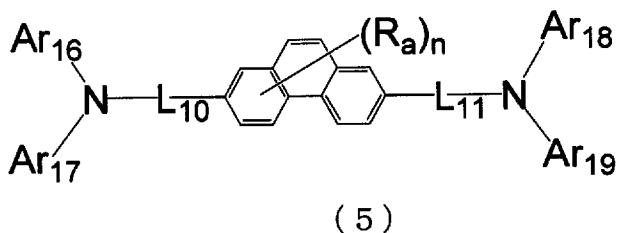


[0033] [化23]



[0034] 本発明は上記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供すると同時に、さらに、下記一般式(5)で表される有機EL素子用材料を提供するものである。

[化24]



一般式(5)中、 $\text{Ar}_{16} \sim \text{Ar}_{19}$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表し、 $\text{L}_{10}$  及び $\text{L}_{11}$  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6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示す。 $\text{R}_a$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。 $n$  は0～8の整数である。 $\text{Ar}_{16} \sim \text{Ar}_{19}$ 、 $\text{L}_{10}$ 、 $\text{L}_{11}$  及び $\text{R}_a$  の具体例としては前述と同様のものが挙げられる。

[0035] さらに、一般式(1)～(3)及び(5)で表される本発明の有機EL素子用材料は、陽極と陰極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層の少なくとも一層に単独または混合物の成分として含有される。

本発明の有機EL素子用材料は、正孔注入帯域及び/又は正孔輸送帯域あるいは発光帯域に、好ましくは正孔注入層及び/又は正孔輸送層又は発光層に用いられ、さらに好ましくは正孔輸送層又は発光層に用いた場合に優れた有機EL素子が得られる。

前記正孔輸送層又は発光層は、(1)～(3)及び(5)で表される有機EL素子用材料を0.1～20質量%含有していることが好ましい。

本発明の有機EL素子は青色系発光である。

[0036] 以下に本発明の有機EL素子の素子構成に関して詳細に説明する。

(1)有機EL素子の構成

以下に本発明に用いられる有機EL素子の代表的な構成例を示す。もちろん、本発明はこれに限定されるものではない。

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(4)、(8)の構成が好ましく用いられる。

[0037] 本発明の有機EL素子用材料は、上記のどの有機層に用いられてもよいが、これらの構成要素の中の正孔輸送帯域もしくは発光帯域に含有されていることが好ましい。特に好ましくは正孔輸送層に含有されている場合である。

[0038] (2)透光性基板

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

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミニケイ酸ガラス、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ート、ポリエーテルサルファイ

ド、ポリサルファン等を挙げることができる。

#### [0039] (3) 陽極

有機薄膜EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層また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ことが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅、ランタノイド等が適用できる。またこれらの合金や、積層体を用いてもよい。

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

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百Ω／□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

#### [0040] (4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。すなわち、

- (1) 注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極また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がある。但し、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つてもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があつてもよいが、どちらか一方の電荷を移動することができる。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンドルコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、

高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の接着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドル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。

[0041] 本発明においては、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有機EL素子用材料を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良く、また本発明の有機EL素子用材料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良い。

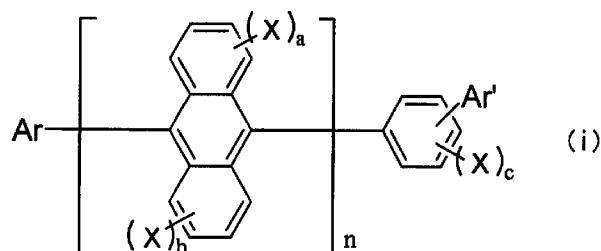
公知の発光材料としては、特にアントラセンやピレンのような縮合芳香族環を分子内に有する材料が好適である。その具体例を以下に示す。

[0042] 本発明の有機EL素子用材料と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロヘンタジエン、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。

[0043] 本発明の有機EL素子用材料と共に発光層に使用できるホスト材料としては、下記(i)～(ix)で表される化合物が好ましい。

[0044] 下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

[化25]



[0045] (式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

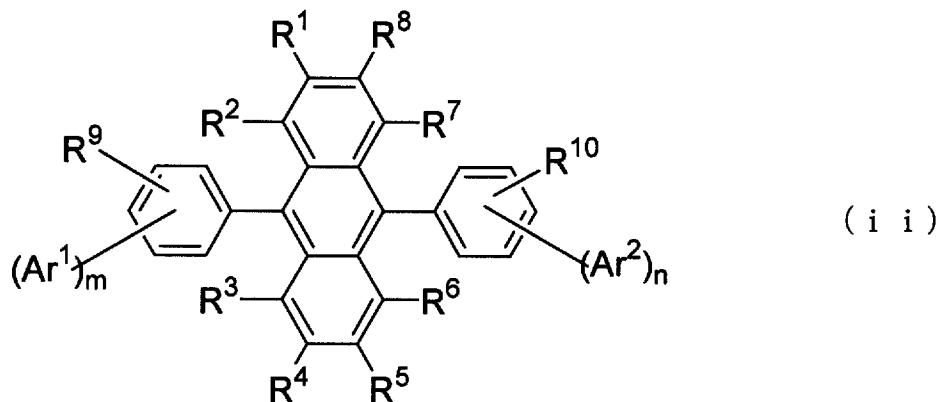
Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

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

[0046] 下記一般式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

[化26]



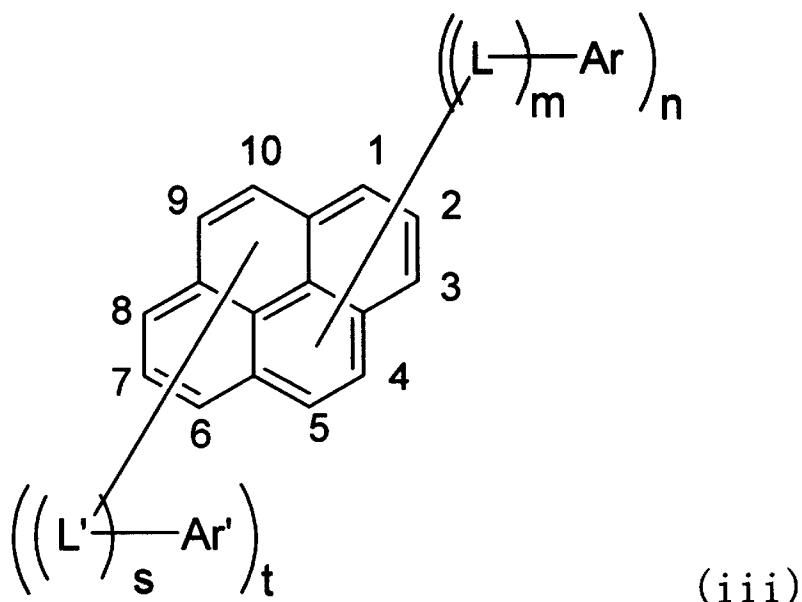
[0047] (式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、m及びnは、それぞれ1～4の整数である。ただし、m=n=1でかつAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>は同一ではなく、m又はnが2～4の整数の場合にはmとnは異なる整数である。

R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシリル基である。)

[0048] 下記一般式(iii)で表される非対称ピレン誘導体。

[化27]



[0049] [式中、Ar及びAr'は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

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

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

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

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

- (1) Ar≠Ar'及び/又はL≠L' (ここで≠は、異なる構造の基であることを示す。)
- (2) Ar=Ar'かつL=L'の時

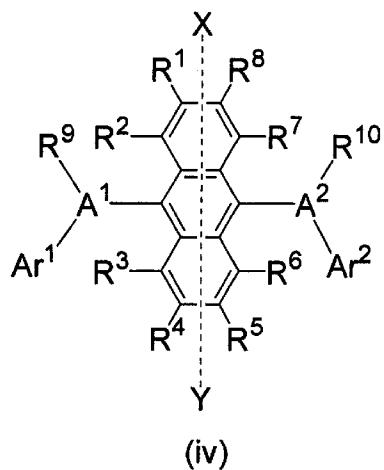
(2-1)  $m \neq s$  及び／又は  $n \neq t$ 、又は

(2-2)  $m = s$ かつ  $n = t$  の時、

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

[0050] 下記一般式(iv)で表される非対称アントラセン誘導体。

[化28]



[0051] (式中、 $A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10～20の縮合芳香族環基である。

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

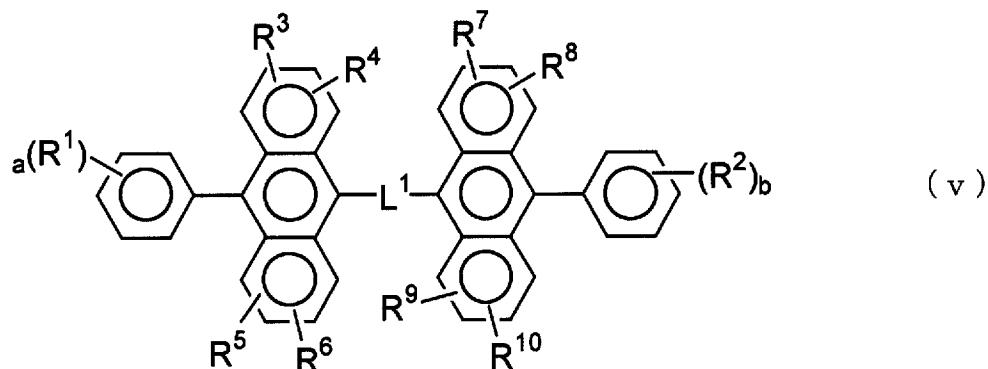
$R^1$ ～ $R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニ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

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ 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くてもよい。

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。)

[0052] 下記一般式(v)で表されるアントラセン誘導体。

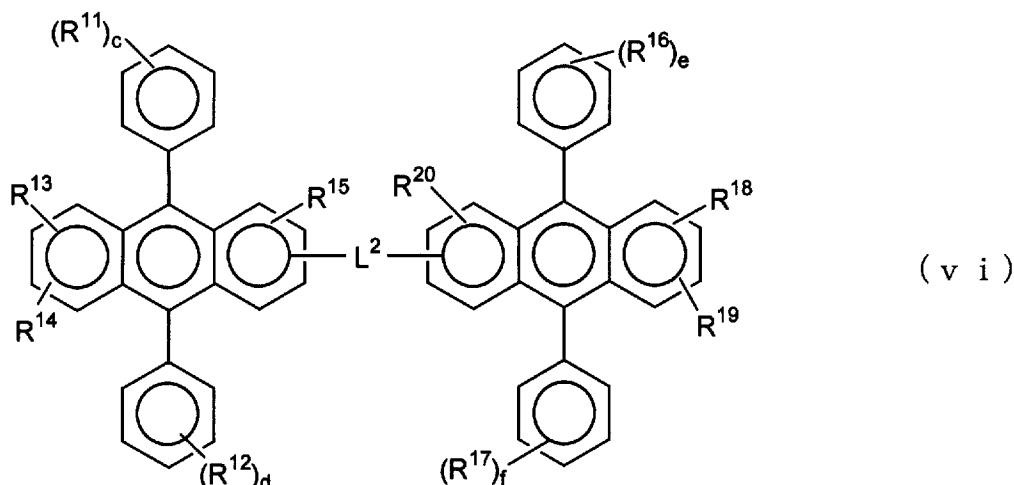
[化29]



[0053] (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 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、 $\text{R}^1$ 同士又は $\text{R}^2$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、また $\text{R}^1$ 同士または $\text{R}^2$ 同士が結合して環を形成していくてもよいし、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ と $\text{R}^{10}$ がたがいに結合して環を形成していくてもよい。 $\text{L}^1$ は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R})-$ ( $\text{R}$ 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。)

[0054] 下記一般式(vi)で表されるアントラセン誘導体。

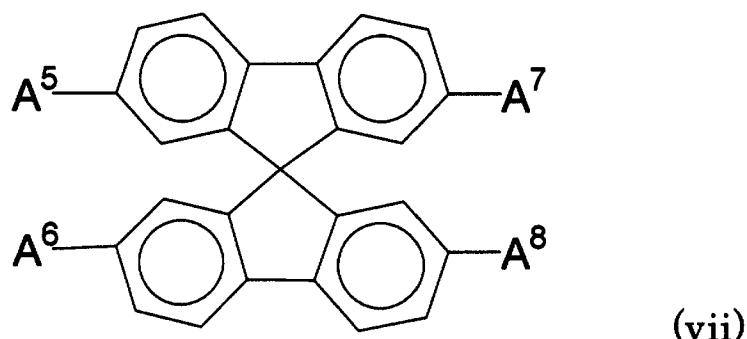
[化30]



[0055] (式中、R<sup>11</sup>～R<sup>20</sup>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、アルコキシル基、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<sup>11</sup>同士、R<sup>12</sup>同士、R<sup>16</sup>同士又はR<sup>17</sup>同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよく、またR<sup>11</sup>同士、R<sup>12</sup>同士、R<sup>16</sup>同士又はR<sup>17</sup>同士が結合して環を形成していてもよいし、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>、R<sup>18</sup>とR<sup>19</sup>がたがいに結合して環を形成していてもよい。L<sup>2</sup>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。)

[0056] 下記一般式(vii)で表されるスピロフルオレン誘導体。

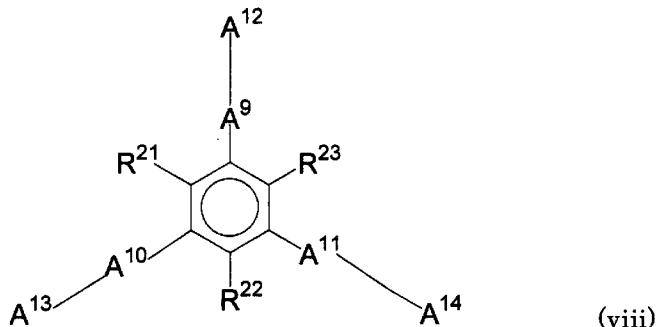
[化31]



[0057] (式中、A<sup>5</sup>～A<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビ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。)

[0058] 下記一般式(viii)で表される縮合環含有化合物。

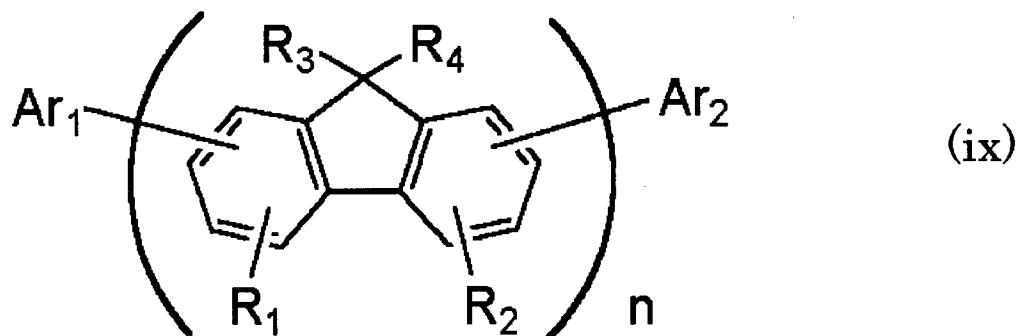
[化32]



[0059] (式中、A<sup>9</sup>～A<sup>14</sup>は前記と同じ、R<sup>21</sup>～R<sup>23</sup>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のアルコキシル基、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<sup>9</sup>～A<sup>14</sup>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。)

[0060] 下記一般式(ix)で表されるフルオレン化合物。

[化33]



[0061] (式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>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<sub>1</sub>同士、R<sub>2</sub>同士は、同じであっても異なっていてもよく、同じフルオレン基に結合するR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同じであっても異なっていてもよい。R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>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<sub>3</sub>同士、R<sub>4</sub>同士は、同じであっても異なっていてもよく、同じフルオレン基に結合するR<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、同じであっても異なっていてもよい。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>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<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、同じであっても異なっていてもよい。nは、1乃至10の整数を表す。)

[0062] 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い。

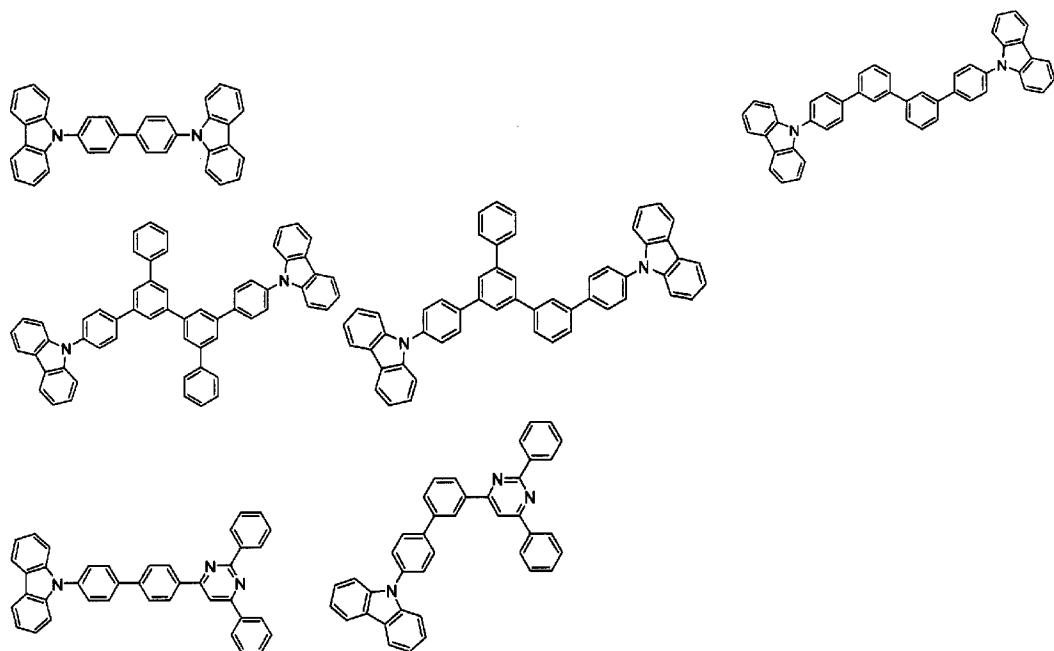
カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環などを有しても良い。

[0063] 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。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

[0064] [化34]



[0065] 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。

[0066] 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。

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。

[0067] 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。

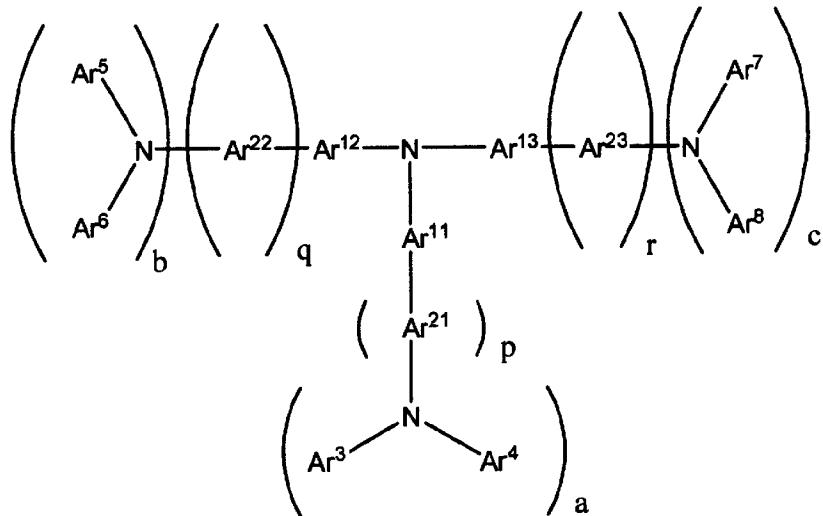
[0068] (5) 正孔注入、輸送層

正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であつて、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4\sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-4}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であれば好ましい。

本発明の有機EL素子用材料を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔注入、輸送層を形成しても良いし、他の材料と混合して用いても良い。

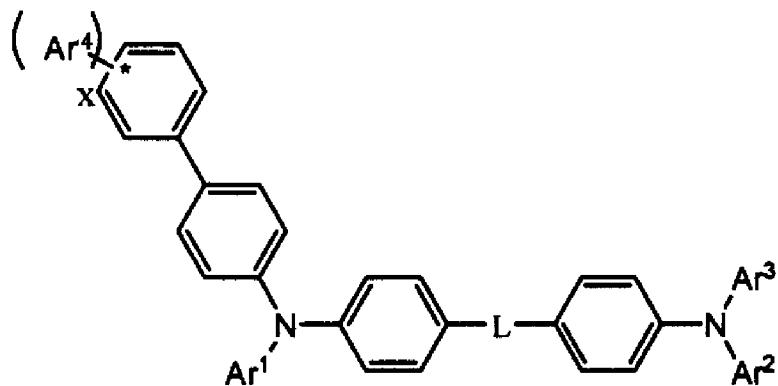
本発明の有機EL素子用材料と混合して正孔注入、輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。芳香族アミン誘導体として下記一般式で表される化合物が考えられる。

[0069] [化35]



[0070] 上式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{13}$ 、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{23}$ 、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^8$ は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、または核原子数5～50の複素芳香族基。a～c、p～rはそれぞれ0～3の整数。 $\text{Ar}^3$ と $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ と $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ と $\text{Ar}^8$ はそれぞれ互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成しても良い。

[0071] [化36]



[0072] 上式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、または核原子数5～50の複素芳香族基。Lは連結基であり、単結合、もしくは置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、または核原子数5～50の複素芳香族基。Xは0～5の整数。 $\text{Ar}^2$ と $\text{Ar}^3$ は互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成しても良い。

[0073] 具体例として例えば、トリアゾール誘導体(米国特許3, 112, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾー

ル誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公

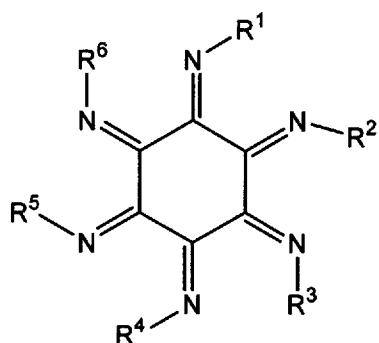
報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

[0074] 正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下NPDと略記する)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

[0075] この他に特許-03571977で開示されている下記一般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37]

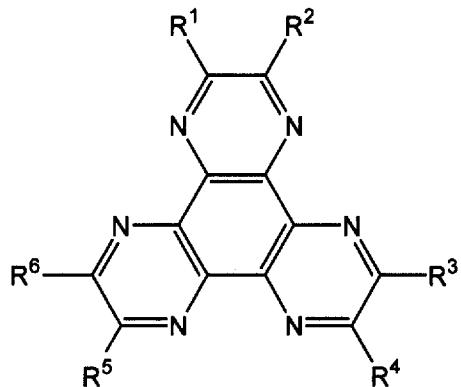


[0076] 上式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換の複素環基のいずれかを示す。但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は同じでも異なっていてもよい。

また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>またはR<sub>1</sub>とR<sub>6</sub>、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>が縮合環を形成していてもよい。

さらに、US-20040113547で記載されている下記一般式の化合物も用いることができる。

[化38]



R1～R6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、ハロゲンなどの電子吸引基である。

[0077] また発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピントロート法、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化合物を含有していれば、上述した材料の一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記正孔注入、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。

[0078] また有機半導体層は発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、10<sup>-10</sup>S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン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。

[0079] (6)電子注入層

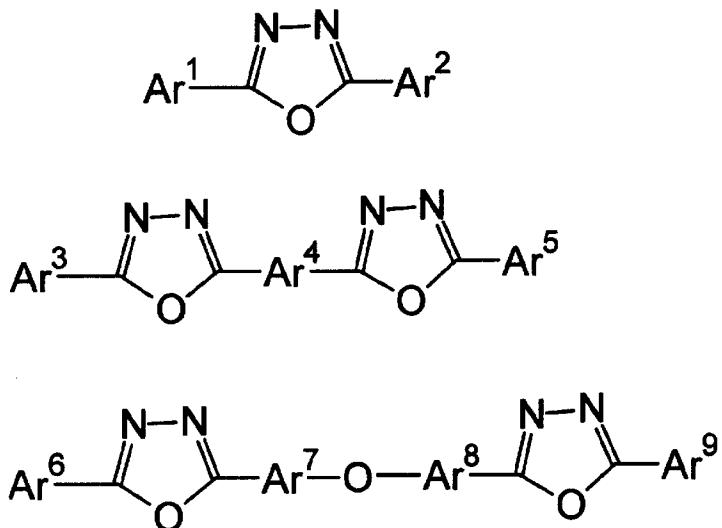
電子注入層は発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。

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、オキシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

例えば発光材料の項で記載したAlqを電子注入層として用いることができる。

[0080] 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。

[化39]

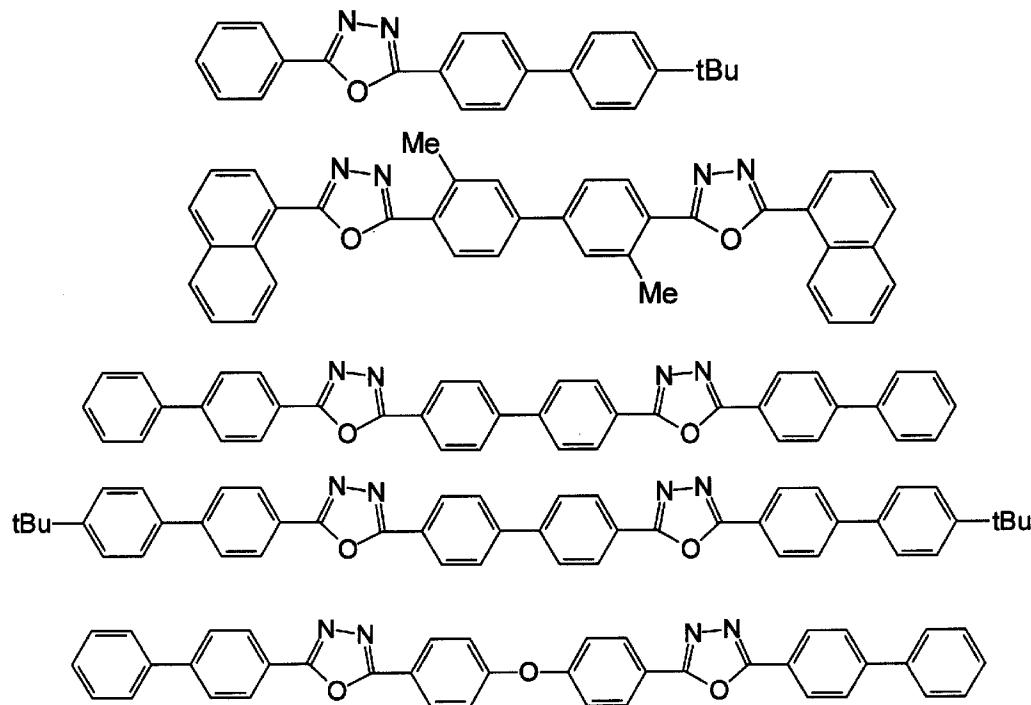


[0081] 式中Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>9</sup>はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。またAr<sup>4</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。

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

[0082] 上記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。

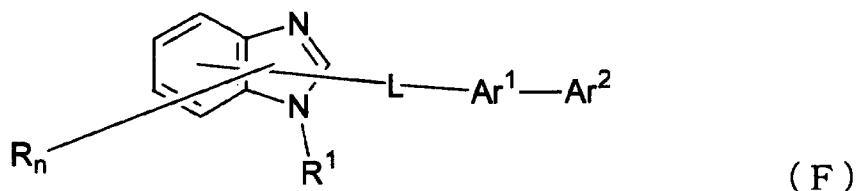
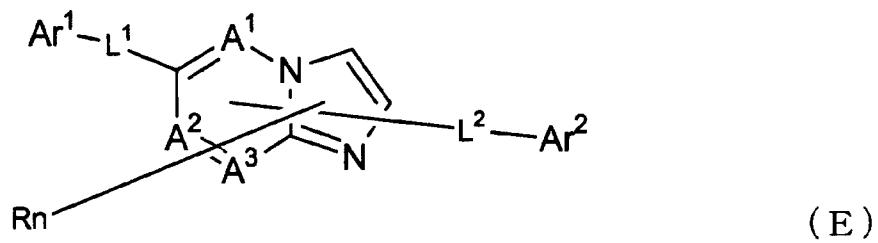
[化40]



[0083] またその他含窒素複素環を有する化合物が電子輸送材料として好適であることが知られている。

[0084] 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(E)～(J)で表されるものも用いることができる。

[化41]



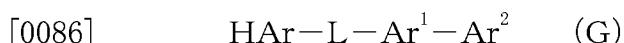
[0085] (一般式(E)及び(F)中、A<sup>1</sup>～A<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子であ

る。

$\text{Ar}^1$ 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炭素数3～60のヘテロアリール基であり、 $\text{Ar}^2$ 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核炭素数3～60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、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、 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ 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である。

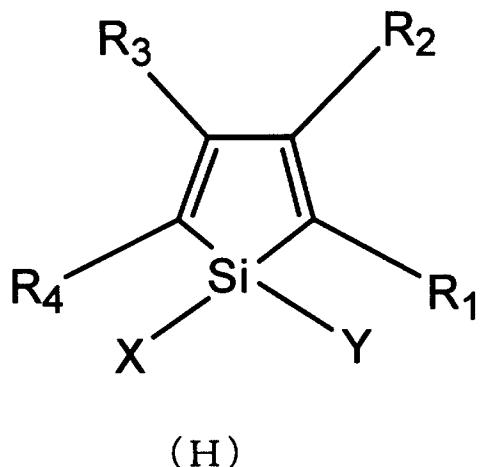
$\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 及び $\text{L}$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

$\text{R}$ は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60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、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 $\text{R}$ は同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数の $\text{R}$ 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もよい。)で表される含窒素複素環誘導体。



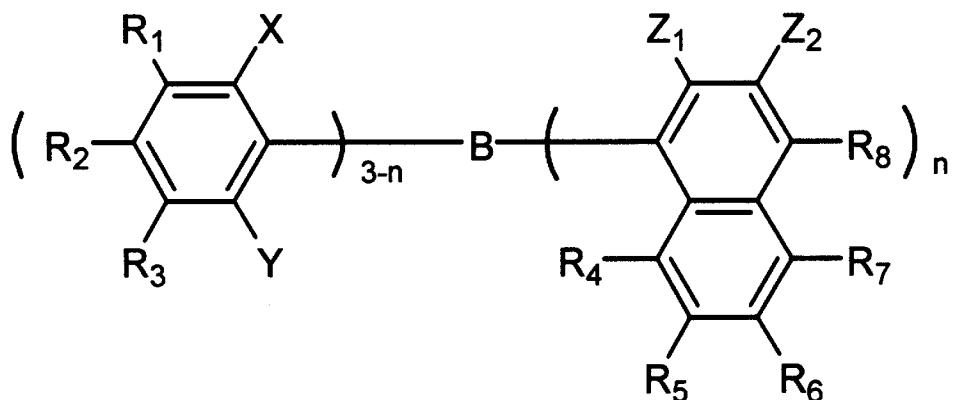
(式中、 $\text{HAr}$ は、置換基を有してもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、 $\text{L}$ は、単結合、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有してもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有してもよいフルオレニレン基であり、 $\text{Ar}^1$ は、置換基を有してもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、 $\text{Ar}^2$ は、置換基を有してもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有してもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。)で表される含窒素複素環誘導体。

[0087] [化42]



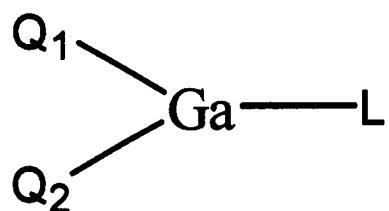
[0088] (式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、それぞれ独立に水素、ハログン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ペーフルオロアルキル基、ペーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルfonyl基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

[0089] [化43]



[0090] (式中、 $R_1 \sim R_8$  及び  $Z_1, Z_2$  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、芳香族炭化水素基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、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、芳香族炭化水素基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Z_1$  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。

[0091] [化44]

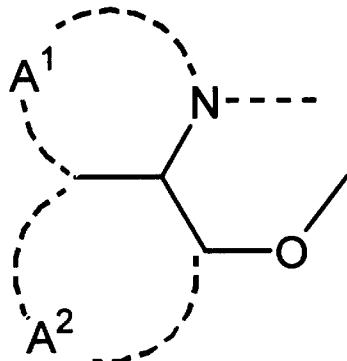


( J )

[0092] [式中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、下記一般式(K)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ール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-O-R^1$ ( $R^1$ 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ール基、置換もしくは無置換の複素環基であ

る。)又は $-\text{O}-\text{Ga}-\text{Q}^3(\text{Q}^4)$ ( $\text{Q}^3$ 及び $\text{Q}^4$ は、 $\text{Q}^1$ 及び $\text{Q}^2$ と同じ)で示される配位子を表す。]

[0093] [化45]



(K)

[式中、環 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ は、置換基を有してよい互いに縮合した6員アリール環構造である。]

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

一般式(K)の配位子を形成する環 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ 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、ペント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-ヘキサフルオロー-2-ブロポキシ基、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、ペント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、ヘキシリチオ基、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又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルファン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシリ基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサンニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0095] 本発明の好ましい形態に、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。

[0096] また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数:2. 36eV)、K(仕事関数:2. 28eV)、Rb(仕事関数:2. 16eV)およびCs(仕事関数:1. 95eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2. 9eV)、Sr(仕事関数:2. 0~2. 5eV)、およびBa(仕事関数:2. 52eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2. 9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb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、最も好ましのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2. 9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組合せも好ましく、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。

[0097] 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ト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、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ト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ことで好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイトとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ および $\text{NaO}$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイトとしては、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 、および $\text{CaSe}$ 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、CaF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>およびBeF<sub>2</sub>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。

[0098] 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ト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、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。

[0099] (7)陰極

陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物およ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、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

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

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

また陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmである。

[0100] (8)絶縁層

有機EL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、一対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る。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

#### [0101] (9) 有機EL素子の作製例

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

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

まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{nm}$ 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、スピントロート法、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 $50\sim450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim10^{-3}\text{Torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

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、スピントロート法、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

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。

[0102] 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。

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

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

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

これまで記載してきた有機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。

[0103] 本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピノ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プング法、スピノコーティング法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから $1\text{ }\mu\text{m}$ 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。

以下、本発明を実施例をもと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。

## 実施例

### [0104] (A)合成実施例1 中間体の合成

#### (A-1) 2, 7-ジブロモ-9, 10-ジハイドロフェナントレンの合成

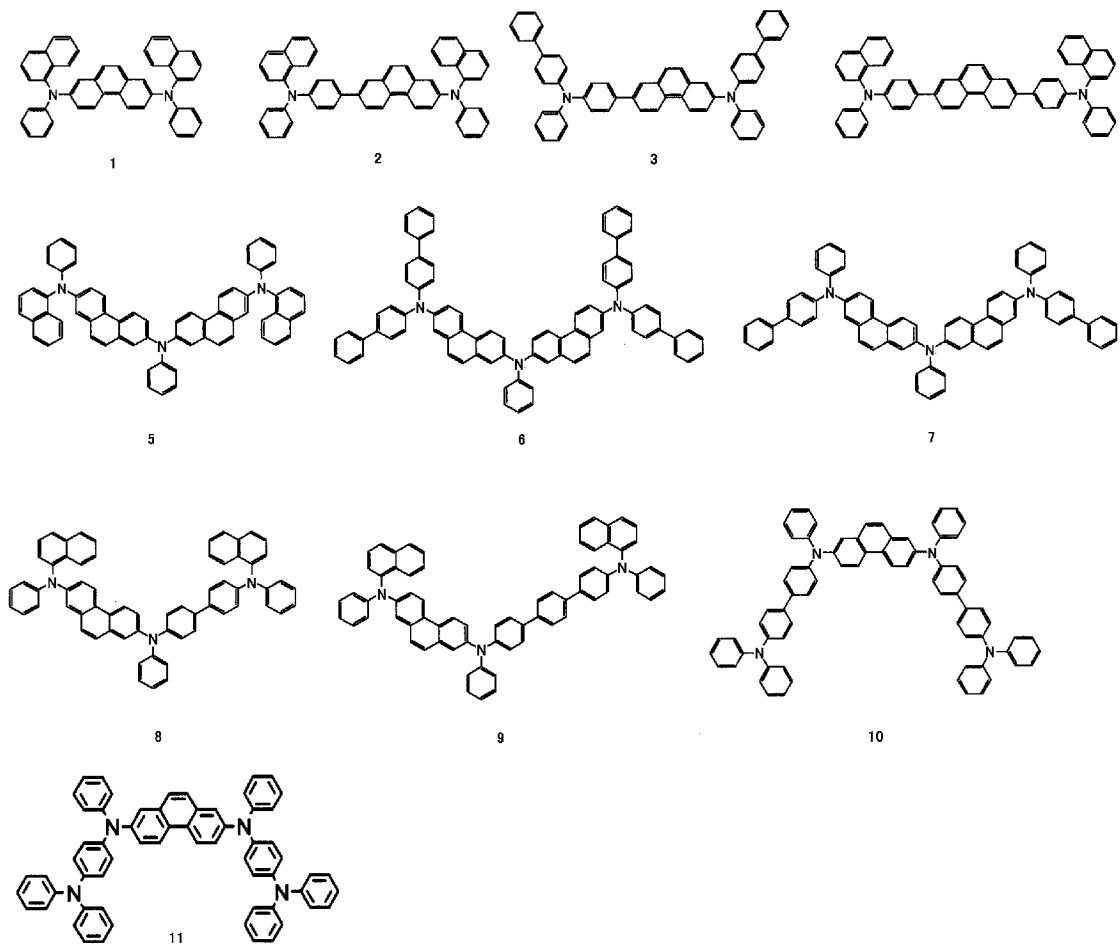
9, 10-ジハイドロフェナントレン 30. 0gを(MeO)<sub>3</sub>PO 200mLに溶解させ、臭素56. 7gの(MeO)<sub>3</sub>PO 100mL溶液を滴下した。フラスコを遮光し、反応溶液を8時間攪拌した。白色の沈殿が生成した。反応終了後、反応溶液中の白色沈殿を濾取した。得られた結晶をメタノールで洗浄後、真空乾燥し、2, 7-ジブロモ-9, 10-ジハイドロフェナントレン 32. 7gを白色結晶として得た。

#### (A-2) 2, 7-ジブロモフェナントレンの合成

2, 7-ジブロモ-9, 10-ジハイドロフェナントレン32. 7g、DDQ 24. 1g、ベンゼン500mLを仕込み、アルゴン雰囲気下、64時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、ろ過した。ろ液をエバポレーターで濃縮し、残渣をメタノールで洗浄した。得られた個体をショートカラムで精製した後、トルエンで再結晶し、2, 7-ジブロモフェナントレン15. 5gを無色の針状結晶として得た。

### [0105] (B)合成実施例2 フェナントレンアミン誘導体の合成

[化46]



[0106] (B-1) 化合物1の合成

2, 7-ジブロモフェナントレン 3. 36g、N-フェニル-1-ナフチルアミン 5. 26g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 183mg、t-ブトキシナトリウム1. 34 gのトルエン 100mL溶液にトリt-ブチルホスфинの0. 66wt% トルエン溶液100  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させた。この固体を熱トルエンに溶解させた後、熱濾過し、室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、トルエンで再結晶することにより3. 26gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量612. 26に対し、 $m/e=612$ であった。

[0107] (B-2) 化合物2の合成

(1) N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-1-ナフチルアミンの合成

N-フェニル-1-ナフチルアミン 21. 9g、4-ブロモヨードベンゼン 28. 2g、t-

ブトキシナトリウム 14. 4g、銅粉 3. 81g、キシレン 100mL溶液中にN, N'－ジメチルエチレンジアミン 17. 6gを加え、アルゴン雰囲気下24時間加熱還流した。室温に冷却後、濾過し、不溶物を取り除き、濾液を濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-1-ナフチルアミン 25. 4gを得た。

[0108] (2) 4-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェニルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、N-(4-ブロモフェニル)-N-フェニル-1-ナフチルアミン 18. 7gの乾燥エチルエーテル 100mL、乾燥トルエン 100mL溶液を-78°Cに冷却し、1. 6Mノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液 32. 8mLを滴下した。反応溶液を0°Cまで加温しながら1時間攪拌した。反応溶液を再び-78°Cまで冷却し、ホウ酸トリイソプロピル 23. 5gの乾燥エーテル 50mL溶液を滴下した。反応溶液を室温で5時間攪拌した。1N塩酸 100mLを加え、1時間攪拌後、水層を除去した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた個体をシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、4-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェニルボロン酸 10. 2gを得た。

(3) 2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレンの合成

アルゴン気流下、N-フェニル-1-ナフチルアミン 13. 7g、2, 7-ジブロモフェナントレン 21. 0g、炭酸カリウム 13. 0g、銅粉 0. 400g、デカリン 40mLを仕込み、200°Cにて6日間反応した。

反応後、熱時濾過し、不溶分はトルエンで洗浄し、濾液を併せ濃縮した。残渣にトルエン 30mLを加え析出晶を濾取して除き、濾液を濃縮した。次いで残渣にメタノール 100mLを加え、攪拌後上澄み液を廃棄し、更に 30mLのメタノールを加え、攪拌後上澄み液を廃棄してカラム精製したところ、黄色粉末を得た。これを15mLのトルエンに加熱溶解し、ヘキサン 15mLを加え冷却し、析出した結晶を濾取したところ、2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレンを13. 4g得た。

[0109] (4) 化合物2の合成

アルゴン気流下、2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナ

トレン5.00g、4-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェニルボロン酸4.29g、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(0)243mg、トルエン40mL、2M炭酸ナトリウム水溶液20mLを仕込み、8時間加熱還流した。反応終了後、濾過した。得られた個体を水、メタノールで洗浄後、トルエンで再結晶し、3.12gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量688.29に対し、 $m/e=688$ であった。

[0110] (B-3) 化合物3の合成

化合物2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N-ビフェニルアニリンを用いて同様の方法で合成した。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量740.32に対し、 $m/e=740$ であった。

(B-4) 化合物4の合成

化合物2の合成において、2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレンの代わりに2,7-ジブロモフェナントレンを用いて同様の方法で合成した。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量764.32に対し、 $m/e=764$ であった。

[0111] (B-5) 化合物5の合成

2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレン 10.4g、アニリン 0.930g、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 366mg、t-ブトキシナトリウム 2.68gのトルエン 200mL溶液にトリt-ブチルホスフィンの 0.66wt%トルエン溶液 200  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させた。この固体を熱トルエンに溶解させた後、熱濾過し、室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、トルエンで再結晶することにより7.26gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量879.36に対し、 $m/e=879$ であった。

[0112] (B-6) 化合物6の合成

化合物5の合成において、2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレンの代わりに2-ブロモ-7-[N,N-ビス(4-ビフェニル)アミノ]フェナ

ントレンを用いて同様の方法で合成した。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量1083. 46に対し、 $m/e=1083$ であった。

#### (B-7) 化合物7の合成

化合物5の合成において、2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレンの代わりに2-ブロモ-7-[N-(4-ビフェニル)-N-フェニルアミノ]フェナントレンを用いて同様の方法で合成した。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量931. 39に対し、 $m/e=931$ であった。

#### [0113] (B-8) 化合物8の合成

##### (1) 4-ブロモ-4'-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)ビフェニルの合成

アルゴン気流下、N-フェニル-1-ナフチルアミン 13. 7g、4, 4'-ジブロモビフェニル 19. 5g、炭酸カリウム 13. 0g、銅粉 0. 400g、デカリン 40mLを仕込み、20°Cにて6日間反応した。反応後、熱時濾過し、不溶分はトルエンで洗浄し、濾液を併せ濃縮した。残渣にトルエン 30mLを加え析出晶を濾取して除き、濾液を濃縮した。次いで残渣にメタノール 100mLを加え、攪拌後上澄み液を廃棄し、更に30mLのメタノールを加え、攪拌後上澄み液を廃棄してカラム精製したところ、黄色粉末を得た。これを15mLのトルエンに加熱溶解し、ヘキサン15mLを加え冷却し、析出した結晶を濾取したところ、4-ブロモ-4'-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)ビフェニルを 13. 4g得た。

##### (2) N, N'-ジフェニル-N-1-ナフチルベンジジンの合成

4-ブロモ-4'-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)ビフェニル 4. 50g、アニリン 1. 11g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 183mg、t-ブトキシナトリウム 1. 35gのトルエン100mL溶液にトリt-ブチルホスフィンの0. 66wt%トルエン溶液100 μLを加えて、室温で5時間攪拌した。反応終了後、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、3. 50gの淡黄色粉末が得られた。

#### [0114] (3) 化合物8の合成

2-ブロモ-7-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)フェナントレン2. 37g、N, N'-ジフェニル-N-1-ナフチルベンジジン2. 25g、トリス(ジベンジリデンアセ

トン)ジパラジウム(0) 91. 5mg、t-ブロモトキシナトリウム0. 670gのトルエン50mL溶液にトリt-ブチルホスフィンの0. 66wt%トルエン溶液50  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させた。この固体を熱トルエンに溶解させた後、熱濾過し、室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、トルエンで再結晶することにより3. 26gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量855. 36に対し、m/e=855であった。

#### [0115] (B-9) 化合物9の合成

(1) 4-ブロモ-4<sup>“</sup>-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)-p-ターフェニルの合成

アルゴン気流下、N, N-ジフェニルアミン 13. 7g、4, 4<sup>“</sup>-ジブロモ-p-ターフェニル 24. 3g、炭酸カリウム 13. 0g、銅粉 0. 400g、デカリン 40mLを仕込み、20 0°Cにて6日間反応した。

反応後、熱時濾過し、不溶分はトルエンで洗浄し、濾液を併せ濃縮した。残渣にトルエン 30mLを加え析出晶を濾取して除き、濾液を濃縮した。次いで残渣にメタノール 100mLを加え、攪拌後上澄み液を廃棄し、更に30mLのメタノールを加え、攪拌後上澄み液を廃棄してカラム精製したところ、黄色粉末を得た。これを15mLのトルエンに加熱溶解し、ヘキサン 15mLを加え冷却し、析出した結晶を濾取したところ、4-ブロモ-4<sup>“</sup>-ジフェニルアミノ-p-ターフェニルを13. 4g得た。

(2) 2-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)-7-(N-フェニルアミノ)フェナントレンの合成

4-ブロモ-4<sup>“</sup>-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)ビフェニル 4. 74g、アニリン 1. 11g、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 183mg、t-ブロモトキシナトリウム 1. 35gのトルエン 100mL溶液にトリt-ブチルホスフィンの0. 66wt%トルエン溶液 100  $\mu$ Lを加えて、室温で5時間攪拌した。反応終了後、混合物を濾過した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下で乾燥させ、3. 50gの灰色粉末が得られた(粗生成物)。

#### [0116] (3) 化合物9の合成

4-ブロモ-4'-(ジフェニルアミノ)-p-ターフェニル 2. 63g, 2-(N-1-ナフチル-N-フェニルアミノ)-7-(N-フェニルアミノ)フェナントレン 2. 91g, トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 91. 5mg, t-ブトキシナトリウム 0. 670g のトルエン 50mL溶液にトリt-ブチルホスфинの0. 66wt%トルエン溶液 50  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させた。この固体を熱トルエンに溶解させた後、熱濾過し、室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、トルエンで再結晶することにより2. 26gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量931. 39に対し、m/e=931であった。

#### [0117] (B-10)化合物10の合成

##### (1) 2, 7-ビス(N-アニリノ)フェナントレンの合成

2, 7-ジブロモフェナントレン3. 36g, アニリン1. 11g, トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 183mg, t-ブトキシナトリウム1. 34gのトルエン100mL溶液にトリt-ブチルホスфинの0. 66wt%トルエン溶液100  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させ、3. 26gの灰色固体が得られた。

##### (2) 化合物10の合成

2, 7-ビス(N-アニリノ)フェナントレン 1. 80g, 4-ブロモ-4'-(N, N-ジフェニルアミノ)ビフェニル 4. 40g, トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 183mg, t-ブトキシナトリウム 1. 35gのトルエン 50mL溶液にトリt-ブチルホスфинの0. 66wt%トルエン溶液 100  $\mu$ Lを加えて、5時間加熱還流した。室温に冷却後、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノール、水、メタノール、トルエンで順次洗浄し、減圧下乾燥させた。この固体を熱トルエンに溶解させた後、熱濾過し、室温まで冷却すると結晶が析出した。結晶を濾取し、トルエンで再結晶することにより2. 20gの淡緑白色結晶が得られた。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量998. 43に対し、m/e=998であった。

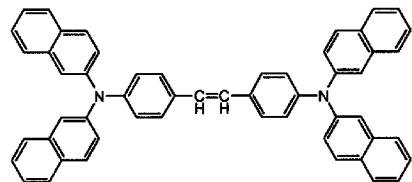
#### [0118] (B-11)化合物11の合成

化合物10の合成において4-ブロモ-4'-(N,N-ジフェニルアミノ)ビフェニルの代わりに4-ブ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。このものは、マススペクトル分析の結果、目的物であり、分子量846.37に対し、 $m/e=846$ であった。

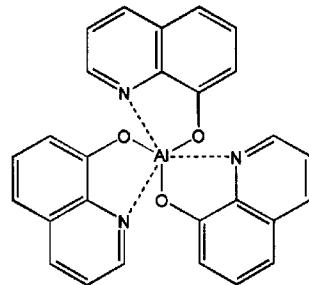
[0119] 実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚80nmの化合物1膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物1膜は、正孔注入輸送層として機能する。化合物1膜の成膜に続けてこの化合物1膜上に、膜厚40nmで9-(2-ナフチル)-10-[4-(1-ナフチル)フェニル]アントラセン(以下AN-1と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D-1をAN-1に対し重量比2:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。これは、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Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

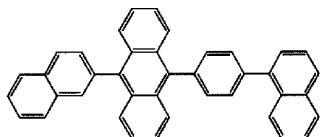
[0120] [化47]



D - 1



A 1 q



AN-1

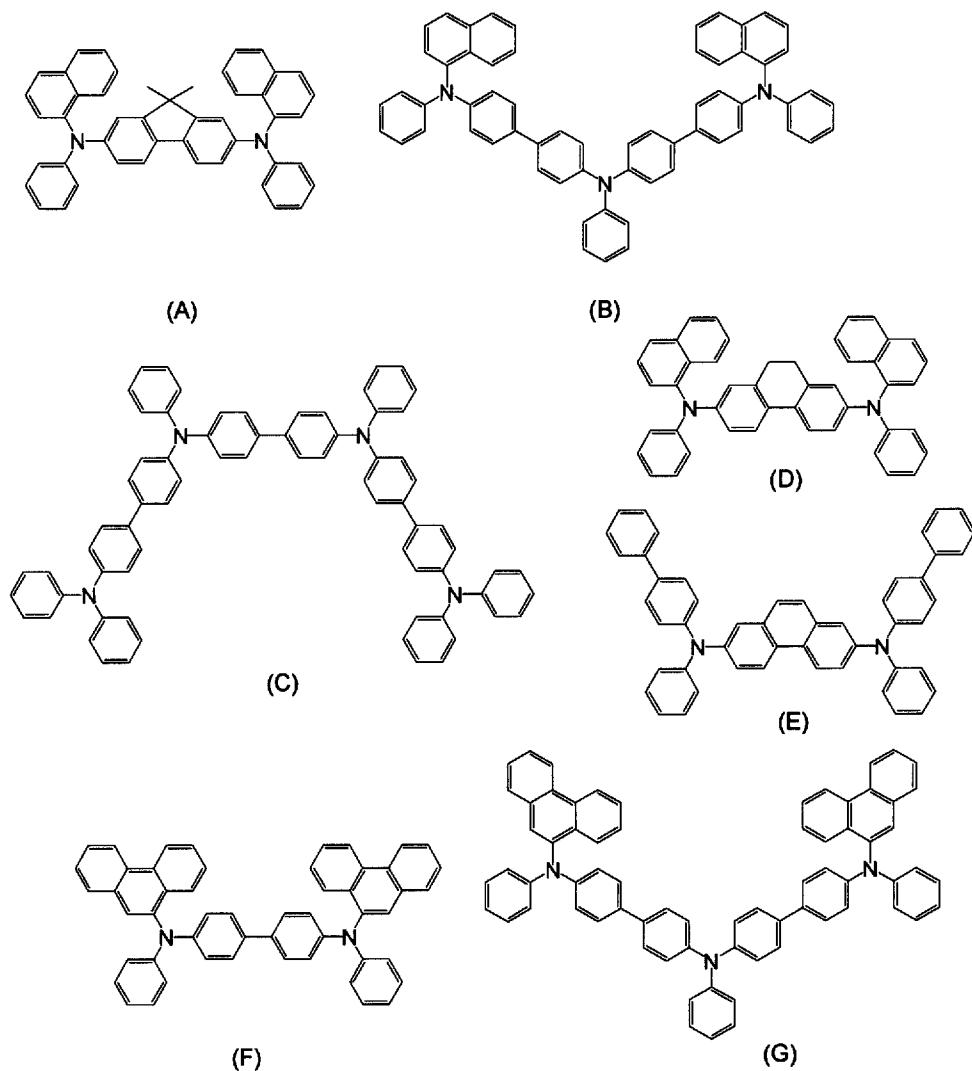
[0121] 実施例2～10

実施例1における化合物1の代わりに化合物2～10をそれぞれ用いて、同様の有機EL素子を作製した。

[0122] 比較例1～7

実施例1における化合物1の代わりに下記化合物(A)～(G)をそれぞれ用いて、同様の有機EL素子を作製した。

[0123] [化48]



[0124] 実施例1～10及び比較例1～4で得られた各EL素子の性能測定結果を表1に示す。

[0125] [表1]

表 1

	化合物	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> ) @ 5 V	発光効率 (cd/A) @ 100cd/m <sup>2</sup>	発光色	半減寿命 (時間) @1000 cd/m <sup>2</sup>
実施例 1	化合物 1	3.12	6.4	青色	3500
実施例 2	化合物 2	3.21	6.5	青色	3500
実施例 3	化合物 3	3.18	6.6	青色	3500
実施例 4	化合物 4	3.05	6.4	青色	3500
実施例 5	化合物 5	3.31	6.8	青色	4000
実施例 6	化合物 6	3.30	6.3	青色	4000
実施例 7	化合物 7	3.30	6.4	青色	4000
実施例 8	化合物 8	3.21	6.7	青色	4000
実施例 9	化合物 9	3.40	6.6	青色	4000
実施例 10	化合物 10	3.50	6.6	青色	3500
比較例 1	化合物 (A)	2.32	5.8	青色	1500
比較例 2	化合物 (B)	2.44	5.1	青色	2000
比較例 3	化合物 (C)	2.54	6.2	青色	1500
比較例 4	化合物 (D)	3.12	5.8	青色	1000
比較例 5	化合物 (E)	3.11	6.2	青色	1000
比較例 6	化合物 (F)	2.01	6.0	青色	2000
比較例 7	化合物 (G)	2.18	6.1	青色	2000

[0126] 表1より、本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いると、電荷注入性が大きく向上し、発光効率も大きくなる。また、高い注入性、発光効率を維持しつつ、長寿命である。9-フェナントレンアミンの構造(比較例6、7)よりも2, 7-フェナントレンジアミンの構造が非常に効果的である。

[0127] 実施例11

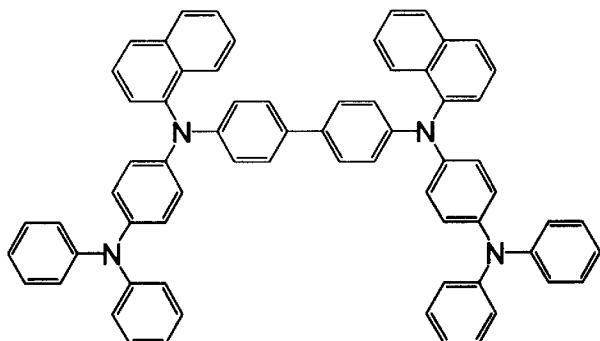
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を3

0分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの化合物11膜を抵抗加熱蒸着により成膜した。この化合物11膜は、第一の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。化合物11膜の成膜に続けてこの化合物11膜上に膜厚20nmの4, 4' -ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「NPD膜」と略記する。)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜の成膜に続けてこのNPD膜上に膜厚40nmでAN-1とを抵抗加熱蒸着により成膜した。同時に発光分子として、D-1をAN-1に対し重量比2:40で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。これは、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Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金ゾクAlを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

[0128] 比較例5

実施例11における化合物11の代わりに下記化合物(E)を用いて、同様の有機EL素子を作製した。

[化49]



(E)

[0129] 表2は、実施例11と比較例11で得られた有機EL素子の性能測定結果である。

[0130] [表2]

表 2

	化合物	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> ) @ 5 V	発光効率 (cd/A) @100cd/m <sup>2</sup>	発光色	半減寿命 (時間) @1000 cd/m <sup>2</sup>
実施例 1 1	化合物 1 1	3.01	6.6	青色	5500
比較例 5	化合物 (E)	2.32	6.2	青色	5200

[0131] 本発明の化合物を正孔注入層に用いても、正孔注入性がよく、発光効率が高く、且つ、長寿命である。

[0132] 以上、詳細に説明したように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、連結基にフェナントレニレン基を含有する置換あるいは無置換の芳香族アミン誘導体及び有機EL素子用材料を含む材料から有機薄膜層を形成されたものであり、従来から知られていた化合物及び有機EL素子用材料によるものよりも、長寿命で、正孔注入性が優れ高発光効率である。

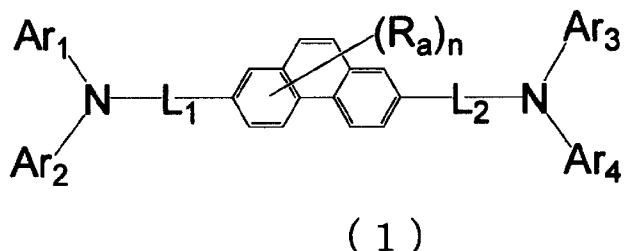
### 産業上の利用可能性

[0133] 以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体及び有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、発光効率が高く、長寿命な青色発光が得られ、実用性の高い有機EL素子として極めて有用である。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

## 請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

[化1]



[式中、Ar<sub>1</sub>～Ar<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。]

L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>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6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。

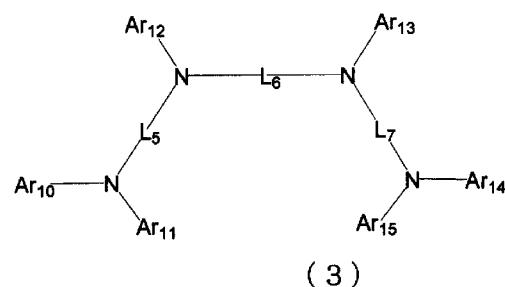
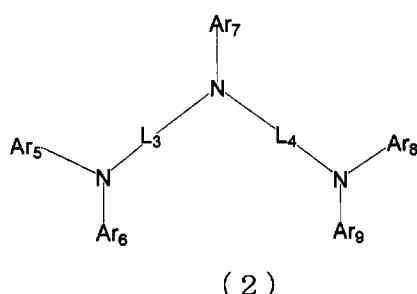
但し、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>が単結合である場合は、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>3</sub>が共に置換もしくは無置換のフェニル基であり、かつAr<sub>2</sub>及びAr<sub>4</sub>が共に置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のフェニル基である場合はない。

R<sub>a</sub>は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。

nは0～8の整数である。]

[2] 下記一般式(2)又は(3)で表される芳香族アミン誘導体。

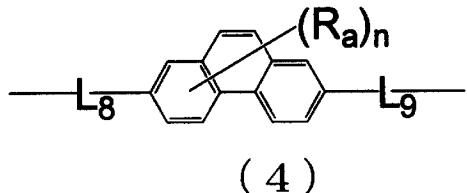
[化2]



[式中、Ar<sub>5</sub>～Ar<sub>15</sub>はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表す。]

$L_3 \sim L_7$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示し、かつ、一般式(2)において $L_3$  及び $L_4$  の少なくとも一つ、あるいは一般式(3)において $L_5 \sim L_7$  のうち少なくとも一つが、下記一般式(4)で表される連結基である。

[化3]



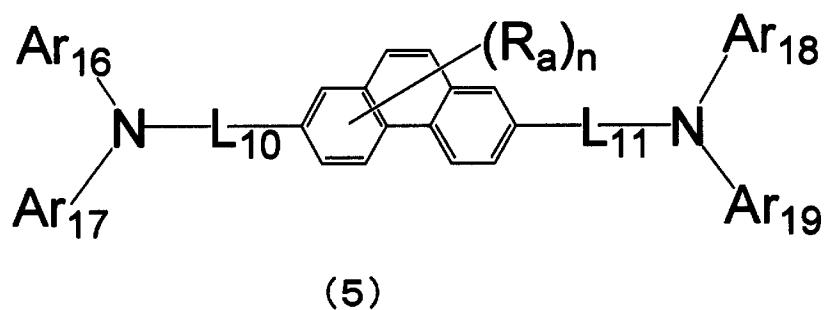
{式中、 $L_8$  および $L_9$  はそれぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を表す。

$R_a$  は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。  
 $n$ は0～8の整数である。}]

[3] 請求項1又は2に記載の芳香族アミン誘導体である有機エレクトロミネッセンス素子用材料。

[4] 下記一般式(5)で表される有機エレクトロミネッセンス素子用材料。

[化4]



{式中、 $Ar_{16} \sim Ar_{19}$  はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～30のアリール基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリール基を表し、 $L_{10}$  及び $L_{11}$  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6～30のアリーレン基、又は、置換もしくは無置換の核炭素数5～30のヘテロアリーレン基を示す。}

R<sub>a</sub>は置換基を示し、複数の場合には互いに結合して環を形成しても良い。

nは0～8の整数である。]

- [5] 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料または正孔輸送材料である請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [6] 有機エレクトロルミネッセンス素子用ドーピング材料である請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [7] 陽極と陰極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独また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。
- [8] 前記有機薄膜層が正孔輸送帯域及び/または正孔注入帯域を有し、請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、正孔注入帯域及び/または正孔輸送帯域に用いられている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 前記有機薄膜層が正孔輸送層及び/または正孔注入層を有し、請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、正孔注入層及び/または正孔輸送層に用いられている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記有機薄膜層が発光層を有し、請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、発光層に用いられている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [11] 請求項3又は4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、該発光層中に0.1～20重量%含有されている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [12] 青色系発光である請求項7～11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。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313080

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C211/54(2006.01)i, C07C211/60(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i,  
C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

*C07C211/00, C09K11/00, H01L51/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
*CA (STN), REGISTRY (STN)*

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<i>WO 2000/39247 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 July, 2000 (06.07.00), Pages 3 to 20, 29, 55 &amp; EP 1666561 A1 &amp; US 6743948 B1</i>	1-12
X	<i>JP 2000-12229 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Pages 2 to 15 (Family: none)</i>	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

*21 August, 2006 (21.08.06)*

Date of mailing of the international search report

*29 August, 2006 (29.08.06)*

Name and mailing address of the ISA/  
*Japanese Patent Office*

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C211/54(2006.01)i, C07C211/60(2006.01)i, C07C211/61(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,  
H01L51/50(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07C211/00, C09K11/00, H01L51/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

CA(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2000/39247 A1(出光興産株式会社)2000.07.06 第3-20, 29, 55頁 & EP 1666561 A1 & US 6743948 B1	1-12
X	JP 2000-12229 A(東洋インキ製造株式会社)2000.01.14 第2-15頁 (ファミリーなし)	1-12

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  21. 08. 2006	国際調査報告の発送日  29. 08. 2006
国際調査機関の名称及びあて先  日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員）  前田 憲彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 8318