

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020095 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 333/52 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 409/12 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063960
- (22) 国際出願日: 2008年8月4日 (04.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-204407 2007年8月6日 (06.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藪ノ内 伸浩 (YABUNOUCHI, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 河村 昌宏 (KAWAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: AROMATIC AMINE DERIVATIVE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: Disclosed is an aromatic amine derivative of a specific structure, which has a thiophene structure. Also disclosed is an organic electroluminescent device wherein an organic thin film composed of one or more layers including at least a light-emitting layer is interposed between a cathode and an anode. In this organic electroluminescent device, at least one layer of the organic thin film contains the aromatic amine derivative by itself or a component of a mixture. The molecules of the aromatic amine derivative are hardly crystallized, and the aromatic amine derivative enables to lower the driving voltage of an organic electroluminescent device, while improving the production yield of the organic electroluminescent device. Furthermore, the aromatic amine derivative enables an organic electroluminescent device to have a long life.

(57) 要約: チオフェン構造を有する特定構造の芳香族アミン誘導体、並びに、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、分子が結晶化しにくく、駆動電圧を低下させるとともに、有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する際の歩留りが向上し、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供する。

WO 2009/020095 A1

明 細 書

芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子
技術分野

[0001] 本発明は、芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関し、特に、駆動電圧を低下させるとともに分子の結晶化を抑制し、有機EL素子の寿命を改善し、有機EL素子を製造する際の歩留りを向上させる芳香族アミン誘導体に関するものである。

背景技術

[0002] 有機EL素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告(C.W. Tang, S.A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters), 51巻、913頁、1987年等)がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

[0003] 通常、高温環境下で有機EL素子を駆動させたり、保管すると、発光色の変化、発光効率の低下、駆動電圧の上昇、発光寿命の短時間化等の悪影響が生じる。これを防ぐためには正孔輸送材料のガラス転移温度(Tg)を高くする必要があった。そのために正孔輸送材料の分子内に多くの芳香族基を有する必要がある(例えば、特許文献1の芳香族ジアミン誘導体、特許文献2の芳香族縮合環ジアミン誘導体)、通常8

～12個のベンゼン環を有する構造が好ましく用いられている。

しかしながら、分子内に多くの芳香族基を有すると、これらの正孔輸送材料を用いて薄膜を形成して有機EL素子を作製する際に結晶化が起こりやすく、蒸着に用いる、るつぼの出口を塞いだり、結晶化に起因する薄膜の欠陥が発生し、有機EL素子の歩留り低下を招くなどの問題が生じていた。また、分子内に多くの芳香族基を有する化合物は、一般的にガラス転移温度(Tg)は高いものの、昇華温度が高く、蒸着時の分解や蒸着が不均一に形成される等の現象が起こると考えられるために寿命が短いという問題があった。

一方、非対称な芳香族アミン誘導体が開示された公知文献がある。例えば、特許文献3に、非対称な構造を有する芳香族アミン誘導体が記載されているものの具体的な実施例はなく、非対称化合物の特徴についても一切記載されていない。また、特許文献4には、フェナントレンを有する非対称な芳香族アミン誘導体の実施例として記載されているが、対称の化合物と同列に扱われているとともに、非対称化合物の特徴については一切記載されていない。また、非対称化合物は特殊な合成法が必要であるにもかかわらず、これらの特許には非対称化合物の製造方法に関する記載が明示されていない。さらに、特許文献5には、非対称な構造を有する芳香族アミン誘導体の製造法については記載されているものの、非対称化合物の特徴については記載されていない。特許文献6には、ガラス転移温度の高い熱的に安定な非対称化合物の記載があるが、カルバゾールを有する化合物しか例示がない。

[0004] また、チオフエンを有するアミン化合物の報告としては、特許文献7～8があるが、これらはジアミン化合物の中心骨格にチオフエンを有する化合物である。また、特許文献7はチオフエンが直接アミンと結合している。ジアミン化合物の末端にチオフエンを有する化合物の報告としては、特許文献9～10があるが、これらはアミンに直接チオフエンが結合している。これらの化合物は不安定であり、精製が困難であるため純度が向上しない。また、チオフエンがアミンと直接結合するとアミンの電子状態が大きく変わるため、有機EL素子用の材料として用いた場合に十分な性能が得られない。一方、特許文献11では、チオフエンがアリール基を介してアミンに結合している化合物の記載がある。しかしながら、これらの化合物は2位もしくは5位が無置換のチオフ

エンを含んだ構造である。チオフェンの2位もしくは5位は反応性が高く、電氣的にも不安定なため、分子内にこれらが存在すると素子として用いる場合に高電圧が必要となるため好ましくない。多量体アミンとしては特許文献12があるが、具体例のみであり、チオフェンがアリール基を介して窒素に結合したアミン化合物についての記載が一切ない。高分子として特許文献13～22に記載があるが蒸着できない。また、重合に必要な極性基は素子としての寿命等を低下させることから好ましくない。

以上のように、チオフェン構造を有する化合物は移動度が高いことが一般的に知られてはいるものの、単にアミン構造と組み合わせるだけでは、有機EL素子の材料として用いても十分な性能が得られない。そのため、より優れた性能を有する有機EL素子用材料の開発が強く望まれていた。

- [0005] 特許文献1:米国特許第4, 720, 432号明細書
特許文献2:米国特許第5, 061, 569号明細書
特許文献3:特開平8-48656号公報
特許文献4:特開平11-135261号公報
特許文献5:特開2003-171366号公報
特許文献6:米国特許第6, 242, 115号明細書
特許文献7:WO2004-058740
特許文献8:特開平4-304466号公報
特許文献9:WO2001-053286
特許文献10:特開平7-287408号公報
特許文献11:特開2003-267972号公報
特許文献12:特開2004-155705号公報
特許文献13:特開2005-042004号公報
特許文献14:特開2005-259441号公報
特許文献15:特開2005-259442号公報
特許文献16:特開2005-235645号公報
特許文献17:特開2005-235646号公報
特許文献18:特開2005-082655号公報

特許文献19:特開2004-288531号公報

特許文献20:特開2004-199935号公報

特許文献21:特開2004-111134号公報

特許文献22:特開2002-313574号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、分子が結晶化しにくく、駆動電圧を低下させるとともに、有機EL素子を製造する際の歩留りが向上し、寿命が長い有機EL素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表されるチオフェンを含む特定の置換基を有する新規な芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として用い、特に正孔輸送材料として用いることにより、前記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

また特定の置換基を有するアミンユニットとして、一般式(2)、(13)で表されるチオフェン構造を有するアリール基で置換されたアミノ基が好適であることを見出した。このアミンユニットは極性基を有していることから電極と相互作用が可能なため、電荷の注入が容易となること、及びチオフェン構造を有しているため移動度が高いことにより駆動電圧が低下する効果があるとともに、立体障害性があるため分子間の相互作用が小さいことから、結晶化が抑制され、有機EL素子を製造する歩留を向上させ、得られる有機EL素子の寿命を長くする効果があり、特に青色発光素子と組み合わせることにより、顕著な低電圧化と長寿命効果が得られることが判った。さらに分子量が大きい化合物において、非対称な構造を有する化合物は、蒸着温度を下げる事が可能なため、蒸着時の分解を抑制し、長寿命化が可能である。

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

[0008] [化1]

[0011] {一般式(2)～(7)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

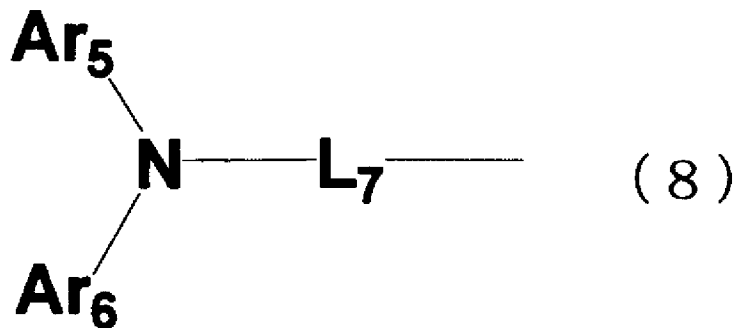
aは0～2の整数である。b, c, d, f, h, jは0～4の整数である。e, g, iは0～3の整数である。

Xは硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $L_2 \sim L_3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。}

一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_3$ のうち一般式(2)～(7)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基であり、該アリール基の置換基は、核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の分岐もしくは直鎖のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又は下記一般式(8)で表される基である。

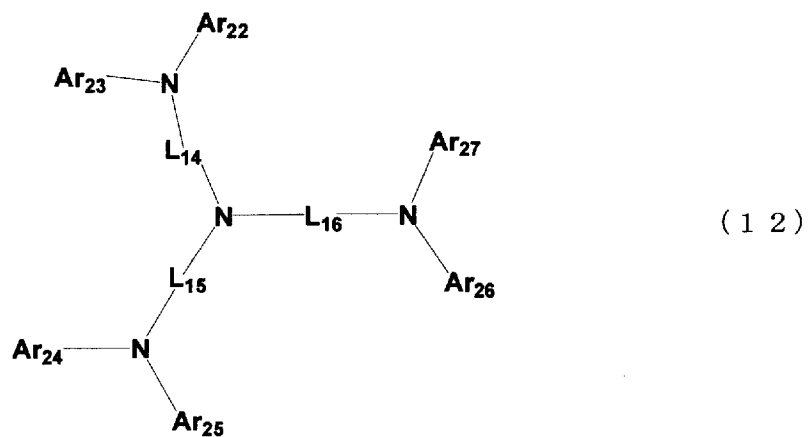
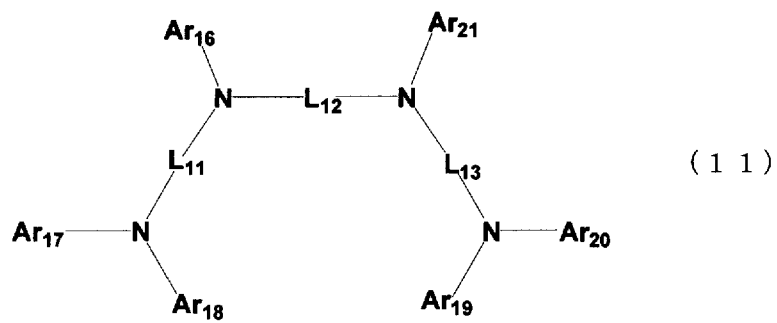
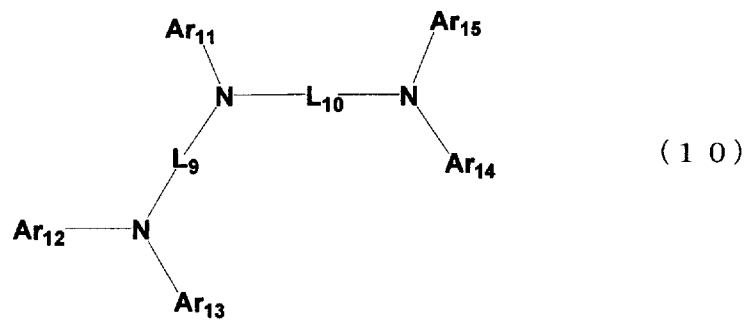
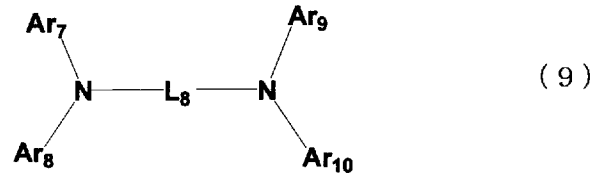
[0012] [化3]



[0013] {式中、 L_7 は、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $Ar_5 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基又は置換もしくは無置換の核原子数6～50のヘテロアリール基である。}

[0014] また、本発明は、下記一般式(9)～(12)で表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

[化4]



[0015] [一般式(9)において、Ar₇～Ar₁₀のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される

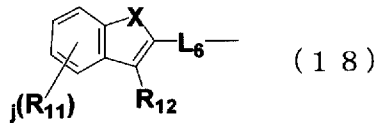
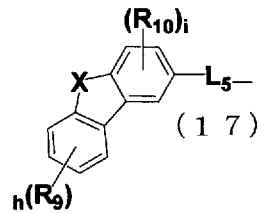
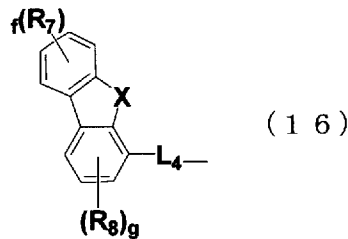
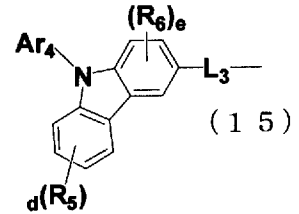
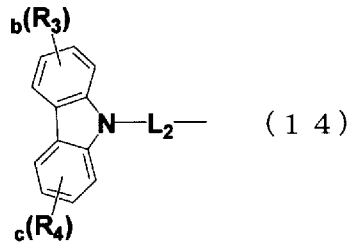
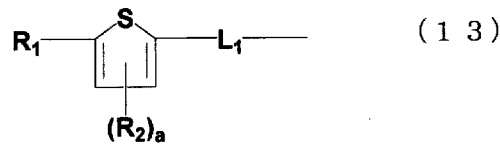
。さらに $Ar_7 \sim Ar_{10}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される

一般式(10)において、 $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

一般式(11)において、 $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

一般式(12)において、 $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

[0016] [化5]



[0017] {一般式(13)～(18)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

a は0～2の整数である。 b, c, d, f, h, j は0～4の整数である。 e, g, i は0～3の整数である。

X は硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリ

ーレン基を表す。L₂～L₃は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。}

一般式(9)～(12)において、Ar₇～Ar₂₇のうち一般式(14)～(18)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基である。L₈～L₁₆は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基を表す。
]

[0018] また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

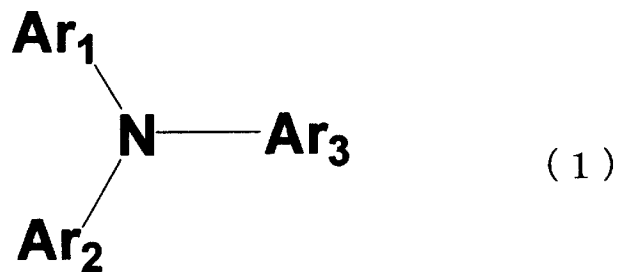
発明の効果

[0019] 本発明の芳香族アミン誘導体は、分子が結晶化しにくく、有機EL素子用材料として用いると、駆動電圧を低下させることができ、寿命が長い有機EL素子が得られ、有機EL素子を製造する際の歩留りが向上する。

発明を実施するための最良の形態

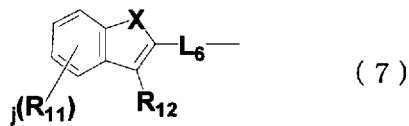
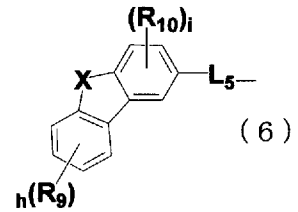
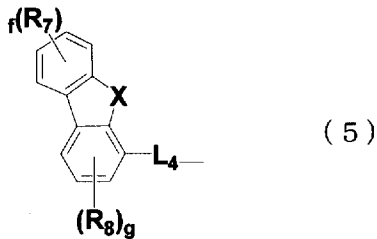
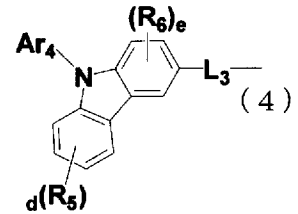
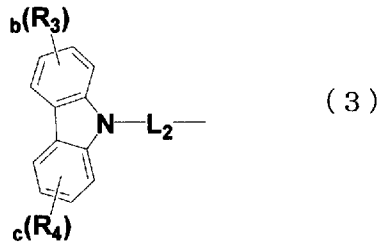
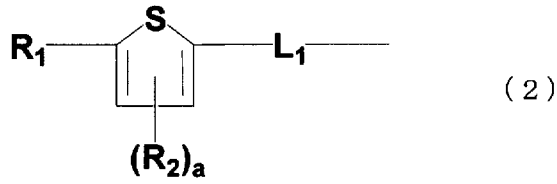
[0020] 本発明の芳香族アミン誘導体は、下記一般式(1)で表されるものである。

[化6]



[0021] 一般式(1)において、Ar₁～Ar₃のうち少なくとも1つは下記一般式(2)で表される。さらに、Ar₁～Ar₃のうち少なくとも1つは下記一般式(3)～(7)のいずれかで表される。

[0022] [化7]



[0023] {一般式(2)~(7)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

aは0~2の整数である。b, c, d, f, h, jは0~4の整数である。e, g, iは0~3の整数である。

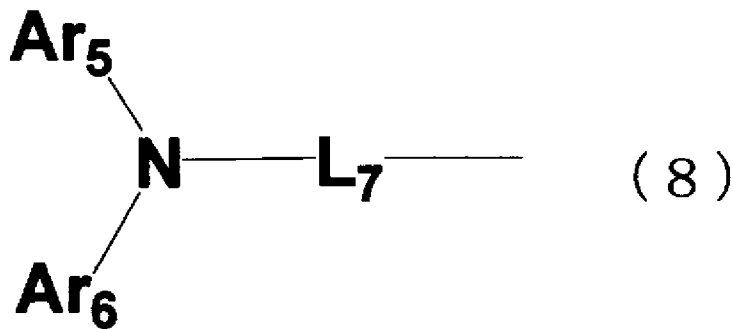
Xは硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基を表す。 $L_2 \sim L_3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原

子数6～50のアリーレン基を表す。}

一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_3$ のうち一般式(2)～(7)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基であり、該アリール基の置換基は、核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の分岐もしくは直鎖のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又は下記一般式(8)で表される基である。

[0024] [化8]



[0025] {式中、 L_7 は、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $Ar_5 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基又は置換もしくは無置換の核原子数6～50のヘテロアリール基である。}

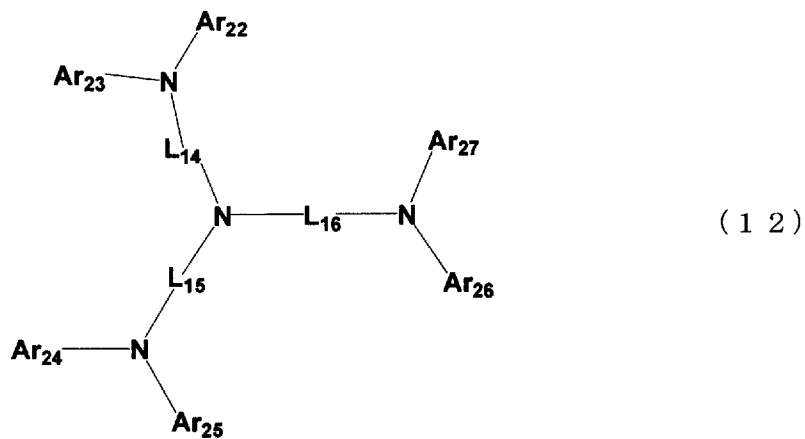
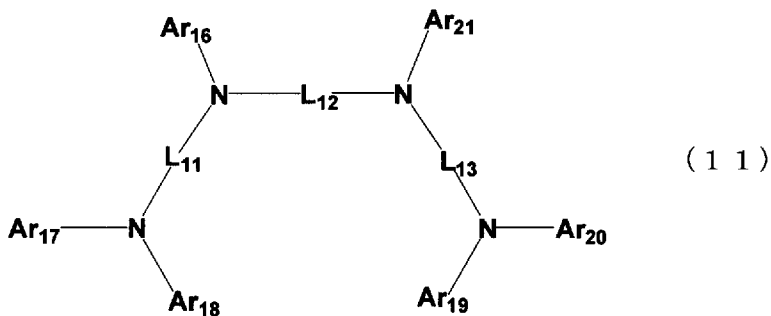
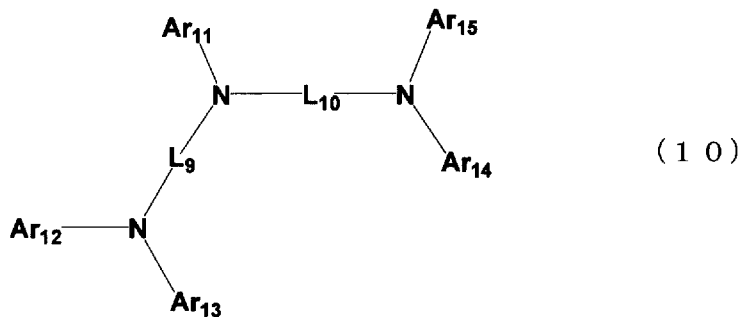
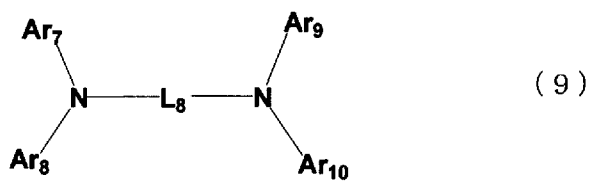
[0026] 本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、 Ar_1 が前記一般式(2)で表され、 Ar_2 と Ar_3 が前記一般式(2)～(7)のいずれかで表されると好ましい。

本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、一般式(1)において、 Ar_1 と Ar_2 が前記一般式(2)で表され、 Ar_3 が前記一般式(2)～(7)のいずれかで表されると好ましい。

本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、前記一般式(2)において、 L_1 がフェニレン基、ピフェニレン基又はフルオレニレン基であり、 R_1 がフェニル基、ナフチル基又はフェナントレニル基であり、 a が0であると好ましい。

[0027] また、本発明の芳香族アミン誘導体は、下記一般式(9)～(12)で表されるものである。

[化9]



[0028] [一般式(9)において、 $Ar_7 \sim Ar_{10}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_7 \sim Ar_{10}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される

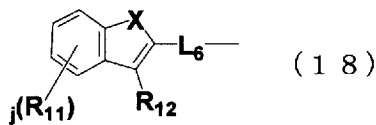
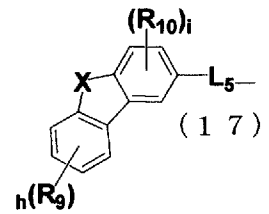
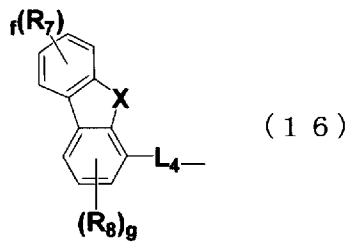
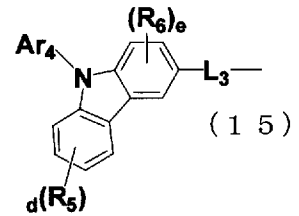
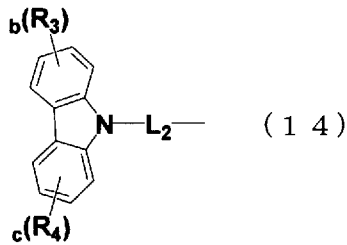
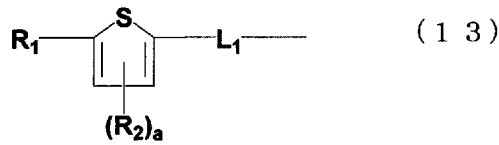
一般式(10)において、 $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表

される。

一般式(11)において、 $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

一般式(12)において、 $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

[0029] [化10]



[0030] {一般式(13)～(18)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換

の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

aは0～2の整数である。b, c, d, f, h, jは0～4の整数である。e, g, iは0～3の整数である。

Xは硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $L_2 \sim L_3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。}

一般式(9)～(12)において、 $Ar_7 \sim Ar_{27}$ のうち一般式(14)～(18)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基である。 $L_8 \sim L_{16}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基を表す。

]

[0031] 本発明の一般式(9)で表される芳香族アミン誘導体は、 Ar_7 と Ar_8 が前記一般式(13)で表され、 Ar_9 と Ar_{10} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。また、 Ar_7 と Ar_9 が前記一般式(13)で表され、 Ar_8 と Ar_{10} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。

本発明の一般式(10)で表される芳香族アミン誘導体は、 Ar_{11} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{13} と Ar_{14} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。また、 Ar_{13} と Ar_{14} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{11} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。

[0032] 本発明の一般式(11)で表される芳香族アミン誘導体は、 Ar_{16} と Ar_{21} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{18} と Ar_{19} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。また、 Ar_{18} と Ar_{19} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{16} と Ar_{21} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表されると好ましい。

本発明の一般式(12)で表される芳香族アミン誘導体は、 Ar_{22} 、 Ar_{24} 及び Ar_{26} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{23} 、 Ar_{25} 及び Ar_{27} が前記一般式(14)～(18)のいずれか

で表されると好ましい。

[0033] 本発明の一般式(9)～(12)で表される芳香族アミン誘導体は、前記一般式(13)において、 L_1 がフェニレン基、ビフェニレン基又はフルオレニレン基であり、 R_1 がフェニル基、ナフチル基又はフェナントレニル基であり、 a が0であると好ましい。

本発明の一般式(9)～(12)で表される芳香族アミン誘導体は、 $Ar_7 \sim Ar_{27}$ が、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基又はフルオレニル基であると好ましい。また、 $L_8 \sim L_{16}$ が、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はフルオレニレン基であると好ましい。

[0034] 一般式(1)～(18)における $Ar_1 \sim Ar_{27}$ 及び $R_1 \sim R_{12}$ の、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、*p*-テルフェニル-4-イル基、*p*-テルフェニル-3-イル基、*p*-テルフェニル-2-イル基、*m*-テルフェニル-4-イル基、*m*-テルフェニル-3-イル基、*m*-テルフェニル-2-イル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*p*-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニル基、4''-*t*-ブチル-*p*-テルフェニル4-イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

これらの中で、好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、テルフェニルイル基、フルオレニル基、フェナントレニル基である。

チオフェン化合物は2位と5位の反応性が高いため、この置換位置を保護することが望ましい。公知文献としてはMacromol. Rapid Commun., 2001, 22, 266-270があり、電氣的に不安定で重合が進行することが報告されている。置換基としてはアルキル基もしくはアリール基が望ましいが、化合物の安定性からアリール基が好ましく、更に無置換のアリール基が好ましい。

[0035] 一般式(2)～(18)における $L_1 \sim L_{16}$ の、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基としては前記アリアル基の例を2価基としたものが挙げられる。

一般式(8)における $Ar_5 \sim Ar_6$ である置換もしくは無置換の6～50のヘテロアリアル基としては、例えば、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナントリジニル基、2-フェナントリジニル基、3-フェナントリジニル基、4-フェナントリジニル基、6-フェナントリジニル基、7-フェナントリジニル基、8-フェナントリジニル基、9-フェナントリジニル基、10-フェナントリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナントロリン-2-イル基、1, 7-フェナントロリン-3-イル基、1, 7-フェナントロリン-4-イル基、1, 7-フェナントロリン-5-イル基、1, 7-フェナントロリン-6-イル基、1, 7-フェナントロリン-8-イル基、1, 7-フェナントロリン-9-イル基、1, 7-フェナントロリン-10-イル基、1, 8-フェナントロリン-2-イル基、1, 8-フェナントロリン-3-イル基、1, 8-フェナントロリン-4-イル基、1, 8-フェナントロリン-5-イル基、1, 8-フェナントロリン-6-イル基、1, 8-フェナントロリン-7-イル基、1, 8-フェナントロリン-9-イル基、1, 8-フェナントロリン-10-イル基、1, 9-フェナ

ントロリン-2-イル基、1, 9-フェナントロリン-3-イル基、1, 9-フェナントロリン-4-イル基、1, 9-フェナントロリン-5-イル基、1, 9-フェナントロリン-6-イル基、1, 9-フェナントロリン-7-イル基、1, 9-フェナントロリン-8-イル基、1, 9-フェナントロリン-10-イル基、1, 10-フェナントロリン-2-イル基、1, 10-フェナントロリン-3-イル基、1, 10-フェナントロリン-4-イル基、1, 10-フェナントロリン-5-イル基、2, 9-フェナントロリン-1-イル基、2, 9-フェナントロリン-3-イル基、2, 9-フェナントロリン-4-イル基、2, 9-フェナントロリン-5-イル基、2, 9-フェナントロリン-6-イル基、2, 9-フェナントロリン-7-イル基、2, 9-フェナントロリン-8-イル基、2, 9-フェナントロリン-10-イル基、2, 8-フェナントロリン-1-イル基、2, 8-フェナントロリン-3-イル基、2, 8-フェナントロリン-4-イル基、2, 8-フェナントロリン-5-イル基、2, 8-フェナントロリン-6-イル基、2, 8-フェナントロリン-7-イル基、2, 8-フェナントロリン-9-イル基、2, 8-フェナントロリン-10-イル基、2, 7-フェナントロリン-1-イル基、2, 7-フェナントロリン-3-イル基、2, 7-フェナントロリン-4-イル基、2, 7-フェナントロリン-5-イル基、2, 7-フェナントロリン-6-イル基、2, 7-フェナントロリン-8-イル基、2, 7-フェナントロリン-9-イル基、2, 7-フェナントロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-

ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基、チオフェニル基、1-フェニルチオフェニル基、1, 4-ジフェニルチオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、1-フェニルベンゾチオフェニル基、1-フェニルジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、1-フェニルジベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

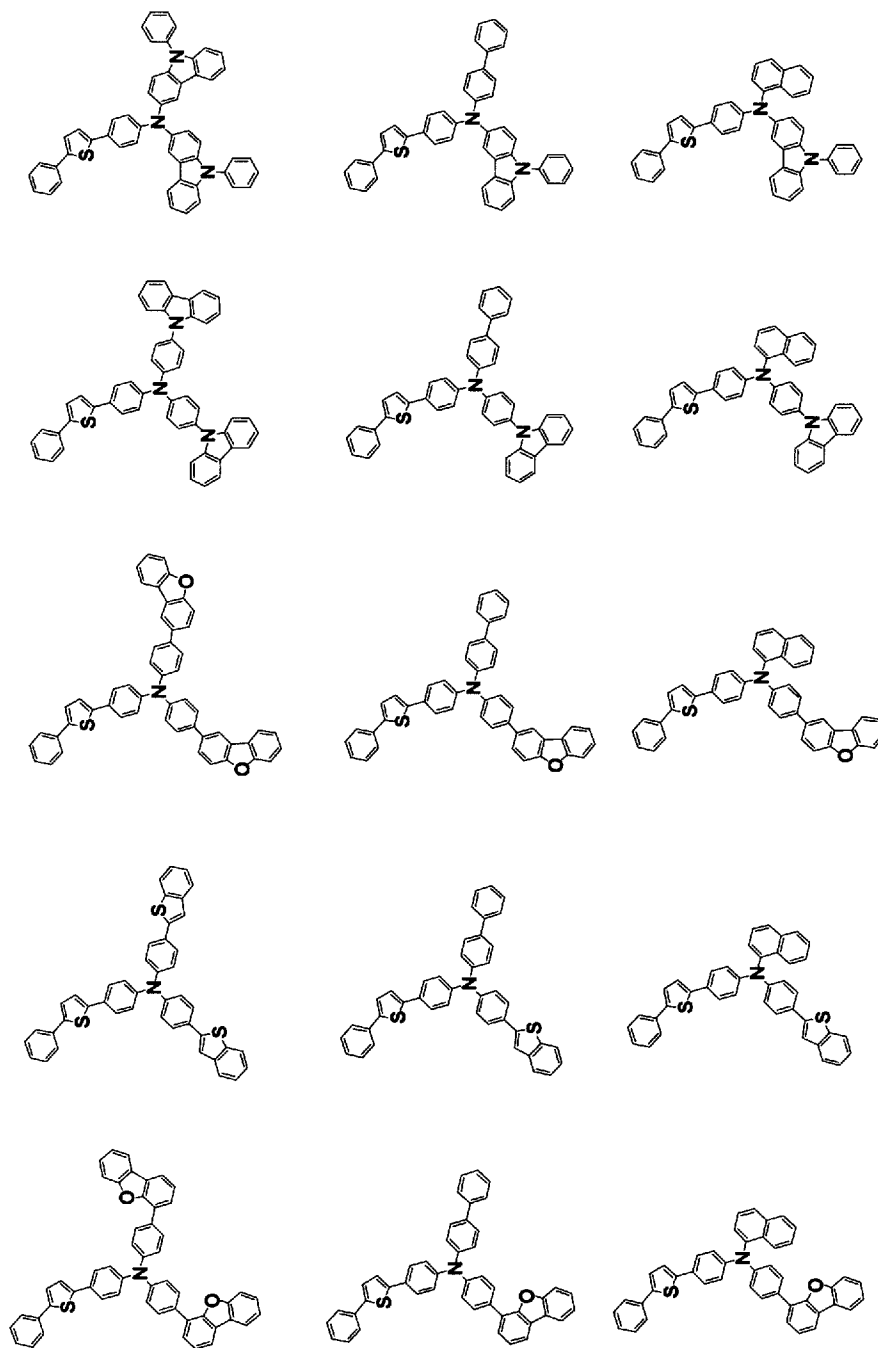
これらの中で、好ましくは、1-フェニルチオフェニル基、1-フェニルベンゾチオフェニル基、1-フェニルジベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリル基である。

[0036] 一般式(1)~(18)における $R_1 \sim R_{12}$ の、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブromo-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブromoプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、トリフルオロメチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。好ましくは、飽和の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

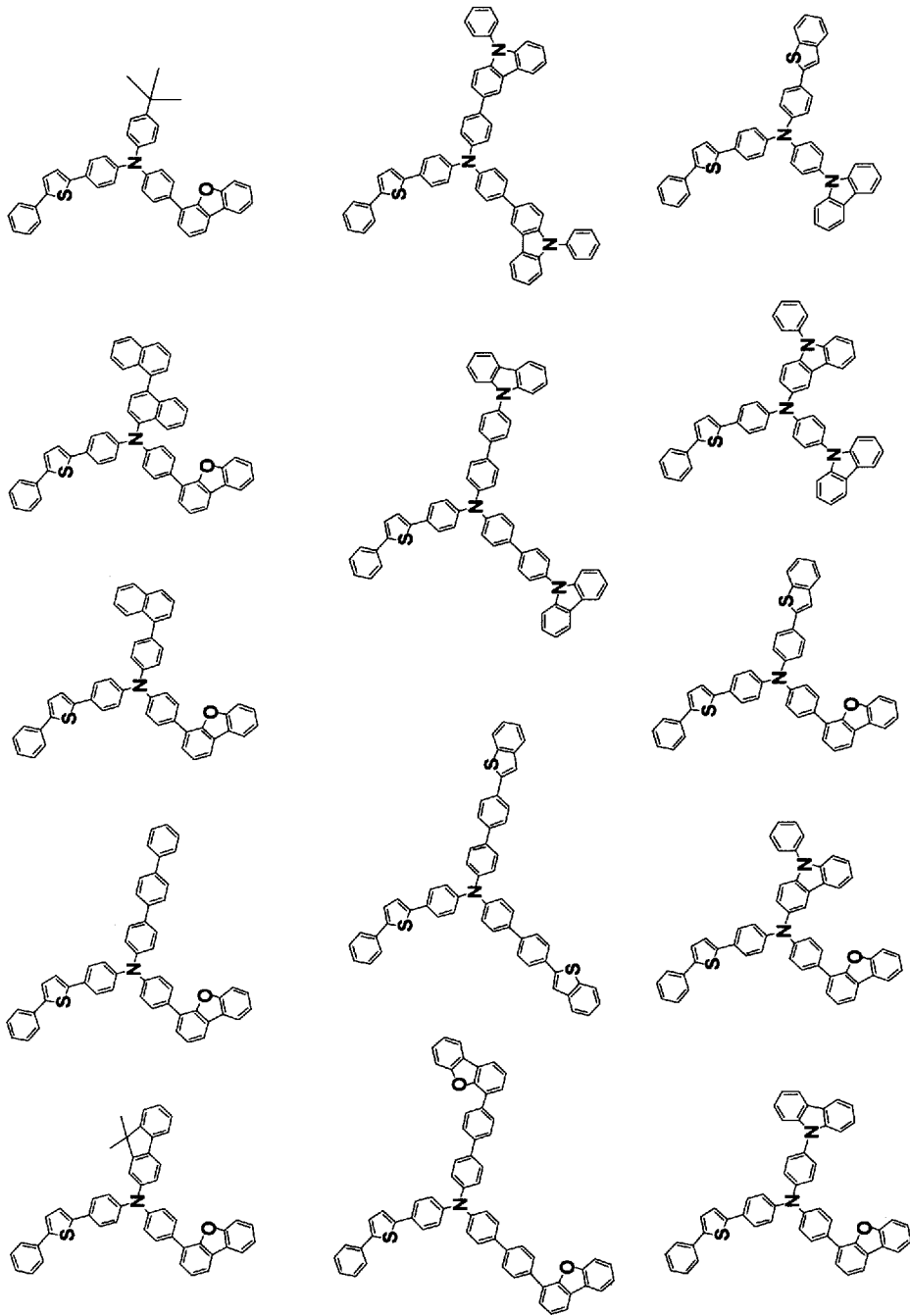
[0037] 一般式(2)～(7)及び(13)～(18)における $R_1 \sim R_{12}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

一般式(1)における $Ar_1 \sim Ar_3$ の置換基である核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の分岐もしくは直鎖のアルキル基及びハロゲン原子の例は、それぞれ前述したアリール基、アルキル基、ハロゲン原子と同じものが挙げられる。

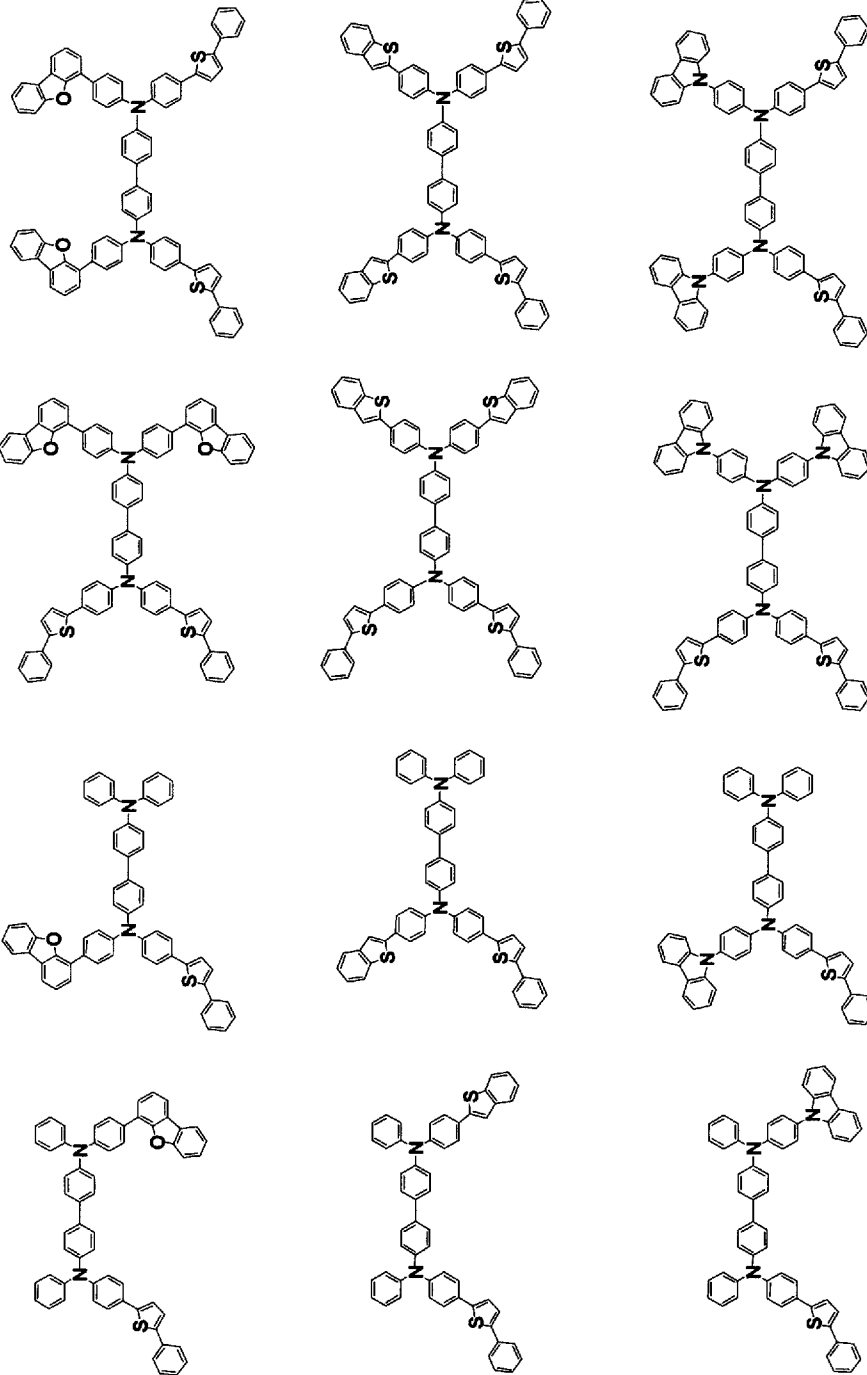
[0038] [化11]



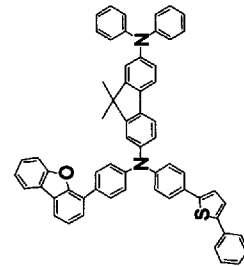
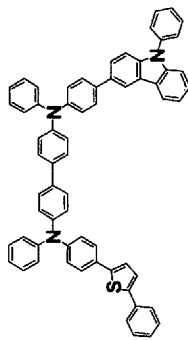
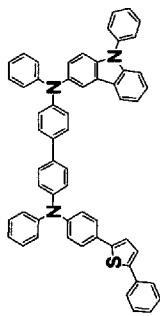
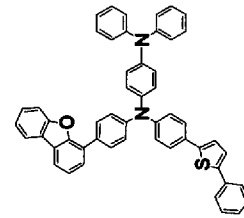
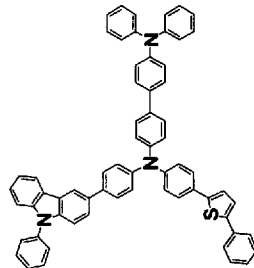
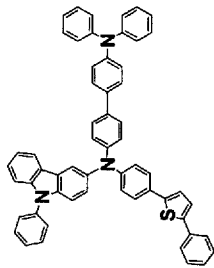
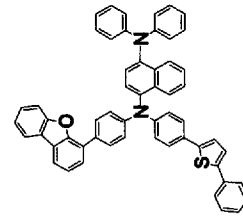
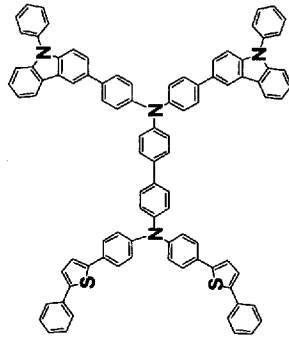
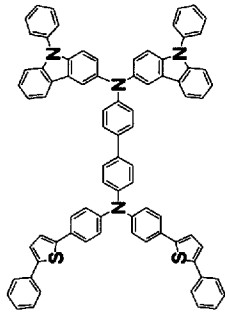
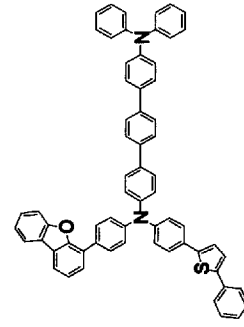
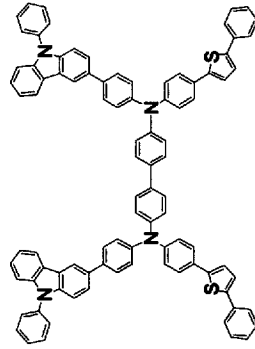
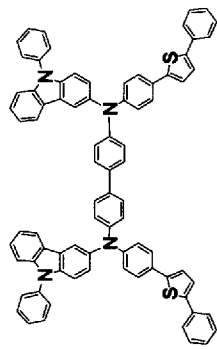
[0039] [化12]



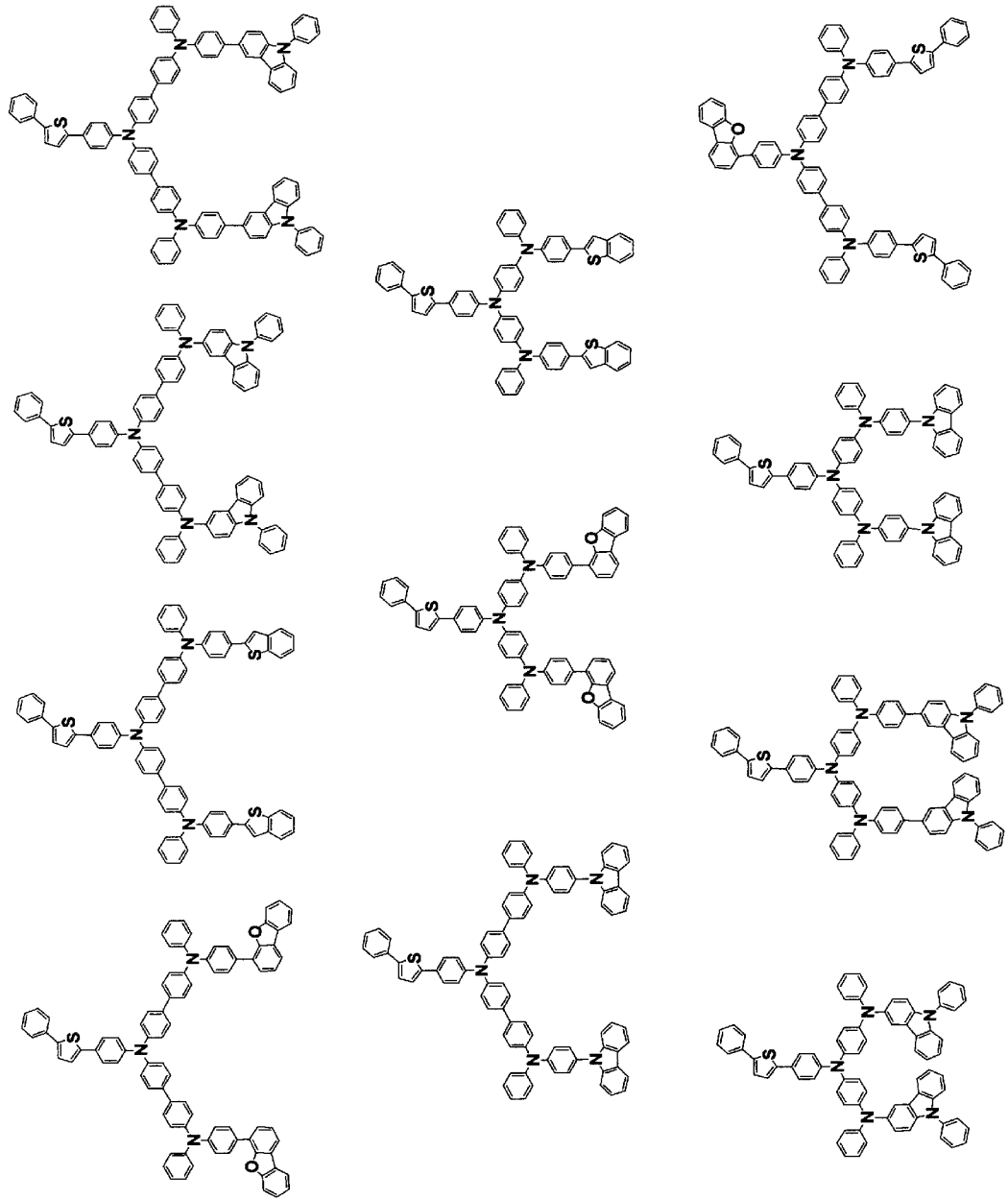
[0040] [化13]



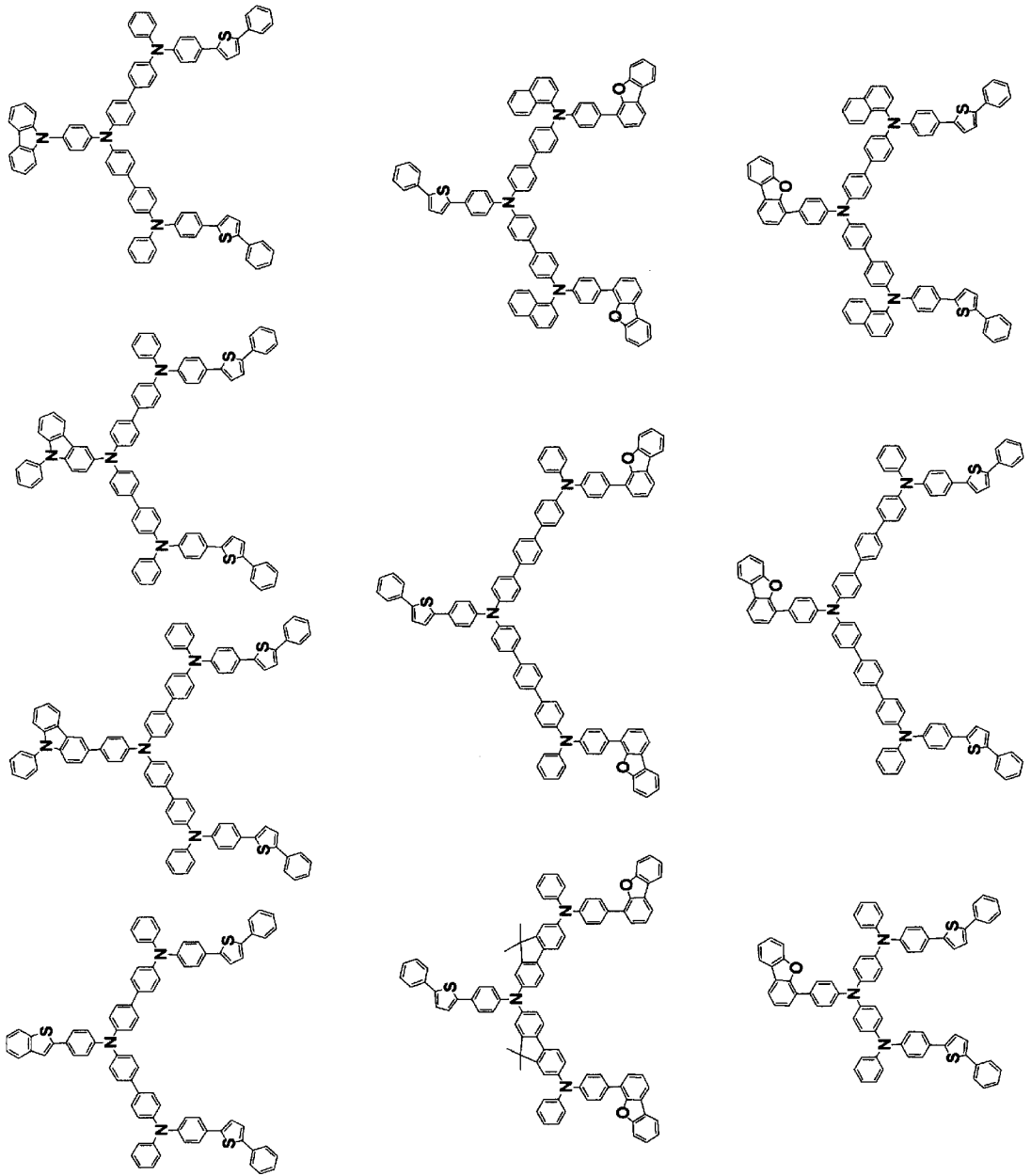
[0041] [化14]



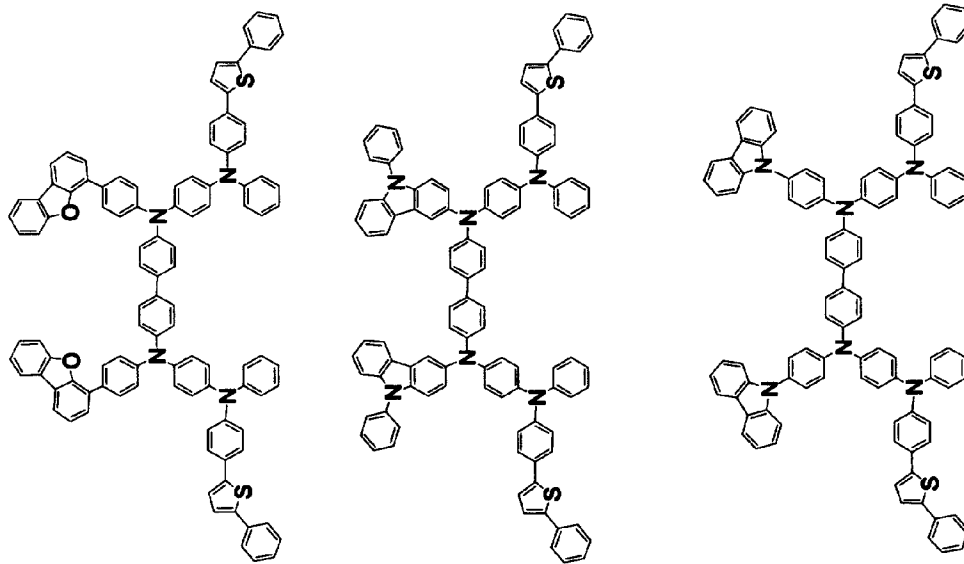
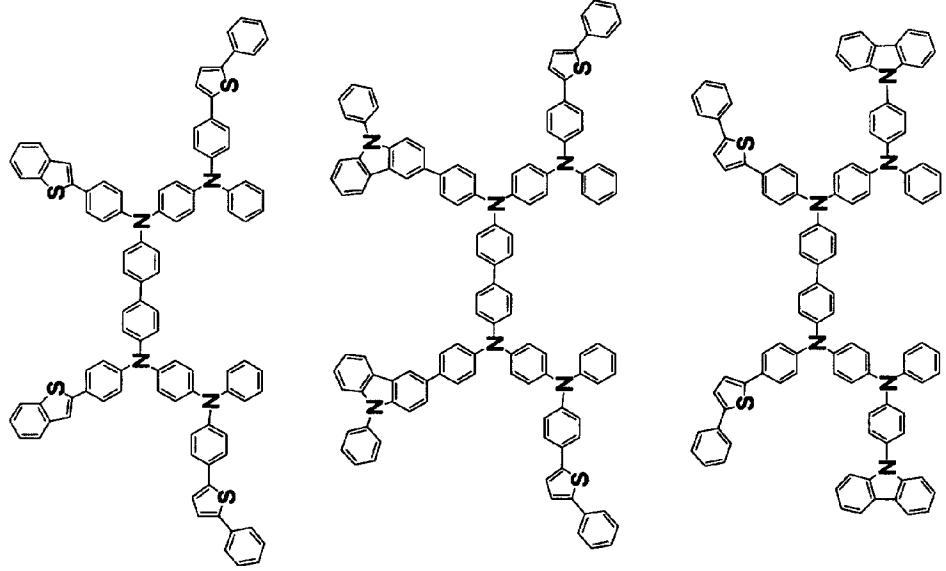
[0042] [化15]



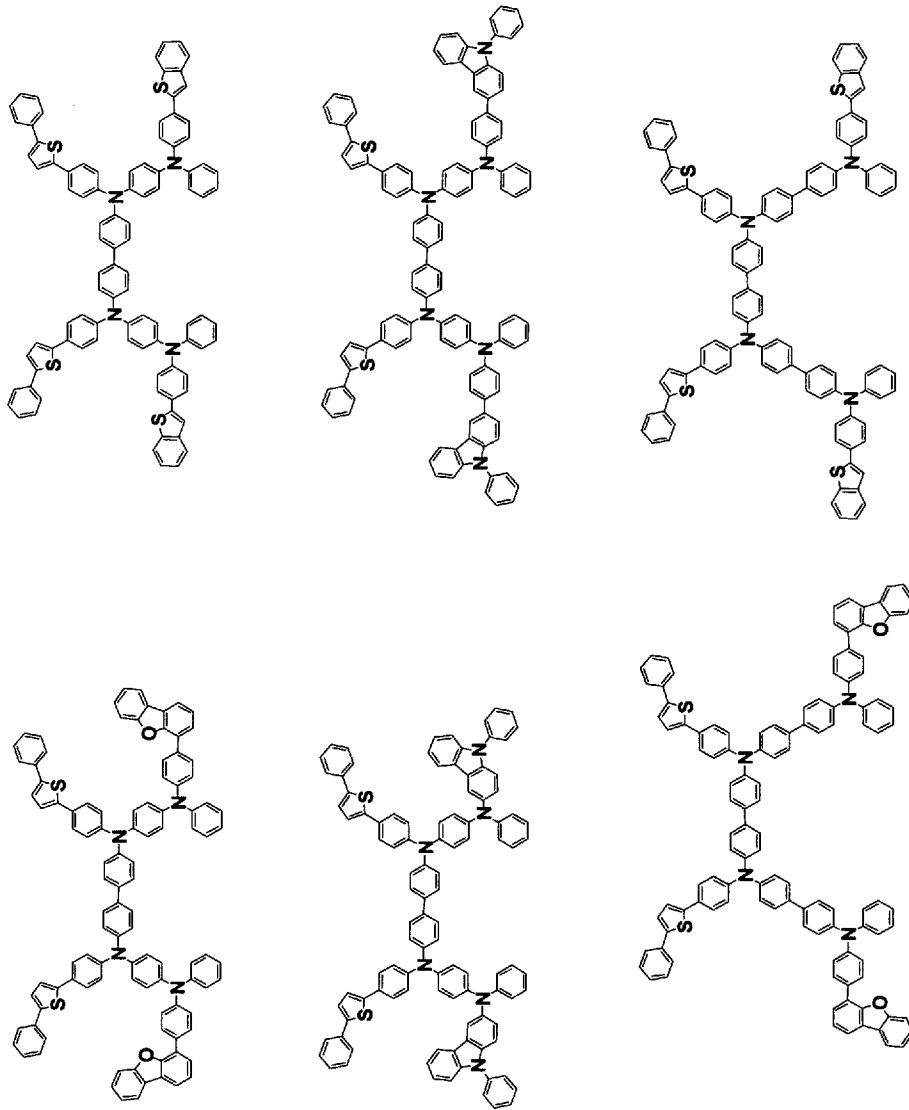
[0043] [化16]



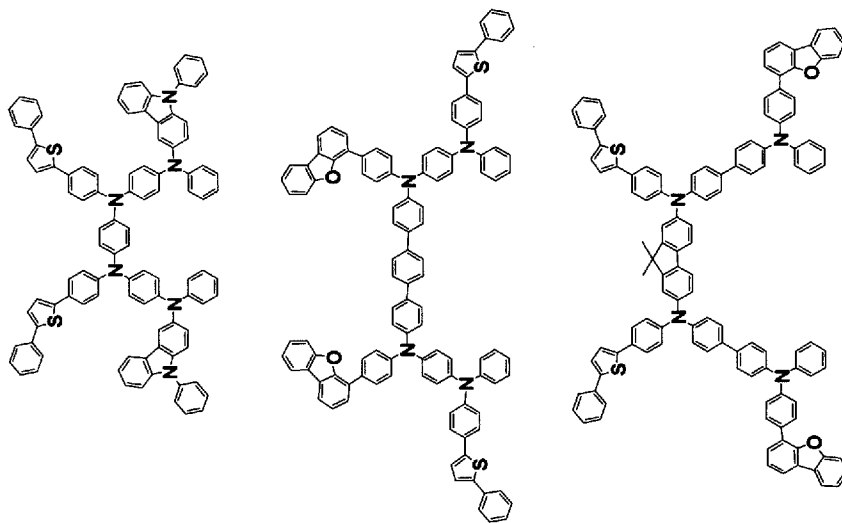
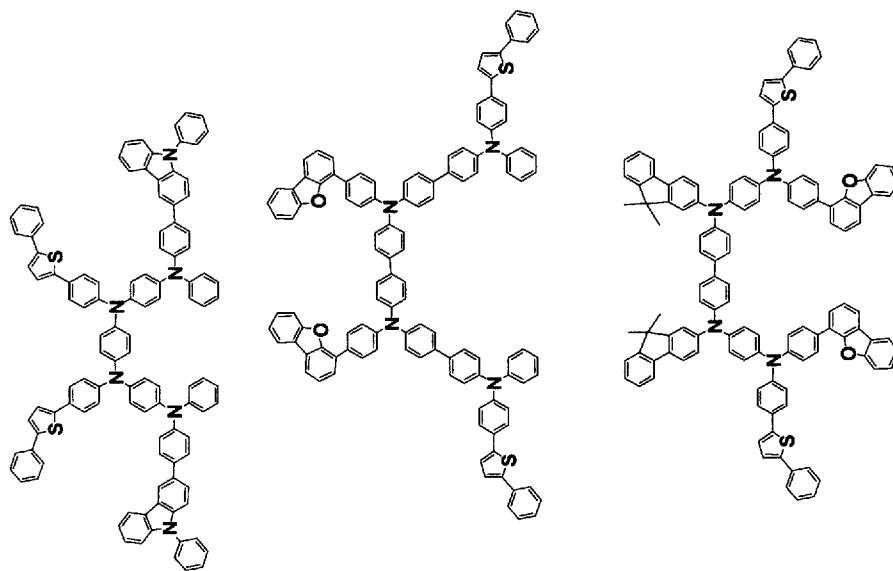
[0044] [化17]



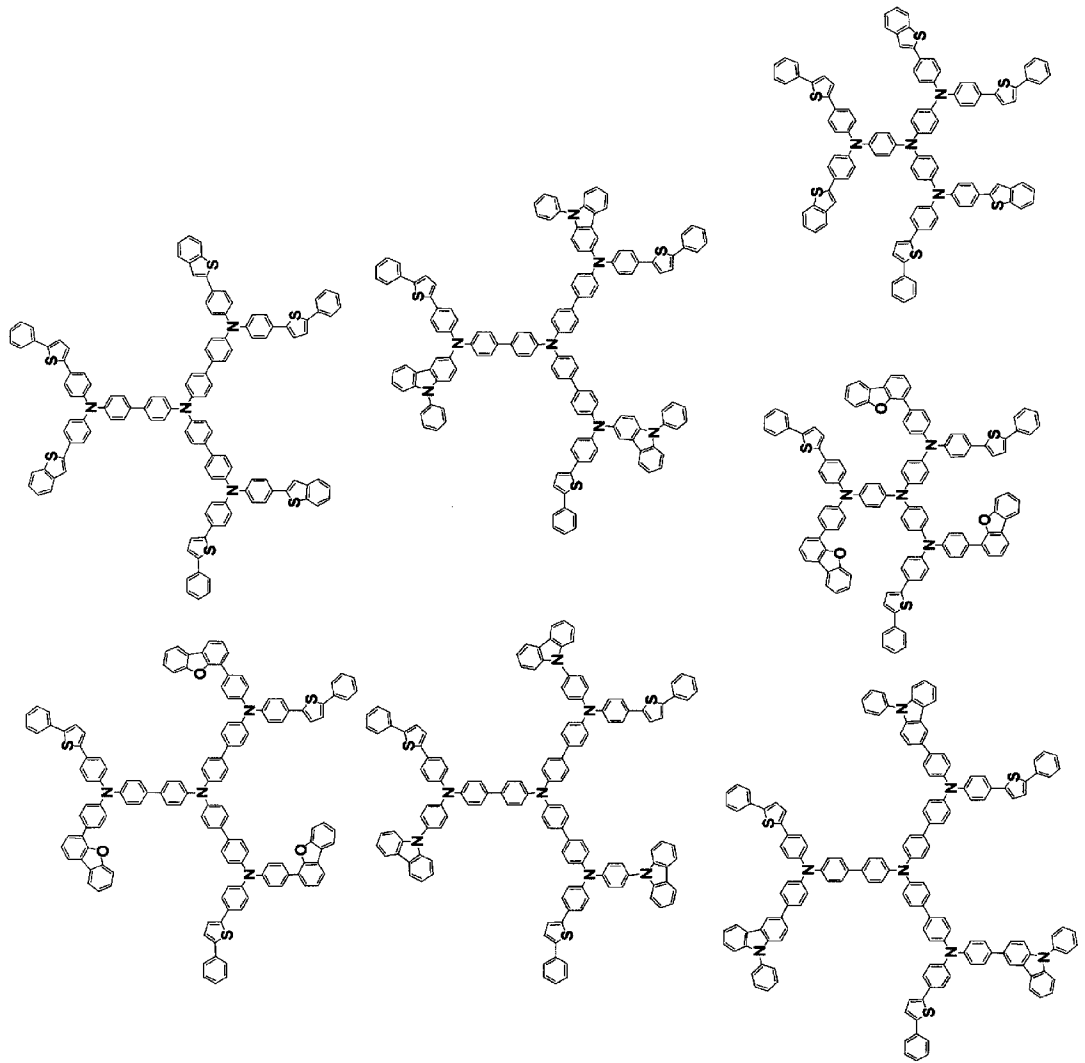
[0045] [化18]



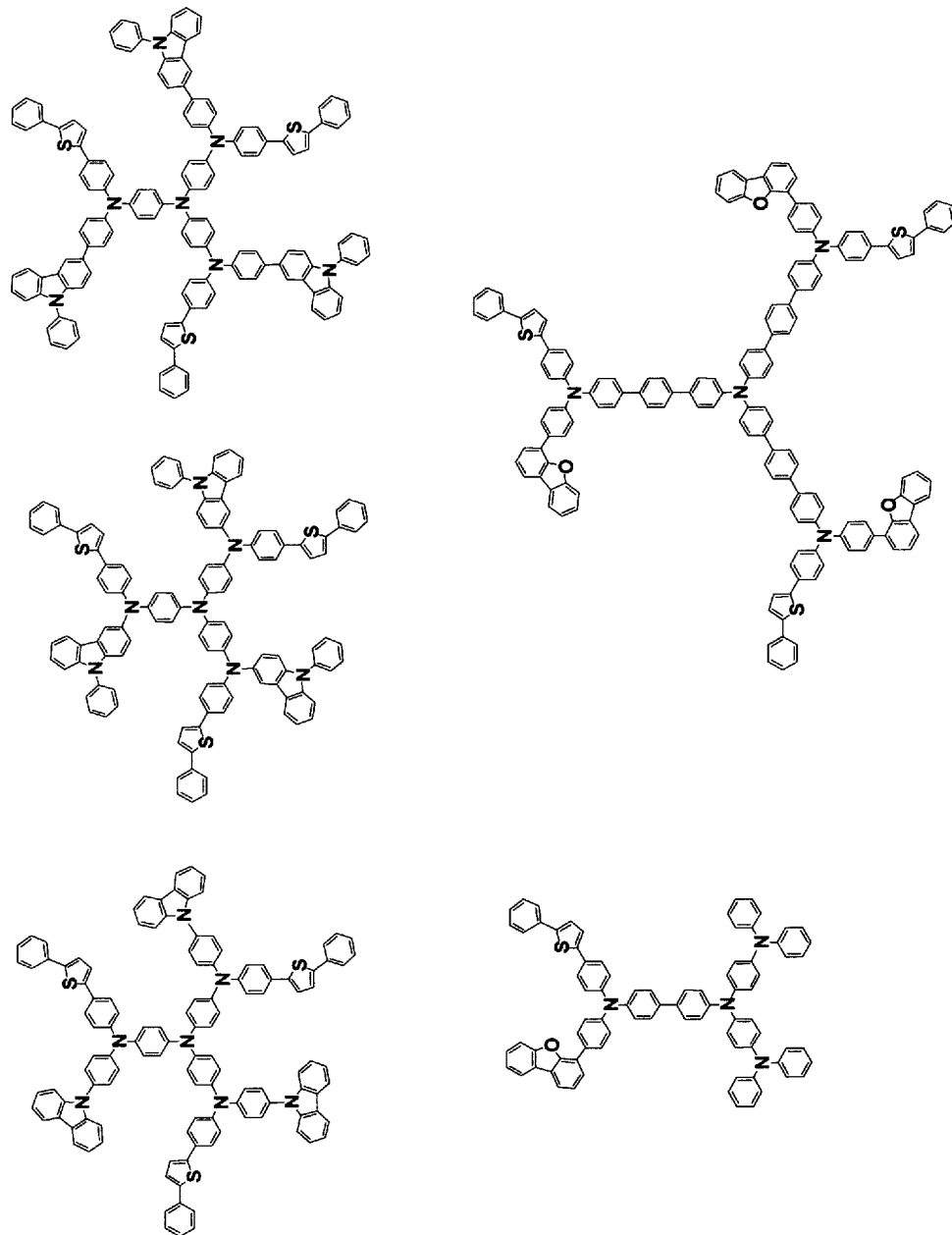
[0046] [化19]



[0047] [化20]



[0048] [化21]



[0049] 本発明の芳香族アミン誘導体は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であると好ましい。

本発明の芳香族アミン誘導体は、有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料であると好ましい。

[0050] 本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する

。

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

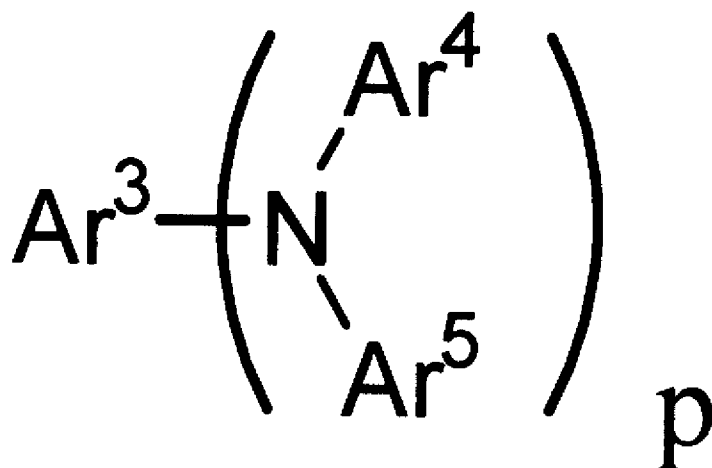
また、前記有機薄膜層が、少なくとも正孔輸送層及び正孔注入層を含む正孔輸送帯域を有し、該正孔輸送帯域のうち、発光層に直接接しない層に本発明の芳香族アミン誘導体が含有されていると好ましい。

また、本発明の芳香族アミン誘導体が主成分として正孔輸送層及び／又は正孔注入層に含有されていると好ましい。

[0051] また、本発明の有機EL素子は発光層が蛍光性ドーパントを含有すると好ましく、蛍光性ドーパントとしては、アミン系化合物、芳香族化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等から、要求される発光色に合わせて選ばれる化合物であることが好ましく、特に、アリールアミン化合物、アリールジアミン化合物が挙げられ、その中でもスチリルアミン化合物、スチリルジアミン化合物、芳香族アミン化合物、芳香族ジアミン化合物がさらに好ましい。また、縮合多環芳香族化合物(アミン化合物を除く)がさらに好ましい。これらの蛍光性ドーパントは単独でもまた複数組み合わせ使用してもよい。

[0052] このようなスチリルアミン化合物及びスチリルジアミン化合物としては、下記一般式(A)で表されるものが好ましい。

[化22]



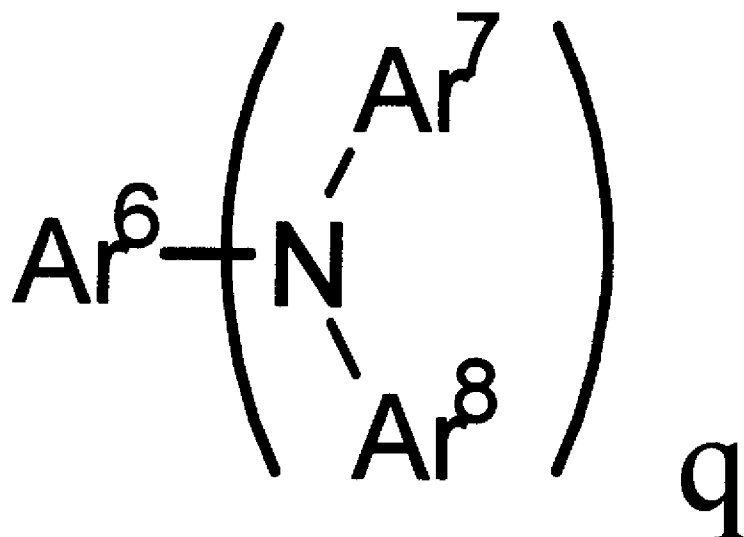
(A)

[0053] (式中、 Ar^3 は、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリアル基から選ばれる基であり、 Ar^4 及び Ar^5 はそれぞれ炭素数が6～20の芳香族炭化水素基であり、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は置換されているともよい。 p は1～4の整数であり、そのなかでも p は1～2の整数であるのが好ましい。 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ のいずれか一つはスチリル基を含有する基である。さらに好ましくは Ar^4 又は Ar^5 の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

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

[0054] 芳香族アミン化合物及び芳香族ジアミン化合物としては、下記一般式(B)で表されるものが好ましい。

[化23]

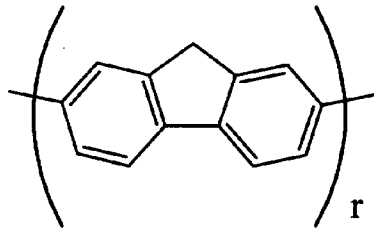


(B)

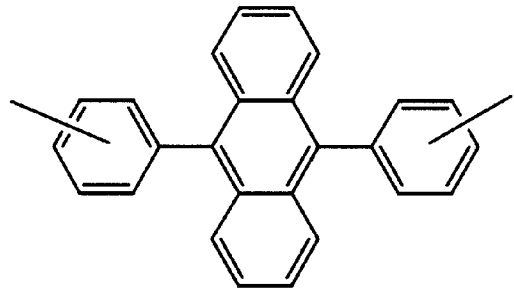
[0055] (式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、置換もしくは無置換の核炭素数5～40のアリール基である。qは1～4の整数であり、そのなかでもqは1～2の整数であるのが好ましい。)

ここで、核炭素数が5～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルビセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラニル基、ビスアントラセニル基、又は下記一般式(C)、(D)で示されるアリール基等が挙げられ、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基、又は一般式(D)で示されるアリール基が好ましい。

[0056] [化24]



(C)



(D)

(一般式(C)において、 r は1～3の整数である。)

[0057] なお、前記アリアル基に置換する好ましい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核炭素数5～40のアリアル基、核炭素数5～40のアリアル基で置換されたアミノ基、核炭素数5～40のアリアル基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0058] 縮合多環芳香族化合物(アミン化合物を除く)としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、ビフェニル、ターフェニル、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾール、インドール、カルバゾール、ピリジン、ベンゾキノリン、フルオランテニン、ベンゾフルオランテン、アセナフトフルオランテニン、スチルベン、ペリレン、クリセン、ピセン、トリフェニレニン、ルビセン、ベンゾアントラセン等の縮合多環芳香族化合物及びその誘導体が好ましい。

[0059] 本発明の有機EL素子は、前記正孔注入層及び／又は正孔輸送層を構成する各層のうち陽極に接する層が、アクセプター材料を含有する層であると好ましい。

アクセプター材料とは、易還元性の有機化合物である。

化合物の還元しやすさは、還元電位で測定することができる。本発明では飽和カロメル(SCE)電極を参照電極とした還元電位において、 -0.8V 以上が好ましく、特

に好ましくはテトラシアノキノジメタン(TCNQ)の還元電位(約0V)より大きな値を持つ化合物が好ましい。

易還元性の有機化合物として、好ましくは電子吸引性の置換基を有する有機化合物である。具体的には、キノイド誘導体、ピラジン誘導体、アリールボラン誘導体、イミド誘導体等である。キノイド誘導体には、キノジメタン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、チオキサテンジオキsid誘導体及びキノン誘導体等が含まれる。

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

[0060] 以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

(1)有機EL素子の構成

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
 - (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
 - (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
 - (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
 - (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
 - (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
 - (9) 陽極／アクセプター含有層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
 - (10)陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (11)陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (12)陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (13)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
 - (14)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではな

い。

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

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

[0061] (2)透光性基板

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

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

[0062] (3)陽極

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する機能を有するものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。本発明に用いられる陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NE SA)、インジウム-亜鉛酸化物(IZO)、金、銀、白金、銅等が挙げられる。

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

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

[0063] (4)発光層

有機EL素子の発光層は以下(1)～(3)の機能を併せ持つものである。

(1) 注入機能;電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、

陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(2) 輸送機能;注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能;電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

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

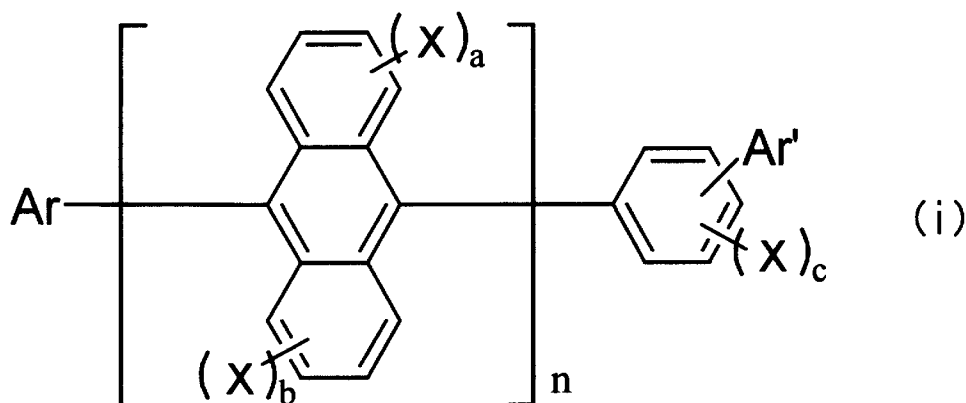
[0064] 本発明の化合物と組み合わせて用いられる発光材料は主に有機化合物であり、使用できるドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミ

ノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0065] 本発明の化合物と組み合わせて使用できるホスト材料としては、下記(i)～(xi)で表される化合物が好ましい。

下記一般式(i)で表される非対称アントラセン。

[0066] [化25]



[0067] (式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

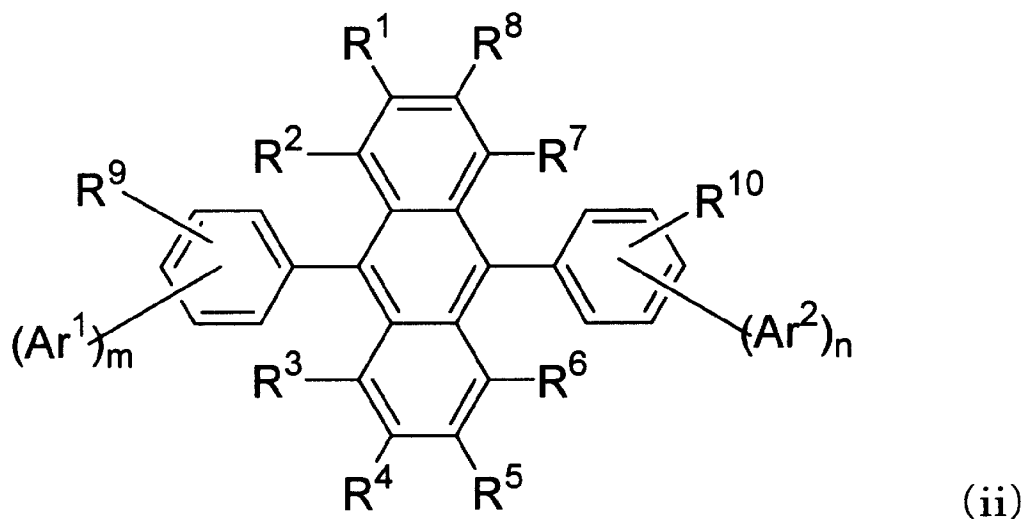
Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

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

[0068] 下記一般式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

[化26]

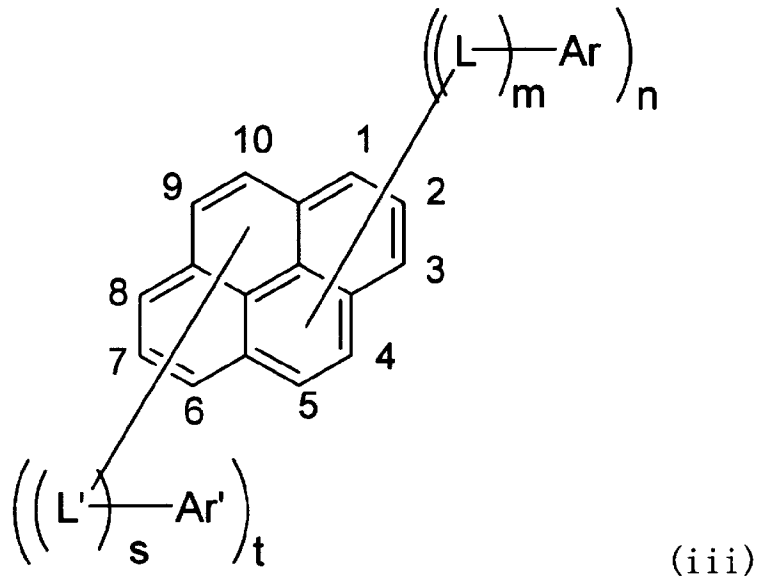


[0069] (式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、 m 及び n は、それぞれ1～4の整数である。ただし、 $m=n=1$ でかつ Ar^1 と Ar^2 のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではなく、 m 又は n が2～4の整数の場合には m と n は異なる整数である。

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

[0070] 下記一般式(iii) で表される非対称ピレン誘導体。

[化27]



[0071] [式中、Ar及びAr'は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

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

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

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

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

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

(2) Ar=Ar' かつL=L'の時

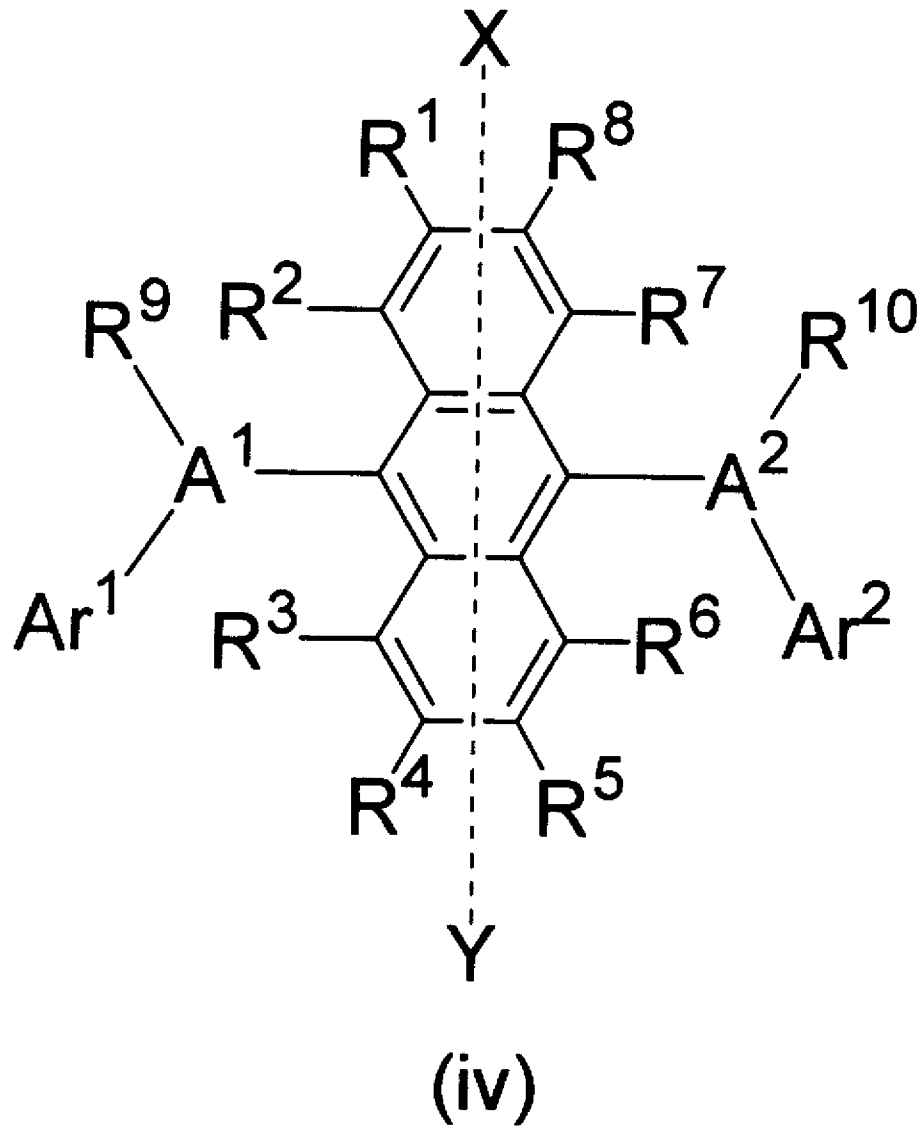
(2-1) m≠s 及び/又はn≠t、又は

(2-2) m=s かつn=tの時、

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

[0072] 下記一般式(iv)で表される非対称アントラセン誘導体。

[化28]



[0073] (式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数10~20の縮合芳香族環基である。

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

$R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基、置換もしくは

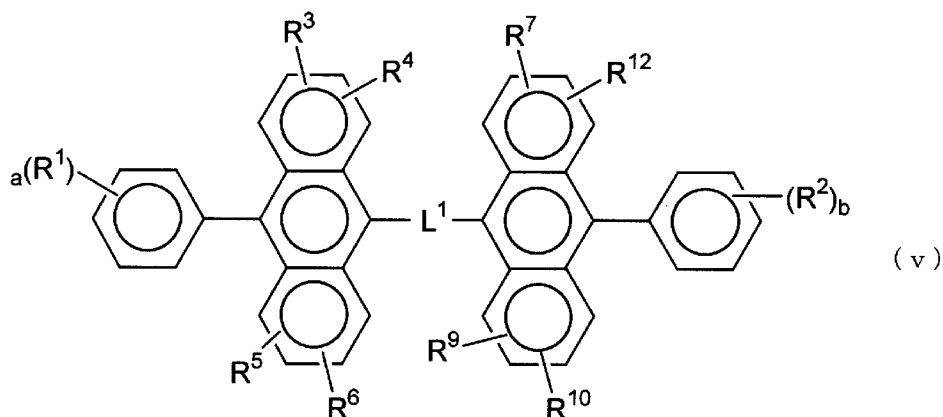
は無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

Ar^1 、 Ar^2 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

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

[0074] 下記一般式(v)で表されるアントラセン誘導体。

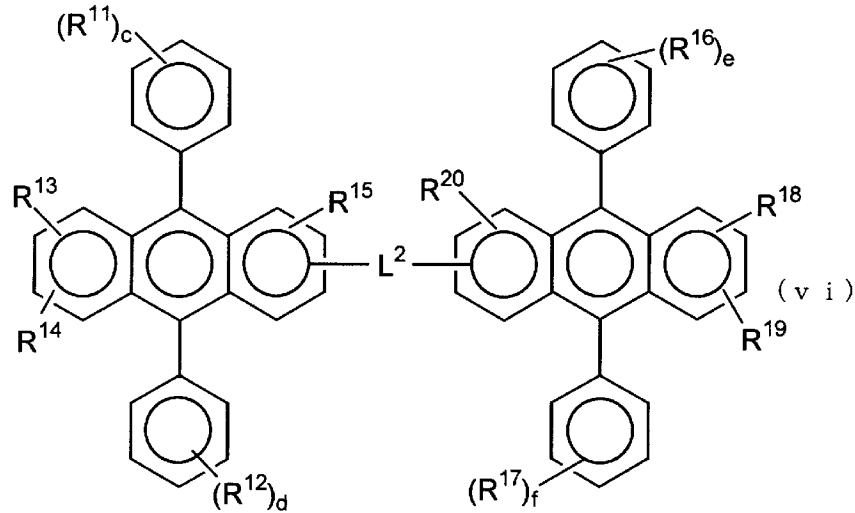
[化29]



[0075] (式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、a及びbは、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^1 同士又は R^2 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^1 同士又は R^2 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^9 と R^{10} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^1 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (Rはアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0076] 下記一般式(vi)で表されるアントラセン誘導体。

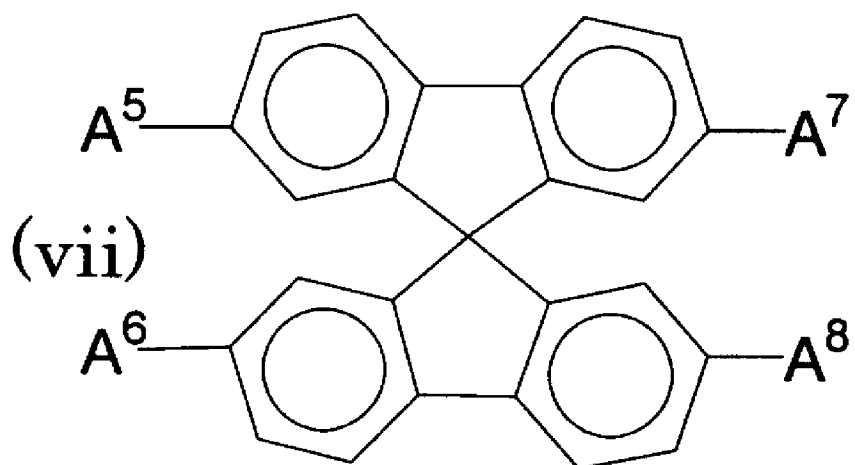
[化30]



[0077] (式中、 $R^{11} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、c, d, e及びfは、それぞれ1~5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{11} 同士、 R^{12} 同士、 R^{16} 同士又は R^{17} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{13} と R^{14} 、 R^{18} と R^{19} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

[0078] 下記一般式(vii)で表されるスピロフルオレン誘導体。

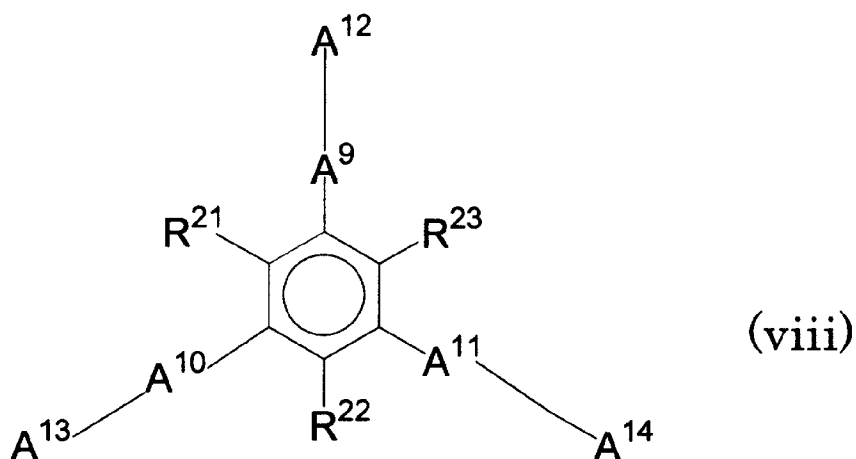
[化31]



(式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

[0079] 下記一般式(viii)で表される縮合環含有化合物。

[化32]

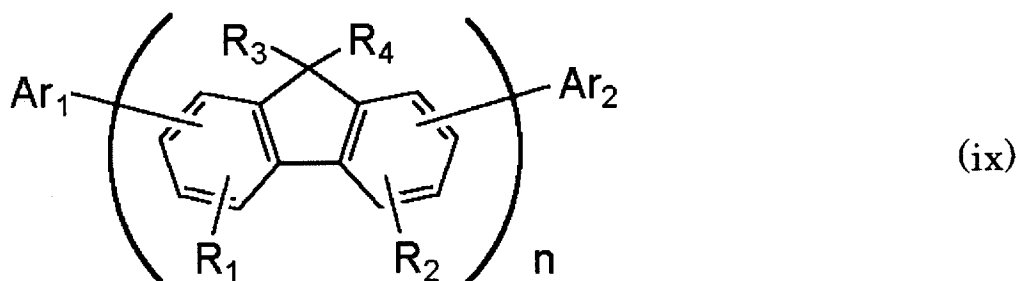


[0080] (式中、 $A^9 \sim A^{14}$ は前記と同じ、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数5～18のアリールオキシ基、炭素数7～18のアラルキルオキシ基、炭素数5～16のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～6のエステル基又はハロゲン)

ン原子を示し、 $A^9 \sim A^{14}$ のうち少なくとも1つは3環以上の縮合芳香族環を有する基である。)

[0081] 下記一般式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

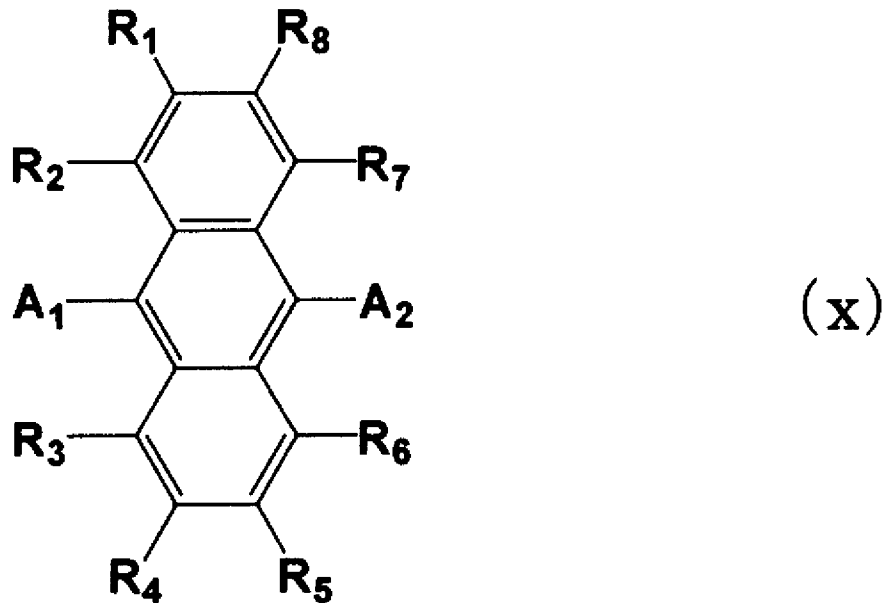
[化33]



[0082] (式中、 R_1 及び R_2 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する R_1 同士、 R_2 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_1 及び R_2 は、同じであっても異なってもよい。 R_3 及び R_4 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する R_3 同士、 R_4 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_3 及び R_4 は、同じであっても異なってもよい。 Ar_1 及び Ar_2 は、ベンゼン環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基又はベンゼン環と複素環の合計が3個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、 Ar_1 及び Ar_2 は、同じであっても異なってもよい。 n は、1乃至10の整数を表す。)

[0083] 下記一般式 (x) で表されるアントラセン中心骨格を有する化合物。

[化34]



[0084] (式(x)中、 A_1 及び A_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6~20の芳香族環から誘導される基である。前記芳香族環は1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

前記置換基は、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。

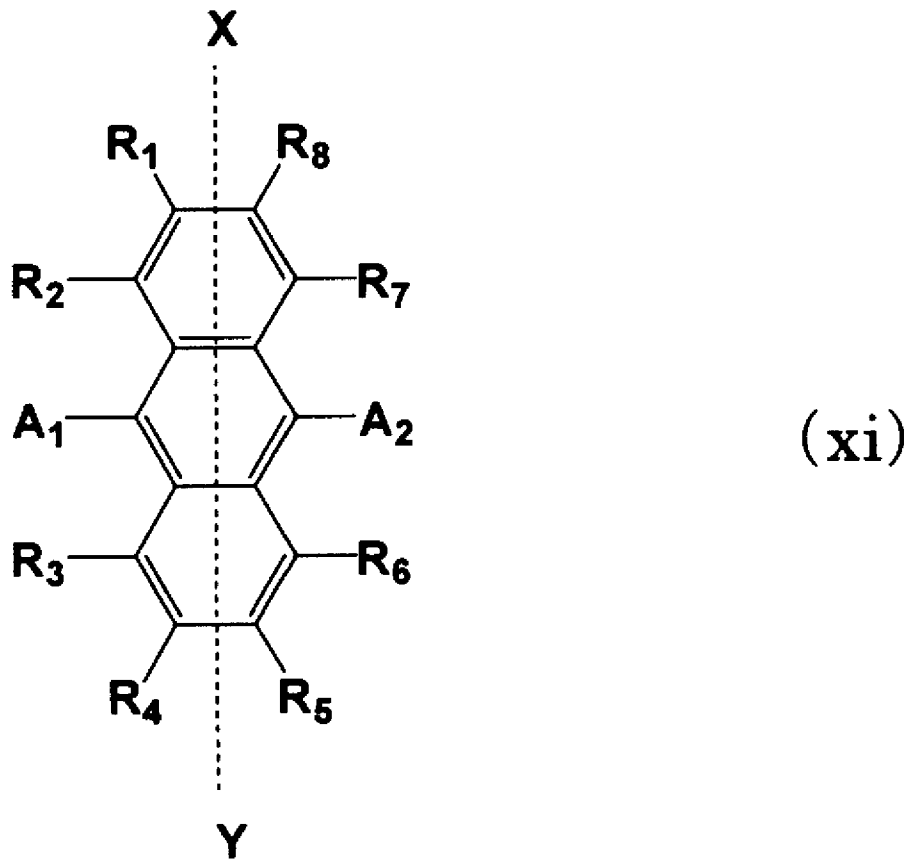
前記芳香族環が2以上の置換基で置換されている場合、前記置換基は同一であっても異なってもよく、隣接する置換基同士は互いに結合して飽和又は不飽和の環状構造を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5~50のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~50のシクロア

ルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基及びヒドロキシル基から選ばれる。）

[0085] 前記一般式(x)でA₁とA₂とが異なる基である下記一般式(xi)で表される構造を有する化合物。

[0086] [化35]



[0087] (式(xi)中、A₁及びA₂、R₁～R₈は、それぞれ独立に、一般式(x)と同じである。

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

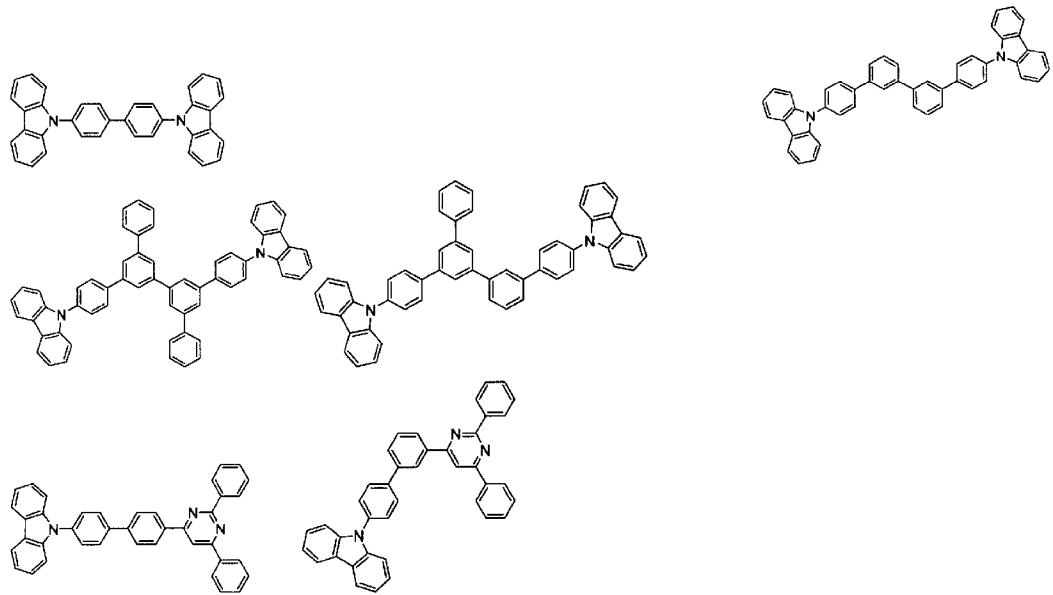
[0088] 以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

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

[0089] このようなホスト化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

[0090] [化36]



[0091] りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

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

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言

われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

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

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

[0092] (5) 正孔注入・輸送層(正孔輸送帯域)

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.6eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であれば好ましい。

本発明の芳香族アミン誘導体を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の芳香族アミン誘導体単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明の芳香族アミン誘導体と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入・輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。本発明においては、正孔輸送能を有し、正孔輸送帯域に用いることが可能な材料を正孔輸送材料と呼ぶ。

[0093] 具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(

米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、同54-119925号公報等参照)、アールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)等を挙げることができる。

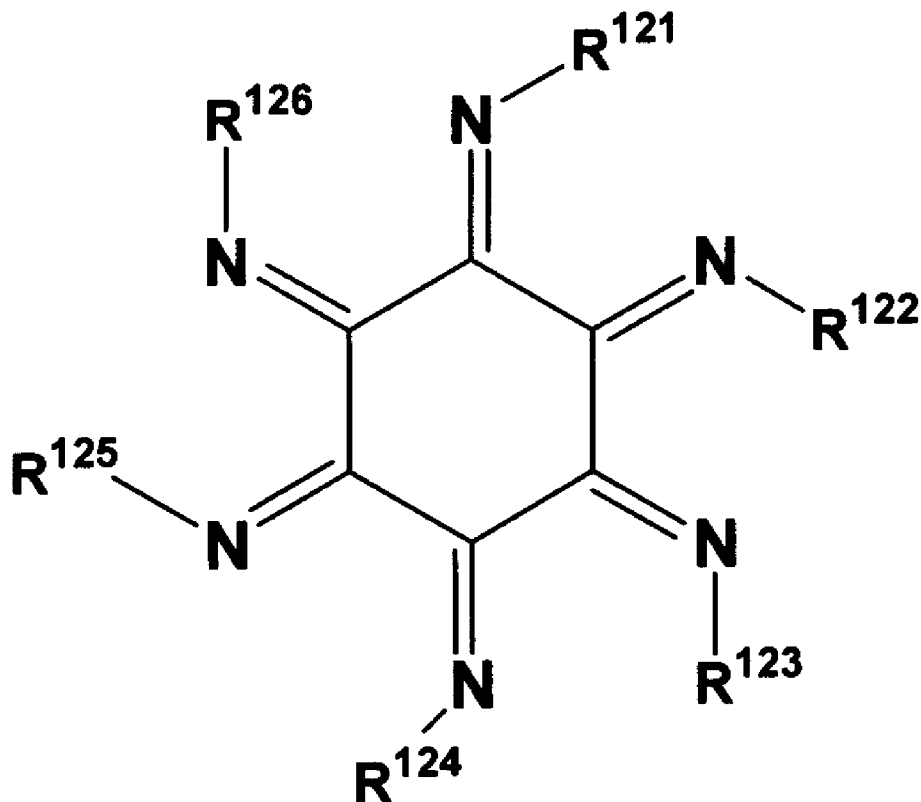
[0094] 正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63

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

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

[0095] この他に特許3571977号で開示されている下記式で表される含窒素複素環誘導体も用いることができる。

[化37]

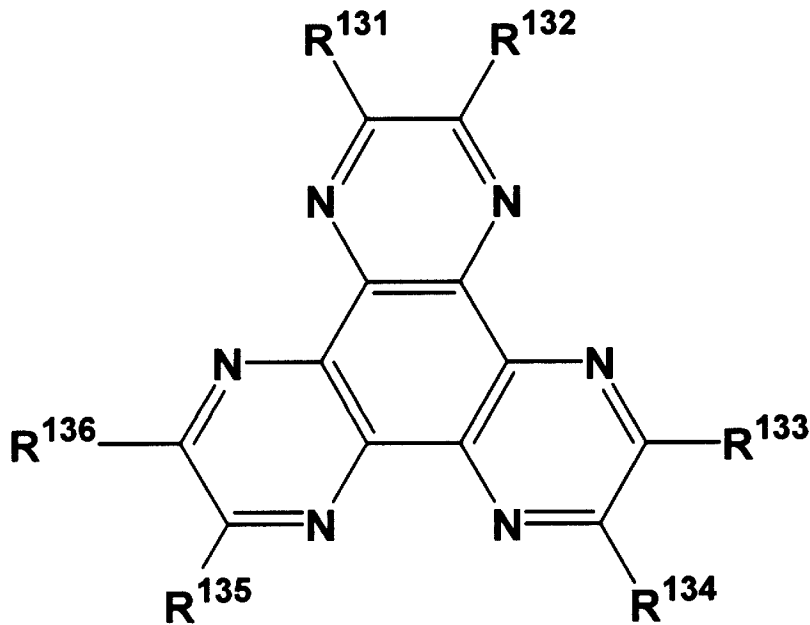


式中、R¹²¹~R¹²⁶は、それぞれ置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換の

アール基、置換又は無置換のアラルキル基、置換又は無置換の複素環基のいずれかを示す。但し、 $R^{121} \sim R^{126}$ は同じでも異なってもよい。また、 R^{121} と R^{122} 、 R^{123} と R^{124} 、 R^{125} と R^{126} 、 R^{121} と R^{126} 、 R^{122} と R^{123} 、 R^{124} と R^{125} が縮合環を形成していてもよい。）

[0096] さらに、米国公開2004/0113547で記載されている下記式の化合物も用いることができる。

[化38]



(式中、 $R^{131} \sim R^{136}$ は置換基であり、好ましくはシアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボニル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン等の電子吸引基である。)

[0097] これらの材料に代表されるように、アクセプター性材料も正孔注入材料として用いることができる。これらの具体例は上述した通りである。

さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

[0098] 正孔注入・輸送層は本発明の芳香族アミン誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5 μ mである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の芳香族アミン誘導体を

含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよく、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

また、発光層への正孔注入を助ける層として有機半導体層を設けてもよく、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリーールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリーールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

[0099] (6) 電子注入・輸送層

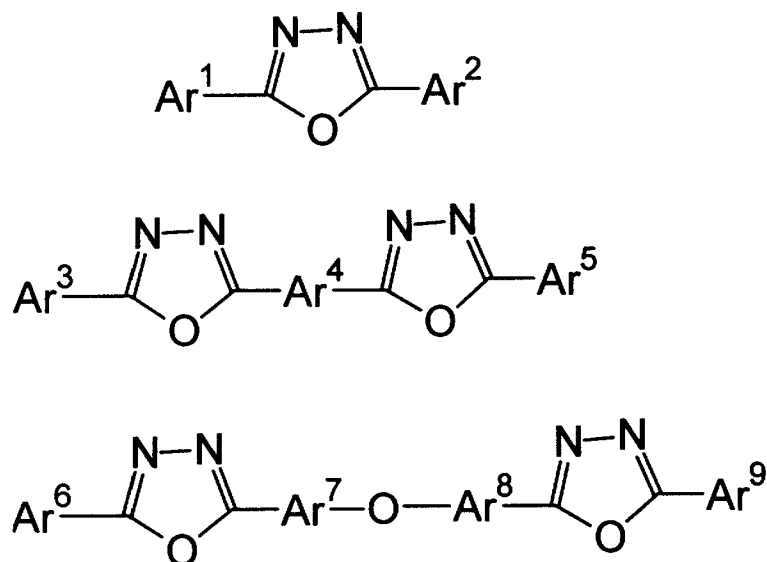
次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

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

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

[0100] 一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

[化39]

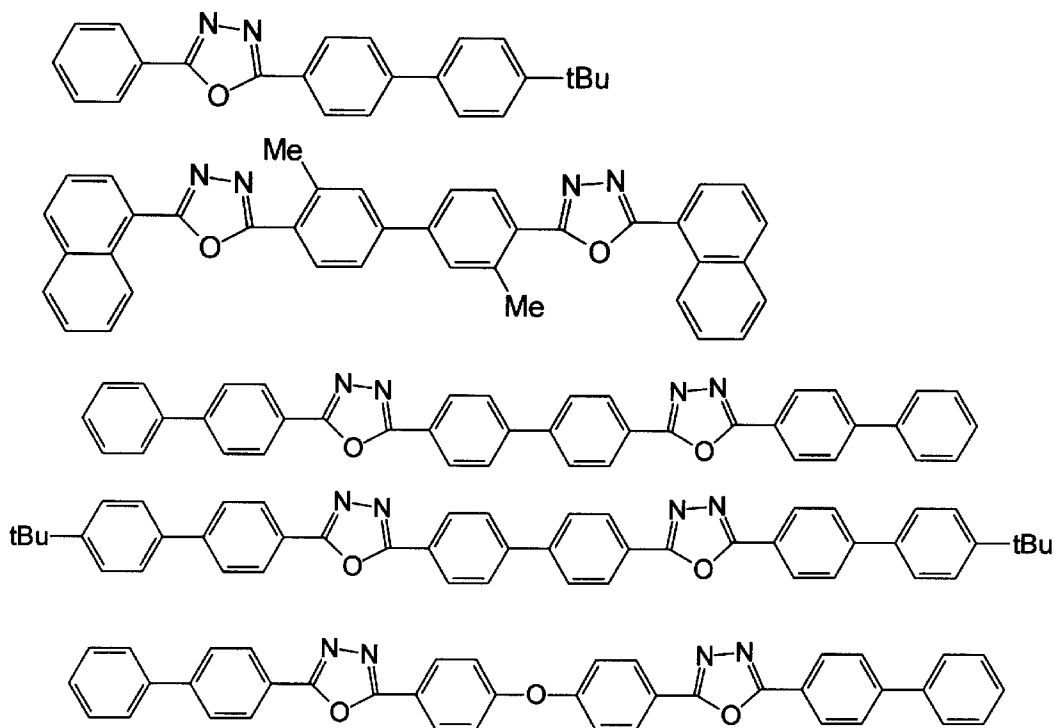


[0101] (式中、Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。またAr⁴, Ar⁷, Ar⁸は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

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

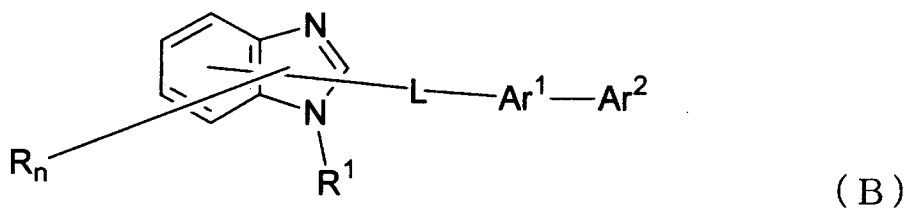
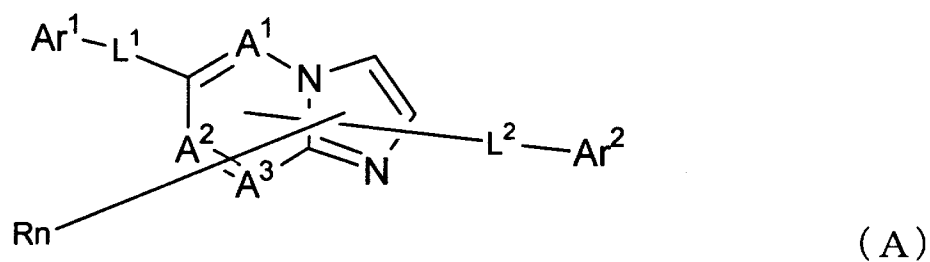
[0102] 上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のを挙げる事ができる。

[化40]



[0103] さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記一般式(A)～(F)で表されるものも用いることができる。

[化41]



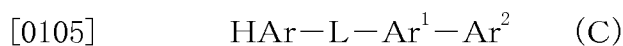
[0104] (一般式(A)及び(B)中、A¹～A³は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

Ar¹は、(A)式においては、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基であり、(B)式においてAr¹は(A)式のAr¹を2価のアリーレン基にしたものであり、Ar²は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、あるいはこれらの2価の基である。ただし、Ar¹及びAr²のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数10～60の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～60のモノヘテロ縮合環基、あるいはこれらの2価の基である。

L¹、L²及びLは、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

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

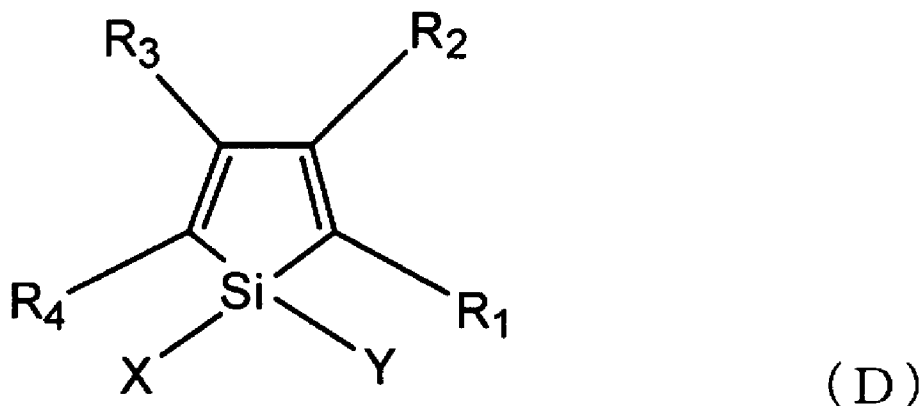
R¹は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、又は—L—Ar¹—Ar²である。)で表される含窒素複素環誘導体。



(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、Lは、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar²は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又

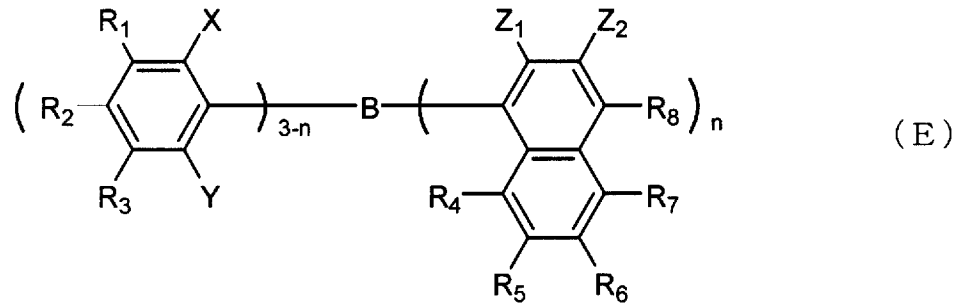
は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリアル基である。)で表される含窒素複素環誘導体。

[0106] [化42]



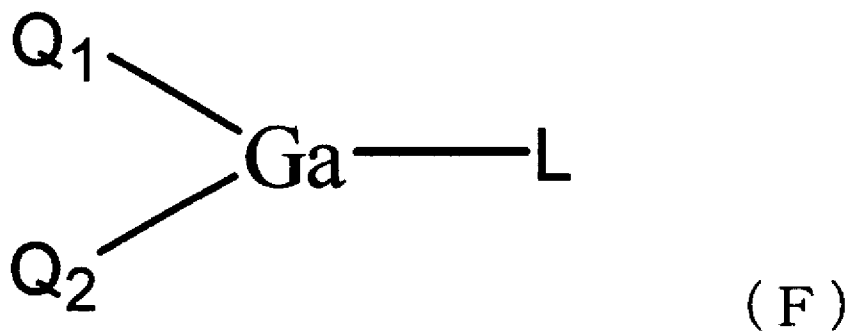
[0107] (式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリアル基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリアル基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は、二つの置換基が隣接している場合は、それぞれが結合し、置換もしくは無置換の飽和又は不飽和の環を形成する構造である。)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

[0108] [化43]



[0109] (式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び Z_1, Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリアルコキシ基を示し、 X, Y 及び Z_1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリアルコキシ基を示し、 Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は 1~3 の整数を示し、 n が 2 以上の場合、 Z_1 は異なってもよい。但し、 n が 1、 X, Y 及び R_2 がメチル基であって、 R_8 が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が 3 で Z_1 がメチル基の場合を含まない。) で表されるボラン誘導体。

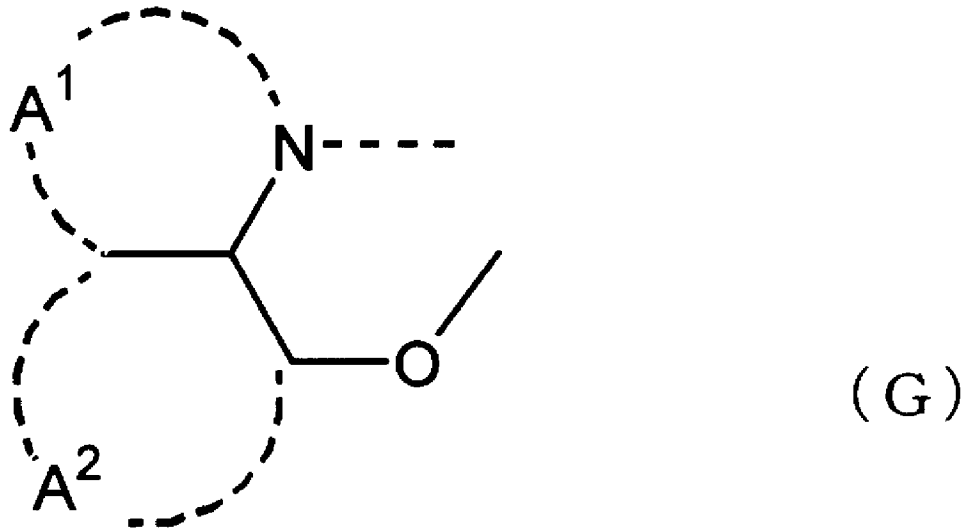
[0110] [化44]



[0111] [式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記一般式 (G) で示される配位子を表し、 L は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロ

アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。)又は $O-Ga-Q^3(Q^4)$ (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ)で示される配位子を表す。]

[0112] [化45]



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

[0113] この金属錯体は、n型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

一般式(G)の配位子を形成する環 A^1 及び A^2 の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ブ

ロポキシ基、6-（パーフルオロエチル）ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス（アセトキシメチル）アミノ基、ビス（アセトキシエチル）アミノ基、ビス（アセトキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトキシブチル）アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0114] 本発明の有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性

を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li(仕事関数:2.9eV)、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)及びCs(仕事関数:1.95eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0~2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0115] 本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金

属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

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

[0116] (7)陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

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

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

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

[0117] (8)絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられ、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0118] (9) 有機EL素子の製造方法

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

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

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

[0119] 次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホ

ールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

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

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

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

この有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0120] 本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。従来公知の真空蒸着法、スピコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子に用いる、前記一般式(1)で示される化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

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

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形

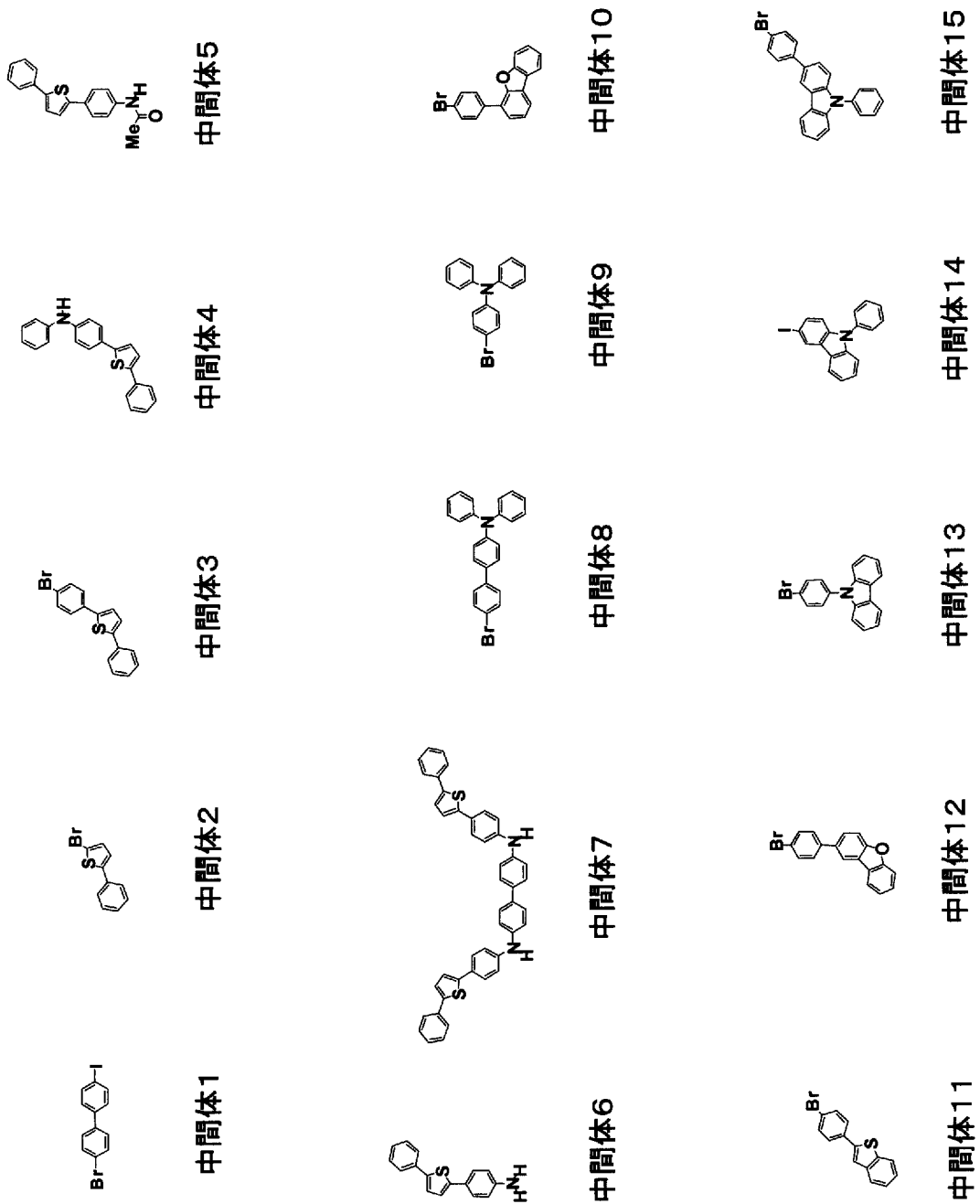
は任意でよい。

実施例

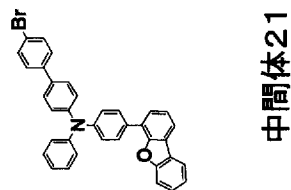
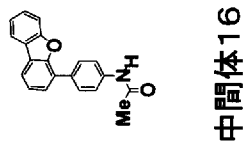
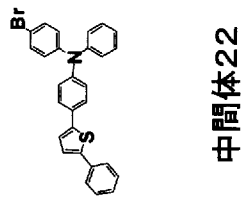
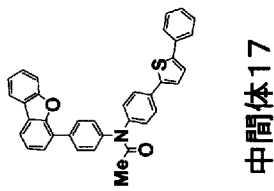
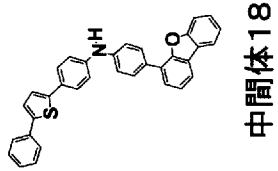
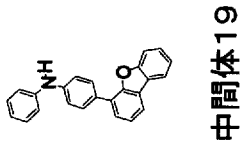
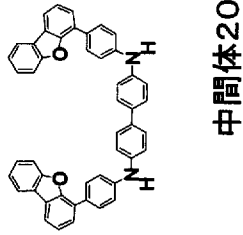
[0121] 以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1～22で製造する中間体1～22の構造式は下記の通りである。

[化46]



[0122] [化47]



[0123] 合成例1(中間体1の合成)

アルゴン気流下、1000mLの三つ口フラスコに4-ブロモビフェニルを47g、ヨウ素

を23g、過ヨウ素酸2水和物を9.4g、水を42mL、酢酸を360mL、硫酸を11mL入れ65°Cで30分攪拌後、90°Cで6時間反応した。反応物を氷水に注入し、ろ過した。水で洗浄後、メタノールで洗浄することにより67gの白色粉末を得た。FD-MS (フィールドディソープシオンマスマスペクトル)の分析により、 $C_{12}H_{15}BrI=359$ に対し、 $m/z=358$ と 360 の主ピークが得られたので、中間体1と同定した。

[0124] 合成例2(中間体2の合成)

アルゴン気流下、50Lの反応容器にフェニルボロン酸を750g、2-ブプロモチオフェンを1000g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($Pd(PPh_3)_4$)を142g、2Mの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)溶液を9L、ジメキシエタンを15L入れた後、80°Cで8時間反応した。反応液をトルエン/水で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製することで786gの白色粉末を得た。

アルゴン気流下、20Lの反応容器に上記で得られた化合物786gとDMF(ジメチルホルムアミド)を8L入れた後、NBS(N-ブロモスクシンイミド)を960gゆっくり添加し、室温で12時間反応した。ヘキサン/水で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製することで703gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体2と同定した。

[0125] 合成例3(中間体3の合成)

アルゴン気流下、20Lの反応容器に中間体2を703g、脱水THF(テトラヒドロフラン)を7L加え、-30°Cに冷却した。n-BuLi(1.6Mヘキサン溶液)を2.3L入れ、1時間反応した。-70°Cに冷却した後、Boric Acid Triisopropyl Ester(東京化成社製)を1658g入れた。ゆっくり昇温し、室温で1時間攪拌した。10%塩酸溶液1.7Lを加え攪拌した。酢酸エチルと水で抽出し、有機層を水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。ヘキサンで洗浄することにより白色粉末を359g得た。

アルゴン気流下、20Lの反応容器に上記で得られた5-フェニル-2-チオフェンボロン酸を506g、4-ヨードブロモベンゼンを600g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($Pd(PPh_3)_4$)を41g、2Mの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)溶液を2.6L、ジメキシエタンを10L入れた後、80°Cで8時間反応した。反応液をトルエン/水で抽

出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製することで277gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体3と同一した。

[0126] 合成例4(中間体4の合成)

アルゴン気流下、アニリンを5.5g、中間体3を15.7g、*t*-ブトキシナトリウム6.8g(広島和光社製)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.46g(アルドリッチ社製)及び脱水トルエン300mLを入れ、80°Cにて8時間反応した。

冷却後、水500mLを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、10.8gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体4と同一した。

[0127] 合成例5(中間体5の合成)

アルゴン気流下、1-アセトアミド185g(東京化成社製)、中間体3を315g(和光純薬社製)、炭酸カリウム544g(和光純薬社製)、銅粉12.5g(和光純薬社製)及びデカリン2Lを仕込み、190°Cにて4日間反応した。反応後冷却し、トルエン2Lを添加し、不溶分を濾取した。濾取物をクロロホルム4.5Lに溶解し、不溶分を除去後、活性炭処理し、濃縮した。これにアセトン3Lを加え、析出晶を175g濾取した。FD-MSの分析により、中間体5と同一した。

[0128] 合成例6(中間体6の合成)

アルゴン気流下、中間体5をエチレングリコール5L(和光純薬社製)、水50mLに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液210gを添加後、120°Cで8時間反応した。反応後、水10L中に反応液を注加し、析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄した。得られた結晶をテトラヒドロフラン3Lに加熱溶解し、活性炭処理後濃縮し、アセトンを加えて結晶を析出させた。これを濾取し、145gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体6と同一した。

[0129] 合成例7(中間体7の合成)

アルゴン気流下、1-アセトアミド185g(東京化成社製)、中間体3を315g(和光純薬社製)、炭酸カリウム544g(和光純薬社製)、銅粉12.5g(和光純薬社製)及びデ

カリン2Lを仕込み、190°Cにて4日間反応した。反応後冷却し、トルエン2Lを添加し、不溶分を濾取した。濾取物をクロロホルム4.5Lに溶解し、不溶分を除去後、活性炭処理し、濃縮した。これにアセトン3Lを加え、析出晶を175g濾取した。

これに4,4'-ジヨードビフェニル120g(和光純薬社製)、炭酸カリウム163g(和光純薬社製)、銅粉3.8g(和光純薬社製)及びデカリン600mLを仕込み、190°Cにて4日間反応した。

反応後冷却し、トルエン600mLを添加し、不溶分を濾取した。濾取物をクロロホルム1.4Lに溶解し、不溶分を除去後、活性炭処理し、濃縮した。これにアセトン1Lを加え、析出晶を382g濾取した。

これをエチレングリコール1.5L(和光純薬社製)、水15mLに懸濁し、85%水酸化カリウム水溶液44gを添加後、120°Cで8時間反応した。反応後、水10L中に反応液を注加し、析出晶を濾取し、水、メタノールで洗浄した。得られた結晶をテトラヒドロフラン1Lに加熱溶解し、活性炭処理後濃縮し、アセトンを加えて結晶を析出させた。これを濾取し、130gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体7と同定した。

[0130] 合成例8(中間体8の合成)

アルゴン気流下、ジフェニルアミンを5.1g、中間体1を10.8g、*t*-ブトキシナトリウム3g(広島和光社製)、ビス(トリフェニルホスフィン)塩化パラジウム(II)0.5g(東京化成社製)及びキシレン500mLを入れ、130°Cにて24時間反応した。

冷却後、水1000mLを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、3.4gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体8と同定した。

[0131] 合成例9(中間体9の合成)

合成例8において、中間体1の代わりに4-ヨードブロモベンゼンを用いた以外は同様に反応を行ったところ、2.8gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体9と同定した。

合成例10(中間体10の合成)

アルゴン気流下、市販の4-ジベンゾフランボロン酸を536g、4-ヨードブロモベン

ゼンを600g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)を41g、2Mの炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)溶液を2.6L、ジメトキシエタンを10L入れた後、80°Cで8時間反応した。反応液をトルエン/水で抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製することで257gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体10と同定した。

[0132] 合成例11(中間体11の合成)

合成例10において、4-ジベンゾフランボロン酸の代わりにチアナフテン-2-ボロン酸を用いた以外は同様に反応を行ったところ、241gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体11と同定した。

合成例12(中間体12の合成)

アルゴン気流下、ジベンゾフラン150gと酢酸1Lを入れ加熱溶解した。臭素188gを滴下した。結晶をろ過し、酢酸及び水で洗浄した後、メタノールで再結晶することでブロモ体を97g得た。合成例3において中間体2の代わりに得られたブロモ体を用いた以外は同様に反応を行ったところ、46gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体12と同定した。

[0133] 合成例13(中間体13の合成)

合成例9において、ジフェニルアミンの代わりにカルバゾールを用いた以外は同様に反応を行ったところ、28gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体13と同定した。

合成例14(中間体14の合成)

アルゴン気流下、カルバゾールを670g、ヨードベンゼンを850kg、キシレンを20L、 $t\text{-BuONa}$ を460g、酢酸パラジウム($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)を入れ、8時間還流した。不純物を濾過し、濾液を減圧下で濃縮し、ヘキサンで洗浄後、乾燥したところ、フェニルカルバゾールを820gの白色粉末として得た。中間体1の合成において4-ブロモビフェニルの代わりにフェニルカルバゾールを用いた以外は同様に反応を行ったところ、650gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体14と同定した。

[0134] 合成例15(中間体15の合成)

合成例3において、中間体2の代わりに中間体14を用いた以外は同様に反応を行

ったところ、250gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体15と同定した

。

合成例16(中間体16の合成)

合成例5において、中間体3の代わりに中間体10を用いた以外は同様に反応を行ったところ、210gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体16と同定した

。

合成例17(中間体17の合成)

合成例5において、アセトアミドの代わりに中間体16を用いた以外は同様に反応を行ったところ、250gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体17と同定した。

[0135] 合成例18(中間体18の合成)

合成例6において、中間体5の代わりに中間体17を用いた以外は同様に反応を行ったところ、163gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体18と同定した

。

合成例19(中間体19の合成)

合成例4において、中間体3の代わりに中間体10を用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.2gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体19と同定した

。

合成例20(中間体20の合成)

合成例7において、中間体3の代わりに中間体10を用いた以外は同様に反応を行ったところ、116gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体20と同定した

。

[0136] 合成例21(中間体21の合成)

合成例8において、ジフェニルアミンの代わりに中間体19を、中間体1の代わりに4-ヨードブロモベンゼンを用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.5gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体21と同定した。

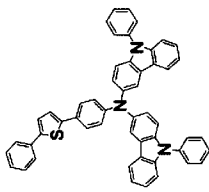
合成例22(中間体22の合成)

合成例8において、ジフェニルアミンの代わりに中間体4を用いた以外は同様に反

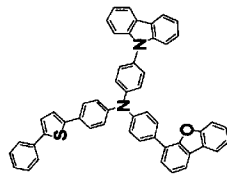
応を行ったところ、2.9gの白色粉末を得た。FD-MSの分析により、中間体22と同一とした。

[0137] 合成実施例1～18で製造する本発明の芳香族アミン誘導体である化合物H1～H18の構造式は下記の通りである。

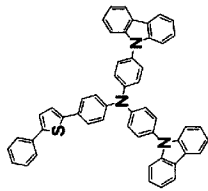
[化48]



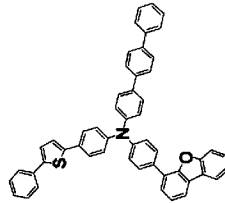
H5



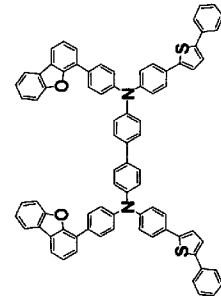
H10



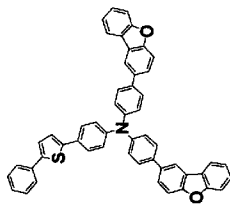
H4



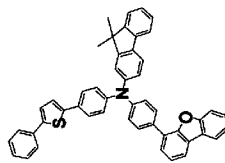
H9



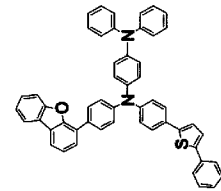
H14



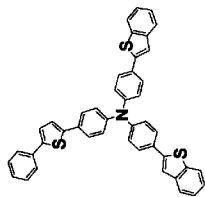
H3



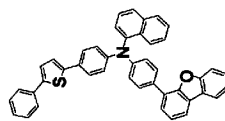
H8



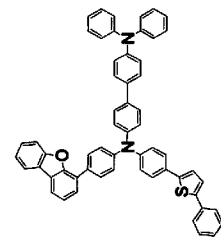
H13



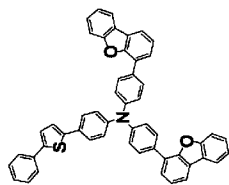
H2



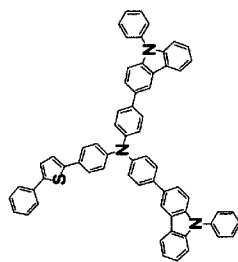
H7



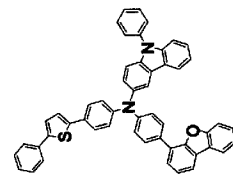
H12



H1

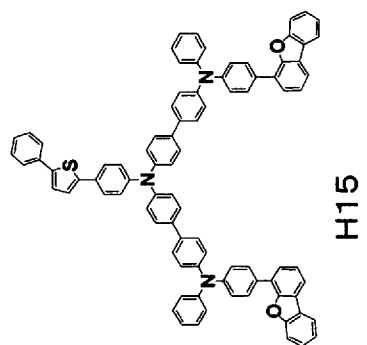
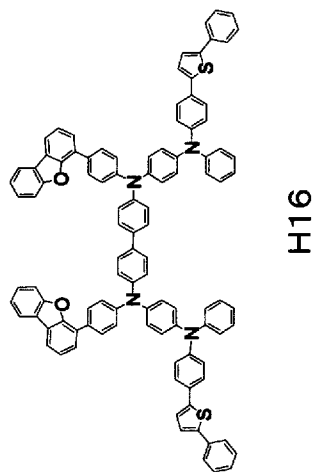
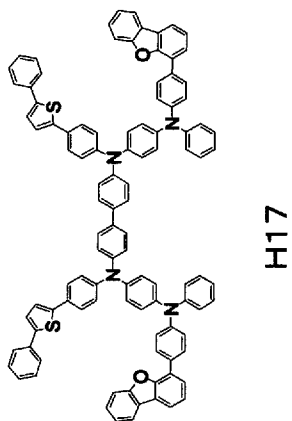
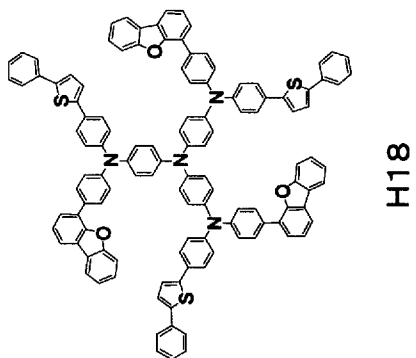


H6



H11

[0138] [化49]



[0139] 合成実施例1(化合物H1の合成)

アルゴン気流下、中間体6を2.5g、中間体10を6.8g、*t*-ブトキシナトリウム2.6g(広島和光社製)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)92mg(アルドリッチ社製)、トリ-*t*-ブチルホスフィン42mg及び脱水トルエン100mLを入れ、80°Cにて8時間反応した。

冷却後、水500mLを加え、混合物をセライト濾過し、濾液をトルエンで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧下で濃縮し、得られた粗生成物をカラム精製し、トルエンで再結晶し、それを濾取した後、乾燥したところ、5.1gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H1と同定した。

[0140] 合成実施例2(化合物H2の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体11を6.1g用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.3gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H2と同定した。

合成実施例3(化合物H3の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体12を6.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.1gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H3と同定した。

合成実施例4(化合物H4の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体13を6.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、5.3gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H4と同定した。

[0141] 合成実施例5(化合物H5の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体14を7.7g用いた以外は同様に反応を行ったところ、3.2gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H5と同定した。

合成実施例6(化合物H6の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体15を8.4g用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.4gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物

H6と同定した。

合成実施例7(化合物H7の合成)

合成実施例1において、中間体6の代わりに中間体18を9.9g、中間体10の代わりに1-ブロモナフタレンを4.3g用いた以外は同様に反応を行ったところ、7.9gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H7と同定した。

[0142] 合成実施例8(化合物H8の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに4-ブロモ-(9,9-ジメチル)フルオレンを5.5g用いた以外は同様に反応を行ったところ、6.9gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H8と同定した。

合成実施例9(化合物H9の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに4-ブロモテルフェニルを6.5g用いた以外は同様に反応を行ったところ、7.5gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H9と同定した。

[0143] 合成実施例10(化合物H10の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに中間体13を6.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、7.8gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H10と同定した。

合成実施例11(化合物H11の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに中間体14を7.7g用いた以外は同様に反応を行ったところ、4.6gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H11と同定した。

合成実施例12(化合物H12の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに中間体8を8.2g用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.8gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H12と同定した。

[0144] 合成実施例13(化合物H13の合成)

合成実施例7において、1-ブロモナフタレンの代わりに中間体9を6.8g用いた以外は同様に反応を行ったところ、7.3gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により

、化合物H13と同定した。

合成実施例14(化合物H14の合成)

合成実施例1において、中間体6の代わりに中間体20を、中間体10の代わりに中間体3を用いた以外は同様に反応を行ったところ、5.2gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H5と同定した。

合成実施例15(化合物H15の合成)

合成実施例1において、中間体10の代わりに中間体22を用いた以外は同様に反応を行ったところ、10.1gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H15と同定した。

[0145] 合成実施例16(化合物H16の合成)

合成実施例1において、中間体6の代わりに中間体20を、中間体10の代わりに中間体23を用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.8gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H16と同定した。

合成実施例17(化合物H17の合成)

合成実施例1において、中間体6の代わりに中間体7を、中間体10の代わりに中間体18を用いた以外は同様に反応を行ったところ、10.4gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H17と同定した。

合成実施例18(化合物H18の合成)

合成実施例1において、中間体6の代わりにトリス(4-ブロモフェニル)アミンを4.8g、中間体10の代わりに中間体18を15.3g用いた以外は同様に反応を行ったところ、10.1gの淡黄色粉末を得た。FD-MSの分析により、化合物H18と同定した。

[0146] 実施例1(有機EL素子の製造)

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

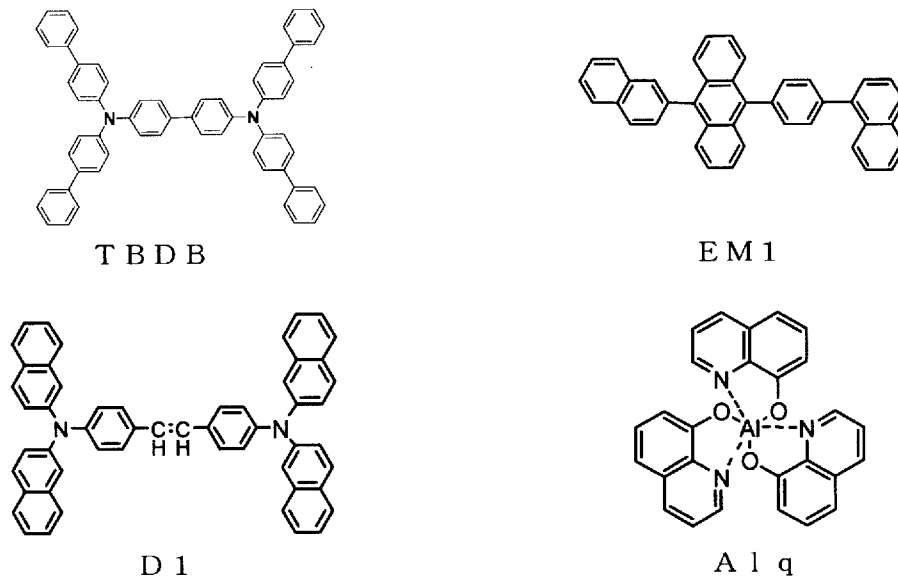
洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの上記化合物H1膜を正孔輸送材料として用い成膜した。このH1膜は、正

孔注入層として機能する。このH1膜上に膜厚20nmの下記化合物層TBDBを成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらに膜厚40nmの下記化合物EM1を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D1を、EM1とD1の重量比が40:2になるように蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

この膜上に膜厚10nmの下記Alq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

また、得られた有機EL素子について、発光効率を測定し、発光色を観察した。発光効率はミノルタ社製CS1000(商品名)を用いて輝度を測定し、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ における発光効率を算出した。さらに、初期輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

[0147] [化50]



[0148] 実施例2~7(有機EL素子の製造)

実施例1において、正孔輸送材料として化合物H1の代わりに表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

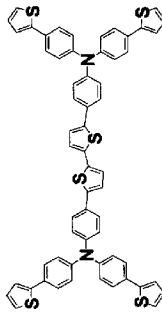
得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに、初期輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

[0149] 比較例1～11

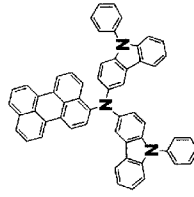
実施例1において、正孔輸送材料として化合物H1の代わりに下記比較化合物1～11を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

また、得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに、初期輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

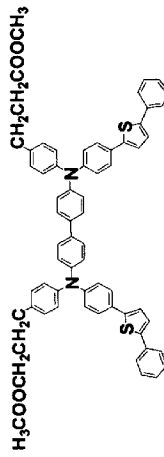
[0150] [化51]



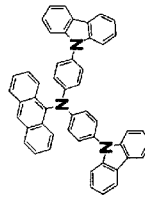
比較化合物4



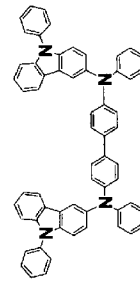
比較化合物8



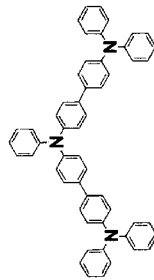
比較化合物3



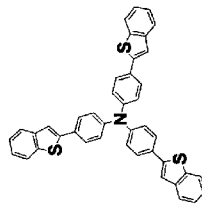
比較化合物7



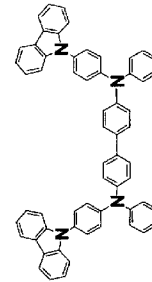
比較化合物11



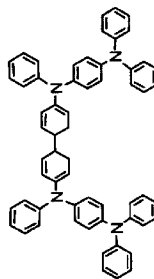
比較化合物2



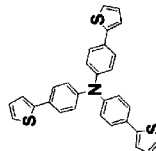
比較化合物6



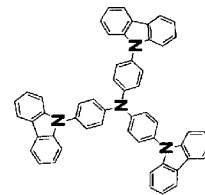
比較化合物10



比較化合物1



比較化合物5



比較化合物9

[0151] [表1]

表 1

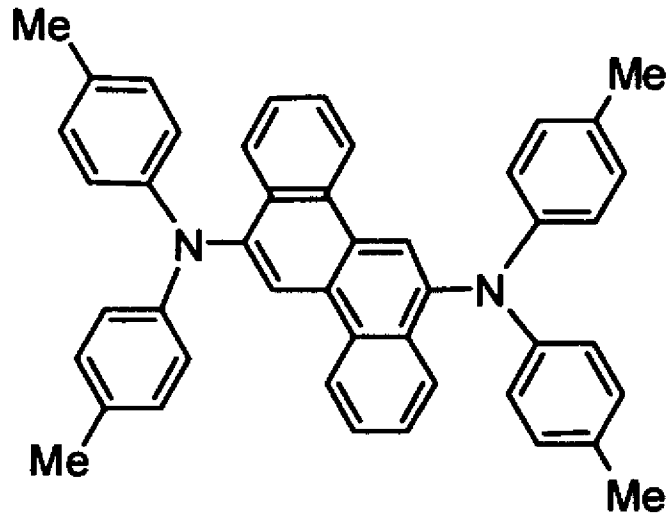
実施例	正孔輸送材料	電圧 (V)	発光色	半減寿命 (h)
1	H1	6.2	青色	440
2	H2	6.4	青色	400
3	H3	6.5	青色	370
4	H4	6.4	青色	400
5	H5	6.1	青色	360
6	H6	6.0	青色	380
7	H12	6.4	青色	410
8	H1	6.2	青色	430
比較例1	比較化合物1	7.1	青色	280
比較例2	比較化合物2	6.9	青色	240
比較例3	比較化合物3	6.2	青色	120
比較例4	比較化合物4	6.6	青色	150
比較例5	比較化合物5	6.5	青色	80
比較例6	比較化合物6	6.9	青色	180
比較例7	比較化合物7	8.2	青色	130
比較例8	比較化合物8	7.4	青色	110
比較例9	比較化合物9	8.4	青色	150
比較例10	比較化合物10	7.9	青色	200
比較例11	比較化合物11	7.2	青色	220
比較例12	比較化合物1	7.0	青色	270

[0152] 実施例8(有機EL素子の製造)

実施例1において、スチリル基を有するアミン化合物D1の代わりに下記アリールアミン化合物D2を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。Meはメチル基である。

また、得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに、初期輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

[0153] [化52]



D 2

[0154] 比較例12

実施例8において、正孔輸送材料として化合物H1の代わりに上記比較化合物1を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

また、得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに、初期輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ 、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表1に示す。

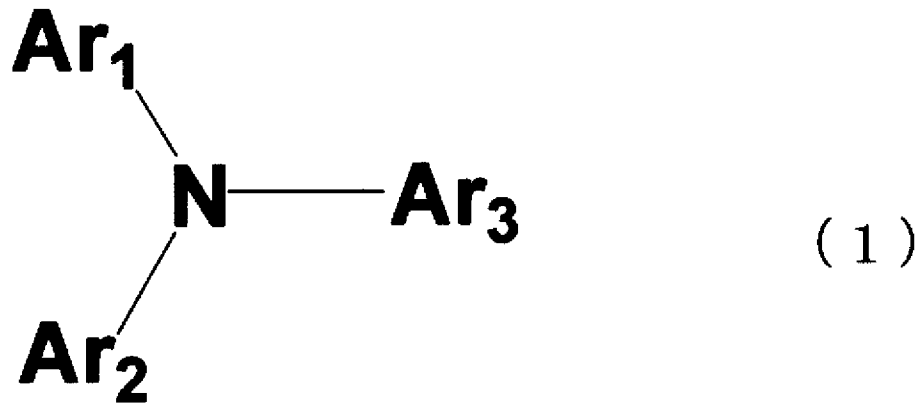
産業上の利用可能性

[0155] 以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体は、分子が結晶化しにくく、有機EL素子用材料として用いると、駆動電圧を低下させることができ、寿命が長い有機EL素子が得られ、有機EL素子を製造する際の歩留りが向上する。このため、実用性の高い有機EL素子として極めて有用である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

[化1]

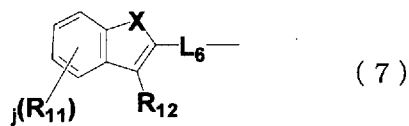
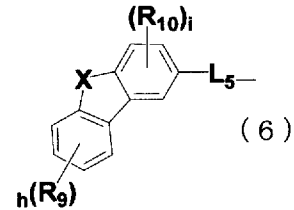
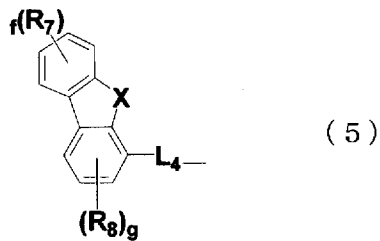
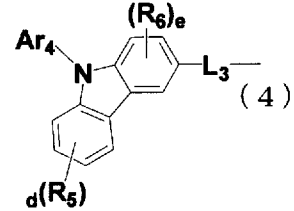
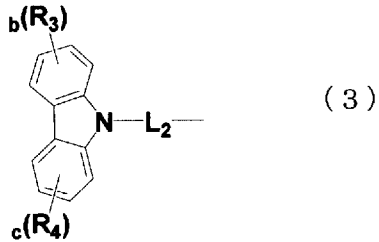
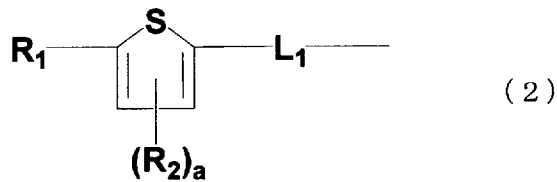


[一般式(1)において、Ar₁~Ar₃のうち少なくとも1つは下記一般式(2)で表される。

さらに、Ar₁~Ar₃のうち少なくとも1つは下記一般式(3)~(7)のいずれかで表される

。

[化2]



{一般式(2)~(7)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

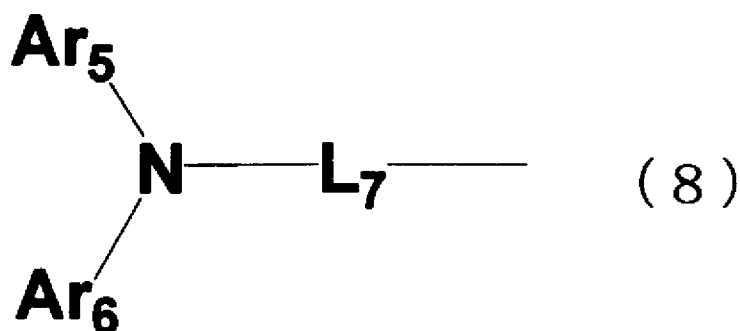
a は0~2の整数である。 b, c, d, f, h, j は0~4の整数である。 e, g, i は0~3の整数である。

X は硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリーレン基を表す。 $L_2 \sim L_3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリーレン基を表す。}

一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_3$ のうち一般式(2)～(7)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基であり、該アリール基の置換基は、核原子数6～50のアリール基、炭素数1～50の分岐もしくは直鎖のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又は下記一般式(8)で表される基である。

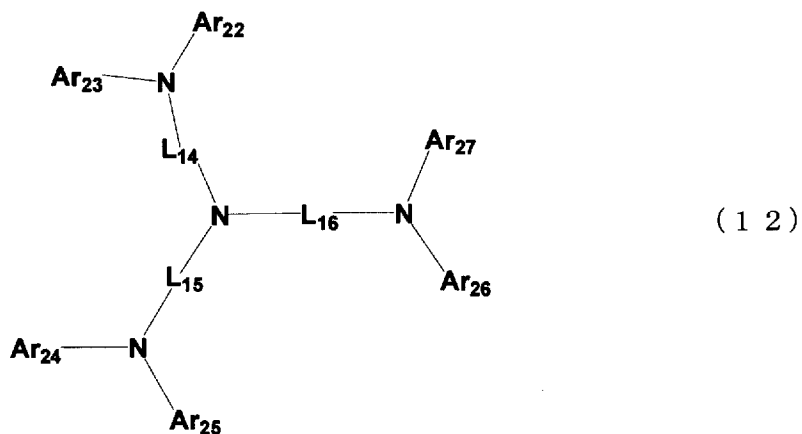
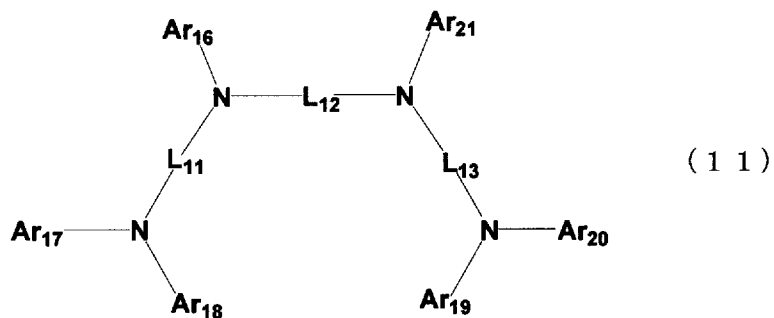
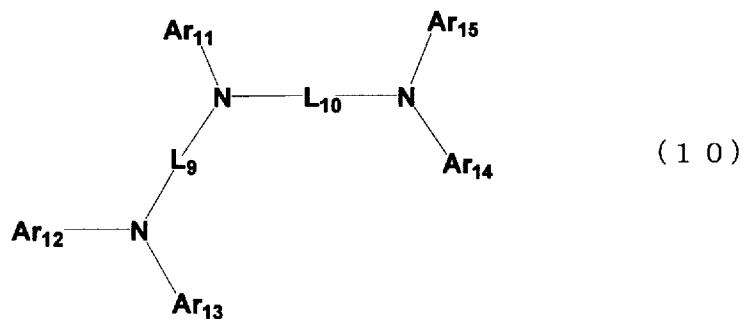
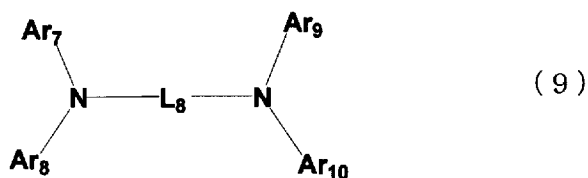
[化3]



{式中、 L_7 は、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $Ar_5 \sim Ar_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基又は置換もしくは無置換の核原子数6～50のヘテロアリール基である。}]

- [2] 前記一般式(1)において、 Ar_1 が前記一般式(2)で表され、 Ar_2 と Ar_3 が前記一般式(2)～(7)のいずれかで表される請求項1記載の芳香族アミン誘導体。
- [3] 前記一般式(1)において、 Ar_1 と Ar_2 が前記一般式(2)で表され、 Ar_3 が前記一般式(2)～(7)のいずれかで表される請求項1記載の芳香族アミン誘導体。
- [4] 前記一般式(2)において、 L_1 がフェニレン基、ビフェニレン基又はフルオレニレン基であり、 R_1 がフェニル基、ナフチル基又はフェナントレニル基であり、 a が0である請求項1記載の芳香族アミン誘導体。
- [5] 下記一般式(9)～(12)のいずれかで表される芳香族アミン誘導体。

[化4]



[一般式(9)において、 $Ar_7 \sim Ar_{10}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_7 \sim Ar_{10}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される

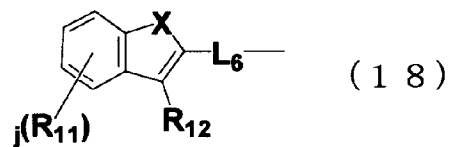
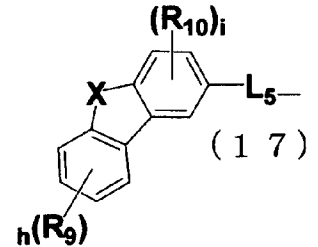
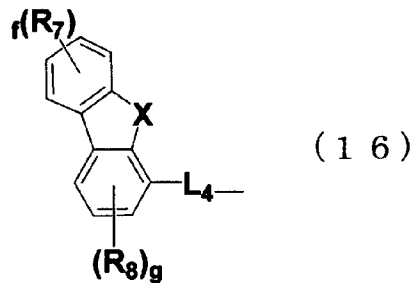
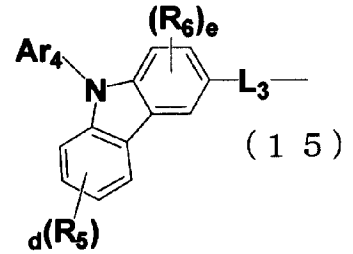
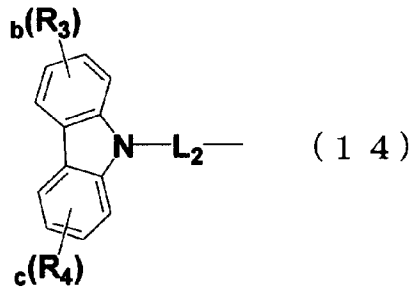
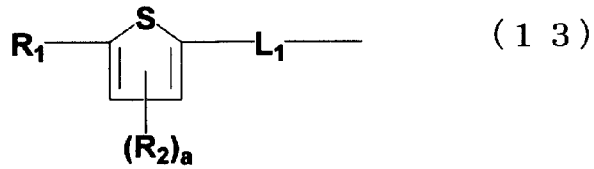
一般式(10)において、 $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{11} \sim Ar_{15}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表

される。

一般式(11)において、 $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{16} \sim Ar_{21}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

一般式(12)において、 $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(13)で表される。さらに $Ar_{22} \sim Ar_{27}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(14)～(18)のいずれかで表される。

[化5]



{一般式(13)~(18)において、 $R_2 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。 R_1 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核原子数6~50のアリール基、炭素数1~50の直鎖もしくは分岐のアルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。

aは0~2の整数である。b, c, d, f, h, jは0~4の整数である。e, g, iは0~3の整

数である。

Xは硫黄又は酸素である。

L_1 及び $L_4 \sim L_6$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。 $L_2 \sim L_3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリーレン基を表す。}

一般式(9)～(12)において、 $Ar_7 \sim Ar_{27}$ のうち一般式(14)～(18)でない基は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核原子数6～50のアリール基である。 $L_8 \sim L_{16}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリーレン基を表す。

]

- [6] 前記一般式(9)において、 Ar_7 と Ar_8 が前記一般式(13)で表され、 Ar_9 と Ar_{10} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- [7] 前記一般式(9)において、 Ar_7 と Ar_9 が前記一般式(13)で表され、 Ar_8 と Ar_{10} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- [8] 前記一般式(10)において、 Ar_{11} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{13} と Ar_{14} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- [9] 前記一般式(10)において、 Ar_{13} と Ar_{14} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{11} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- [10] 前記一般式(11)において、 Ar_{16} と Ar_{21} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{18} と Ar_{19} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- 。
- [11] 前記一般式(11)において、 Ar_{18} と Ar_{19} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{16} と Ar_{21} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- 。
- [12] 前記一般式(12)において、 Ar_{22} 、 Ar_{24} 及び Ar_{26} が前記一般式(13)で表され、 Ar_{23} 、 Ar_{25} 及び Ar_{27} が前記一般式(14)～(18)のいずれかで表される請求項5記載の芳香族アミン誘導体。
- [13] 前記一般式(13)において、 L_1 がフェニレン基、ビフェニレン基又はフルオレニレン基であり、 R_1 がフェニル基、ナフチル基又はフェナントレニル基であり、aが0である請

請求項5に記載の芳香族アミン誘導体。

- [14] 前記一般式(9)～(12)において、 $Ar_7 \sim Ar_{27}$ が、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基又はフルオレニル基である請求項5に記載の芳香族アミン誘導体。
- [15] 前記一般式(9)～(12)において、 $L_8 \sim L_{16}$ が、それぞれ独立に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基又はフルオレニレン基である請求項5に記載の芳香族アミン誘導体。
- [16] 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項1又は5に記載の芳香族アミン誘導体。
- [17] 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料である請求項1又は5に記載の芳香族アミン誘導体。
- [18] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1又は5に記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [19] 前記有機薄膜層が正孔輸送層及び／又は正孔注入層を有し、前記芳香族アミン誘導体が該正孔輸送層及び／又は正孔注入層に含有されている請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [20] 前記有機薄膜層が、少なくとも正孔輸送層及び正孔注入層を含む正孔輸送帯域を有し、該正孔輸送帯域のうち、発光層に直接接しない層に前記芳香族アミン誘導体が含有されている請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [21] 前記芳香族アミン誘導体が主成分として正孔輸送層及び／又は正孔注入層に含有されている請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [22] 発光層にスチリルアミン化合物及び／又はアリールアミン化合物を含有する請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [23] 前記正孔注入層及び／又は正孔輸送層を構成する各層のうち陽極に接する層が、アクセプター材料を含有する層である請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[24] 青色系発光する請求項18記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D333/52(2006.01)i, C07D409/12(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i,
C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D333, C07D409

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-267972 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text (Family: none)	1-3, 16-24 4-15
Y A	JP 2003-201472 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Full text; particularly, Claim 1; example 4; Par. Nos. [0057], [0092], [0131] & JP 3797310 B2	1, 5, 14, 16-23 2-4, 6-13, 15, 24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 October, 2008 (21.10.08)	Date of mailing of the international search report 04 November, 2008 (04.11.08)
------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-088431 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 April, 2007 (05.04.07), Full text; particularly, Claims 1 to 3; synthesis examples & US 2007/045618 A1 & CN 1921170 A	1-3,5-8,11, 14-23 4,9,10,12, 13,24
Y A	JP 2007-045817 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 22 February, 2007 (22.02.07), Full text; particularly, Par. No. [0023] & EP 1752458 A2 & KR 2007017692 A & US 7358375 B2	1-3,5-8,11, 14-23 4,9,10,12, 13,24
Y A	JP 2007-091714 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 12 April, 2007 (12.04.07), Full text; particularly, Par. No. [0062] & EP 1767608 A1 & US 2007/068450 A1 & KR 2007035208 A	1-3,5-8,11, 14-23 4,9,10,12, 13,24
Y A	JP 2004-091342 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 March, 2004 (25.03.04), Full text; particularly, Par. No. [0001] & US 2004/115475 A1	1-3,5-8,11, 14-23 4,9,10,12, 13,24
Y A	JP 11-329737 A (Taiho Industries Co., Ltd.), 30 November, 1999 (30.11.99), Full text; particularly, Claims 1, 2; Par. No. [0011] (Family: none)	1-3,5-8,11, 14-24 4,9,10,12,13
Y A	JP 2007-126439 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 May, 2007 (24.05.07), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0074], [0338] & WO 2007/043484 A1	5,14-23 1-4,6-13,24
Y A	JP 2006-151979 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 15 June, 2006 (15.06.06), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0126], [0127] & EP 1661888 A1 & US 2006/115680 A1 & KR 2006059613 A & CN 1978441 A	5,14-23 1-4,6-13,24
Y A	JP 2007-077094 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 March, 2007 (29.03.07), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0054], [0103]; examples 14, 23 (Family: none)	1,2,5,7, 15-23 3,4,6,8-14, 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063960

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-126403 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 May, 2007 (24.05.07), Full text; particularly, Claim 1; Par. No. [0026] (Family: none)	1, 2, 5, 7, 15-23 3, 4, 6, 8-14, 24
Y A	WO 2007/080704 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 July, 2007 (19.07.07), Full text; particularly, Claims 7 to 11; example 1 & JP 2007-186461 A & US 2007/167654 A1	1-3, 5-8, 11, 14-24 4, 9, 10, 12, 13
Y A	WO 2007/058172 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 May, 2007 (24.05.07), Full text; particularly, Claim 1 (Family: none)	1-3, 5-8, 11, 14-24 4, 9, 10, 12, 13
A	JP 2003-176282 A (Sharp Corp.), 24 June, 2003 (24.06.03), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0008], [0009] & GB 2380191 A & US 2003/105343 A1 & CN 1410422 A & KR 2003027862 A	1-24
A	Iuan-Yuan WU, et.al, Diphenylthienylamine-Based Star-Shaped Molecules for Electroluminescence Applications, Chem. Mater. 2001, Vol. 13, No. 8, 2626-2631	1-24
A	JP 2005-082655 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 31 March, 2005 (31.03.05), Full text; particularly, Claim 1; Par. Nos. [0001], [0011]; tables 1 to 4 & US 7153980 B2	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063960

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In an aromatic amine derivative represented by the general formula (1) of claim 1, at least one of Ar₁-Ar₃ is represented by the general formula (2) and at least one of Ar₁-Ar₃ is represented by one of the general formulae (3)-(7). Consequently, the technical feature common to these compounds is the amine moiety structure wherein at least one of Ar₁-Ar₃ is represented by the general formula (2). A compound having such a common structure, however, has been publicly known as a compound used for an organic electroluminescent device and the like. The aromatic amine derivative represented by the general formula (1) therefore does not have one or more of the same or corresponding special technical features. (Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063960

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The same is true of the aromatic amine derivatives represented by the general formulae (9)-(12) of claim 5.

Consequently, it cannot be considered that there is a technical relationship among all the compounds alternatively set forth in claim 1 or claim 5, or the inventions of claims 1-24, involving a common technical feature that defines a contribution which the compounds or the inventions, considered as a whole, make over the prior art. The compounds alternatively set forth in claim 1 or claim 5, or the inventions of claims 1-24 therefore are not considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept (PCT Rule 13.2).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D333/52(2006.01)i, C07D409/12(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D333, C07D409

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2003-267972 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2003.09.25, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 16-24 4-15
Y A	JP 2003-201472 A (東洋インキ製造株式会社) 2003.07.18, 全文、特に請求の範囲1、実施例4、【0057】、【0092】、【0131】 & JP 3797310 B2	1, 5, 14, 16-23 2-4, 6-13, 15, 24

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.10.2008	国際調査報告の発送日 04.11.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 当麻 博文 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2007-088431 A (三洋電機株式会社) 2007. 04. 05, 全文、特に請求の範囲 1 - 3、合成実施例 & US 2007/045618 A1 & CN 1921170 A	1 - 3、5 - 8、11、1 4 - 23 4、9、10、 12、13、 24
Y A	JP 2007-045817 A (三星電子株式会社) 2007. 02. 22, 全文、特に【0023】 & EP 1752458 A2 & KR 2007017692 A & US 7358375 B2	1 - 3、5 - 8、11、1 4 - 23 4、9、10、 12、13、 24
Y A	JP 2007-091714 A (三星電子株式会社) 2007. 04. 12, 全文、特に【0062】 & EP 1767608 A1 & US 2007/068450 A1 & KR 2007035208 A	1 - 3、5 - 8、11、1 4 - 23 4、9、10、 12、13、 24
Y A	JP 2004-091342 A (松下電器産業株式会社) 2004. 03. 25, 全文、特に【0001】 & US 2004/115475 A1	1 - 3、5 - 8、11、1 4 - 23 4、9、10、 12、13、 24
Y A	JP 11-329737 A (タイホー工業株式会社) 1999. 11. 30, 全文、特に請求の範囲 1 及び 2、【0011】 (ファミリーなし)	1 - 3、5 - 8、11、1 4 - 24 4、9、10、 12、13
Y A	JP 2007-126439 A (東洋インキ製造株式会社) 2007. 05. 24, 全文、特に請求の範囲 1、【0074】、【0338】 & WO 2007/043484 A1	5、14 - 2 3 1 - 4、6 - 13、24

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2006-151979 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.06.15, 全文、特に請求の範囲1、【0126】、【0127】 & EP 1661888 A1 & US 2006/115680 A1 & KR 2006059613 A & CN 1978441 A	5、14-2 3 1-4、6- 13、24
Y A	JP 2007-077094 A (三井化学株式会社) 2007.03.29, 全文、特に請求の範囲1、【0054】、【0103】、実施例14、 23 (ファミリーなし)	1、2、5、 7、15-2 3 3、4、6、 8-14、2 4
Y A	JP 2007-126403 A (三洋電機株式会社) 2007.05.24, 全文、特に請求の範囲1、【0026】 (ファミリーなし)	1、2、5、 7、15-2 3 3、4、6、 8-14、2 4
Y A	WO 2007/080704 A1 (出光興産株式会社) 2007.07.19, 全文、特に請求の範囲7-11、実施例1 & JP 2007-186461 A & US 2007/167654 A1	1-3、5- 8、11、1 4-24 4、9、10、 12、13
Y A	WO 2007/058172 A1 (出光興産株式会社) 2007.05.24, 全文、特に請求の範囲1 (ファミリーなし)	1-3、5- 8、11、1 4-24 4、9、10、 12、13
A	JP 2003-176282 A (シャープ株式会社) 2003.06.24, 全文、特に請求の範囲1、【0008】、【0009】 & GB 2380191 A & US 2003/105343 A1 & CN 1410422 A & KR 2003027862 A	1-24
A	Iuan-Yuan WU, et.al, Diphenylthienylamine-Based Star-Shaped Molecules for Electroluminescence Applications, Chem. Mater. 2001, Vol. 13, No. 8, 2626-2631	1-24

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-082655 A (富士ゼロックス株式会社) 2005.03.31, 全文、特に請求の範囲1、【0001】、【0011】、表1-4 & US 7153980 B2	1-24

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、 $A_{R1} \sim A_{R3}$ のうち少なくとも1つは一般式(2)で表され、 $A_{R1} \sim A_{R3}$ のうち少なくとも1つは一般式(3)～(7)のいずれかで表されるものであるから、これらの化合物に共通するのは、 $A_{R1} \sim A_{R3}$ の1つが一般式(2)であるアミン部分の構造である。しかし、上記共通する構造を有する化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子等に用いられるものとして公知化合物であるから、上記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体において、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴が認められない。請求の範囲5の一般式(9)～(12)で表される芳香族アミン誘導体についても、同様である。

したがって、請求の範囲1又は5に択一的に記載されている全ての化合物、又は請求の範囲1-24に記載の各発明が、全体として先行技術に対し貢献する共通の技術的特徴を含む技術的關係があるといえず、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない（PCT規則13.2）。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。