

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6815326号  
(P6815326)

(45) 発行日 令和3年1月20日(2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月24日(2020.12.24)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/22 D
<b>CO 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/22 B
<b>CO 7 C 211/54</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B	33/14 B
<b>CO 7 C 211/61</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 K	11/06 6 9 0
		CO 7 C	211/54 C S P
請求項の数 13 (全 81 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2017-547815 (P2017-547815)	(73) 特許権者	000005315
(86) (22) 出願日	平成28年10月26日 (2016.10.26)		保土谷化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/081685		東京都中央区八重洲二丁目4番1号
(87) 国際公開番号	W02017/073594	(74) 代理人	100087745
(87) 国際公開日	平成29年5月4日 (2017.5.4)		弁理士 清水 善廣
審査請求日	令和1年8月16日 (2019.8.16)	(74) 代理人	100098545
(31) 優先権主張番号	特願2015-212681 (P2015-212681)		弁理士 阿部 伸一
(32) 優先日	平成27年10月29日 (2015.10.29)	(74) 代理人	100106611
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 辻田 幸史
		(74) 代理人	100150968
			弁理士 小松 悠有子
		(72) 発明者	林 秀一
			東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内
最終頁に続く			

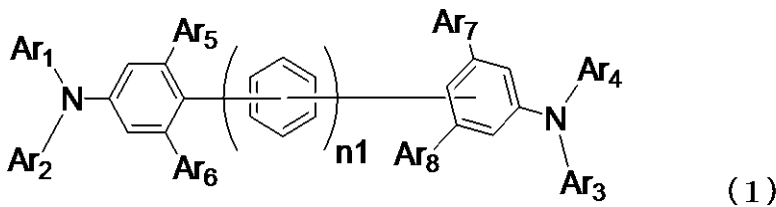
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送層が下記一般式(1)で表されるアールアミン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

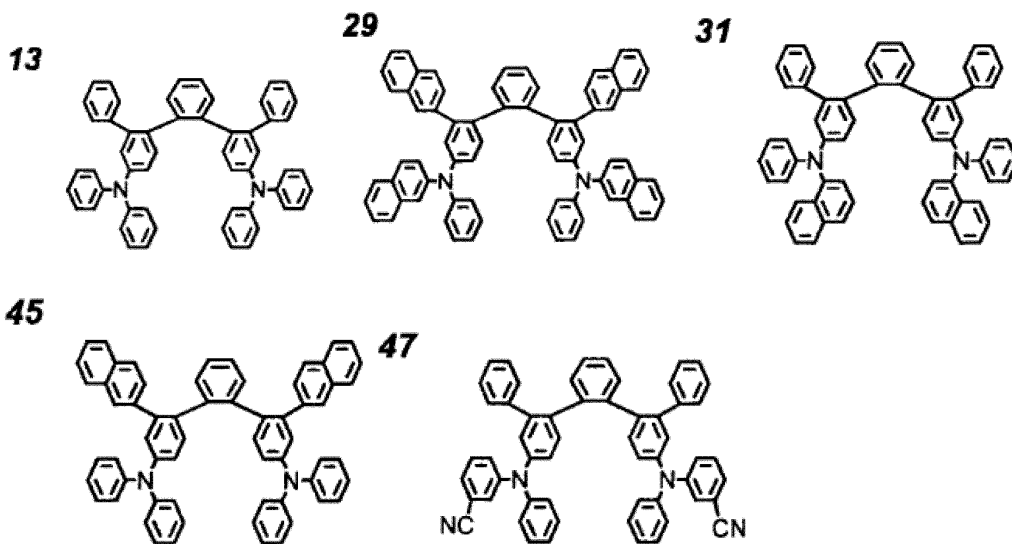
【化1】



(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、またはアクリジニル基を表し、 $Ar_5$  は置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、

フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_1 \sim Ar_4$  が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $Ar_5 \sim Ar_8$  が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $n_1$  は0、1または2を表し、 $n_1$  が0の時、 $Ar_7$  および  $Ar_8$  は水素原子であるものとする。ここで、 $Ar_1$  と  $Ar_2$ 、および  $Ar_3$  と  $Ar_4$  は互いに結合して環を形成することはないものとする。ただし、下記構造式の化合物は除かれるものとする。)

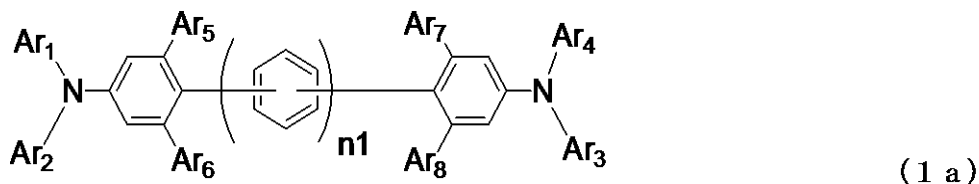
【化2】



【請求項2】

前記アリールアミン化合物が、下記一般式(1a)で表されるアリールアミン化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】



10

20

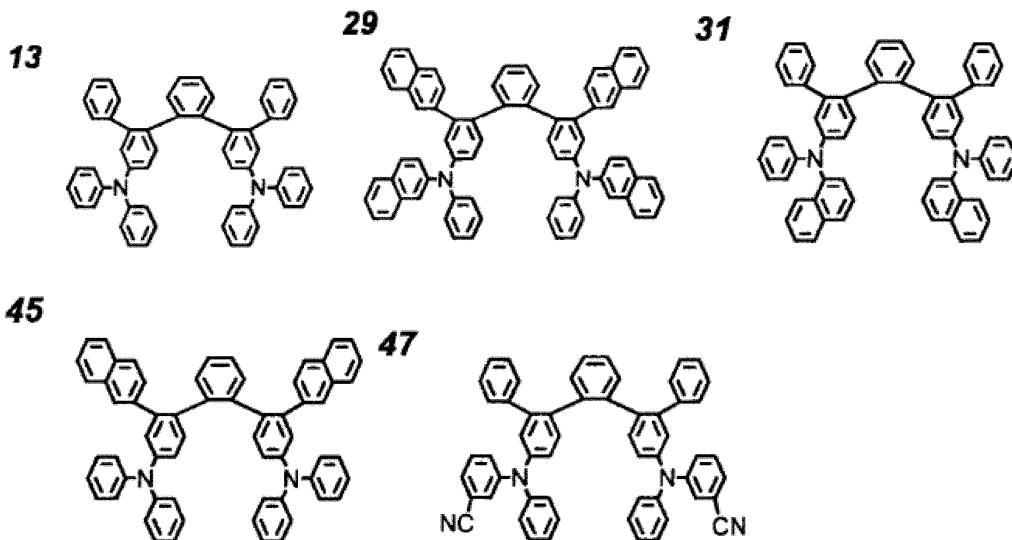
30

40

50

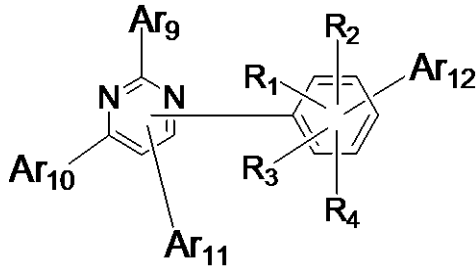
(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、またはアクリジニル基を表し、 $Ar_5$ は置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $Ar_5 \sim Ar_8$ が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $n_1$ は0、1または2を表し、 $n_1$ が0の時、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は水素原子であるものとする。ここで、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、および $Ar_3$ と $Ar_4$ は互いに結合して環を形成することはないものとする。ただし、下記構造式の化合物は除かれるものとする。)

【化4】



前記電子輸送層が、下記一般式(2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1~2のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】



10

(式中、Ar<sub>9</sub>は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar<sub>10</sub>、Ar<sub>11</sub>は同一でも異なっていてもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar<sub>12</sub>は、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、同一でも異なっていてもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。ここで、Ar<sub>10</sub>とAr<sub>11</sub>は同時に水素原子となることはないものとする。)

20

【請求項4】

前記正孔輸送層が、第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層構造であって、該第二正孔輸送層が、前記アリアルアミン化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

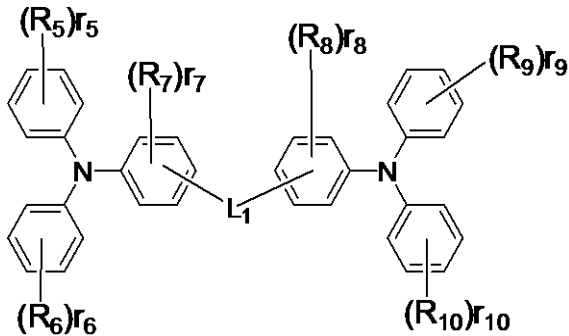
前記第一正孔輸送層が、前記第二正孔輸送層に含まれているアリアルアミン化合物とは異なるトリフェニルアミン誘導体を含含有しており、該トリフェニルアミン誘導体は、2つのトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で連結された分子構造を有しており且つ分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個~6個有している誘導体である

30

【請求項6】

前記第一正孔輸送層に含まれているトリフェニルアミン誘導体が、下記一般式(3)で表される誘導体である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化6】



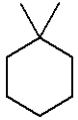
40

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

50

の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_5 \sim r_{10}$ は同一でも異なってもよく、 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$ は0～5を表し、 $r_7$ 、 $r_8$ は0～4を表す。 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$ が2～5である場合、または、 $r_7$ 、 $r_8$ が2～4である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_5 \sim R_{10}$ は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_1$ は下記構造式(C)～(G)で示される2価基、または単結合を表す。)

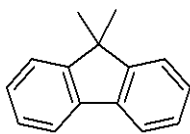
【化7】



(C)

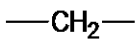
10

【化8】



(D)

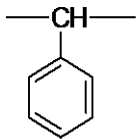
【化9】



(E)

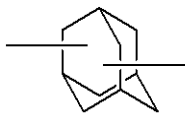
20

【化10】



(F)

【化11】



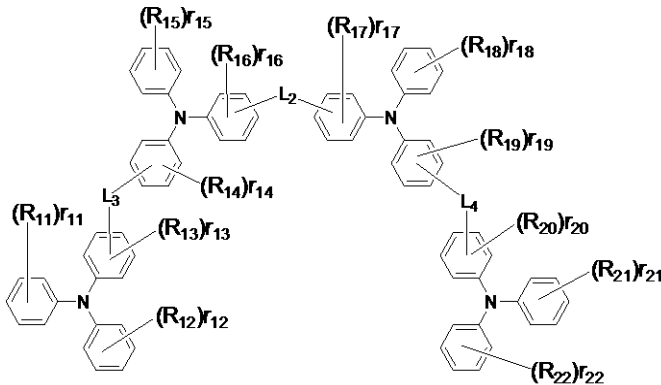
(G)

30

【請求項7】

前記第一正孔輸送層に含まれているトリフェニルアミン誘導体が、下記一般式(4)で表される誘導体である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化12】



(4)

40

(式中、 $R_{11} \sim R_{22}$ は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を

50

有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_{11} \sim r_{22}$ は同一でも異なってもよく、 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$ は0~5を表し、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$ は0~4を表す。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$ が2~5である場合、または、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$ が2~4である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_{11} \sim R_{22}$ は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ は同一でも異なってもよく、下記構造式(B)~(G)で示される2価基、または単結合を表す。) 10

【化13】



(式中、 $n_2$ は1~3を表す。)

【化14】



【化15】



【化16】



【化17】



【化18】



【請求項8】

前記発光層が、青色発光性ドーパントを含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

前記発光層が、ピレン誘導体である青色発光性ドーパントを含有することを特徴とする請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】

前記発光層が、アントラセン誘導体を含有することを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

10

20

30

40

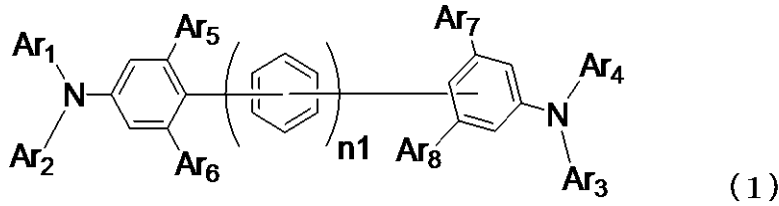
50

前記発光層が、アントラセン誘導体であるホスト材料を含有することを特徴とする請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】

下記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物。

【化19】



10

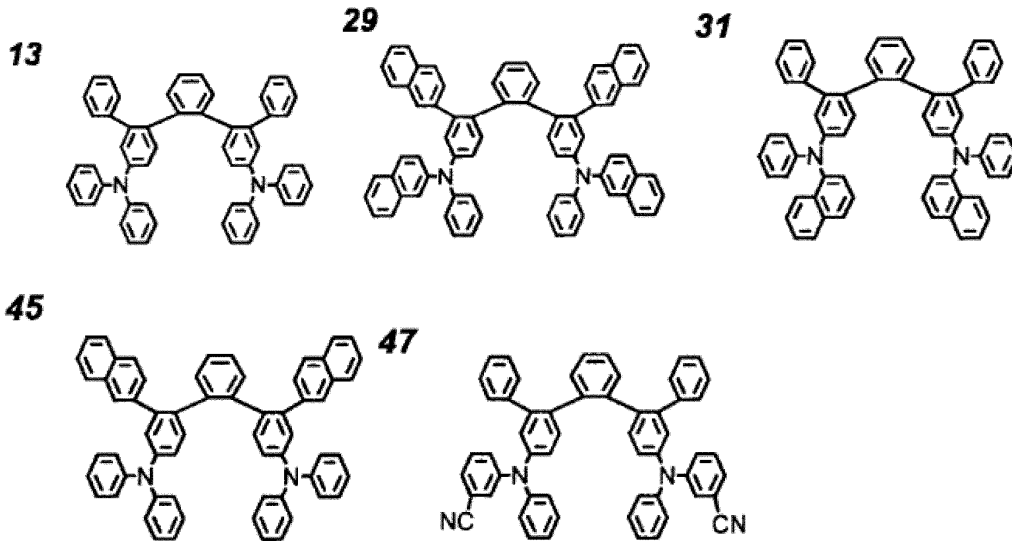
(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、またはアクリジニル基を表し、 $Ar_5$ は置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$ は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $Ar_5 \sim Ar_8$ が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $n1$ は0、1または2を表し、 $n1$ が0の時、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は水素原子であるものとする。ここで、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、および $Ar_3$ と $Ar_4$ は互いに結合して環を形成することはないものとする。ただし、下記構造式の化合物は除かれるものとする。)

20

30

40

【化20】

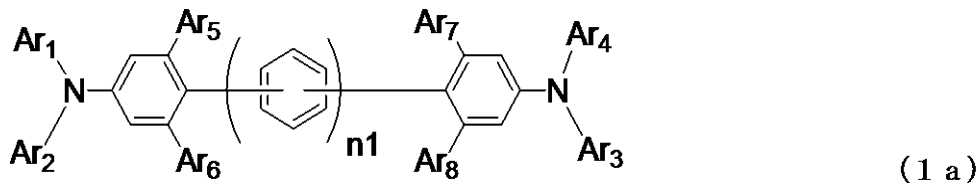


10

【請求項13】

下記一般式(1a)で表される請求項12記載のアリールアミン化合物。

【化21】



20

(式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$  は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、またはアクリジニル基を表し、 $Ar_5$  は置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換のフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、またはカルボリニル基を表し、 $Ar_1 \sim Ar_4$  が置換基を有する場合の置換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $Ar_5 \sim Ar_8$  が置換基を有する場合の置

30

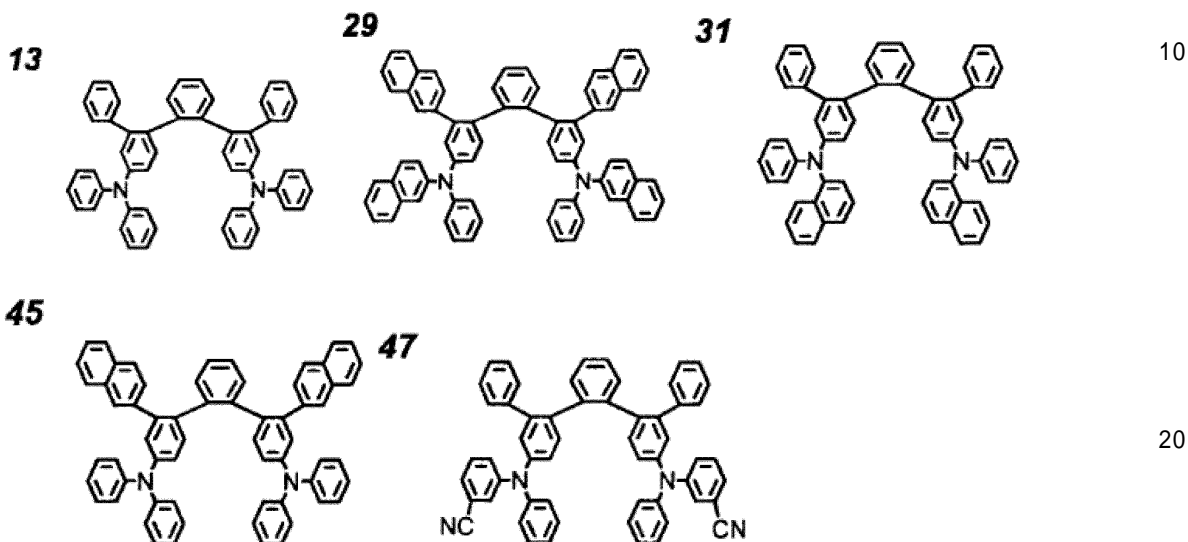
40

50



換基は、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、アリールアルキルオキシ基、芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基、芳香族複素環基、アリールビニル基、またはアシル基であり、 $n_1$ は0、1または2を表し、 $n_1$ が0の時、 $Ar_7$ および $Ar_8$ は水素原子であるものとする。ここで、 $Ar_1$ と $Ar_2$ 、および $Ar_3$ と $Ar_4$ は互いに結合して環を形成することはないものとする。ただし、下記構造式の化合物は除かれるものとする。）

【化22】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは特定のアリールアミン化合物と該化合物（および特定の構造を有するピリジン環構造を有する化合物）を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子に比べて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であることから、活発な研究がなされてきた。

【0003】

1987年にイーストマン・コダック社のC.W.Tangらは各種の役割を各材料に分担した積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機EL素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送することのできる蛍光体と正孔を輸送することのできる有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V以下の電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られるようになった（例えば、特許文献1および特許文献2参照）。

【0004】

現在まで、有機EL素子の実用化のために多くの改良がなされ、積層構造の各種の役割をさらに細分化して、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極を設けた電界発光素子によって高効率と耐久性が達成されるようになってきた（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

また、発光効率のさらなる向上を目的として三重項励起子の利用が試みられ、燐光発光性化合物の利用が検討されている（例えば、非特許文献2参照）。

そして、熱活性化遅延蛍光（TADF）による発光を利用する素子も開発されている。

10

20

30

40

50

2011年に九州大学の安達らは、熱活性化遅延蛍光材料を用いた素子によって5.3%の外部量子効率を実現させた(例えば、非特許文献3参照)。

【0006】

発光層は、一般的にホスト材料と称される電荷輸送性の化合物に、蛍光性化合物や燐光発光性化合物または遅延蛍光を放射する材料をドーブして作製することもできる。前記非特許文献に記載されているように、有機EL素子における有機材料の選択は、その素子の効率や耐久性など諸特性に大きな影響を与える(例えば、非特許文献2参照)。

【0007】

有機EL素子においては、両電極から注入された電荷が発光層で再結合して発光が得られるが、正孔、電子の両電荷を如何に効率良く発光層に受け渡すかが重要であり、キャリアバランスに優れた素子とする必要がある。また、正孔注入性を高め、陰極から注入された電子をブロックする電子阻止性を高めることによって、正孔と電子が再結合する確率を向上させ、さらには発光層内で生成した励起子を閉じ込めることによって、高発光効率を得ることができる。そのため、正孔輸送材料の果たす役割は重要であり、正孔注入性が高く、正孔の移動度が大きく、電子阻止性が高く、さらには電子に対する耐久性が高い正孔輸送材料が求められている。

【0008】

また、素子の寿命に関しては材料の耐熱性やアモルファス性も重要である。耐熱性が低い材料では、素子駆動時に生じる熱により、低い温度でも熱分解が起こり、材料が劣化する。アモルファス性が低い材料では、短い時間でも薄膜の結晶化が起こり、素子が劣化してしまう。そのため使用する材料には耐熱性が高く、アモルファス性が良好な性質が求められる。

【0009】

これまで有機EL素子に用いられてきた正孔輸送材料としては、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(-ナフチル)ベンジジン(NPD)や種々の芳香族アミン誘導体が知られていた(例えば、特許文献1および特許文献2参照)。NPDは良好な正孔輸送能力を持っているが、耐熱性の指標となるガラス転移点(Tg)が96と低く、高温条件下では結晶化による素子特性の低下が起こってしまう(例えば、非特許文献4参照)。また、前記特許文献に記載の芳香族アミン誘導体の中には、正孔の移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上と優れた移動度を有する化合物が知られているが(例えば、特許文献1および特許文献2参照)、電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないなど、さらなる高効率化のため、より電子阻止性が高く、薄膜がより安定で耐熱性の高い材料が求められていた。また、耐久性の高い芳香族アミン誘導体の報告があるが(例えば、特許文献3参照)、電子写真感光体に用いられる電荷輸送材料として用いたもので、有機EL素子として用いた例はなかった。

【0010】

耐熱性や正孔注入性などの特性を改良した化合物として、置換カルバゾール構造を有するアリールアミン化合物が提案されているが(例えば、特許文献4および特許文献5参照)、これらの化合物を正孔注入層または正孔輸送層に用いた素子では、耐熱性や発光効率などの改良はされているものの、未だ十分とはいえず、さらなる低駆動電圧化や、さらなる高発光効率化が求められている。

【0011】

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

【0012】

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

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】特開平8-048656号公報

【特許文献2】特許第3194657号公報

【特許文献3】特許第4943840号公報

【特許文献4】特開2006-151979号公報

【特許文献5】国際公開第2008/62636号

【特許文献6】国際公開第2011/059000号

【特許文献7】国際公開第2003/060956号

【特許文献8】特開平7-126615号公報

【特許文献9】特開2005-108804号公報

## 【非特許文献】

## 【0014】

【非特許文献1】応用物理学会第9回講習会予稿集55～61ページ(2001)

【非特許文献2】応用物理学会第9回講習会予稿集23～31ページ(2001)

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 98, 083302(2011)

【非特許文献4】有機EL討論会第三回例会予稿集13～14ページ(2006)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

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

## 【0016】

本発明が提供しようとする有機化合物が具備すべき物理的な特性としては、(1)正孔の注入特性が良いこと、(2)正孔の移動度が大きいこと、(3)電子阻止能力に優れること、(4)薄膜状態が安定であること、(5)耐熱性に優れていることをあげることができる。また、本発明が提供しようとする有機EL素子が具備すべき物理的な特性としては、(1)発光効率および電力効率が高いこと、(2)発光開始電圧が低いこと、(3)実用駆動電圧が低いこと、(4)長寿命であること、をあげることができる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0017】

そこで本発明者らは上記の目的を達成するために、アリールアミン系材料が正孔注入および輸送能力、薄膜の安定性や耐久性に優れていることに着目し、種々の化合物を合成し、特性評価を鋭意行った結果、特定の位置をアリール基で置換したアリールアミン化合物が発光層へ正孔を効率良く注入・輸送できることを見出した。さらに、ピリミジン環構造を有する化合物が電子注入および輸送能力、薄膜の安定性や耐久性に優れていることに着目し、特定の位置をアリール基で置換したアリールアミン化合物と特定の構造を有するピリミジン環構造を有する化合物を選択して、発光層へ正孔と電子を効率良く注入・輸送できるようにし、キャリアバランスのとれるように、正孔輸送材料と電子輸送材料を組み合わせた種々の有機EL素子を作製し、素子の特性評価を鋭意行った。また、正孔輸送層を第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層構造とし、特定の2種類のトリフェニルアミン誘導体を選択して、発光層へ正孔を効率良く注入・輸送できるように第一正孔輸送層の材料と第二正孔輸送層の材料を選択し、キャリアバランスのとれるような組合せを精緻化した種々の有機EL素子を作製し、素子の特性評価を鋭意行った。その結果、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

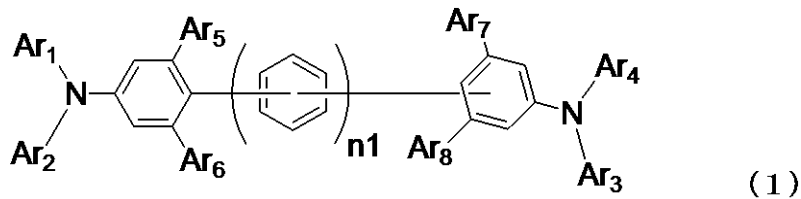
すなわち本発明によれば、以下の有機 E L 素子が提供される。

【 0 0 1 9 】

1) 少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する有機 E L 素子において、前記正孔輸送層が下記一般式 (1) で表されるアリールアミン化合物を含有することを特徴とする有機 E L 素子。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 1 】

(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>5</sub> は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar<sub>6</sub> ~ Ar<sub>8</sub> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、n<sub>1</sub> は 0、1 または 2 を表す。)

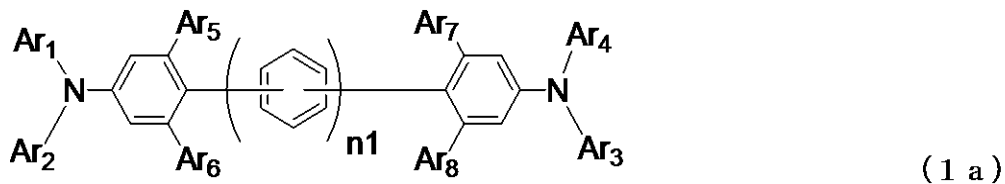
20

【 0 0 2 2 】

2) 前記アリールアミン化合物が、下記一般式 (1 a) で表されるアリールアミン化合物である、上記 1) 記載の有機 E L 素子。

【 0 0 2 3 】

【 化 2 】



30

【 0 0 2 4 】

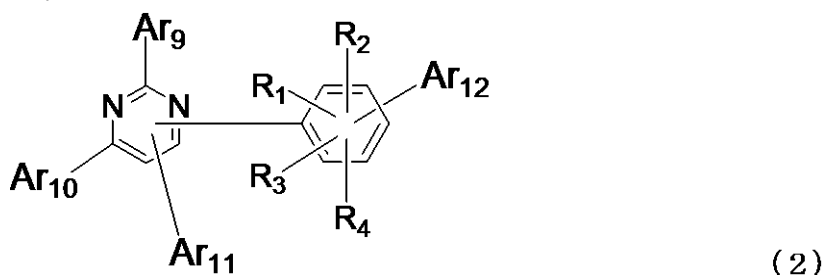
(式中、Ar<sub>1</sub> ~ Ar<sub>5</sub> は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、Ar<sub>6</sub> ~ Ar<sub>8</sub> は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、n<sub>1</sub> は 0、1 または 2 を表す。)

【 0 0 2 5 】

3) 前記電子輸送層が、下記一般式 (2) で表されるピリミジン環構造を有する化合物を含有することを特徴とする、上記 1) ~ 2) のいずれかに記載の有機 E L 素子。

【 0 0 2 6 】

【 化 3 】



40

【 0 0 2 7 】

50

(式中、 $Ar_9$  は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$  は同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $Ar_{12}$  は、置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表し、 $R_1 \sim R_4$  は、同一でも異なってもよく水素原子、重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表す。ここで、 $Ar_{10}$  と  $Ar_{11}$  は同時に水素原子となることはないものとする。)

【0028】

4) 前記正孔輸送層が、第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層構造であって、該第二正孔輸送層が、前記アリアルアミン化合物を含有することを特徴とする、上記1)~3)のいずれかに記載の有機EL素子。

【0029】

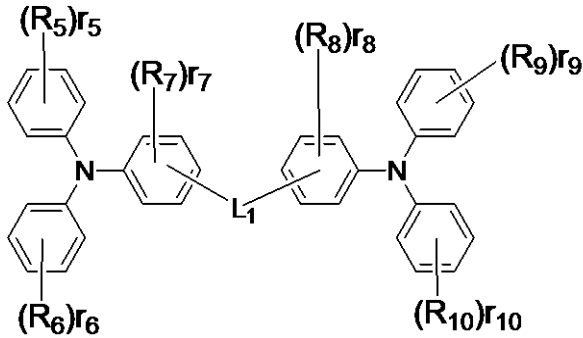
5) 前記第一正孔輸送層が、前記第二正孔輸送層に含まれているアリアルアミン化合物とは異なるトリフェニルアミン誘導体を含含有しており、該トリフェニルアミン誘導体は、2つのトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で連結された分子構造を有しており且つ分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個~6個有している誘導体である、上記4)に記載の有機EL素子。

【0030】

6) 前記第一正孔輸送層に含まれているトリフェニルアミン誘導体が、下記一般式(3)で表される誘導体である、上記5)記載の有機EL素子。

【0031】

【化4】



(3)

【0032】

(式中、 $R_5 \sim R_{10}$  は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリアルオキシ基を表す。 $r_5 \sim r_{10}$  は同一でも異なってもよく、 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$  は0~5を表し、 $r_7$ 、 $r_8$  は0~4を表す。 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$  が2~5である場合、または、 $r_7$ 、 $r_8$  が2~4である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する  $R_5 \sim R_{10}$  は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_1$  は下記構造式(C)~(G)で示される2価基、または単結合を表す。)

【0033】

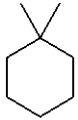
10

20

30

40

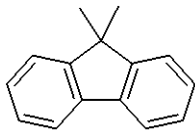
【化5】



(C)

【0034】

【化6】



(D)

10

【0035】

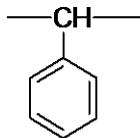
【化7】



(E)

【0036】

【化8】

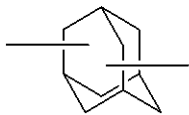


(F)

20

【0037】

【化9】



(G)

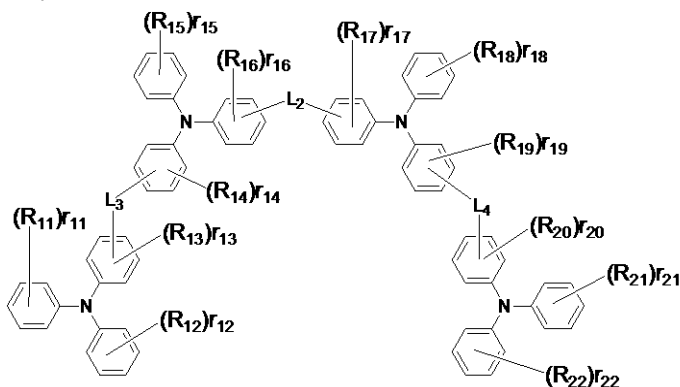
【0038】

7) 前記第一正孔輸送層に含まれているトリフェニルアミン誘導体が、下記一般式(4)で表される誘導体である、上記5)記載の有機EL素子。

30

【0039】

【化10】



(4)

40

【0040】

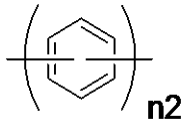
(式中、R<sub>11</sub> ~ R<sub>22</sub>は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮

50

合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_{11} \sim r_{22}$ は同一でも異なってもよく、 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$ は0~5を表し、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$ は0~4を表す。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$ が2~5である場合、または、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$ が2~4である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_{11} \sim R_{22}$ は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ は同一でも異なってもよく、下記構造式(B)~(G)で示される2価基、または単結合を表す。)

【0041】

【化11】



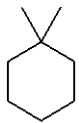
10

【0042】

(式中、 $n_2$ は1~3を表す。)

【0043】

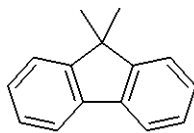
【化12】



20

【0044】

【化13】



【0045】

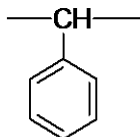
【化14】



30

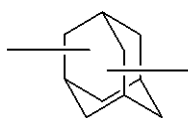
【0046】

【化15】



【0047】

【化16】



40

【0048】

8) 前記発光層が、青色発光性ドーパントを含有することを特徴とする、上記1)~7)のいずれかに記載の有機EL素子。

【0049】

9) 前記発光層が、ピレン誘導体である青色発光性ドーパントを含有することを特徴と

50

する、上記 8) 記載の有機 EL 素子。

【0050】

10) 前記発光層が、アントラセン誘導体を含むことを特徴とする、上記 1) ~ 9) のいずれかに記載の有機 EL 素子。

【0051】

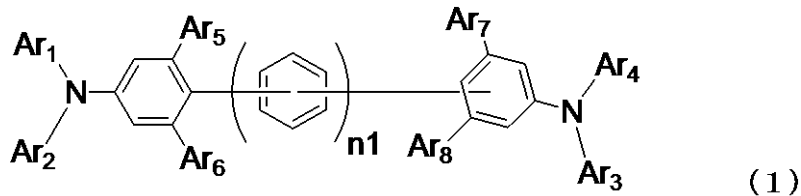
11) 前記発光層が、アントラセン誘導体であるホスト材料を含むことを特徴とする、上記 10) 記載の有機 EL 素子。

【0052】

12) 下記一般式 (1) で表されるアリールアミン化合物。

【0053】

【化17】



【0054】

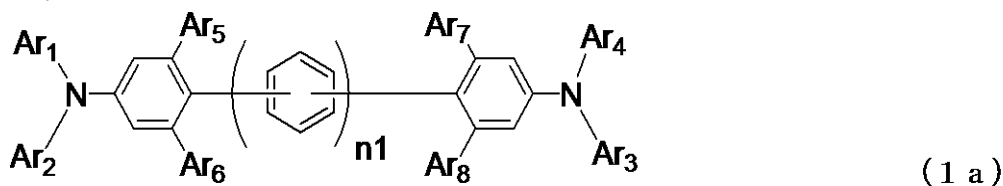
(式中、 $Ar_1 \sim Ar_5$  は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $n_1$  は 0、1 または 2 を表す。)

【0055】

13) 下記一般式 (1a) で表される、上記 12) 記載のアリールアミン化合物。

【0056】

【化18】



【0057】

(式中、 $Ar_1 \sim Ar_5$  は相互に同一でも異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $Ar_6 \sim Ar_8$  は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、または置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を表し、 $n_1$  は 0、1 または 2 を表す。)

【0058】

一般式 (1)、一般式 (1a) 中の  $Ar_1 \sim Ar_8$  で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基などをあげることができる。

10

20

30

40

50



## 【0059】

一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリールアルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基；スチリル基、ナフチルビニル基などのアリールビニル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基のような基をあげることができ、これらの置換基は、さらに前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

10

20

## 【0060】

一般式(2)中の $Ar_9$ 、 $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基のような基をあげることができる。

30

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

## 【0061】

一般式(2)中の $Ar_{12}$ で表される、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」における「芳香族複素環基」としては、具体的に、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基のような基をあげることができる。

40

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

## 【0062】

一般式(2)中の $R_1 \sim R_4$ で表される、「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-

50

メチルブチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基およびtert-ヘキシル基をあげることができる。

【0063】

一般式(2)中の $R_1 \sim R_4$ で表される、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、具体的に、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニリル基、クォーターフェニル基、スチリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルポリニル基のような基をあげることができる。

10

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)において、 $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0064】

20

一般式(1)、一般式(1a)において、 $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」としては、重水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」が好ましく、重水素原子、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、ビニル基がより好ましい。また、これらの基同士が単結合を介して互いに結合して縮合芳香環を形成する態様も好ましい。

一般式(1)、一般式(1a)において、 $n_1$ は0または1~2の整数を表すが、 $n_1$ が0の時は、2つのジアリールアミノ基で置換されたベンゼン環が直接(単結合で)結合していることを示し、 $n_1$ が1の時は、2つのジアリールアミノ基で置換されたベンゼン環が1個のフェニレン基を介して結合していることを示し、 $n_1$ が2の時は、2つのジアリールアミノ基で置換されたベンゼン環が2個のフェニレン基(ビフェニレン基)を介して結合していることを示す。

30

【0065】

一般式(2)中の $Ar_9$ としては、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基が好ましく、フェニル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基がより好ましい。ここで、フェニル基は置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基を置換基として有していることが好ましく、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基から選ばれる置換基を有していることがより好ましい。

40

一般式(2)中の $Ar_{10}$ としては、置換基を有するフェニル基が好ましく、この場合の置換基としては、フェニル基、ビフェニリル基、ターフェニル基などの芳香族炭化水素基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの縮合多環芳香族基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基がより好ましい。

50

一般式(2)中の $Ar_{11}$ としては、置換基を有するフェニル基が好ましく、この場合の置換基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などの芳香族炭化水素基、ナフチル基、アントラセニル基、アセナフテニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの縮合多環芳香族基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基がより好ましい。

一般式(2)において、 $Ar_9$ と $Ar_{10}$ が同一ではないことが、薄膜の安定性の観点から好ましい。ここで、 $Ar_9$ と $Ar_{10}$ が同一の基である場合、異なる置換基であってもよい、あるいは、異なる置換位置であってもよい。

一般式(2)において、 $Ar_{10}$ と $Ar_{11}$ は同一の基であってもよいが、分子全体の対称性がよくなることによって結晶化し易くなる恐れがあり、薄膜の安定性の観点から、 $Ar_{10}$ と $Ar_{11}$ は異なる基であることが好ましく、 $Ar_{10}$ と $Ar_{11}$ が同時に水素原子とはなることはないものとする。

一般式(2)において、 $Ar_{10}$ と $Ar_{11}$ の一方が水素原子であることが好ましい。

【0066】

一般式(2)中の $Ar_{12}$ としては、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基などの含窒素複素環基が好ましく、トリアジニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基がより好ましく、ピリジル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基が特に好ましい。

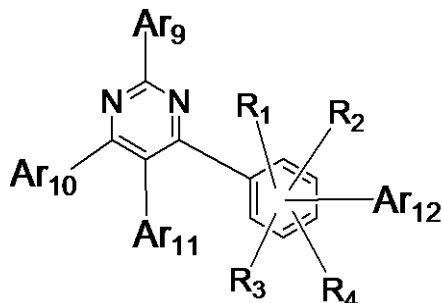
一般式(2)において、ベンゼン環における $Ar_{12}$ の結合位置は、ピリミジン環との結合位置に対し、メタ位であることが、薄膜の安定性の観点から好ましい。

【0067】

一般式(2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物としては、置換基の結合様式の異なる、下記一般式(2a)、一般式(2b)で表されるピリミジン環構造を有する化合物がある。

【0068】

【化19】



(2a)

【0069】

(式中、 $Ar_9$ 、 $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 、 $Ar_{12}$ 、 $R_1 \sim R_4$ は、前記一般式(2)で示した通りの意味を表す。)

【0070】

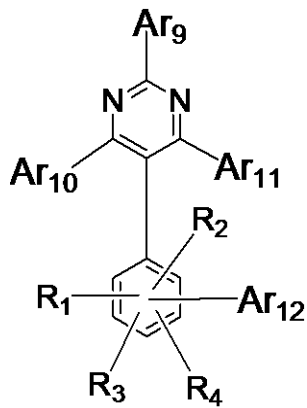
10

20

30

40

【化20】



10

【0071】

(式中、 $Ar_9$ 、 $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ 、 $Ar_{12}$ 、 $R_1 \sim R_4$ は、前記一般式(2)で示した通りの意味を表す。)

【0072】

本発明の有機EL素子において、2つの正孔輸送層を積層させた構造とする態様も好適に用いられる。すなわち、この場合における本発明の有機EL素子は、少なくとも陽極、第一正孔輸送層、第二正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極をこの順に有する構成となる。この場合、前記第二正孔輸送層が前記一般式(1)または一般式(1a)で表されるアリールアミン化合物を含有する態様が好ましく、さらに、前記第一正孔輸送層が、前記第二正孔輸送層に含まれているアリールアミン化合物とは異なるトリフェニルアミン誘導体を含有しており、該トリフェニルアミン誘導体は、2つのトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で連結された分子構造を有しており且つ分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個～6個有している化合物である態様がより好ましい。

20

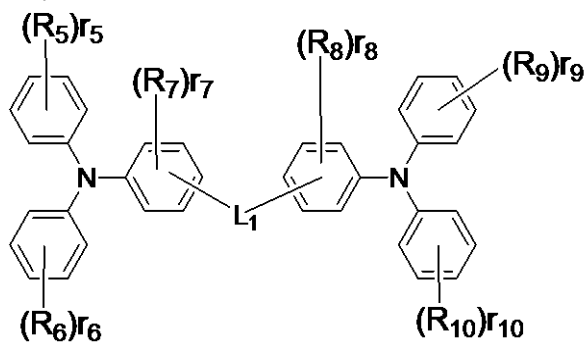
【0073】

前記2つのトリフェニルアミン骨格が単結合または2価の炭化水素基で連結された分子構造を有しており且つ分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個～6個有している化合物であるトリフェニルアミン誘導体としては、下記一般式(3)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体、もしくは下記一般式(4)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体であることが好ましい。

30

【0074】

【化21】



40

【0075】

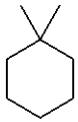
(式中、 $R_5 \sim R_{10}$ は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換

50

の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_5 \sim r_{10}$ は同一でも異なってもよく、 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$ は0～5を表し、 $r_7$ 、 $r_8$ は0～4を表す。 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$ が2～5である場合、または、 $r_7$ 、 $r_8$ が2～4である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する $R_5 \sim R_{10}$ は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_1$ は下記構造式(C)～(G)で示される2価基、または単結合を表す。)

【0076】

【化22】

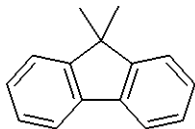


(C)

10

【0077】

【化23】



(D)

20

【0078】

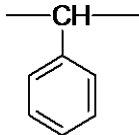
【化24】



(E)

【0079】

【化25】

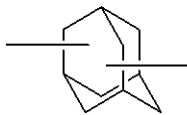


(F)

30

【0080】

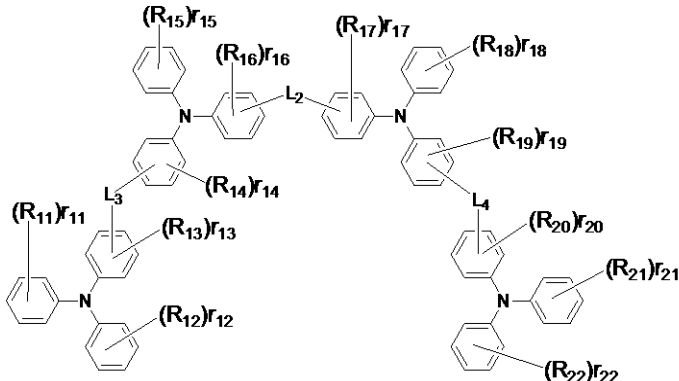
【化26】



(G)

【0081】

【化27】



(4)

40

【0082】

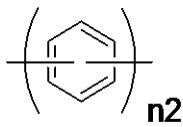
(式中、 $R_{11} \sim R_{22}$ は重水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、置

50

置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、または置換もしくは無置換のアリールオキシ基を表す。 $r_{11} \sim r_{22}$  は同一でも異なってもよく、 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$  は 0 ~ 5 を表し、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$  は 0 ~ 4 を表す。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$  が 2 ~ 5 である場合、または、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$  が 2 ~ 4 である場合、同一のベンゼン環に複数個結合する  $R_{11} \sim R_{22}$  は相互に同一でも異なってもよく、単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$  は同一でも異なってもよく、下記構造式 (B) ~ (G) で示される 2 価基、または単結合を表す。)

【0083】

【化28】



【0084】

(式中、 $n2$  は 1 ~ 3 を表す。)

【0085】

【化29】



【0086】

【化30】



【0087】

【化31】



【0088】

【化32】



【0089】

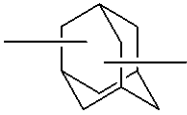
10

20

30

40

## 【化 3 3】



(G)

## 【 0 0 9 0 】

一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

## 【 0 0 9 1 】

一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」としては、具体的に、重水素原子、シアノ基、ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基などの炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニルオキシ基、トリルオキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアリーラルキルオキシ基；フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基などの芳香族炭化水素基もしくは縮合多環芳香族基；ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルボリニル基などの芳香族複素環基のような基をあげることができ、これらの置換基はさらに、前記例示した置換基が置換していてもよい。また、これらの置換基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

20

30

## 【 0 0 9 2 】

一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数5ないし10のシクロアルキルオキシ基」としては、具体的に、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘブチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

40

50

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

## 【0093】

一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

10

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

20

## 【0094】

一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、具体的に、フェニルオキシ基、ピフェニルオキシ基、ターフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、フェナントレニルオキシ基、フルオレニルオキシ基、インデニルオキシ基、ピレニルオキシ基、ペリレニルオキシ基などをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成していてもよい。

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

30

## 【0095】

一般式(3)において、 $R_5 \sim R_{10}$ は同一でも異なってもよく、 $r_5$ 、 $r_6$ 、 $r_9$ 、 $r_{10}$ は0~5を表し、 $r_7$ 、 $r_8$ は0~4を表す。

## 【0096】

一般式(4)中の $R_{11} \sim R_{22}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」としては、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有していてもよい炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数2ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

40

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数1ないし6の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数5ないし10のシクロアルキル基」または

50



「置換基を有する炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0097】

一般式(4)中の $R_{11} \sim R_{22}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」としては、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「置換基を有していてもよい炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」における「炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキルオキシ基」または「炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキルオキシ基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

10

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換基を有する炭素原子数 1 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基」、「置換基を有する炭素原子数 5 ないし 10 のシクロアルキル基」または「置換基を有する炭素原子数 2 ないし 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

20

【0098】

一般式(4)中の $R_{11} \sim R_{22}$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」としては、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基」、「置換もしくは無置換の芳香族複素環基」または「置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基」における「芳香族炭化水素基」、「芳香族複素環基」または「縮合多環芳香族基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

30

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0099】

一般式(4)中の $R_{11} \sim R_{22}$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、前記一般式(3)中の $R_5 \sim R_{10}$ で表される「置換もしくは無置換のアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、これらの基同士が単結合、置換もしくは無置換のメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して互いに結合して環を形成してもよい。

40

また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基として、前記一般式(1)、一般式(1a)中の $Ar_1 \sim Ar_8$ で表される「置換芳香族炭化水素基」、「置換芳香族複素環基」または「置換縮合多環芳香族基」における「置換基」に関して示したものと同様のものをあげることができ、とりうる態様も、同様のものをあげることができる。

【0100】

一般式(4)において、 $r_{11} \sim r_{22}$ は同一でも異なってもよく、 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{15}$ 、 $r_{18}$ 、 $r_{21}$ 、 $r_{22}$ は0~5を表し、 $r_{13}$ 、 $r_{14}$ 、 $r_{16}$ 、 $r_{17}$ 、 $r_{19}$ 、 $r_{20}$ は0~4を表す。

構造式(B)において、n2は1~3を表す。

【0101】

50

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(1)、一般式(1a)で表されるアリールアミン化合物は、有機EL素子の正孔注入層、電子阻止層または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。正孔の移動度が高く正孔注入層または正孔輸送層の材料として好ましい化合物である。また、電子阻止性能が高く、電子阻止層の材料として好ましい化合物である。

#### 【0102】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(2)で表される、ピリミジン環構造を有する化合物は、有機EL素子の電子輸送層の構成材料として使用することができる。

前記一般式(2)で表される、ピリミジン環構造を有する化合物は、電子注入および輸送能力に優れており、さらに薄膜の安定性や耐久性に優れ、電子輸送層の材料として好ましい化合物である。

10

#### 【0103】

本発明の有機EL素子における好適な態様である、正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層が積層した構造である場合の第一正孔輸送層に好適に用いられる、前記一般式(3)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体、および前記一般式(4)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体は、有機EL素子の正孔注入層または正孔輸送層の構成材料として好ましい化合物である。

本発明の有機EL素子における好適な態様である、正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層が積層した構造である場合の第二正孔輸送層は、前記一般式(1)、または一般式(1a)で表されるアリールアミン化合物を含有することが好ましい。

20

#### 【0104】

本発明の有機EL素子は、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れた有機EL素子用の材料を、キャリアバランスを考慮しながら組み合わせているため、従来の有機EL素子に比べて、正孔輸送層から発光層への正孔輸送効率が向上し、電子輸送層から発光層への電子輸送効率も向上する(さらに、正孔輸送層を第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層構造とした場合において、特定の構造を有する二種類のトリフェニルアミン誘導体を、キャリアバランスや材料の特性を考慮しながら組合せている)ことによって、発光効率が向上するとともに、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性を向上させることができる。

30

高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を実現することが可能となった。

#### 【発明の効果】

#### 【0105】

本発明の有機EL素子は、正孔および電子の注入・輸送性能、薄膜の安定性や耐久性に優れ、正孔の注入・輸送の役割を効果的に発現できる特定のアリールアミン化合物を選択したことにより、発光層へ正孔を効率良く注入・輸送でき、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を実現することができる。また、特定のアリールアミン化合物を選択し、キャリアバランスのとれるように特定の電子輸送材料と組み合わせ、高効率、低駆動電圧、長寿命の有機EL素子を実現することができる。さらに、正孔輸送層を第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層構造とした場合において、特定の構造を有する二種類のトリフェニルアミン誘導体を、キャリアバランスや材料の特性を考慮しながら組合せていることによって、より高効率で長寿命の有機EL素子を実現することができる。本発明によれば、従来の有機EL素子の発光効率および駆動電圧、そして耐久性を改良することができる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0106】

【図1】実施例12~17、比較例1~2の有機EL素子構成を示した図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0107】

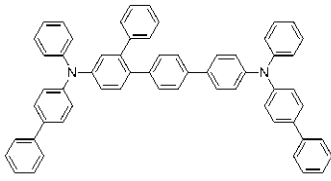
本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(1)で表されるアリールアミ

50

ン化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0108】

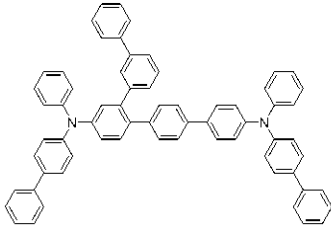
【化34】



(1-1)

【0109】

【化35】

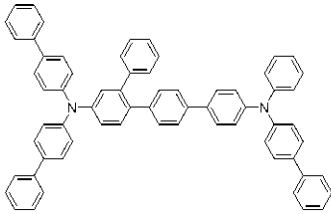


(1-2)

10

【0110】

【化36】

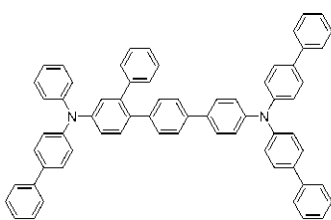


(1-3)

20

【0111】

【化37】

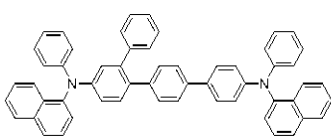


(1-4)

30

【0112】

【化38】

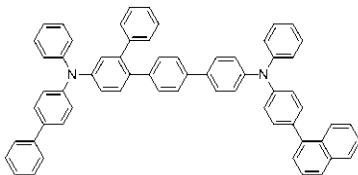


(1-5)

40

【0113】

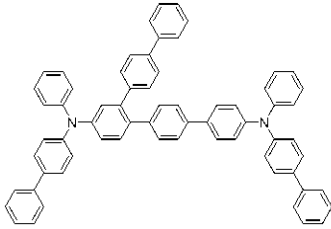
【化39】



(1-6)

【0114】

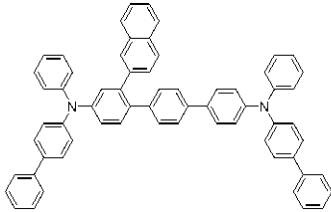
【化40】



(1-7)

【0115】

【化41】

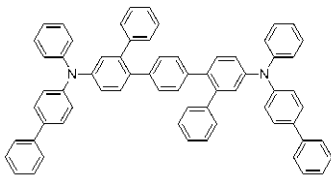


(1-8)

10

【0116】

【化42】

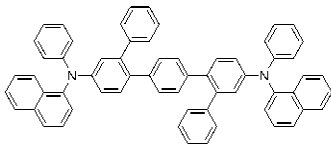


(1-9)

20

【0117】

【化43】

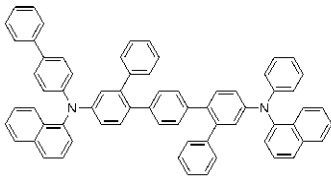


(1-10)

30

【0118】

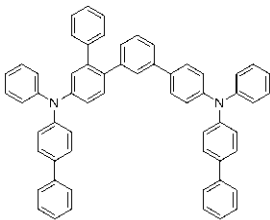
【化44】



(1-11)

【0119】

【化45】

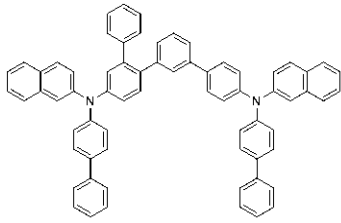


(1-12)

40

【0120】

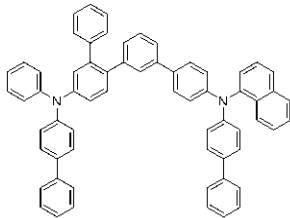
【化 4 6】



(1-13)

【 0 1 2 1】

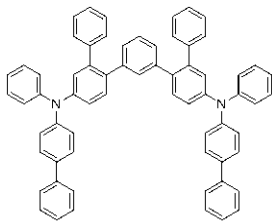
【化 4 7】



(1-14)

【 0 1 2 2】

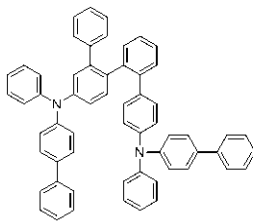
【化 4 8】



(1-15)

【 0 1 2 3】

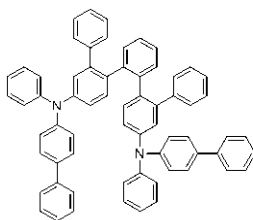
【化 4 9】



(1-16)

【 0 1 2 4】

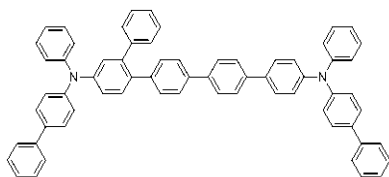
【化 5 0】



(1-17)

【 0 1 2 5】

【化 5 1】



(1-18)

【 0 1 2 6】

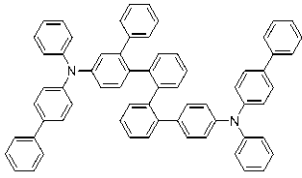
10

20

30

40

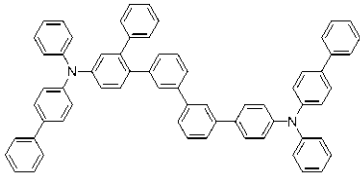
【化 5 2】



(1-19)

【 0 1 2 7】

【化 5 3】

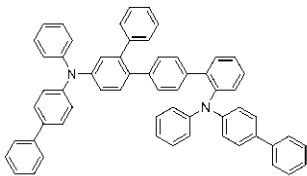


(1-20)

10

【 0 1 2 8】

【化 5 4】

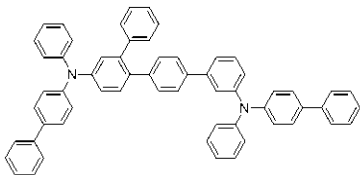


(1-21)

20

【 0 1 2 9】

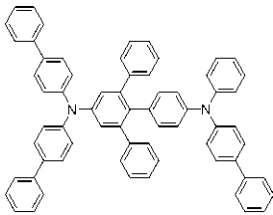
【化 5 5】



(1-22)

【 0 1 3 0】

【化 5 6】

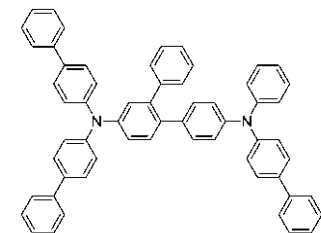


(1-23)

30

【 0 1 3 1】

【化 5 7】

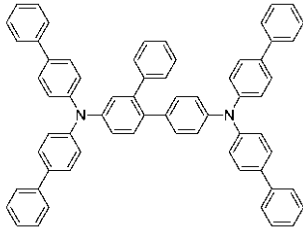


(1-24)

40

【 0 1 3 2】

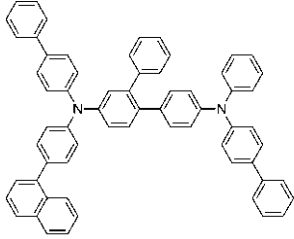
【化 5 8】



( 1 - 2 5 )

【 0 1 3 3】

【化 5 9】

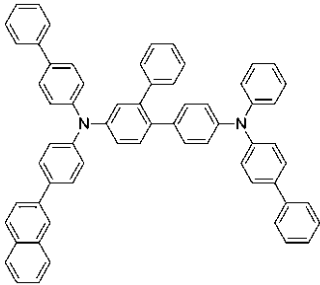


( 1 - 2 6 )

10

【 0 1 3 4】

【化 6 0】

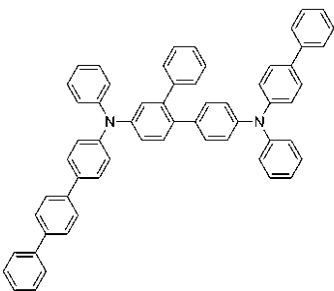


( 1 - 2 7 )

20

【 0 1 3 5】

【化 6 1】

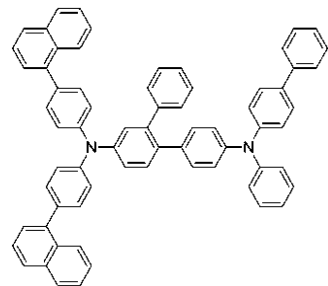


( 1 - 2 8 )

30

【 0 1 3 6】

【化 6 2】

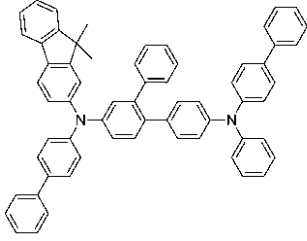


( 1 - 2 9 )

40

【 0 1 3 7】

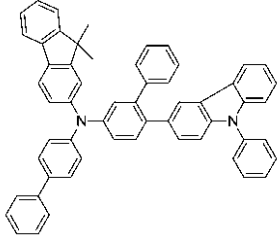
【化 6 3】



(1 - 3 0)

【 0 1 3 8】

【化 6 4】

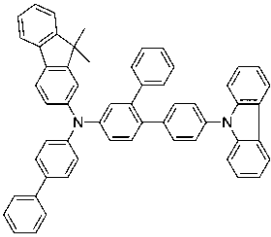


(1 - 3 1)

10

【 0 1 3 9】

【化 6 5】

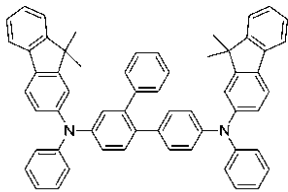


(1 - 3 2)

20

【 0 1 4 0】

【化 6 6】

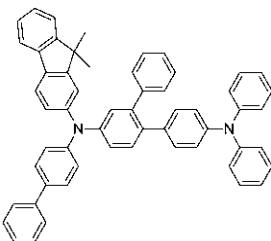


(1 - 3 3)

30

【 0 1 4 1】

【化 6 7】



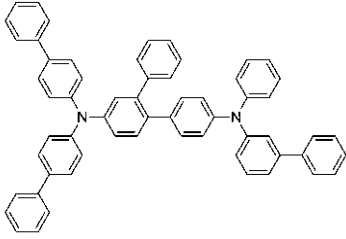
(1 - 3 4)

40

【 0 1 4 2】



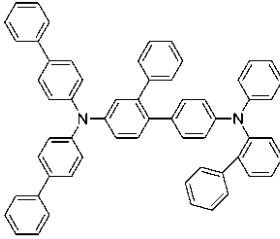
【化68】



(1-35)

【0143】

【化69】

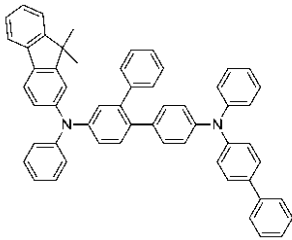


(1-36)

10

【0144】

【化70】

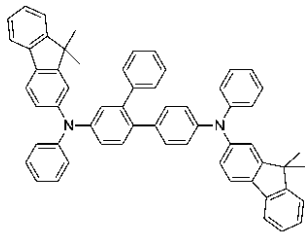


(1-37)

20

【0145】

【化71】

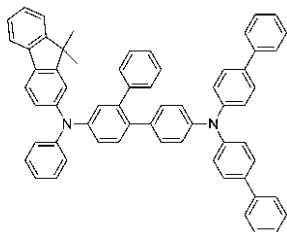


(1-38)

30

【0146】

【化72】

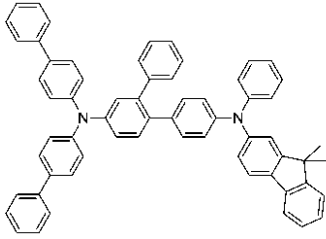


(1-39)

40

【0147】

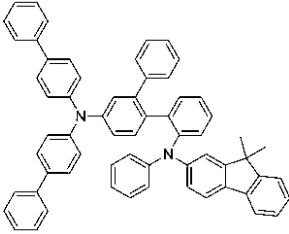
【化73】



(1-40)

【0148】

【化74】

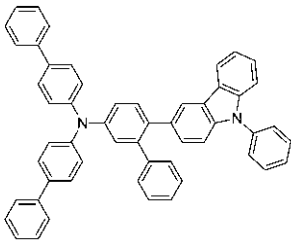


(1-41)

10

【0149】

【化75】

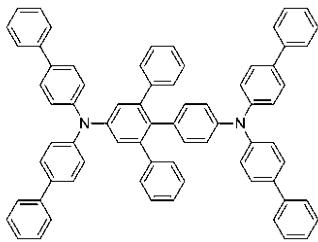


(1-42)

20

【0150】

【化76】



(1-43)

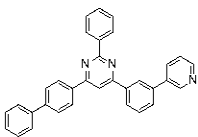
30

【0151】

本発明の有機EL素子に好適に用いられる、前記一般式(2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【0152】

【化77】

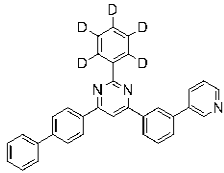


(2-1)

40

【0153】

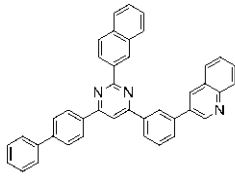
【化78】



(2-2)

【0154】

【化79】

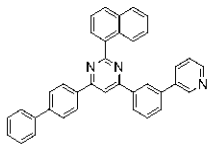


(2-3)

10

【0155】

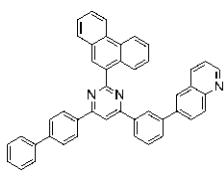
【化80】



(2-4)

【0156】

【化81】

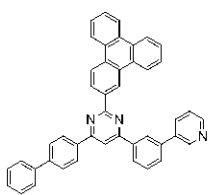


(2-5)

20

【0157】

【化82】

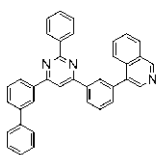


(2-6)

30

【0158】

【化83】

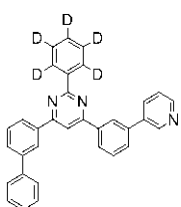


(2-7)

40

【0159】

【化84】

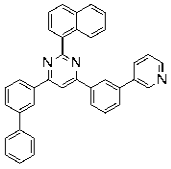


(2-8)

【0160】

50

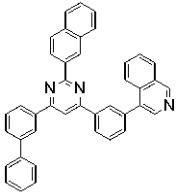
【化 8 5】



(2-9)

【 0 1 6 1】

【化 8 6】

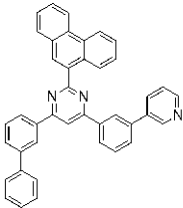


(2-10)

10

【 0 1 6 2】

【化 8 7】

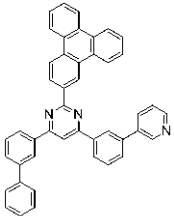


(2-11)

20

【 0 1 6 3】

【化 8 8】

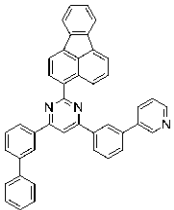


(2-12)

30

【 0 1 6 4】

【化 8 9】

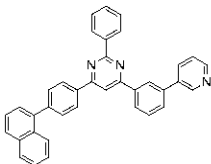


(2-13)

40

【 0 1 6 5】

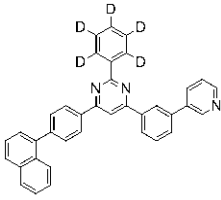
【化 9 0】



(2-14)

【 0 1 6 6】

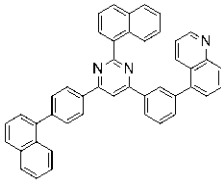
【化 9 1】



(2-15)

【 0 1 6 7】

【化 9 2】

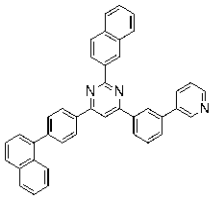


10

(2-16)

【 0 1 6 8】

【化 9 3】

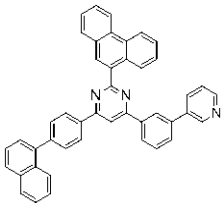


20

(2-17)

【 0 1 6 9】

【化 9 4】

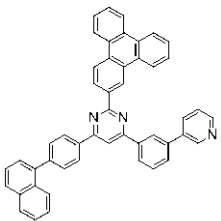


30

(2-18)

【 0 1 7 0】

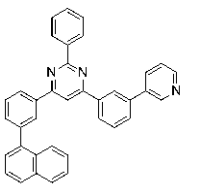
【化 9 5】



(2-19)

【 0 1 7 1】

【化 9 6】

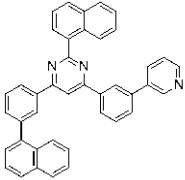


40

(2-20)

【 0 1 7 2】

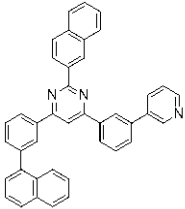
【化 9 7】



(2-21)

【0 1 7 3】

【化 9 8】

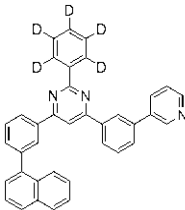


(2-22)

10

【0 1 7 4】

【化 9 9】

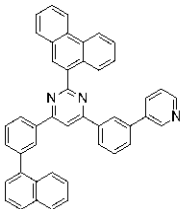


(2-23)

20

【0 1 7 5】

【化 1 0 0】

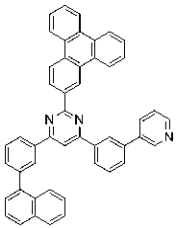


(2-24)

30

【0 1 7 6】

【化 1 0 1】

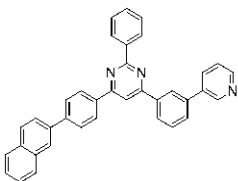


(2-25)

40

【0 1 7 7】

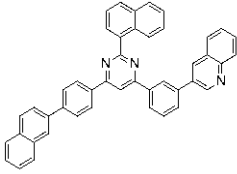
【化 1 0 2】



(2-26)

【0 1 7 8】

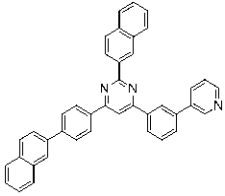
【化103】



(2-27)

【0179】

【化104】

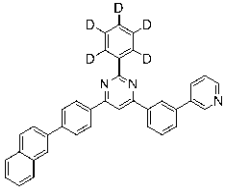


(2-28)

10

【0180】

【化105】

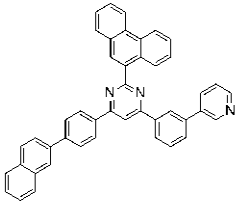


(2-29)

20

【0181】

【化106】

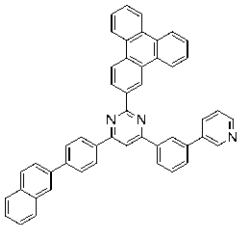


(2-30)

30

【0182】

【化107】

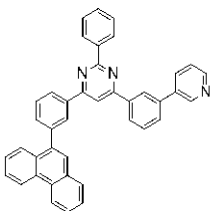


(2-31)

40

【0183】

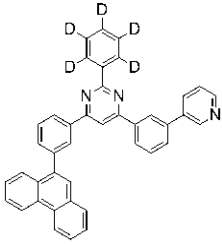
【化108】



(2-32)

【0184】

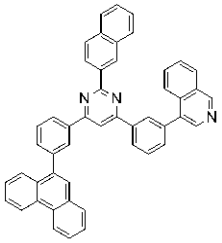
【化109】



(2-33)

【0185】

【化110】

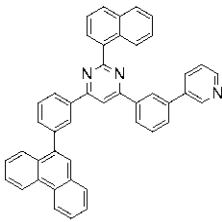


(2-34)

10

【0186】

【化111】

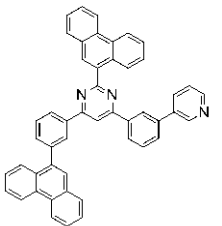


(2-35)

20

【0187】

【化112】

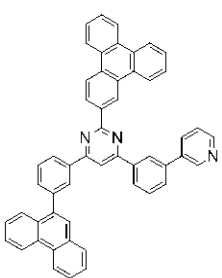


(2-36)

30

【0188】

【化113】



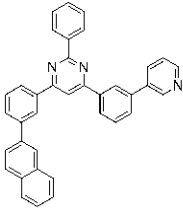
(2-37)

40

【0189】



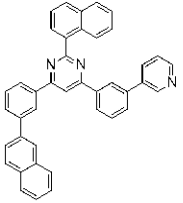
【化 1 1 4】



(2-38)

【 0 1 9 0】

【化 1 1 5】

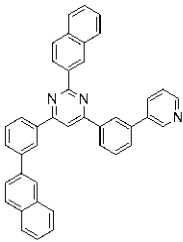


(2-39)

10

【 0 1 9 1】

【化 1 1 6】

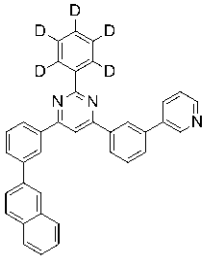


(2-40)

20

【 0 1 9 2】

【化 1 1 7】

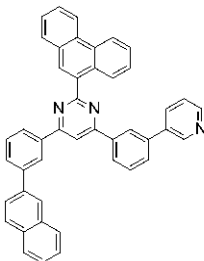


(2-41)

30

【 0 1 9 3】

【化 1 1 8】

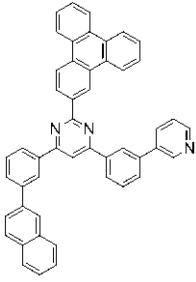


(2-42)

40

【 0 1 9 4】

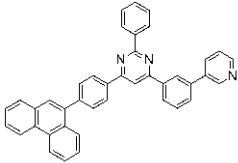
【化 1 1 9】



(2-43)

【 0 1 9 5】

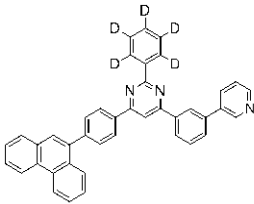
【化 1 2 0】



(2-44)

【 0 1 9 6】

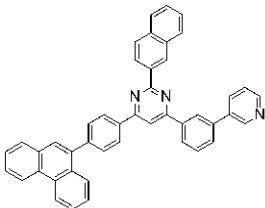
【化 1 2 1】



(2-45)

【 0 1 9 7】

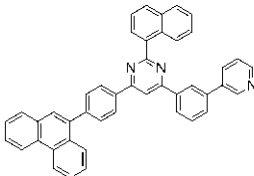
【化 1 2 2】



(2-46)

【 0 1 9 8】

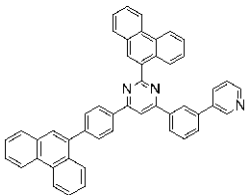
【化 1 2 3】



(2-47)

【 0 1 9 9】

【化 1 2 4】



(2-48)

【 0 2 0 0】

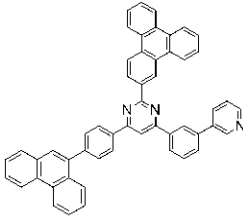
10

20

30

40

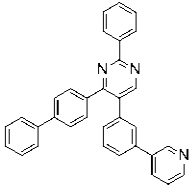
【化 1 2 5】



(2-49)

【0 2 0 1】

【化 1 2 6】

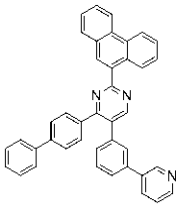


10

(2-50)

【0 2 0 2】

【化 1 2 7】

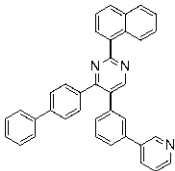


20

(2-51)

【0 2 0 3】

【化 1 2 8】

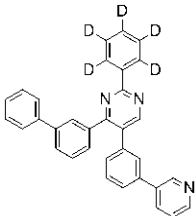


(2-52)

30

【0 2 0 4】

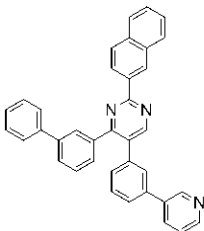
【化 1 2 9】



(2-53)

【0 2 0 5】

【化 1 3 0】

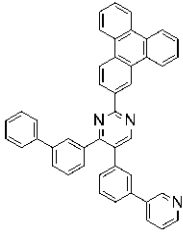


40

(2-54)

【0 2 0 6】

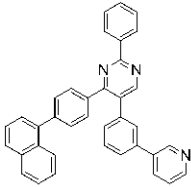
【化 1 3 1】



(2-55)

【0 2 0 7】

【化 1 3 2】

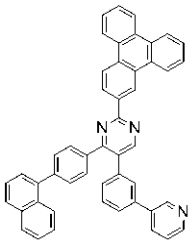


(2-56)

10

【0 2 0 8】

【化 1 3 3】

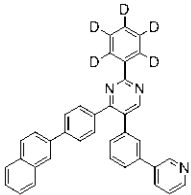


(2-57)

20

【0 2 0 9】

【化 1 3 4】

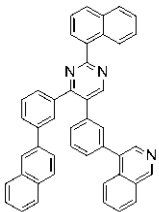


(2-58)

30

【0 2 1 0】

【化 1 3 5】

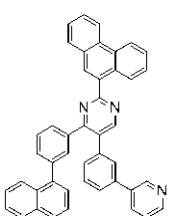


(2-59)

40

【0 2 1 1】

【化 1 3 6】

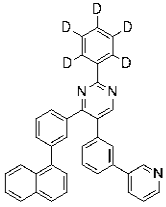


(2-60)

50

【0 2 1 2】

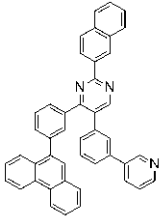
【化 1 3 7】



(2-61)

【0 2 1 3】

【化 1 3 8】

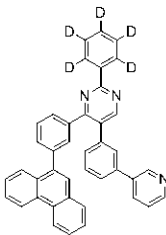


10

(2-62)

【0 2 1 4】

【化 1 3 9】

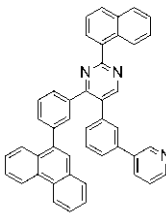


20

(2-63)

【0 2 1 5】

【化 1 4 0】

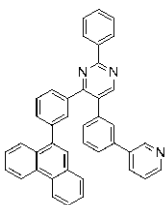


30

(2-64)

【0 2 1 6】

【化 1 4 1】

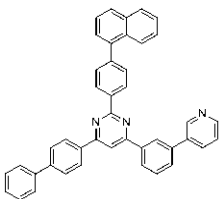


(2-65)

40

【0 2 1 7】

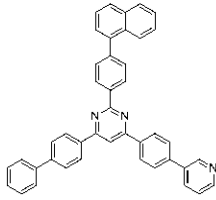
【化 1 4 2】



(2-66)

【0 2 1 8】

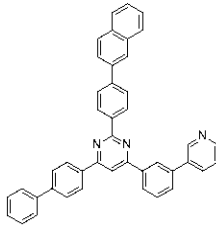
【化 1 4 3】



(2-67)

【 0 2 1 9】

【化 1 4 4】

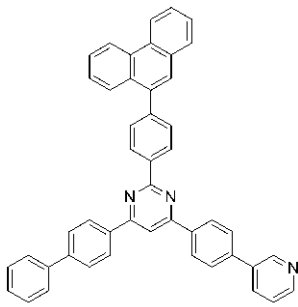


(2-68)

10

【 0 2 2 0】

【化 1 4 5】

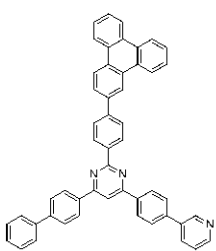


(2-69)

20

【 0 2 2 1】

【化 1 4 6】

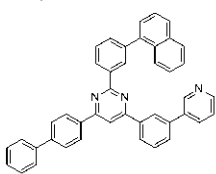


(2-70)

30

【 0 2 2 2】

【化 1 4 7】

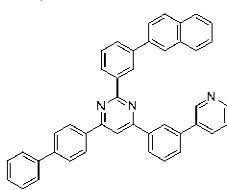


(2-71)

40

【 0 2 2 3】

【化 1 4 8】

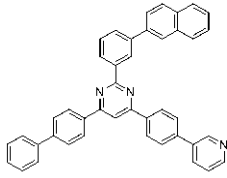


(2-72)

50

【 0 2 2 4】

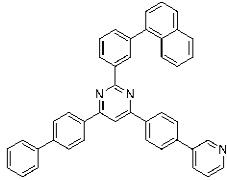
【化 1 4 9】



(2-73)

【 0 2 2 5】

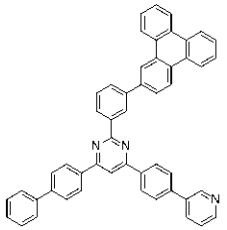
【化 1 5 0】



(2-74)

【 0 2 2 6】

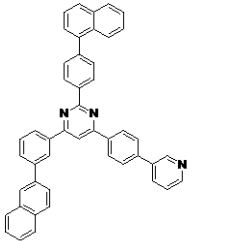
【化 1 5 1】



(2-75)

【 0 2 2 7】

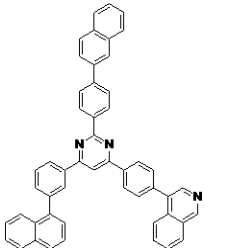
【化 1 5 2】



(2-76)

【 0 2 2 8】

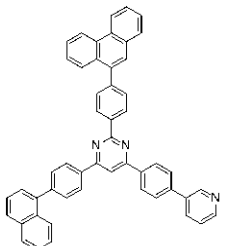
【化 1 5 3】



(2-77)

【 0 2 2 9】

【化 1 5 4】



(2-78)

【 0 2 3 0】

10

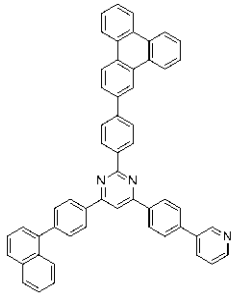
20

30

40

50

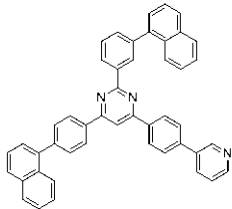
【化 1 5 5】



(2-79)

【 0 2 3 1】

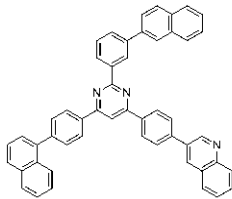
【化 1 5 6】



(2-80)

【 0 2 3 2】

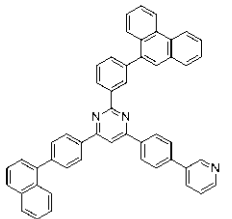
【化 1 5 7】



(2-81)

【 0 2 3 3】

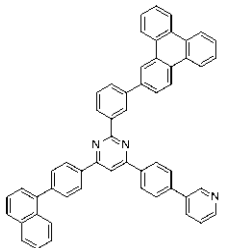
【化 1 5 8】



(2-82)

【 0 2 3 4】

【化 1 5 9】



(2-83)

【 0 2 3 5】

10

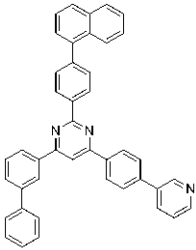
20

30

40



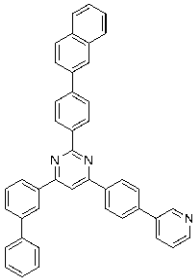
【化 1 6 0】



(2-84)

【 0 2 3 6】

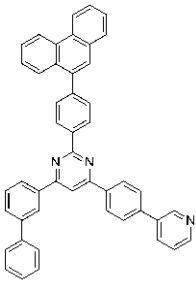
【化 1 6 1】



(2-85)

【 0 2 3 7】

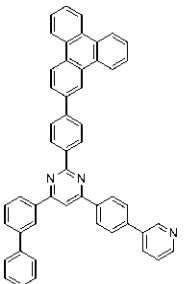
【化 1 6 2】



(2-86)

【 0 2 3 8】

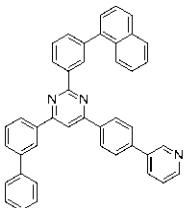
【化 1 6 3】



(2-87)

【 0 2 3 9】

【化 1 6 4】



(2-88)

【 0 2 4 0】

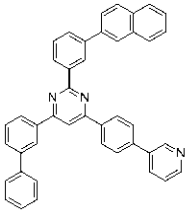
10

20

30

40

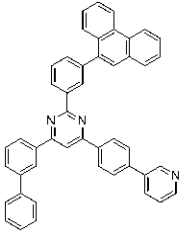
【化 1 6 5】



(2-89)

【 0 2 4 1】

【化 1 6 6】

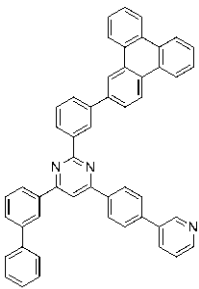


(2-90)

10

【 0 2 4 2】

【化 1 6 7】

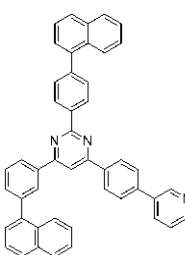


(2-91)

20

【 0 2 4 3】

【化 1 6 8】

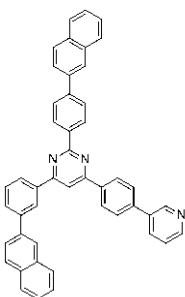


(2-92)

30

【 0 2 4 4】

【化 1 6 9】

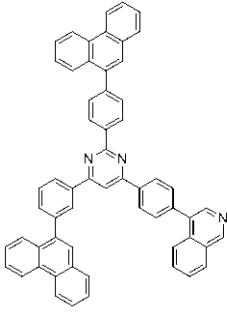


(2-93)

40

【 0 2 4 5】

【化 1 7 0】

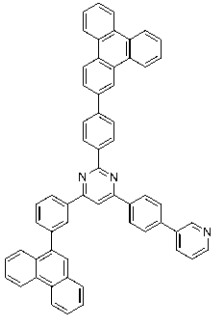


(2-94)

10

【 0 2 4 6】

【化 1 7 1】

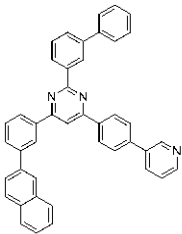


(2-95)

20

【 0 2 4 7】

【化 1 7 2】

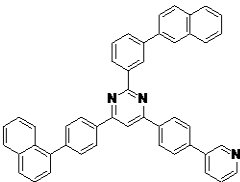


(2-96)

30

【 0 2 4 8】

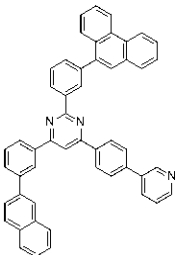
【化 1 7 3】



(2-97)

【 0 2 4 9】

【化 1 7 4】

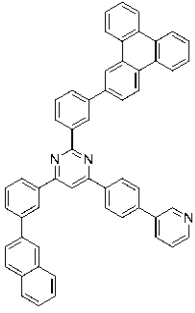


(2-98)

40

【 0 2 5 0】

【化 1 7 5】

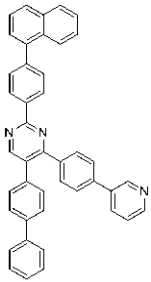


(2-99)

10

【 0 2 5 1】

【化 1 7 6】

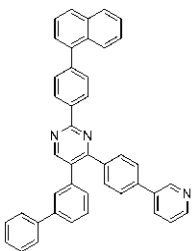


(2-100)

20

【 0 2 5 2】

【化 1 7 7】

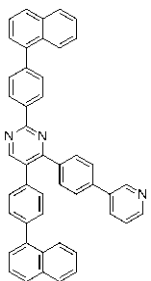


(2-101)

30

【 0 2 5 3】

【化 1 7 8】

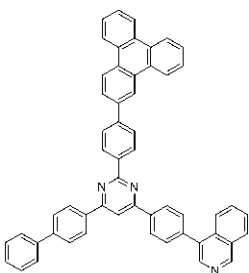


(2-102)

40

【 0 2 5 4】

【化 1 7 9】

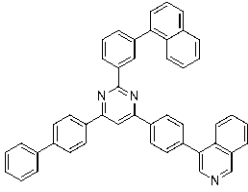


(2-103)

50

【 0 2 5 5】

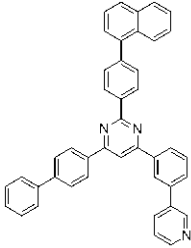
【化180】



(2-104)

【0256】

【化181】

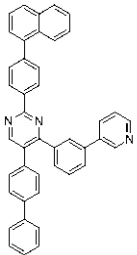


10

(2-105)

【0257】

【化182】

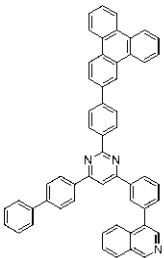


20

(2-106)

【0258】

【化183】

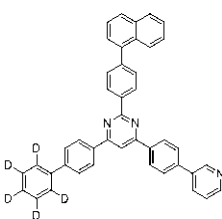


30

(2-107)

【0259】

【化184】



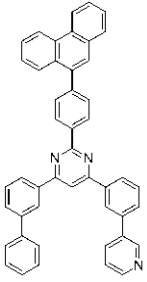
40

(2-108)

【0260】



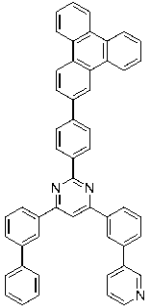
【化 1 9 0】



(2-114)

【 0 2 6 6】

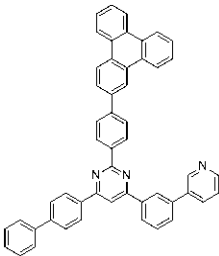
【化 1 9 1】



(2-115)

【 0 2 6 7】

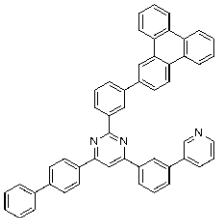
【化 1 9 2】



(2-116)

【 0 2 6 8】

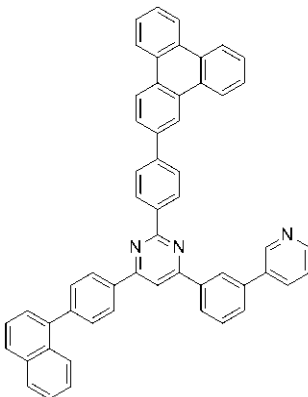
【化 1 9 3】



(2-117)

【 0 2 6 9】

【化 1 9 4】



(2-118)

10

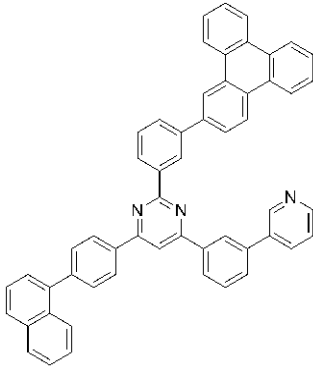
20

30

40

50

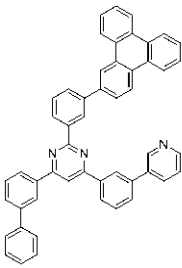
【 0 2 7 0 】  
【 化 1 9 5 】



10

(2-119)

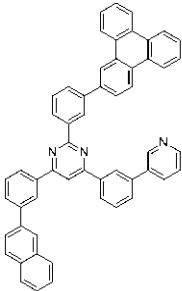
【 0 2 7 1 】  
【 化 1 9 6 】



20

(2-120)

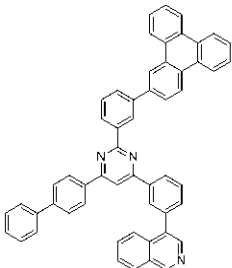
【 0 2 7 2 】  
【 化 1 9 7 】



30

(2-121)

【 0 2 7 3 】  
【 化 1 9 8 】



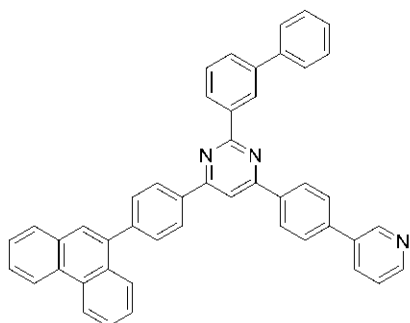
40

(2-122)

【 0 2 7 4 】



【化199】

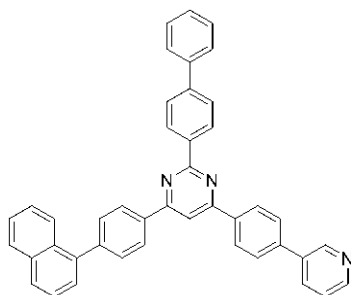


(2-123)

10

【0275】

【化200】

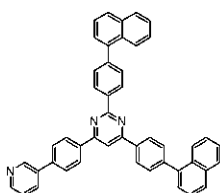


(2-124)

20

【0276】

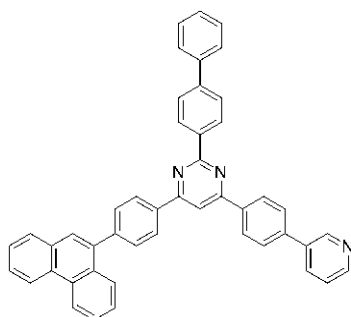
【化201】



(2-125)

【0277】

【化202】



(2-126)

30

【0278】

尚、上述したピリミジン環構造を有する化合物は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる（例えば、特許文献6～7参照）。

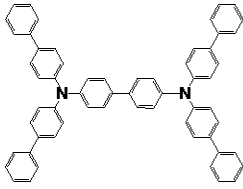
【0279】

本発明の有機EL素子において、正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の2層が積層した構造である場合における、第一正孔輸送層に好適に用いられる、前記一般式(3)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0280】

40

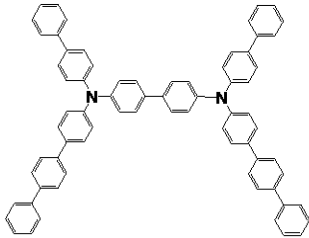
【化 2 0 3】



(3-1)

【 0 2 8 1】

【化 2 0 4】

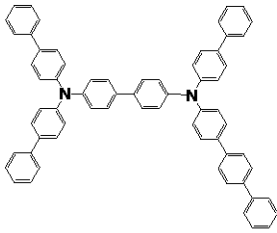


10

(3-2)

【 0 2 8 2】

【化 2 0 5】

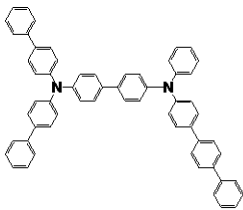


20

(3-3)

【 0 2 8 3】

【化 2 0 6】

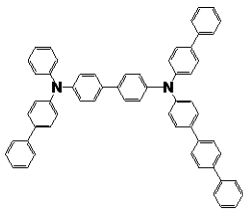


30

(3-4)

【 0 2 8 4】

【化 2 0 7】

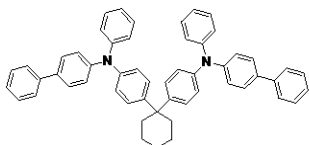


40

(3-5)

【 0 2 8 5】

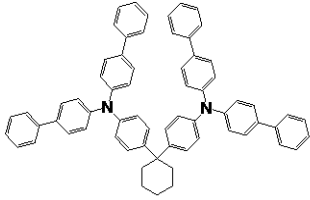
【化 2 0 8】



(3-6)

【 0 2 8 6】

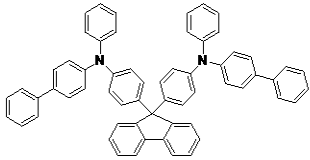
【化 2 0 9】



(3-7)

【 0 2 8 7】

【化 2 1 0】

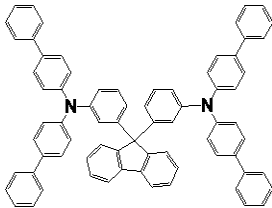


(3-8)

10

【 0 2 8 8】

【化 2 1 1】

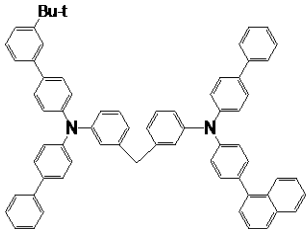


(3-9)

20

【 0 2 8 9】

【化 2 1 2】

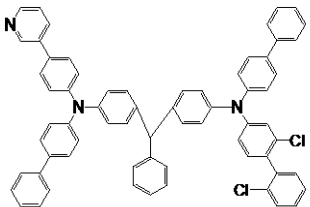


(3-10)

30

【 0 2 9 0】

【化 2 1 3】

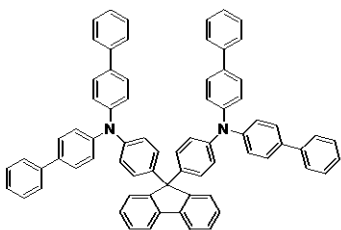


(3-11)

40

【 0 2 9 1】

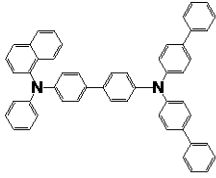
【化 2 1 4】



(3-12)

【 0 2 9 2】

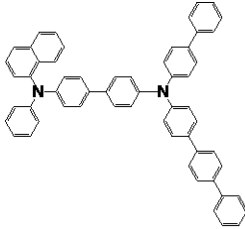
【化 2 1 5】



(3-13)

【 0 2 9 3】

【化 2 1 6】

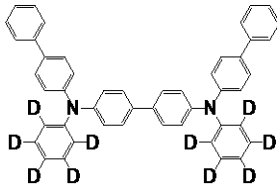


(3-14)

10

【 0 2 9 4】

【化 2 1 7】

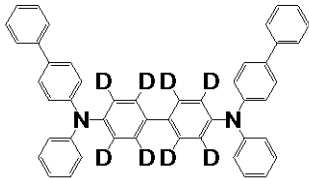


(3-15)

20

【 0 2 9 5】

【化 2 1 8】

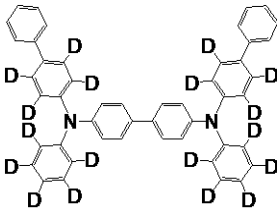


(3-16)

30

【 0 2 9 6】

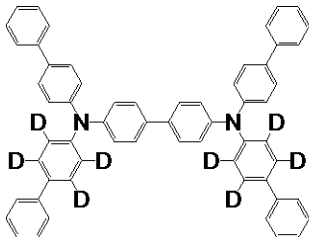
【化 2 1 9】



(3-17)

【 0 2 9 7】

【化 2 2 0】

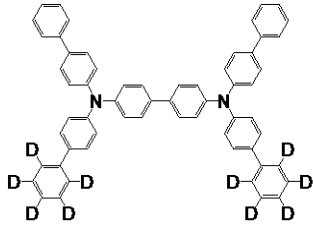


(3-18)

40

【 0 2 9 8】

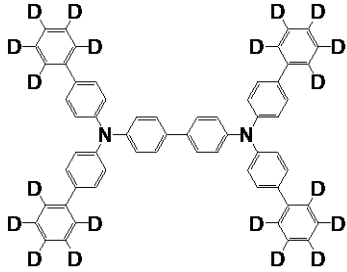
【化 2 2 1】



(3-19)

【 0 2 9 9 】

【化 2 2 2】

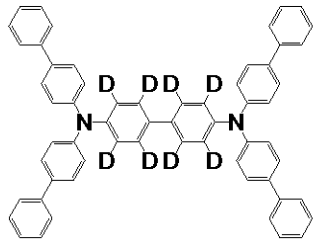


(3-20)

10

【 0 3 0 0 】

【化 2 2 3】

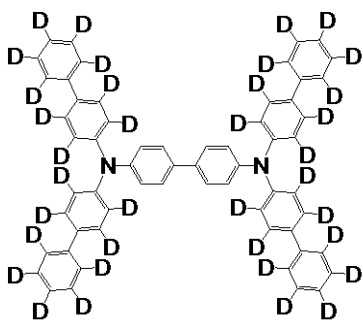


(3-21)

20

【 0 3 0 1 】

【化 2 2 4】

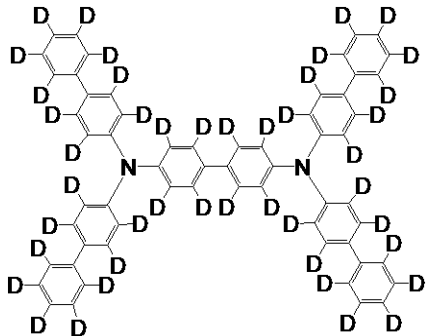


(3-22)

30

【 0 3 0 2 】

【化 2 2 5】



(3-23)

40

【 0 3 0 3 】

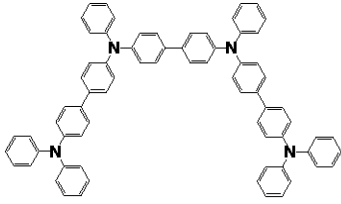
本発明の有機EL素子において、正孔輸送層が第一正孔輸送層および第二正孔輸送層の

50

2層が積層した構造である場合における、第一正孔輸送層に好適に用いられる、前記一般式(4)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0304】

【化226】

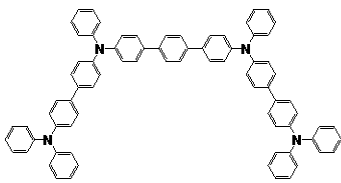


(4-1)

10

【0305】

【化227】

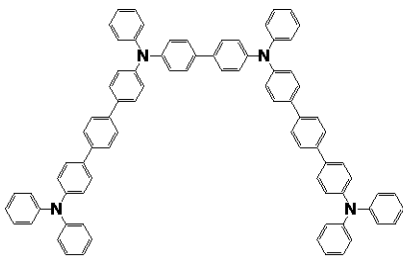


(4-2)

20

【0306】

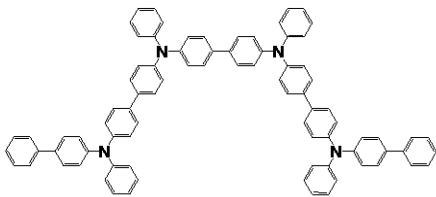
【化228】



(4-3)

【0307】

【化229】

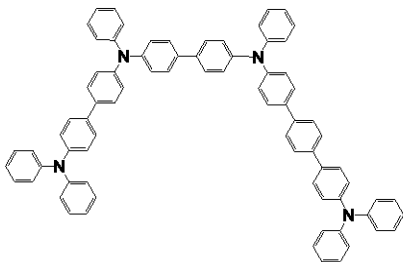


(4-4)

30

【0308】

【化230】

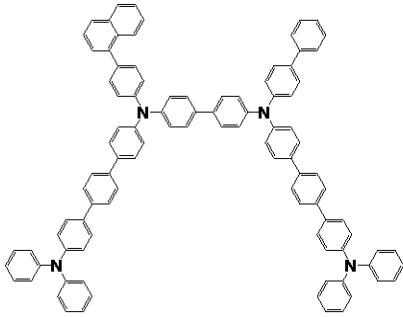


(4-5)

40

【0309】

【化 2 3 1】

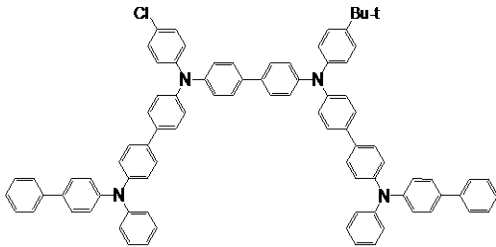


(4-6)

10

【 0 3 1 0】

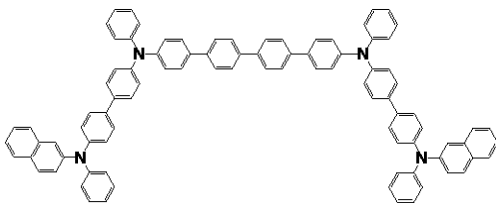
【化 2 3 2】



(4-7)

【 0 3 1 1】

【化 2 3 3】

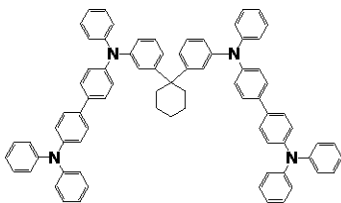


(4-8)

20

【 0 3 1 2】

【化 2 3 4】

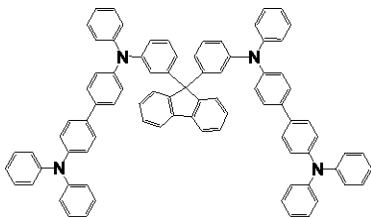


(4-9)

30

【 0 3 1 3】

【化 2 3 5】

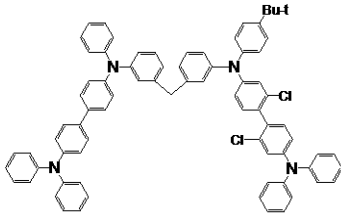


(4-10)

40

【 0 3 1 4】

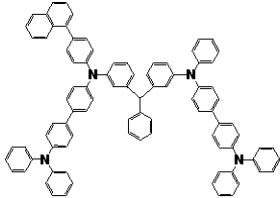
【化 2 3 6】



(4-11)

【 0 3 1 5】

【化 2 3 7】

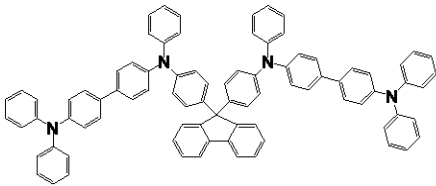


10

(4-12)

【 0 3 1 6】

【化 2 3 8】

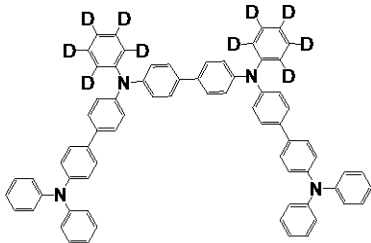


20

(4-13)

【 0 3 1 7】

【化 2 3 9】

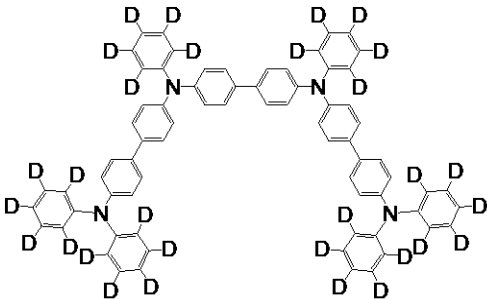


30

(4-14)

【 0 3 1 8】

【化 2 4 0】



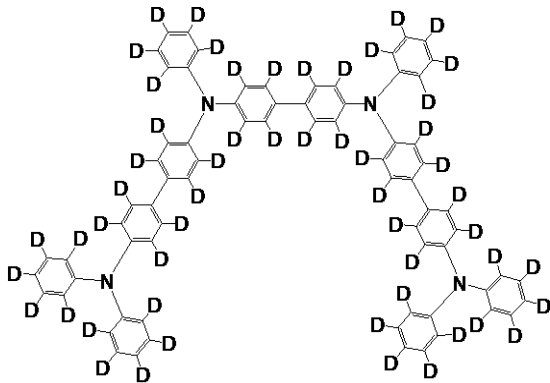
40

(4-15)

【 0 3 1 9】



## 【化 2 4 1】

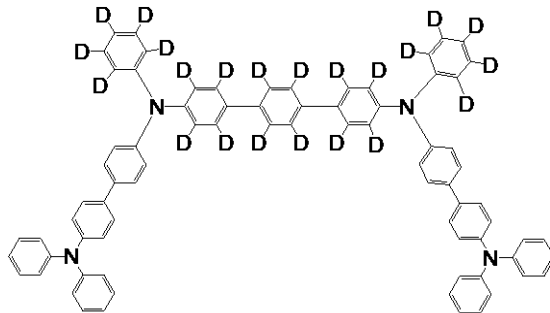


(4-16)

10

## 【 0 3 2 0】

## 【化 2 4 2】



(4-17)

20

## 【 0 3 2 1】

尚、前記一般式(3)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体、および前記一般式(4)で表される、分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体は、それ自体公知の方法に準じて合成することができる(例えば、特許文献1、8~9参照)。

## 【 0 3 2 2】

一般式(1)、(1a)で表されるアリールアミン化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。物性値として、融点、ガラス転移点(Tg)と仕事関数の測定を行った。融点は蒸着性の指標となるものであり、ガラス転移点(Tg)は薄膜状態の安定性の指標となり、仕事関数は正孔輸送性や正孔阻止性の指標となるものである。

30

その他、本発明の有機EL素子に用いられる化合物は、カラムクロマトグラフによる精製、シリカゲル、活性炭、活性白土などによる吸着精製、溶媒による再結晶や晶析法、昇華精製法などによって精製を行った後、最後に昇華精製法によって精製したものをを用いた。

## 【 0 3 2 3】

融点とガラス転移点(Tg)は、粉体を用いて高感度示差走査熱量計(ブルカー・エイエックスエス製、DSC3100SA)によって測定した。

40

## 【 0 3 2 4】

仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置(住友重機械工業株式会社製、PYS-202)によって求めた。

## 【 0 3 2 5】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および陰極からなるもの、また、正孔輸送層と発光層の間に電子阻止層を有するもの、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を有するもの、電子輸送層と陰極の間に電子注入層を有するものがあげられる。これらの多層構造においては有機層を何層か省略あるいは兼ねることが可能であり、例えば正孔注入層と正孔輸送層を兼ねた構

50

成とすること、電子注入層と電子輸送層を兼ねた構成とすること、などもできる。また、同一の機能を有する有機層を2層以上積層した構成とすることが可能であり、正孔輸送層を2層積層した構成、発光層を2層積層した構成、電子輸送層を2層積層した構成、などもできる。本発明の有機EL素子の構造として、正孔輸送層が第一正孔輸送層と第二正孔輸送層の2層が積層した構成とすることが好ましい。

#### 【0326】

本発明の有機EL素子の陽極としては、ITOや金のような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。本発明の有機EL素子の正孔注入層として、前記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物の他、スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、種々のトリフェニルアミン4量体などの材料；銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物や塗布型の高分子材料、などを用いることができる。これらの材料は蒸着法の他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

10

#### 【0327】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層としては、前記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物が用いられる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の正孔輸送性の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法の他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

20

前記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物と混合もしくは同時に使用できる、正孔輸送性の材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(TPD)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(-ナフチル)ベンジジン(NPD)、N, N, N', N'-テトラピフェニルベンジジンなどのベンジジン誘導体、1, 1'-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、一般式(3)で表される分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体、一般式(4)で表される分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体、種々の分子全体としてトリフェニルアミン骨格を3個有しているトリフェニルアミン誘導体などをあげることができる。

#### 【0328】

また、正孔注入層あるいは正孔輸送層において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモン、ラジアレノ誘導体(例えば、国際公開2014/009310号参照)などをPドーピングしたものや、TPDなどのベンジジン誘導体の構造をその部分構造に有する高分子化合物などを用いることができる。

30

#### 【0329】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層を2層積層させる場合、陽極側の第一正孔輸送層としては、一般式(3)で表される分子全体としてトリフェニルアミン骨格を2個有しているトリフェニルアミン誘導体、一般式(4)で表される分子全体としてトリフェニルアミン骨格を4個有しているトリフェニルアミン誘導体が好ましく用いられるが、その他、前記した正孔輸送性の材料などを用いることができる。

40

また、第二正孔輸送層としては、一般式(1)で表されるアリールアミン化合物が好ましく用いられるが、その他、前記した正孔輸送性の材料などを用いることができる。

#### 【0330】

本発明の有機EL素子の電子阻止層として、前記一般式(1)で表されるアリールアミン化合物の他、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾール)トリフェニルアミン(TCTA)、9, 9'-ビス[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]フルオレン、1, 3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(mCP)、2, 2'-ビス(4-カルバゾール-9-イルフェニル)アダマンタン(Ad-Cz)などのカルバゾール誘導体、9-[4-(カルバゾール-9-イル)フェニル]-9-[4-(トリフェニルシリル)フェニル]

50

]-9H-フルオレンに代表されるトリフェニルシリル基とトリアリールアミン構造を有する化合物などの電子阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる

#### 【0331】

本発明の有機EL素子の発光層として、Alq<sub>3</sub>をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ピスチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などを用いることができる。また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成してもよくホスト材料として、アントラセン誘導体が好ましく用いられるが、その他、前記発光材料に加え、インドール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール環を縮合環の部分構造として有する複素環化合物、カルバゾール誘導体、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを用いることができる。またドーパント材料としては、ピレン誘導体が好ましく用いられるが、その他、フルオレン環を縮合環の部分構造として有するアミン誘導体、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレン、ピレン、およびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、インデノフェナントレン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。

#### 【0332】

また、発光材料として燐光発光体を使用することも可能である。燐光発光体としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。Ir(ppy)<sub>3</sub>などの緑色の燐光発光体、FIrpic、FIr6などの青色の燐光発光体、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)などの赤色の燐光発光体などが用いられ、このときのホスト材料としては正孔注入・輸送性のホスト材料として4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ピフェニル(CBP)やCTTA、mCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることができる。電子輸送性のホスト材料として、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(UGH2)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(TPBI)などを用いることができ、高性能の有機EL素子を作製することができる。

#### 【0333】

燐光性の発光材料のホスト材料へのドーブは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1~30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーブすることが好ましい。

#### 【0334】

また、発光材料としてPIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である(例えば、非特許文献3参照)。

#### 【0335】

これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

#### 【0336】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層として、バソクプロイン(BCP)などのフェナントロリン誘導体や、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BAIqと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体の他、各種の希土類錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体など、正孔阻止作用を有する化合物を用いることができる。これらの材料は電子輸送層の材料を兼ねてもよい。これらは、単独で成膜してもよいが、他の材料とともに混合

10

20

30

40

50

して成膜した単層として使用してもよく単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

【0337】

本発明の有機EL素子の電子輸送層として、前記一般式(2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物が好ましく用いられる。これらは、単独で成膜してもよいが、他の電子輸送性の材料とともに混合して成膜した単層として使用してもよく単独で成膜した層同士、混合して成膜した層同士、または単独で成膜した層と混合して成膜した層の積層構造としてもよい。これらの材料は蒸着法その他、スピンコート法やインクジェット法などの公知の方法によって薄膜形成を行うことができる。

10

前記一般式(2)で表されるピリミジン環構造を有する化合物と混合もしくは同時に使用できる、電子輸送性の材料としては、Alq<sub>3</sub>、BAIqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種金属錯体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、ピリドインドール誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体などをあげることができる。

【0338】

本発明の有機EL素子の電子注入層として、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などを用いることができるが、電子輸送層と陰極の好ましい選択においては、これを省略することができる。

20

【0339】

本発明の有機EL素子の陰極として、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

【0340】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

30

【実施例1】

【0341】

<4,4''-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-3-フェニル-1,1';3',1''-ターフェニル(化合物1-12)の合成>

窒素置換した反応容器に、4-{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-4'-{(ピフェニル-4-イル)-アミノ}-3-フェニル-1,1';3',1''-ターフェニル17.0g、プロモベンゼン4.12g、酢酸パラジウム0.13g、トリ-tert-ブチルホスフィンの50%(w/v)トルエン溶液0.33ml、tert-ブトキシナトリウム2.73g、トルエン190mlを加えて加熱し、80℃で3時間攪拌した。冷却し、ろ過によって不溶物を除いた後濃縮し、カラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン)によって精製した。アセトンを加えることによって析出する固体を集めることによって、4,4''-ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-3-フェニル-1,1';3',1''-ターフェニル(化合物1-12)の白色粉体13.29g(収率71%)を得た。

40

【0342】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

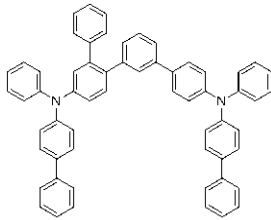
<sup>1</sup>H-NMR(CDCI<sub>3</sub>)で以下の44個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.62 - 7.58 (4H)、7.55 - 7.49 (4H)、7.48 - 7.38 (6H)、7.37 - 7.05 (30H)。

【0343】

50

## 【化 2 4 3】



(1-12)

## 【実施例 2】

## 【0344】

< 4, 4' -ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-3, 3' -ジフェニル-1, 1' ; 4', 1' -ターフェニル(化合物 1-9)の合成> 10

窒素置換した反応容器に、4, 4' -ビス{(ピフェニル-4-イル)-アミノ}-3, 3' -ジフェニル-1, 1' ; 4', 1' -ターフェニル 16.3 g、ヨードベンゼン 18.6 g、銅粉 0.29 g、炭酸カリウム 9.61 g、3, 5 -ジ-tert-ブチルサリチル酸 1.85 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.47 g、ドデシルベンゼン 20 ml を加えて加熱し、190 ~ 200 で 17 時間攪拌した。冷却し、トルエン 1500 ml、シリカゲル 40 g、活性白土 20 g を添加した後、攪拌した。ろ過によって不溶物を除いた後濃縮し、クロロベンゼンを用いた再結晶を繰り返すことによって、4, 4' -ビス{(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-3, 3' -ジフェニル-1, 1' ; 4', 1' -ターフェニル(化合物 1-9)の白色粉体 9.65 g (収率 49%) を得た。 20

## 【0345】

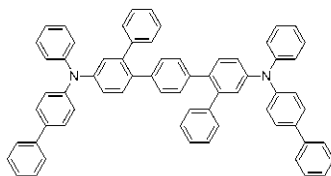
得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 48 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.62 (4H)、7.52 (4H)、7.45 (4H)、7.36 - 7.04 (32H)、6.99 (4H)。

## 【0346】

## 【化 2 4 4】



(1-9)

30

## 【実施例 3】

## 【0347】

< 4 -ビス(ピフェニル-4-イル)アミノ-4' - {(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2, 6 -ジフェニル-ピフェニル(化合物 1-23)の合成>

窒素置換した反応容器に、4 -ビス(ピフェニル-4-イル)アミノ-2, 6 -ジフェニル-プロモベンゼン 16.0 g、4 -{N-(ピフェニル-4-イル)-N-フェニルアミノ}フェニルボロン酸 10.2 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.60 g、炭酸カリウム 4.62 g、水 60 ml、トルエン 320 ml、エタノール 60 ml を加えて加熱し、還流下 18 時間攪拌した。冷却し、水 200 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理、シリカゲル 40 g を用いた吸着精製を行った後、濃縮し、メタノールを用いた分散洗浄を行うことによって粗製物を得た。 40

粗製物にトルエン/エタノールを用いた再結晶、酢酸エチルを用いた再結晶を繰り返すことによって、4 -ビス(ピフェニル-4-イル)アミノ-4' - {(ピフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2, 6 -ジフェニル-ピフェニル(化合物 1-23)の白色粉体 12.7 g (収率 57%) を得た。

## 【0348】

50

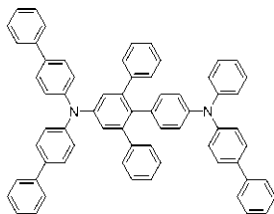
得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の48個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.65 - 7.53 (8H)、7.48 - 6.97 (36H)、6.79 - 6.73 (4H)。

【0349】

【化245】



(1-23)

10

【実施例4】

【0350】

< 4, 4'' - ビス{(ビフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2-フェニル-1, 1'; 4', 1''' - ターフェニル(化合物1-1)の合成 >

窒素置換した反応容器に、(6-プロモ-1, 1'-ビフェニル-3-イル)-(1, 1'-ビフェニル-4-イル)フェニルアミン 18.0 g、4-{N-(ビフェニル-4-イル)-N-フェニルアミノ}フェニルボロン酸 10.2 g、(1, 1'-ビフェニル-4-イル)フェニルアミノ(1, 1'-ビフェニル-4'-イル)ボロン酸ピナコラート 21.8 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.87 g、炭酸カリウム 6.3 g、水 46 ml、トルエン 144 ml、エタノール 36 ml を加えて加熱し、還流下 18 時間攪拌した。冷却し、水 100 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行った後に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4, 4'' - ビス{(ビフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2-フェニル-1, 1'; 4', 1''' - ターフェニル(化合物1-1)の白色粉体 12.9 g (収率 43%) を得た。

20

【0351】

得られた白色粉体についてNMRを使用して構造を同定した。

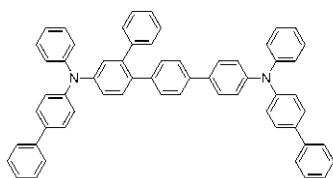
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の44個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.65 - 7.61 (4H)、7.57 - 7.07 (40H)。

30

【0352】

【化246】



(1-1)

【実施例5】

【0353】

< 4-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ-4'-{(ビフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2-フェニル-1, 1'-ビフェニル(化合物1-24)の合成 >

窒素置換した反応容器に、(6-プロモ-1, 1'-ビフェニル-3-イル)-ビス(ビフェニル-4-イル)アミン 10.0 g、4-{N-(ビフェニル-4-イル)-N-フェニルアミノ}フェニルボロン酸 7.9 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.60 g、炭酸カリウム 5.0 g、水 30 ml、トルエン 80 ml、エタノール 40 ml を加えて加熱し、還流下 16 時間攪拌した。冷却し、水 100 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行い、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4-ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ-4'-{(ビフェニル-4-イル)-フェニルアミノ}-2-フェニル

40

50

ル - 1 , 1' - ビフェニル (化合物 1 - 24) の白色粉体 5.3 g (収率 37%) を得た。

【0354】

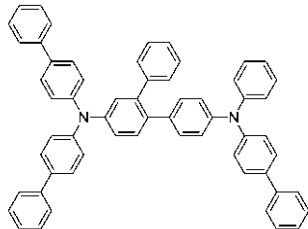
得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の 44 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 7.65 - 7.56 (8H)、7.52 - 7.14 (28H)、7.08 - 6.99 (8H)。

【0355】

【化247】



(1 - 24)

10

【実施例 6】

【0356】

< 4 - { (ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル } (ビフェニル - 4 - イル) アミノ - 4' - { (ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ } - 2 - フェニル - 1 , 1' - ビフェニル (化合物 1 - 26) の合成 >

窒素置換した反応容器に、(6 - ブロモ - 1 , 1' - ビフェニル - 3 - イル) - { (ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル } (ビフェニル - 4 - イル) アミン 10.0 g、4 - { N - (ビフェニル - 4 - イル) - N - フェニルアミノ } フェニルボロン酸 7.3 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.60 g、炭酸カリウム 4.6 g、水 30 ml、トルエン 80 ml、エタノール 40 ml を加えて加熱し、還流下 16 時間撹拌した。冷却し、水 100 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行い、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4 - { (ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル } (ビフェニル - 4 - イル) アミノ - 4' - { (ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ } - 2 - フェニル - 1 , 1' - ビフェニル (化合物 1 - 26) の白色粉体 9.7 g (収率 69%) を得た。

【0357】

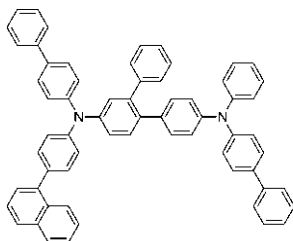
得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) で以下の 46 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.08 - 8.07 (1H)、7.95 - 7.87 (2H)、7.66 - 6.99 (43H)。

【0358】

【化248】



(1 - 26)

40

【実施例 7】

【0359】

< 4 - { (ナフタレン - 2 - イル) フェニル - 4 - イル } (ビフェニル - 4 - イル) アミノ - 4' - { (ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ } - 2 - フェニル - 1 , 1' >

50

- ビフェニル (化合物 1 - 27) の合成 >

窒素置換した反応容器に、(6 - プロモ - 1, 1' - ビフェニル - 3 - イル) - {(ナフタレン - 2 - イル) フェニル - 4 - イル} (ビフェニル - 4 - イル) アミン 7.5 g、4 - {N - (ビフェニル - 4 - イル) - N - フェニルアミノ} フェニルボロン酸 5.5 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.40 g、炭酸カリウム 3.4 g、水 23 ml、トルエン 60 ml、エタノール 30 ml を加えて加熱し、還流下 16 時間撹拌した。冷却し、水 100 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行い、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4 - {(ナフタレン - 2 - イル) フェニル - 4 - イル} (ビフェニル - 4 - イル) アミノ - 4' - {(ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ} - 2 - フェニル - 1, 1' - ビフェニル (化合物 1 - 27) の白色粉体 6.1 g (収率 58%) を得た。

10

【0360】

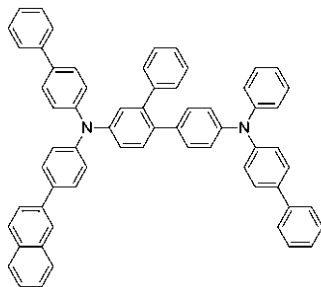
得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

$^1\text{H}$  - NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 46 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.07 (1H)、7.95 - 7.76 (4H)、7.68 - 6.98 (41H)。

【0361】

【化249】



(1 - 27)

20

【実施例 8】

【0362】

< 4 - ビス{(ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル}アミノ - 4' - {(ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ} - 2 - フェニル - ビフェニル (化合物 1 - 29) の合成 >

30

窒素置換した反応容器に、(6 - プロモ - 1, 1' - ビフェニル - 3 - イル) - ビス{(ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル}アミン 10.0 g、4 - {N - (ビフェニル - 4 - イル) - N - フェニルアミノ} フェニルボロン酸 6.7 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.50 g、炭酸カリウム 4.2 g、水 30 ml、トルエン 80 ml、エタノール 40 ml を加えて加熱し、還流下 16 時間撹拌した。冷却し、水 100 ml を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行い、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4 - ビス{(ナフタレン - 1 - イル) フェニル - 4 - イル}アミノ - 4' - {(ビフェニル - 4 - イル) - フェニルアミノ} - 2 - フェニル - ビフェニル (化合物 1 - 29) の白色粉体 10 g (収率 73%) を得た。

40

【0363】

得られた白色粉体について NMR を使用して構造を同定した。

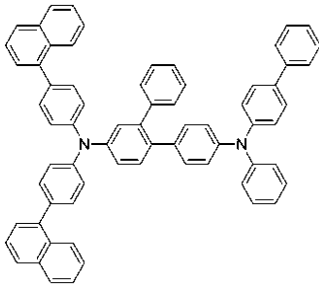
$^1\text{H}$  - NMR (CDCl<sub>3</sub>) で以下の 48 個の水素のシグナルを検出した。

(ppm) = 8.12 - 8.10 (2H)、7.97 - 7.88 (4H)、7.63 - 7.01 (42H)。

【0364】



## 【化 2 5 0】



( 1 - 2 9 )

## 【実施例 9】

10

## 【 0 3 6 5】

< 4 - { ( 9 , 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル ) フェニル - 4 - イル } ( ビフェニル - 4 - イル ) アミノ - 4 ' - { ( ビフェニル - 4 - イル ) - フェニルアミノ } - 3 - フェニル - 1 , 1 ' - ビフェニル ( 化合物 1 - 3 0 ) の合成 >

窒素置換した反応容器に、( 6 - プロモ - 1 , 1 ' - ビフェニル - 3 - イル ) - { ( 9 , 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル ) フェニル - 4 - イル } ( ビフェニル - 4 - イル ) アミン 1 2 . 1 g、4 - { N - ( ビフェニル - 4 - イル ) - N - フェニルアミノ } フェニルボロン酸 8 . 9 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0 . 7 0 g、炭酸カリウム 5 . 6 g、水 4 0 m l、トルエン 1 0 0 m l、エタノール 5 0 m l を加えて加熱し、還流下 1 6 時間撹拌した。冷却し、水 1 0 0 m l を加えた後、分液操作によって有機層を採取した。有機層に無水硫酸マグネシウムを用いた脱水処理を行い、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製を行い、4 - { ( 9 , 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル ) フェニル - 4 - イル } ( ビフェニル - 4 - イル ) アミノ - 4 ' - { ( ビフェニル - 4 - イル ) - フェニルアミノ } - 3 - フェニル - 1 , 1 ' - ビフェニル ( 化合物 1 - 3 0 ) の白色粉体 8 . 3 g ( 収率 4 9 % ) を得た。

20

## 【 0 3 6 6】

得られた白色粉体について N M R を使用して構造を同定した。

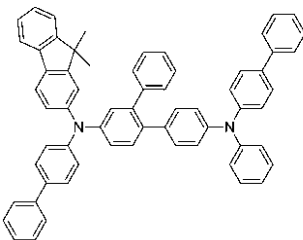
$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) で以下の 4 8 個の水素のシグナルを検出した。

( p p m ) = 7 . 7 1 - 7 . 1 5 ( 3 4 H )、7 . 0 9 - 6 . 9 9 ( 8 H )、1 . 5 1 ( 6 H )。

30

## 【 0 3 6 7】

## 【化 2 5 1】



( 1 - 3 0 )

## 【実施例 1 0】

40

## 【 0 3 6 8】

一般式 ( 1 ) で表されるアリールアミン化合物について、高感度示差走査熱量計 ( ブルカー・エイックスエス製、D S C 3 1 0 0 S A ) によって融点とガラス転移点を測定した。

	融点	ガラス転移点
実施例 1 の化合物	観測されず	1 1 6
実施例 2 の化合物	2 6 3	1 2 4
実施例 3 の化合物	2 3 8	1 2 6
実施例 4 の化合物	観測されず	1 2 0
実施例 5 の化合物	観測されず	1 1 8

50

実施例 6 の化合物	観測されず	1 2 1
実施例 7 の化合物	観測されず	1 2 1
実施例 8 の化合物	観測されず	1 2 5
実施例 9 の化合物	観測されず	1 2 5

## 【 0 3 6 9 】

一般式 ( 1 ) で表されるアリールアミン化合物は 1 0 0 以上のガラス転移点を有しており、薄膜状態が安定であることを示すものである。

## 【 実施例 1 1 】

## 【 0 3 7 0 】

一般式 ( 1 ) で表されるアリールアミン化合物を用いて、ITO 基板の上に膜厚 1 0 0 n m の蒸着膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置 ( 住友重機械工業株式会社製、P Y S - 2 0 2 ) によって仕事関数を測定した。

## 仕事関数

実施例 1 の化合物	5 . 7 9 e V
実施例 2 の化合物	5 . 7 4 e V
実施例 3 の化合物	5 . 6 7 e V
実施例 4 の化合物	5 . 7 0 e V
実施例 5 の化合物	5 . 6 2 e V
実施例 6 の化合物	5 . 6 0 e V
実施例 7 の化合物	5 . 6 5 e V
実施例 8 の化合物	5 . 6 3 e V
実施例 9 の化合物	5 . 5 7 e V

## 【 0 3 7 1 】

一般式 ( 1 ) で表されるアリールアミン化合物は N P D 、 T P D などの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数 5 . 4 e V と比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

## 【 実施例 1 2 】

## 【 0 3 7 2 】

有機 E L 素子は、図 1 に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として I T O 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、第一正孔輸送層 4、第二正孔輸送層 5、発光層 6、電子輸送層 7、電子注入層 8、陰極 ( アルミニウム電極 ) 9 の順に蒸着して作製した。

## 【 0 3 7 3 】

具体的には、膜厚 1 5 0 n m の I T O を成膜したガラス基板 1 をイソプロピルアルコール中にて超音波洗浄を 2 0 分間行った後、2 0 0 に加熱したホットプレート上にて 1 0 分間乾燥を行った。その後、UV オゾン処理を 1 5 分間行った後、この I T O 付きガラス基板を真空蒸着機内に取り付け、0 . 0 0 1 P a 以下まで減圧した。続いて、透明陽極 2 を覆うように正孔注入層 3 として、下記構造式の化合物 ( H I M - 1 ) を膜厚 5 n m となるように形成した。この正孔注入層 3 の上に、第一正孔輸送層 4 として下記構造式の分子全体としてトリフェニルアミン骨格を 2 個有しているトリフェニルアミン誘導体 ( 3 - 1 ) を膜厚 6 0 n m となるように形成した。この第一正孔輸送層 4 の上に第二正孔輸送層 5 として実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) を膜厚 5 n m となるように形成した。この第二正孔輸送層 5 の上に、発光層 6 として下記構造式のピレン誘導体 ( E M D - 1 ) と下記構造式のアントラセン誘導体 ( E M H - 1 ) を、蒸着速度比が E M D - 1 : E M H - 1 = 5 : 9 5 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 2 0 n m となるように形成した。この発光層 6 の上に、電子輸送層 7 として下記構造式のピリミジン環構造を有する化合物 ( 2 - 1 2 5 ) と下記構造式の化合物 ( E T M - 1 ) を、蒸着速度比が 2 - 1 2 5 : E T M - 1 = 5 0 : 5 0 となる蒸着速度で二元蒸着を行い、膜厚 3 0 n m となるように形成した。この電子輸送層 7 の上に、電子注入層 8 としてフッ化リチウムを膜厚 1 n m となるように形成した。最後に、アルミニウムを 1 0 0 n m 蒸着して陰極 9 を形成した。作製した有機 E L 素子

10

20

30

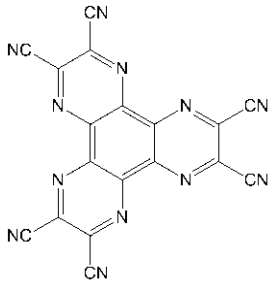
40

50

について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【 0 3 7 4 】

【 化 2 5 2 】

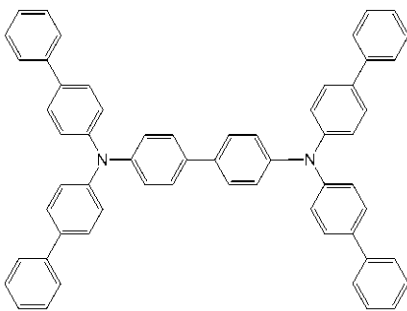


(HIM-1)

10

【 0 3 7 5 】

【 化 2 5 3 】

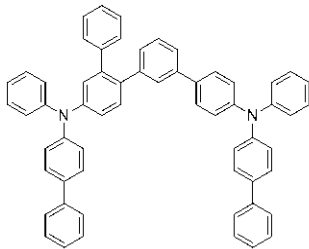


(3-1)

20

【 0 3 7 6 】

【 化 2 5 4 】

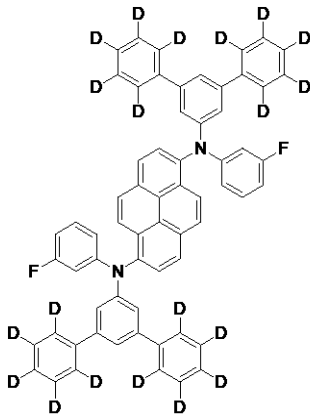


(1-12)

30

【 0 3 7 7 】

【 化 2 5 5 】

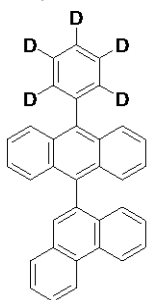


(EMD-1)

40

【 0 3 7 8 】

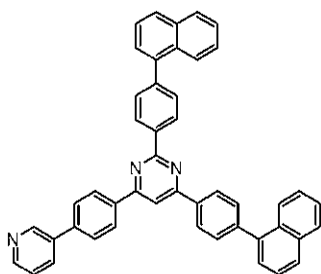
【化 2 5 6】



(EMH-1)

【0 3 7 9】

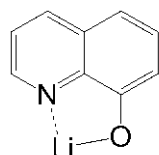
【化 2 5 7】



(2-125)

【0 3 8 0】

【化 2 5 8】



(ETM-1)

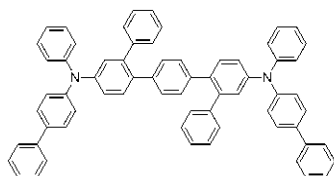
【実施例 1 3】

【0 3 8 1】

実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として上記実施例 1 の化合物 (1 - 1 2 ) に代えて実施例 2 の化合物 (1 - 9 ) を用い、膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 3 8 2】

【化 2 5 9】



(1-9)

【実施例 1 4】

【0 3 8 3】

実施例 1 0 において、第二正孔輸送層 5 の材料として上記実施例 1 の化合物 (1 - 1 2 ) に代えて実施例 4 の化合物 (1 - 1 ) を用い、膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 EL 素子を作製した。作製した有機 EL 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 EL 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

【0 3 8 4】

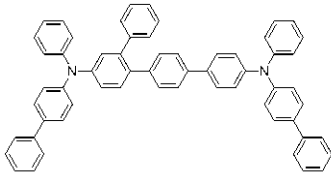
10

20

30

40

## 【化 2 6 0】



(1-1)

## 【実施例 1 5】

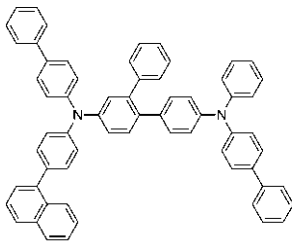
## 【0 3 8 5】

実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として上記実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) に代えて実施例 6 の化合物 ( 1 - 2 6 ) を用い、膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

10

## 【0 3 8 6】

## 【化 2 6 1】



(1-26)

20

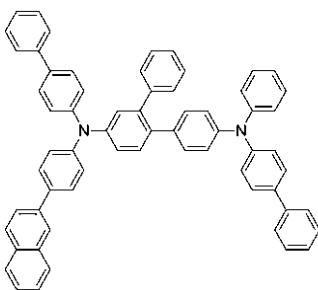
## 【実施例 1 6】

## 【0 3 8 7】

実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として上記実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) に代えて実施例 7 の化合物 ( 1 - 2 7 ) を用い、膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

## 【0 3 8 8】

## 【化 2 6 2】



(1-27)

30

## 【実施例 1 7】

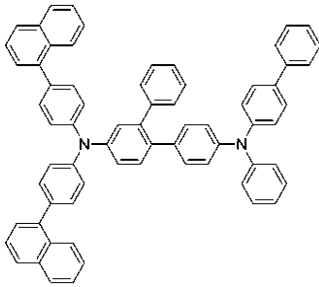
## 【0 3 8 9】

実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として上記実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) に代えて実施例 8 の化合物 ( 1 - 2 9 ) を用い、膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

## 【0 3 9 0】

40

## 【化 2 6 3】



( 1 - 2 9 )

## 【 0 3 9 1 】

10

## [ 比較例 1 ]

比較のために、実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) に代えて前記構造式の分子全体としてトリフェニルアミン骨格を 2 個有しているトリフェニルアミン誘導体 ( 3 - 1 ) を膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

## 【 0 3 9 2 】

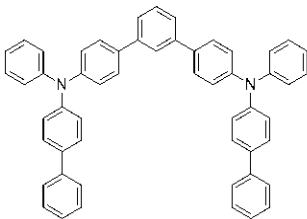
## [ 比較例 2 ]

比較のために、実施例 1 2 において、第二正孔輸送層 5 の材料として実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) に代えて下記構造式の、実施例 1 の化合物 ( 1 - 1 2 ) において、3 位がフェニル基で置換されていないアリールアミン化合物 ( H T M - 1 ) を膜厚 5 nm となるように形成した以外は、同様の条件で有機 E L 素子を作製した。作製した有機 E L 素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機 E L 素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表 1 にまとめて示した。

20

## 【 0 3 9 3 】

## 【化 2 6 4】



( H T M - 1 )

30

## 【 0 3 9 4 】

実施例 1 2 ~ 1 7 および比較例 1 ~ 2 で作製した有機 E L 素子を用いて、素子寿命を測定した結果を表 1 にまとめて示した。素子寿命は、発光開始時の発光輝度 ( 初期輝度 ) を  $2000 \text{ cd/m}^2$  として定電流駆動を行った時、発光輝度が  $1900 \text{ cd/m}^2$  ( 初期輝度を 100% とした時の 95% に相当 : 95% 減衰 ) に減衰するまでの時間として測定した。

## 【 0 3 9 5 】

40

【表 1】

	第一 正孔輸送層	第二 正孔輸送層	電子輸送層	電圧[V] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	輝度[cd/m <sup>2</sup> ] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	発光効率[cd/A] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	電力効率[lm/W] (@10mA/cm <sup>2</sup> )	素子寿命 95%減衰
実施例12	3-1	1-12	2-125/ ETM-1	3.81	905	9.05	7.54	213時間
実施例13	3-1	1-9	2-125/ ETM-1	3.78	891	8.92	7.49	198時間
実施例14	3-1	1-1	2-125/ ETM-1	3.85	880	8.82	7.21	228時間
実施例15	3-1	1-26	2-125/ ETM-1	3.80	865	8.65	7.21	208時間
実施例16	3-1	1-27	2-125/ ETM-1	3.76	862	8.64	7.29	211時間
実施例17	3-1	1-29	2-125/ ETM-1	3.75	875	8.77	7.41	171時間
比較例1	3-1	3-1	2-125/ ETM-1	3.76	781	7.82	6.54	162時間
比較例2	3-1	HTM-1	2-125/ ETM-1	3.83	868	8.69	7.13	136時間

10

## 【0396】

表1に示すように、電流密度10mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの発光効率は、比較例1~2の有機EL素子の7.82~8.69cd/Aに対し、実施例12~17の有機EL素子では8.64~9.05cd/Aと高効率であった。また、電力効率においても、比較例1~2の有機EL素子の6.54~7.13lm/Wに対し、実施例12~17の有機EL素子では7.21~7.54lm/Wと高効率であった。

20

さらに、素子寿命(95%減衰)においては、比較例1~2の有機EL素子の136~162時間に対し、実施例12~17の有機EL素子では171~228時間と、大きく長寿命化していることが分かる。

## 【0397】

本発明の有機EL素子は、正孔輸送層に特定の位置をアリアル基で置換したアリアルアミン化合物を組み合わせることによって、有機EL素子内部のキャリアバランスを改善し、従来の有機EL素子と比較して、高発光効率、長寿命の有機EL素子を実現できることが分かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0398】

本発明の、正孔輸送層に特定の位置をアリアル基で置換したアリアルアミン化合物を組み合わせた有機EL素子は、発光効率が向上するとともに、有機EL素子の耐久性を改善させることができ、例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

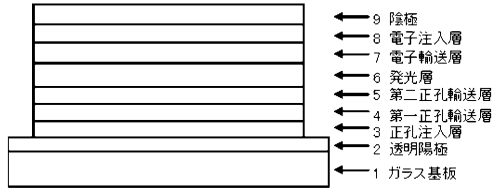
30

## 【0399】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔注入層
- 4 第一正孔輸送層
- 5 第二正孔輸送層
- 6 発光層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

40

【図 1】





フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 C 211/61

- (72)発明者 樺澤 直朗  
東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内
- (72)発明者 山本 剛史  
東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内
- (72)発明者 北原 秀良  
東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内

審査官 中山 佳美

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0236976(US,A1)  
韓国公開特許第10-2015-0007476(KR,A)  
特開2002-356462(JP,A)  
特表2004-529937(JP,A)  
国際公開第2007/043484(WO,A1)  
韓国公開特許第10-2011-0084798(KR,A)  
国際公開第2014/129201(WO,A1)  
特開2013-191649(JP,A)  
特開2011-222831(JP,A)  
特開2007-164037(JP,A)  
特開2007-108308(JP,A)  
韓国公開特許第10-2011-0084797(KR,A)  
韓国公開特許第10-2010-0123172(KR,A)  
韓国公開特許第10-2011-0057078(KR,A)  
特開2010-202638(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H01L 51/50-51/56  
CAplus/REGISTRY(STN)