

(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  
2010年2月18日(18.02.2010)

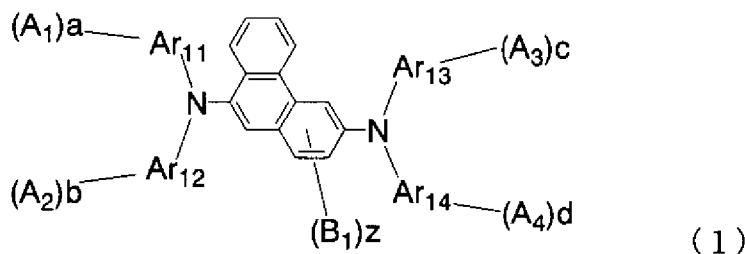
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/018843 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 211/61 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064247
- (22) 国際出願日: 2009年8月12日(12.08.2009)
- (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 2008-208052 2008年8月12日(12.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水木 由美子 (MIZUKI, Yumiko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING 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 represented by formula (1). (In formula (1), Ar<sub>11</sub>-Ar<sub>14</sub> each represents an aryl group or a heterocyclic group; A<sub>1</sub>-A<sub>4</sub> each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an arylamino group, an alkylamino group, a heterocyclic group, a silyl group or a halogen atom; B<sub>1</sub> represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group or a cycloalkyl group; a-d each represents an integer of 0-5; and z represents an integer of 0-8.)

(57) 要約: 下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体。(式(1)中、Ar<sub>11</sub>~Ar<sub>14</sub>は、アリーール基、又は複素環基、A<sub>1</sub>~A<sub>4</sub>は、水素原子、アルキル基、アリーール基、アラールキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリーールオキシ基、アリーールアミノ基、アルキルアミノ基、複素環基、シリル基、又はハロゲン原子、B<sub>1</sub>は、水素原子、アルキル基、アリーール基、アラールキル基、又はシクロアルキル基、a~dは、0~5の整数、zは、0~8の整数である。)



WO 2010/018843 A1

## 明 細 書

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

### 技術分野

[0001] 本発明は芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。特に、高発光効率で色純度の高い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芳香族アミン誘導体に関するものである。

### 背景技術

[0002] 有機物質を使用した有機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。発光は、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現象である。

[0003] 従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、さらなる高発光効率、長寿命が要求されている。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特許文献1）。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度 $165\text{ mA/cm}^2$ において、 $1650\text{ cd/m}^2$ の輝度しか得られておらず、効率は $1\text{ cd/A}$ であって極めて低く、実用的ではない。

[0004] また、単一のビスアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特許文献2）。しかしながら、この技術においても、効率は $1\sim 3\text{ cd/A}$ 程度で低く、実用化のための改良が求められていた。

一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミン等を添加したものをを用いた長寿命の有機EL素子が提案されている（特許文献3）。しかしながら、さらなる高効率な素子の開発が求められていた。

[0005] また、モノもしくはビスアントラセン化合物とジスチリル化合物を有機発光媒体層として用いた技術が開示されている（特許文献4）。しかしながら、さらなる色純度の高い素子の開発が求められていた。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-3782号公報

特許文献2：特開平8-12600号公報

特許文献3：国際公開WO94/006157号公報

特許文献4：特開2001-284050号公報

### 発明の概要

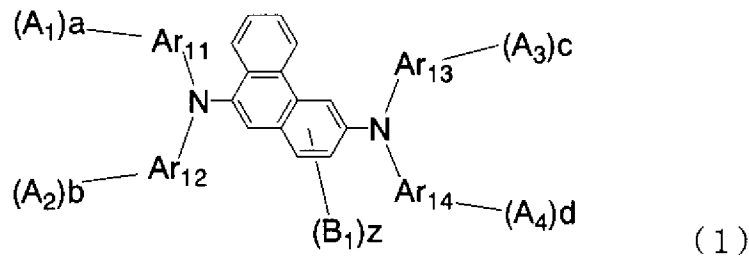
[0007] 本発明は上記課題を解決するためになされたもので、高発光効率で、色純度の高い青色発光が得られる有機EL素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供することを目的とするものである。

[0008] 本発明者は、フェナントレンを中心骨格とする芳香族アミン誘導体を使用した有機EL素子が、色純度の高い青色発光をし、かつ高い発光効率有することを発見し、本発明を完成させた。

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。

1. 下記式（1）で表される芳香族アミン誘導体。

[化1]



(式(1)中、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

$A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、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核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基、置換もしくは無置換のシリル基、シアノ基又はハロゲン原子である。

$B_1$ は、水素原子、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核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基である。

$a \sim d$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、 $a \sim d$ のそれぞれが2以上の場合、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

$z$ は、0～8の整数であり、2以上の場合、 $B_1$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。) )

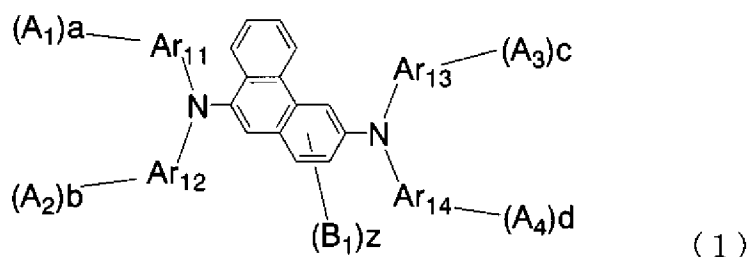
2. 前記式(1)の $A_{r_{11}} \sim A_{r_{14}}$ がそれぞれ独立に、フェニル基又はナフチル基である1に記載の芳香族アミン誘導体。
3. 前記式(1)の $A_1 \sim A_4$ がそれぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基又は核炭素数6~10のアリール基であり、 $a \sim d$ がそれぞれ1又は2である1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。
4. 前記式(1)の $B_1$ がそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基又は核炭素数6~10のアリール基であり、 $z$ が1~4である1~3のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。
5. 有機エレクトロルミネッセンス素子用のドーピング材料である1~4のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。
6. 陰極と陽極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、1~5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独又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。
7. 前記発光層が、1~5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
8. 前記発光層が、1~5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を0.1~20重量%含有する6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
9. 青色発光する6~8のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0009] 本発明の芳香族アミン誘導体を用いることによって、高発光効率かつ色純度の高い青色発光が得られる有機EL素子を実現した。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の芳香族アミン誘導体は、下記式(1)で表される化合物である。

[化2]



[0011] 式(1)において、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。尚、置換基や $A_1 \sim A_4$ により、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、1～3置換体となる。

$Ar_{11} \sim Ar_{14}$ の置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基としては、限定されないが、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、9-(10-フェニル)アントリル基、9-(10-ナフチル-1-イル)アントリル基、9-(10-ナフチル-2-イル)アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、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-アントリル基等が挙げられる。

尚、本発明において、「核炭素」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。「核原子」とはヘテロ環(飽和環、不飽和環、

及び芳香環を含む)を構成する炭素原子及びヘテロ原子を意味する。

- [0012] 安定性の観点から、 $A_{r_{11}} \sim A_{r_{14}}$ はそれぞれ、置換もしくは無置換の核炭素数6~16のアリール基であり、特にフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-(10-フェニル)アントリル基、9-(10-ナフチル-1-イル)アントリル基、9-(10-ナフチル-2-イル)アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p-t*-ブチルフェニル基であることが好ましい。
- [0013]  $A_{r_{11}} \sim A_{r_{14}}$ の置換もしくは無置換の核炭素数5~50の複素環基としては、限定されないが、例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノン、ピラロジン、イミダゾリジン、ピペリジン、ジベンゾフラン、ベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等の残基が挙げられる。
- [0014] 式(1)において、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~50(好ましくは、炭素数1~20であり、特に好ましくは炭素数1~4)のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50のアリール基(好ましくは、核炭素数5~20、特に好ましくは核炭素数6~10)、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアラルキル基(好ましくは、核炭素数6~20)、置換もしくは無置換の核炭素数3~50(好ましくは、核炭素数5~12)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50(好ましくは、炭素数1~6)のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50(好ましくは、核炭素数5~18)のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50(好ましくは、核炭素数5~18)のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20(好ましくは、炭素数1~6)のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の核

炭素数5～50の複素環基（好ましくは、核炭素数5～20）、置換もしくは無置換のシリル基、シアノ基又はハロゲン原子である。

- [0015]  $A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換のアルキル基としては、限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等が挙げられる。

安定性の観点から、上記のうち、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

- [0016]  $A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換のアリール基としては、限定されないが、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

安定性の観点から、上記のうち、核炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。

- [0017]  $A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換のアラルキル基としては、限定されないが、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*tert*-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイ



ソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0018]  $A_1 \sim A_4$ のシクロアルキル基としては、限定されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、トリシクロヘプチル基、アダマンチル基等が挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、アダマンチル基が好ましい。

[0019]  $A_1 \sim A_4$ のアルコキシ基としては、限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、限定されないが、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

[0020]  $A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換のアリールアミノ基としては、限定されないが、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_4$ のアルキルアミノ基としては、限定されないが、例えば、ジメチ

ルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_4$ の置換もしくは無置換の複素環基としては、限定されないが、例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノン、ピラロジン、イミダゾリジン、ピペリジン、ジベンゾフラン、ベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等の残基が挙げられる。

[0021]  $A_1 \sim A_4$ のシリル基の置換基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～20のアルコキシル基が挙げられる。かかる炭素数1～20のアルキル基としては、例えばメチル基、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、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基類が挙げられ、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。炭素数6～14のアリール基としては、例えばフェニル基、トシル基、ナフチル基、アントリル基が挙げられ、炭素数6～10のアリール基が好ましい。炭素数1～20のアルコキシル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、炭素数1～5のアルコキシル基が好ましい。

$A_1 \sim A_4$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

[0022] 式(1)において、 $a \sim d$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表わし、0～3であると好ましく、0～2であるとさらに好ましい。安定性の観点から、特に $a \sim d$ はそれぞれ独立に1又は2であることが好ましい。

$a \sim d$ のそれぞれが2以上の場合、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

この環としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の炭素数4～12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4～12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジ

エン等の炭素数6～12のシクロアルカジエン等が挙げられる。

[0023] 前記 $A_1 \sim A_4$ の置換基としては、核炭素数5～50のアリール基、炭素数1～50のアルキル基、炭素数1～50のアルコキシ基、核炭素数6～50のアラルキル基、核炭素数5～50のアリールオキシ基、核炭素数5～50のアリールチオ基、炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられる。これら各基の具体例は、上述した $A_1 \sim A_4$ の例と同様である。

[0024] 式(1)においては、 $a \sim d$ の少なくとも1つは1以上の整数であって、その場合の $A_1 \sim A_4$ の少なくとも1つは、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基であり、このシクロアルキル基が、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、アダマンチル基であると好ましい。

[0025]  $B_1$ は、水素原子、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核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基である。

これら各基の具体例は、上述した $A_1 \sim A_4$ の例と同様である。

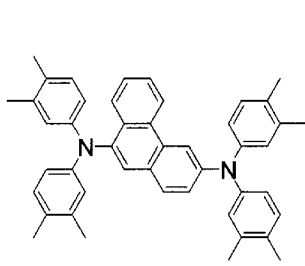
安定性の観点から、上記のうち、 $B_1$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は核炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。

[0026]  $z$ は、0～8の整数であり、2以上の場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。安定性の観点から、特に、 $z$ はそれぞれ独立に1～4の整数、さらに1～2の整数であることが好ましい。

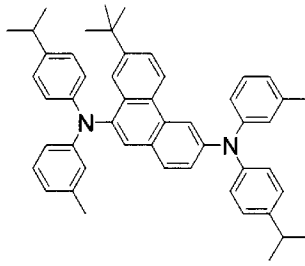
[0027] 本発明の式(1)で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

[0028]

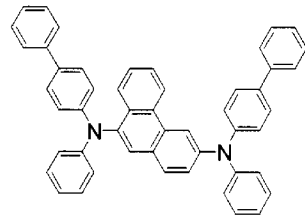
[化3]



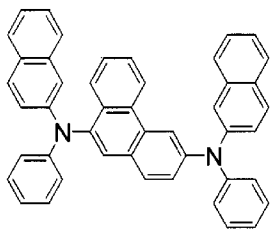
D 6



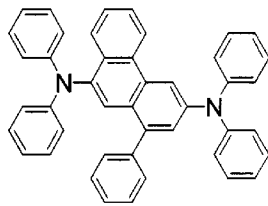
D 7



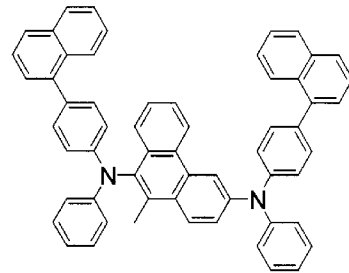
D 8



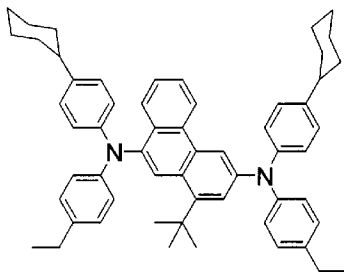
D 9



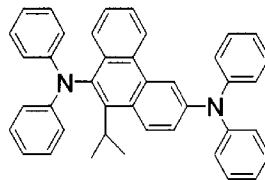
D 10



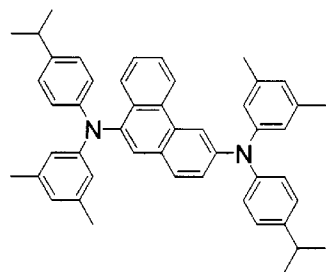
D 11



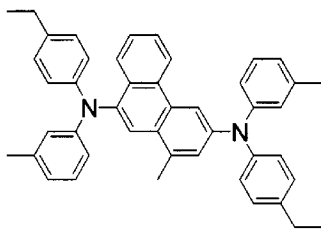
D 12



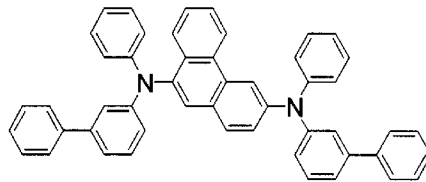
D 13



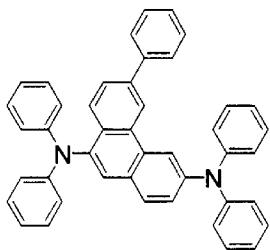
D 14



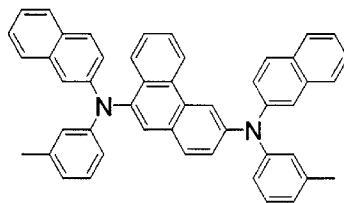
D 15



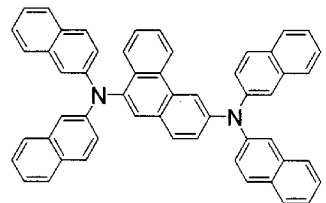
D 16



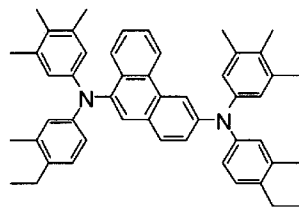
D 17



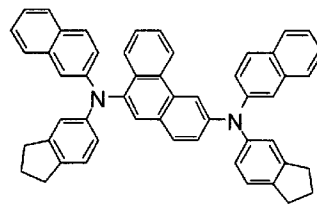
D 18



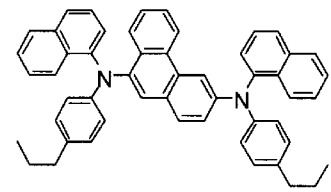
D 19



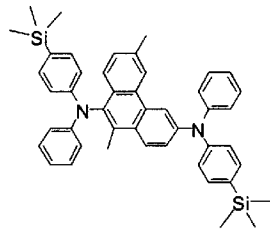
D 2 0



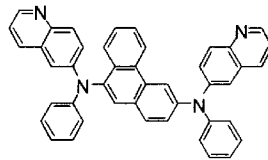
D 2 1



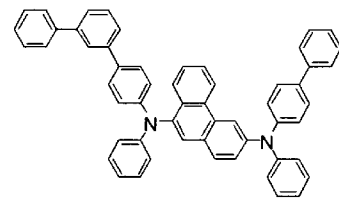
D 2 2



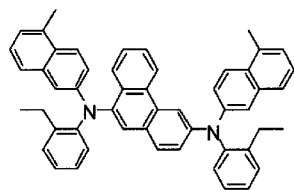
D 2 3



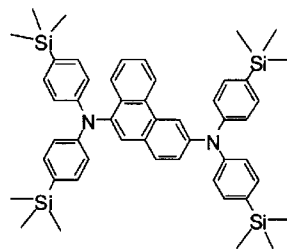
D 2 4



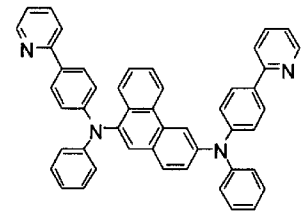
D 2 5



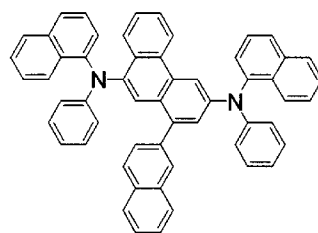
D 2 6



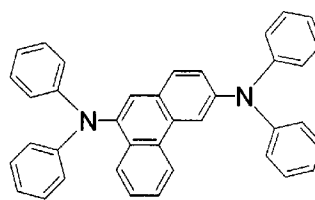
D 2 7



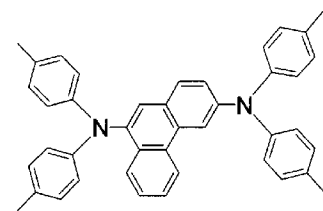
D 2 8



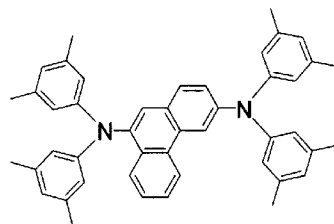
D 2 9



D 3 0



D 3 1



D 3 2

[0029] 本発明の芳香族アミン誘導体について、母骨格の3、9-ジブロモフェナ

ントレンは、例えば、J. Org. Chem., 11, 307 (1997)等に記載された公知の方法で製造することができる。続いて、炭素-窒素結合生成反応 (Buchwald-Hartwig 反応など) により、本発明の化合物に誘導できる。

[0030] 本発明の式 (1) で表される芳香族アミン誘導体は、金属電極又は有機薄膜層からの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を併せて持ち合わせているので、有機 EL 素子用発光材料、特にドーピング材料として有効に用いられ、さらに、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

[0031] 本発明の有機 EL 素子は、陽極と陰極間に一層又は複数層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有してもよい。式 (1) の芳香族アミン誘導体は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているため、発光材料又はドーピング材料として発光層に使用することができる。

[0032] 本発明の有機 EL 素子においては、発光層が、本発明の芳香族アミン誘導体を含有すると好ましく、含有量としては通常 0.1~20 重量%である。色度調整、及び安定性の観点から、1~10 重量%含有するとさらに好ましい。また、本発明の芳香族アミン誘導体は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、この芳香族アミン誘導体のみで発光層を形成することも可能である。

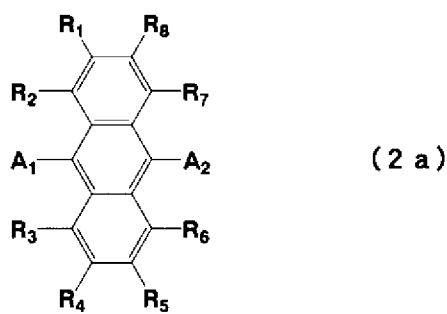
また、本発明の有機 EL 素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む二層以上からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、陽極と発光層との間に本発明の芳香族アミン誘導体を主成分とする有機層を有し

ても好ましい。この有機層としては、正孔注入層、正孔輸送層等が挙げられる。

[0033] さらに、本発明の芳香族アミン誘導体をドーピング材料として含有する場合、耐久性の観点から、ホスト材料として式(2a)及び(2b)で表される化合物を含有すると好ましい。以下、式(2a)及び(2b)について説明する。

[0034] ・式(2a)

[化4]



[0035] (式(2a)中、 $A_1$ 及び $A_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~20の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。前記置換基は置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシ基から選ばれる。前記芳香族環が2以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシ基から選ばれる。) )

式(2a)は、前記 $A_1$ と $A_2$ とが異なる基であると好ましい。

前記式(2a)において、 $A_1$ と $A_2$ の少なくとも一は、置換もしくは無置換の核原子数10～30の縮合環基を有する置換基であると好ましい。

前記置換もしくは無置換の核原子数10～30の縮合環基が置換もしくは無置換のナフタレン環であると好ましい。

[0036] 式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の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及びアリールチオ基は、それぞれ $-OY'$ 及び $-SY''$ と表され、 $Y'$ 及び $Y''$ としては、前記 $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基と同様の例が挙げられる。

式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の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は $-COOZ$ と表され、 $Z$ としては、前記 $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基と同様の例が挙げられる。

[0037] 式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基の置換もしくは無置換のシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

式(2a)における $R_1 \sim R_8$ 及び前記芳香族環の置換基のハロゲン原子と

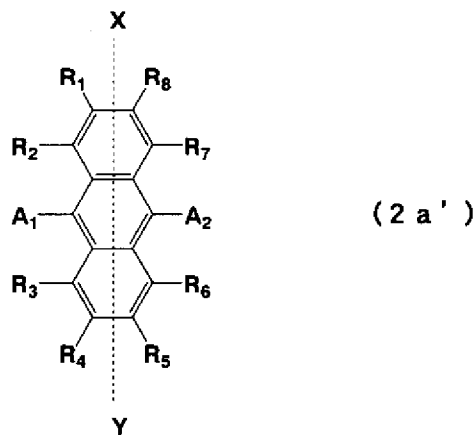


しては、フッ素等が挙げられる。

前記  $R_1 \sim R_8$  及び前記芳香族環の置換基の示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0038] 式 (2 a) で表されるアントラセン誘導体は下記式 (2 a') に示す構造を有する化合物であると好ましい。

[化5]



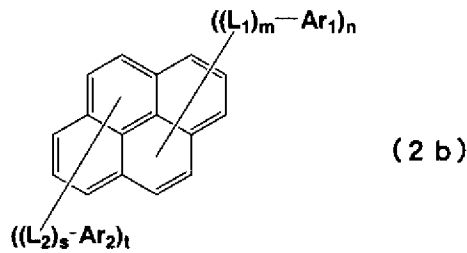
[0039] (式 (2 a') 中、 $A_1$  及び  $A_2$ 、 $R_1 \sim R_8$  は、それぞれ独立に、式 (2 a) と同じであり、同様の具体例が挙げられる。

ただし、式 (2 a') 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。)

[0040] 本発明の有機 EL 素子に用いられる式 (2 a) で表されるアントラセン誘導体の具体例としては、特開 2004-356033 号公報 [0043] ~ [0063] に示されている分子中にアントラセン骨格を 2 個有するものや、国際公開第 2005/061656 号パンフレットの 27 ~ 28 ページに示されているアントラセン骨格を 1 個有する化合物等公知の各種アントラセン誘導体を挙げることができる。

[0041] ・式（2b）

[化6]



[0042] （式（2b）中、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基である。

$L_1$ 及び $L_2$ は、それぞれ独立に、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、及び置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基から選ばれる。

$m$ 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、 $L_1$ 又は $A r_1$ はピレンの1～5位のいずれかに結合し、 $L_2$ 又は $A r_2$ はピレンの6～10位のいずれかに結合する。）

[0043] 式（2b）における $L_1$ 及び $L_2$ は、好ましくは置換もしくは無置換の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から選ばれる。

また、この置換基としては、前記芳香族基で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0044] 本発明において、有機薄膜層が複数層型の有機EL素子としては、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の構成で積層したものが挙げられる。

前記複数層には、必要に応じて、本発明の芳香族アミン誘導体に加えてさ

らなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、前記有機薄膜層を複数層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0045] 本発明の芳香族アミン誘導体と共に発光層に使用できるホスト材料又はドーピング材料としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1, 4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン等の縮合多量芳香族化合物及びそれらの誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(フェニルフェノリナート)アルミニウム等の有機金属錯体、トリアリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、オキサゾン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0046] 正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0047] 本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) -4-フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

[0048] フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、例えば、 $H_2Pc$ 、 $CuPc$ 、C

oPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

[0049] 電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

[0050] 本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

前記金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キ

ノリナート) (o-クレゾラート) ガリウム、ビス (2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス (2-メチル-8-キノリナート) (2-ナフトラート) ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0051] 前記含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOP、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) 1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1, 4-ビス [2- (5-フェニルオキサジアゾリル) -4-tert-ブチルベンゼン]、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) -1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2- (4'-tert-ブチルフェニル) -5- (4"-ビフェニル) -1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス [2- (5-フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0052] 本発明の有機EL素子においては、発光層中に、式 (1) の芳香族アミン誘導体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

[0053] 本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVよ

り大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NESEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

[0054] 本発明の有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエス

テル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0055] 本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

[0056] 湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルbazール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

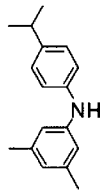
[0057] 本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても利用できる。

## 実施例

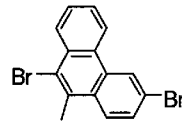
[0058] 実施例及び比較例では下記に示す化合物を合成し使用した。



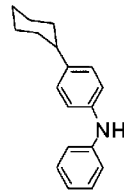
[化7]



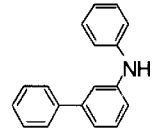
中間体 1



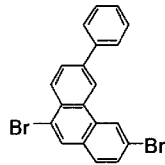
中間体 2



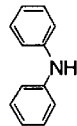
中間体 3



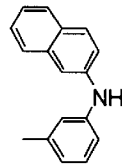
中間体 4



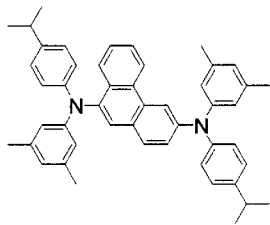
中間体 5



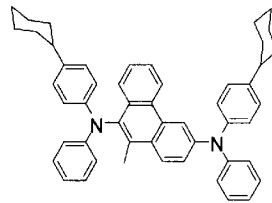
中間体 6



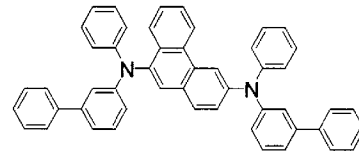
中間体 7



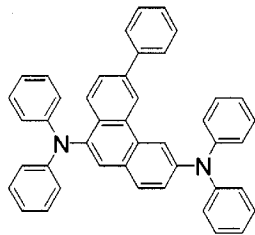
D 1



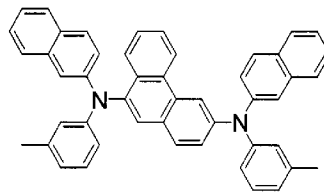
D 2



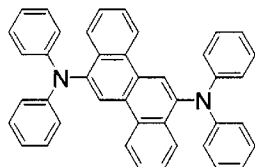
D 3



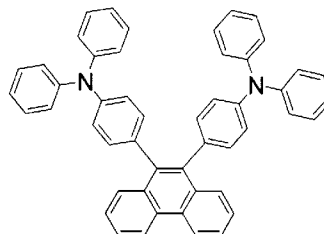
D 4



D 5



H 1



H 2

[0059] 合成例 1 [化合物 (D-1) の合成]

アルゴン気流下、3、9-ジブロモフェナントレン 5.0 g (14.9

mmol)、中間体1 8.6g(35.8mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 273mg(0.298mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 241mg(1.19mmol)、*tert*-ブトキシナトリウム 4.3g(44.7mmol)、トルエン40mLを入れ、80°Cにて8時間攪拌した。

室温に戻した後、セライトろ過をして、得られた溶液をショートカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/トルエン)で精製し、得られた固体をトルエン/エタノールにて再結晶をして、減圧乾燥したところ、4.4gの黄白色固体を得た。FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)の分析により、D-1と同定した。

[0060] 合成例2[化合物(D-2)の合成]

D-1の合成において、3,9-ジブロモフェナントレンの代わりに中間体2、中間体1の代わりに中間体3を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、D-2と同定した。

[0061] 合成例3[化合物(D-3)の合成]

D-1の合成において、中間体1の代わりに中間体4を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、D-3と同定した。

[0062] 合成例4[化合物(D-4)の合成]

D-1の合成において、3,9-ジブロモフェナントレンの代わりに中間体5、中間体1の代わりに中間体6を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、D-4と同定した。

[0063] 合成例5[化合物(D-5)の合成]

D-1の合成において、中間体1の代わりに中間体7を用いて同様の方法で合成した。FD-MSの分析により、D-5と同定した。

[0064] 実施例1

25×75×1.1mmサイズのガラス基板上に、膜厚120nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾン照射して洗浄した後、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、N', N''-ビス [4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N', N''-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミンを60 nmの厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、N, N, N', N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4'-ベンジジンを20 nmの厚さに蒸着した。

次いで、10, 10'-ビス [1, 1', 4', 1'']-テルフェニル-2-イル-9, 9'-ビアントラセニルと上記化合物(D-1)とを、重量比40:2で同時蒸着し、厚さ40 nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウムを20 nmの厚さに蒸着した。次に、弗化リチウムを1 nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150 nmの厚さに蒸着した。このアルミニウム/弗化リチウムは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電試験を行ったところ、電圧6.4 V、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光効率6.4 cd/A、発光輝度642 cd/m<sup>2</sup>の青色発光(発光極大波長: 457 nm)が得られた。

#### [0065] 実施例2-5

実施例1において、化合物(D-1)の代わりに表1に示す化合物を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を作製した。結果を表1に示す。

#### [0066]

[表1]

|       | 化合物 | 電流密度<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 電圧<br>(V) | 発光効率<br>(cd/A) | 発光輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 発光極大<br>波長<br>(nm) | 発光色 |
|-------|-----|-------------------------------|-----------|----------------|------------------------------|--------------------|-----|
| 実施例 1 | D-1 | 10                            | 6.4       | 6.4            | 642                          | 457                | 青   |
| 実施例 2 | D-2 | 10                            | 6.2       | 6.7            | 669                          | 458                | 青   |
| 実施例 3 | D-3 | 10                            | 6.6       | 6.3            | 633                          | 455                | 青   |
| 実施例 4 | D-4 | 10                            | 6.0       | 6.7            | 670                          | 458                | 青   |
| 実施例 5 | D-5 | 10                            | 6.6       | 6.3            | 631                          | 456                | 青   |
| 比較例 1 | H-1 | 10                            | 6.2       | 3.1            | 311                          | 451                | 青   |
| 比較例 2 | H-2 | 10                            | 6.3       | 2.8            | 283                          | 454                | 青   |

[0067] 比較例 1, 2

実施例 1 において、化合物 (D-1) の代わりに表 1 に示す化合物を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。結果を表 1 に示す。

### 産業上の利用可能性

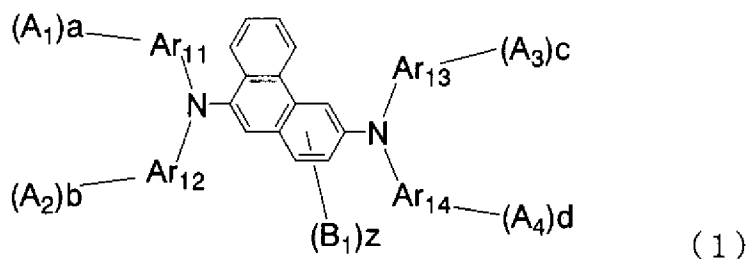
[0068] 本発明の芳香族アミン誘導体を用いた有機 EL 素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高い。このため、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

## 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8]



（式（1）中、 $Ar_{11} \sim Ar_{14}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基である。

$A_1 \sim A_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、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核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50の複素環基、置換もしくは無置換のシリル基、シアノ基又はハロゲン原子である。

$B_1$ は、水素原子、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核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアラルキル基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基である。

$a \sim d$ は、それぞれ独立に、0～5の整数であり、 $a \sim d$ のそれぞれが2以上の場合、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれ同一でも異なっても

よく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

$z$  は、0～8の整数であり、2以上の場合、 $B_1$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。）

[請求項2] 前記式(1)の $A_{r_{11}} \sim A_{r_{14}}$ がそれぞれ独立に、フェニル基又はナフチル基である請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項3] 前記式(1)の $A_1 \sim A_4$ がそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基又は核炭素数6～10のアリール基であり、 $a \sim d$ がそれぞれ1又は2である請求項1又は2に記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項4] 前記式(1)の $B_1$ がそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は核炭素数6～10のアリール基であり、 $z$ が1～4である請求項1～3のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項5] 有機エレクトロルミネッセンス素子用のドーピング材料である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

[請求項6] 陰極と陽極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、請求項1～5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独又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。

[請求項7] 前記発光層が、請求項1～5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項8] 前記発光層が、請求項1～5のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を0.1～20重量%含有する請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項9] 青色発光する請求項6～8のいずれか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/JP2009/064247

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>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)<br>C07C211/61, C09K11/06, H01L51/50  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAplus (STN), REGISTRY (STN)   |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X<br>Y   | JP 4-181260 A (Canon Inc.),<br>29 June 1992 (29.06.1992),<br>claims 1, 3; page 3, upper right column, line 15 to page 3, lower left column, 1st line from the bottom; page 4, upper right column, line 8 to page 10, upper right column, 3rd line from the bottom; examples 1 to 11<br>(Family: none) | 1-4<br>5-9   |
| Y  | JP 10-302960 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),<br>13 November 1998 (13.11.1998),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0029], [0043] to [0047], [0081]; examples 1 to 72<br>(Family: none)  | 5-8  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>22 October, 2009 (22.10.09)   |   | Date of mailing of the international search report<br>02 November, 2009 (02.11.09) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |   | Authorized officer   |
| Facsimile No.  |   | Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 2002-80570 A (Toppan Printing Co., Ltd., Hisaya SATO),<br>19 March 2002 (19.03.2002),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0008]<br>(Family: none) | 5-8                   |
| Y         | JP 2008-31068 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>14 February 2008 (14.02.2008),<br>claims 1 to 10; paragraphs [0074] to [0077]<br>(Family: none)          | 5-8                   |
| Y         | JP 7-53955 A (Yasuhiko SHIROTA, TDK Corp.),<br>28 February 1995 (28.02.1995),<br>claims 1 to 5; paragraph [0016]<br>(Family: none)                       | 9                     |
| Y         | JP 2003-272857 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>26 September 2003 (26.09.2003),<br>claims 1 to 16; paragraphs [0008] to [0016]<br>(Family: none)         | 9                     |



|  |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
|--|---|----------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C07C211/61(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i  |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C07C211/61, C09K11/06, H01L51/50  |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>  |   |                | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2009年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2009年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2009年 |
| 日本国実用新案公報  | 1922-1996年  |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報  | 1971-2009年  |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報  | 1996-2009年  |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報  | 1994-2009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)<br>CPlus (STN), REGISTRY (STN)   |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| C. 関連すると認められる文献  |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |           |            |             |            |             |            |             |            |
| X<br>Y   | JP 4-181260 A (キヤノン株式会社) 1992.06.29, 特許請求の範囲1, 3, 3頁右上欄15行-3頁左下欄下から1行、4頁右上欄8行-10頁右上欄下から3行、実施例1-11 (ファミリーなし) | 1-4<br>5-9     |           |            |             |            |             |            |             |            |
| Y  | JP 10-302960 A (東洋インキ製造株式会社) 1998.11.13, 【請求項1】-【請求項4】、【0029】、【0043】-【0047】、【0081】、実施例1-72 (ファミリーなし)        | 5-8            |           |            |             |            |             |            |             |            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |   |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>22.10.2009   | 国際調査報告の発送日<br>02.11.2009  |                |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>野口 勝彦<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3443  | 4H 3967        |           |            |             |            |             |            |             |            |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2002-80570 A (凸版印刷株式会社、佐藤 壽彌) 2002. 03. 19, 【請求項 1】 - 【請求項 4】、【0001】 - 【0008】 (ファミリーなし) | 5-8            |
| Y                     | JP 2008-31068 A (三菱化学株式会社) 2008. 02. 14, 【請求項 1】 - 【請求項 10】、【0074】 - 【0077】 (ファミリーなし)      | 5-8            |
| Y                     | JP 7-53955 A (城田 靖彦、ティーディーケイ株式会社) 1995. 02. 28, 【請求項 1】 - 【請求項 5】、【0016】 (ファミリーなし)         | 9              |
| Y                     | JP 2003-272857 A (出光興産株式会社) 2003. 09. 26, 【請求項 1】 - 【請求項 16】、【0008】 - 【0016】 (ファミリーなし)     | 9              |