

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月2日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/114949 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 211/54 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305007
- (22) 国際出願日: 2006年3月14日 (14.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-119880 2005年4月18日 (18.04.2005) 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): 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [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). 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu) [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25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

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

(57) Abstract: Disclosed is a novel aromatic amine derivative having a specific 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, and at least one layer in the organic thin film contains the aromatic amine derivative by itself or as a component of a mixture. Such an organic electroluminescent device has high light emission luminance, high heat resistance, excellent high-temperature storage stability and long life, and the above-mentioned aromatic amine derivative enables to realize such an organic electroluminescent device.

(57) 要約: 特定構造を有する新規な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、高発光輝度で、耐熱性が高く高温保存性に優れ、長寿命な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 2006/114949 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、高発光輝度で、耐熱性が高く高温保存性に優れ、長寿命な有機EL素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体に関するものである。

背景技術

- [0002] 有機物質を使用した有機EL素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。

有機材料の電界発光現象は、1963年にポープ(Pope)らによってアントラセン単結晶で観測され(J. Chem. Phys. 38(1963)2042)、1965年にヘルフリッヒ(Helfrich)とシュナイダー(Schneider)は注入効率の良い溶液電極系を用いることにより比較的強い注入型ELの観測に成功している(Phys. Rev. Lett. 14(1965)229)。それ以来報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われ、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランスースチルベン及び1,4-ジフェニルブタジエン等が有機ホスト物質の例として示され、アントラセン、テトラセン及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも1 μ mを越える厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。このため、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた(例えばThin Solid Films 94(1982)171)。しかし、薄膜化は駆動電圧の低減には有効であったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。

そこでタン(Tang)らは、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い膜(正孔輸送層と発光層)を真空蒸着で積層したEL素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した(非特許文献1もしくは特許文献1)。その後、正孔輸送層と発光層に用いる有機化合

物の開発が十数年間進められた結果、実用化レベルの寿命と発光効率が達成された。その結果、有機EL素子は、カーステレオ、携帯電話の表示部などから実用化が開始されている。

[0003] しかしながら、実用面において、発光輝度、長時間使用に対する経時劣化の耐久性などが十分ではなく、さらなる向上が求められている。特に、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合には、R、G、Bの各色に対して、 $300\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の高輝度で数千時間以上の半減寿命を到達することが求められている。これを実現するのが特に困難なのは、青色発光であり、青色発光させるには発光層のエネルギーギャップが 2.8eV 以上と大きく、正孔輸送層と発光層の間にある正孔注入の際のエネルギー障壁が大きいため、界面に印加される電界強度は大きく、従来の正孔輸送層では安定に正孔注入ができず改良が求められていた。

また、有機EL素子を車搭載することを前提とした場合、 100°C 以上の高温保存性能に問題があることが指摘されている。この際も従来の正孔輸送層においてはガラス転移温度が低いことが指摘されており、これを 100°C 以上に改良することのみで対応しようとしたが、不十分であり高温における良好な保存性能は未だ実現していなかった。さらに、正孔輸送層と発光層との相互作用としてエキサイプレックスが生じて、素子の輝度が劣化するという問題もあった。

特許文献1: 米国特許4356429号明細書

非特許文献1: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、高発光輝度で、耐熱性が高く、長寿命な有機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。

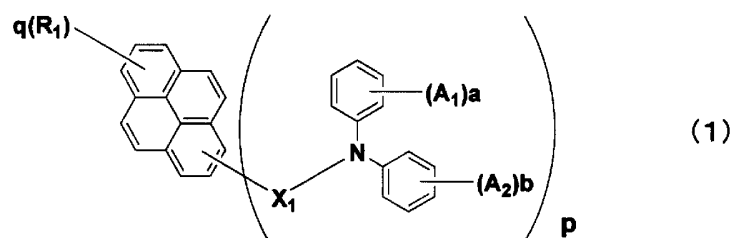
課題を解決するための手段

[0005] 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、中心ピレン骨格にジフェニルアミノアリアル基が結合した芳香族アミン誘導体を有機EL素子用材料として用いると、発光輝度、耐熱性、寿命が向上することを見出し、本発明を完

成するに至った。

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ものである。

[0006] [化1]



[0007] (式中、 A_1 、 A_2 及び R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、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5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子である。 A_1 と A_2 は、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

a 及び b は、それぞれ0～5の整数であり、 a 、 b が2以上の場合、複数の A_1 、 A_2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

p は1～4の整数であり、 p が2以上の場合、()内の基は同一でも異なってもよい。

q は0～9の整数であり、 q が2以上の場合、複数の R_1 は同一でも異なってもよい。

X_1 は、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリーレン基である。)

[0008] 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

[0009] 本発明の芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機EL素子は、高発光輝度で、耐熱性が高く高温保存性に優れ、長寿命である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]合成実施例1において得られた化合物(1)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図2]合成実施例2において得られた化合物(12)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図3]合成実施例3において得られた化合物(15)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

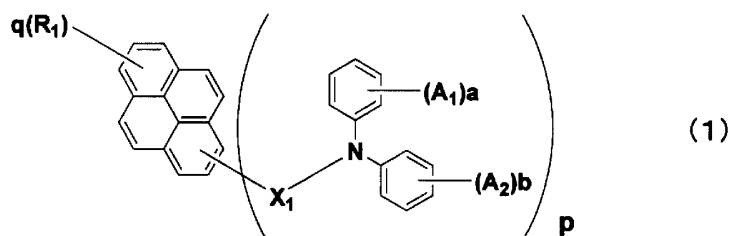
[図4]合成実施例4において得られた化合物(19)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

[図5]合成実施例5において得られた化合物(22)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、まず、本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体について説明する。

[化2]



[0012] 一般式(1)において、 A_1 、 A_2 及び R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアラルキル基、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5～50のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子である。 A_1 と A_2 は、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

a 及び b は、それぞれ0～5の整数であり、0～3であると好ましく、 a 、 b が2以上の場合、複数の A_1 、 A_2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

p は1～4の整数であり、2～4であると好ましく、 p が2以上の場合、()内の基は同一でも異なってもよい。

q は0～9の整数であり、0～4であると好ましく、 q が2以上の場合、複数の R_1 は同一でも異なってもよい。

X_1 は、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリーレン基である。

[0013] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 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、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、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-ジブロモ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、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、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ- t -ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、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、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、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。

これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基が好ましい。

[0014] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 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-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、*p*-ターフェニル-4-イル基、*p*-ターフェニル-3-イル基、*p*-ターフェニル-2-イル基、*m*-ターフェニル-4-イル基、*m*-ターフェニル-3-イル基、*m*-ターフェニル-2-イル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*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'-メチルビフェニルイル基、4''-*t*-ブチル-*p*-ターフェニル-4-イル基、*o*-クメニル基、*m*-クメニル基、*p*-クメニル基、2, 3-キシリレニル基、3, 4-キシリレニル基、2, 5-キシリレニル基、メシチレニル基、パーフルオロフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、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、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、フルオレニル基である。

[0015] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエ

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

[0016] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のアルコキシ基は-OYで表される基であり、Yの例としては、前記アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のアリールオキシ基は-OY'で表される基であり、Y'の例としては、前記アリール基で説明したものと同様の例が挙げられる。

前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のアリールアミノ基としては、前記アリール基で置換されたアミノ基等が挙げられる。

前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のアルキルアミノ基としては、前記アルキル基で置換されたアミノ基等が挙げられる。

[0017] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 の複素環基としては、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、1-イミダゾリル基、2-イミダゾリル

基、1-ピラゾリル基、1-インドリジニル基、2-インドリジニル基、3-インドリジニル基、5-インドリジニル基、6-インドリジニル基、7-インドリジニル基、8-インドリジニル基、2-イミダゾピリジニル基、3-イミダゾピリジニル基、5-イミダゾピリジニル基、6-イミダゾピリジニル基、7-イミダゾピリジニル基、8-イミダゾピリジニル基、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、2-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、 β -カルボリン-1-イル、 β -カルボリン-3-イル、 β -カルボリン-4-イル、 β -カルボリン-5-イル、 β -カルボリン-6-イル、 β -カルボリン-7-イル、 β -カルボリン-6-イル、 β -カルボリン-9-イル、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、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-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン

ー4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-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、ピロリジン、ピラゾリジン、ピペラリジン等が挙げられる。

[0018] 前記 A_1 、 A_2 及び R_1 のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

また、 A_1 と A_2 、及び複数の A_1 、複数の A_2 が環を形成した場合の環の例としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数4~12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4~12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数6~12のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数6~50の芳香族環、イミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ピリジン等の炭素数5~50の複素環などが挙げられる。

[0019] 前記 X_1 のアリーレン基の例としては、前記 A_1 、 A_2 及び R_1 アリアル基で挙げた例を2価の基としたもの等が挙げられ、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基が好ましい。

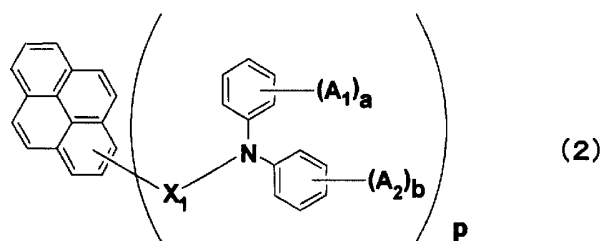
また、前記 A_1 、 A_2 、 R_1 及び X_1 の示す各基の置換基としては、置換もしくは無置換の核炭素数5~50のアリアル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数6~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50のアリアルオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5~50のアリアルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシカルボニル基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等が挙げられる。

これらの中でも、炭素数1~10のアルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基、炭素数5~7のシクロアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、

n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。

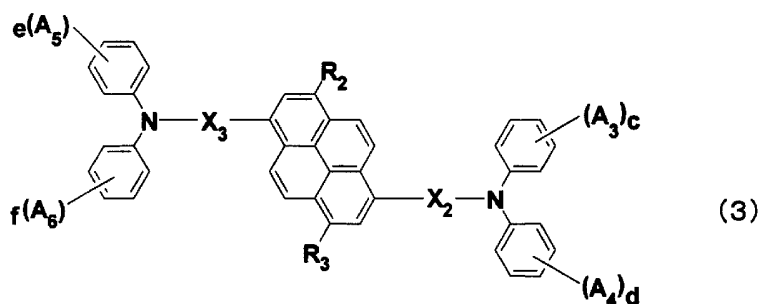
[0020] また、本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、qが0である下記一般式(2)で表される構造であると好ましい。A₁、A₂、X₁、a、b及びpは一般式(1)と同じである。

[化3]



[0021] さらに、前記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体は、下記一般式(3)で表される構造であると好ましい。

[化4]



[0022] 一般式(3)において、A₃～A₆及びR₂～R₃は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、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5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子である。A₃とA₄、A₅とA₆は、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

c, d, e及びfは、それぞれ0～5の整数であり、0～3であると好ましく、c, d, e, fが2以上の場合、複数の A_3, A_4, A_5, A_6 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

X_2 及び X_3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリーレン基である。

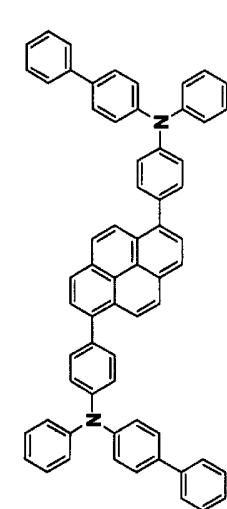
[0023] 前記 $A_3 \sim A_6$ 及び $R_2 \sim R_3$ の示す各基の具体例、置換基及び A_3 と A_4 、 A_5 と A_6 、複数の A_3, A_4, A_5, A_6 が形成してもよい環の具体例としては、それぞれ前記一般式(1)の A_1, A_2 及び R_1 と同様の例が挙げられる。

また、前記 X_2 及び X_3 のアリーレン基の例としては、それぞれ前記一般式(1)の X_1 と同様の例が挙げられる。

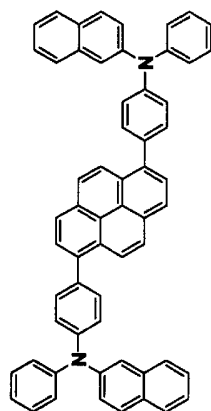
[0024] 本発明の芳香族アミン誘導体は、有機EL素子用材料であると好ましく、有機EL素子用正孔注入材料又は有機EL素子用ドーピング材料であるとさらに好ましい。

本発明の一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

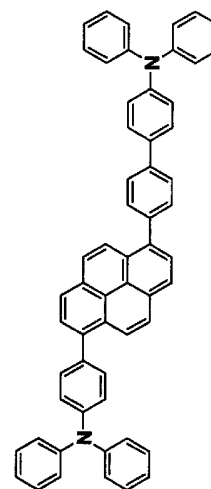
[0025] [化5]



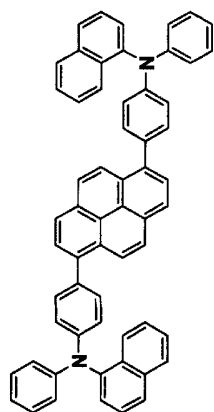
化合物(3)



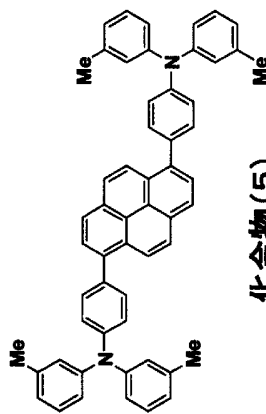
化合物(6)



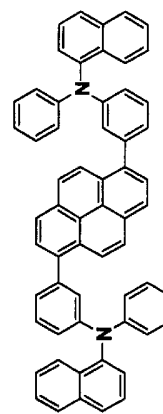
化合物(9)



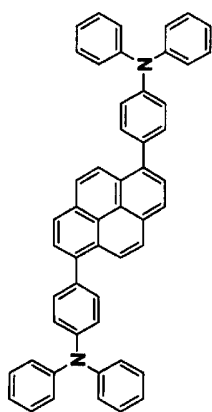
化合物(2)



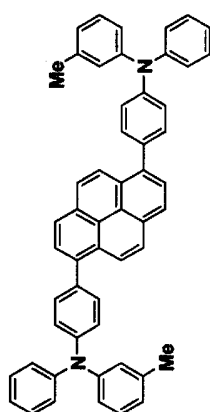
化合物(5)



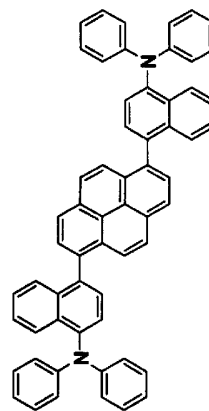
化合物(8)



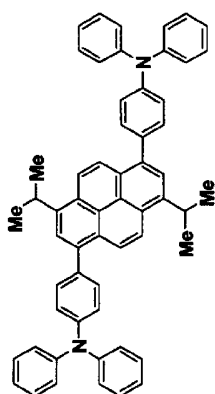
化合物(1)



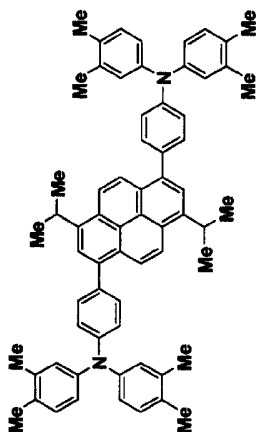
化合物(4)



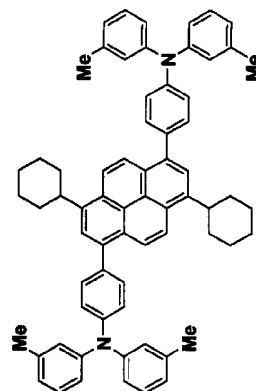
化合物(7)



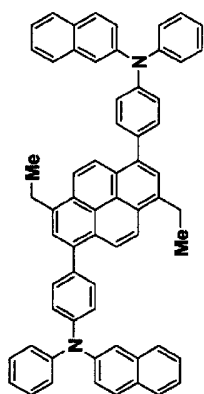
化合物(12)



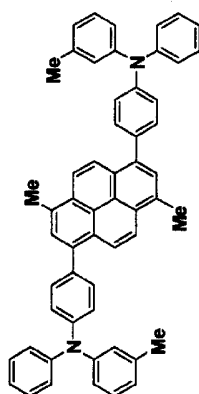
化合物(15)



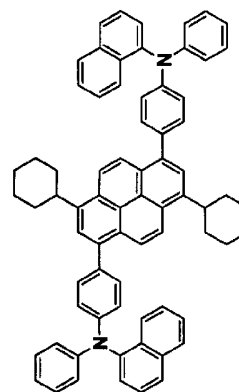
化合物(18)



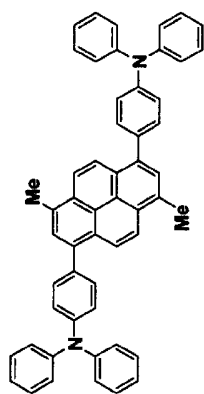
化合物(11)



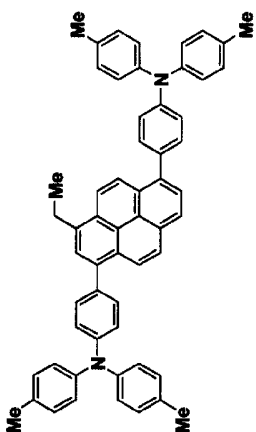
化合物(14)



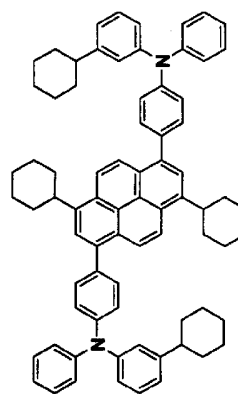
化合物(17)



化合物(10)

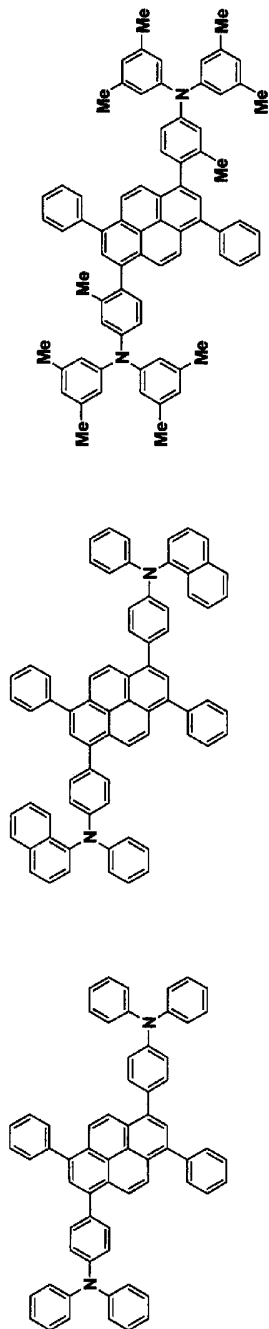


化合物(13)



化合物(16)

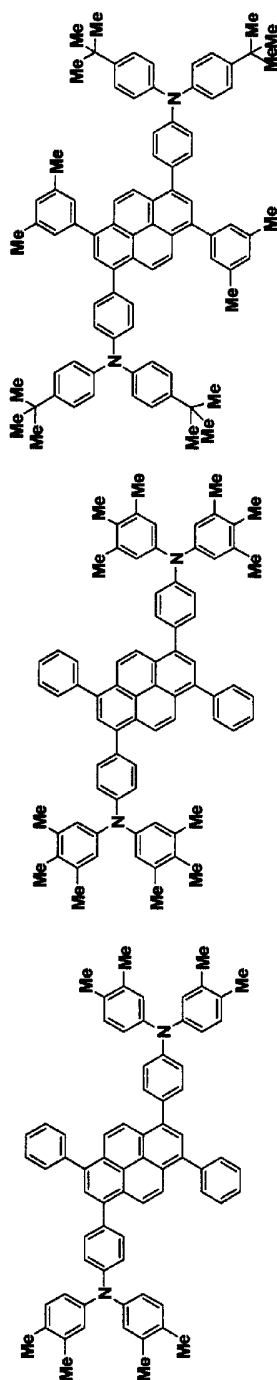
[0027] [化7]



化合物(19)

化合物(20)

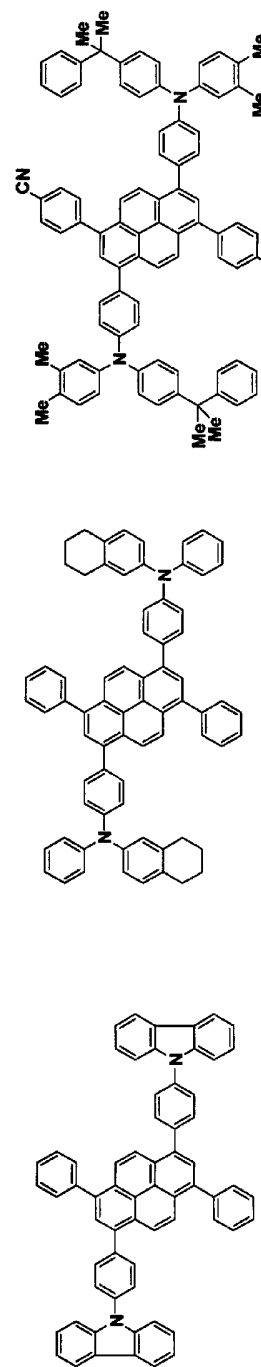
化合物(21)



化合物(22)

化合物(23)

化合物(24)

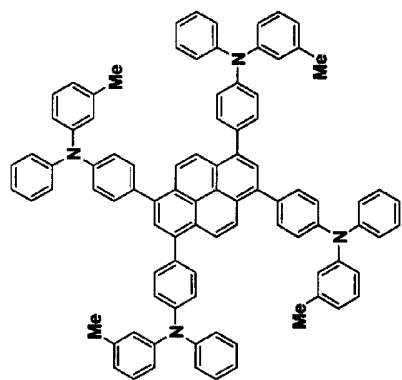


化合物(25)

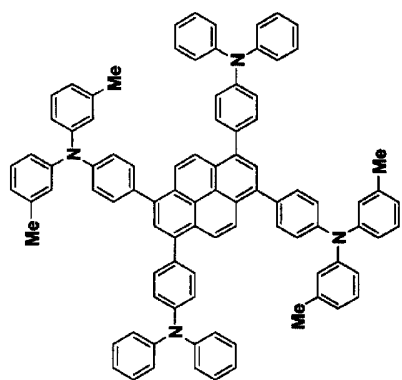
化合物(26)

化合物(27)

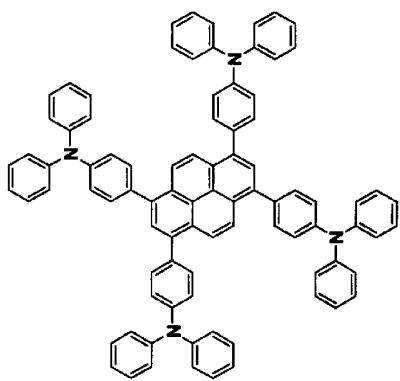
[0028] [化8]



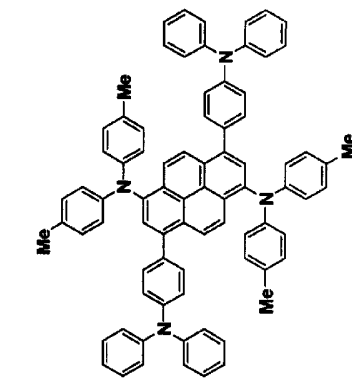
化合物(29)



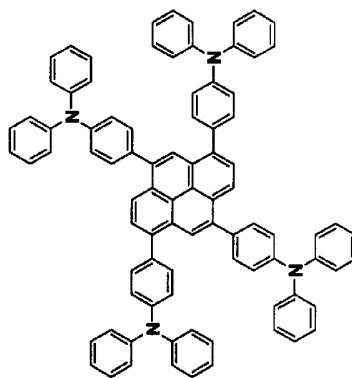
化合物(30)



化合物(31)

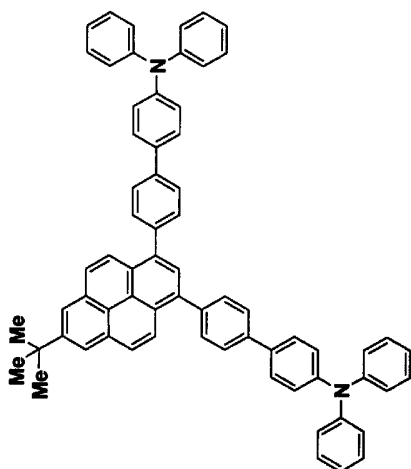


化合物(32)

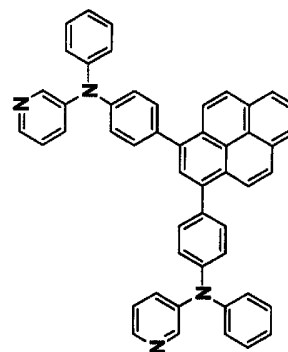


化合物(33)

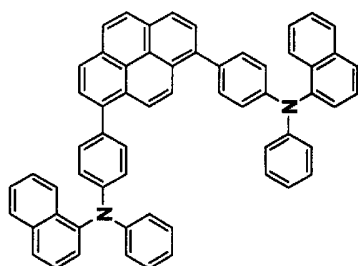
[0029] [化9]



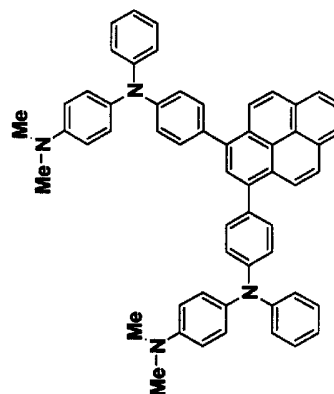
化合物(36)



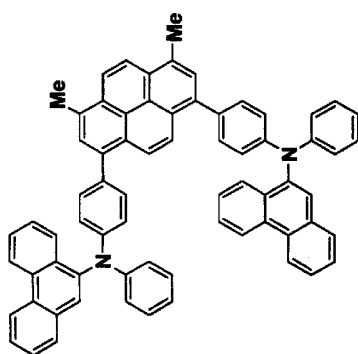
化合物(39)



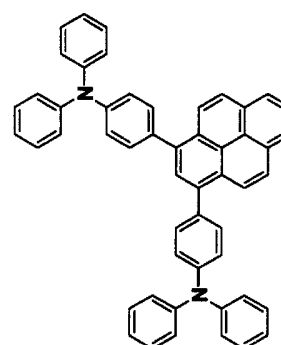
化合物(35)



化合物(38)



化合物(34)



化合物(37)

[0030] 次に、本発明の芳香族アミン誘導体の製造方法について説明する。

本発明の一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体の製造方法は、特に限定されず公知の方法で製造すればよく、例えば、1, 6-ジブロモピレン体、及び誘導体(ジャーナル オブ ケミカルサイエティ パーキン 1 1622頁 (1972)、ジャーナル

オブ マテリアルズ ケミストリー 10巻 315-319頁 (2000))に対し、アリールアミンボロン酸とのパラジウムカップリング(鈴木反応)により芳香族アミン誘導体を製造する。

[0031] 次に、本発明の有機EL素子について説明する。

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、本発明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。

本発明の有機EL素子は、前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、該正孔注入層が、本発明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と好ましい。さらに、前記正孔注入層が、主成分として本発明の芳香族アミン誘導体を含有すると好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、前記発光層が本発明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と好ましい。さらに、前記発光層が、ドーピング材料として本発明の芳香族アミン誘導体を含有すると好ましく、0.1~20重量%含有するとさらに好ましい。

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素子として好ましい。

[0032] 本発明において、有機薄膜層が複数層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の構成で積層したものが挙げられる。

前記複数層には、必要に応じて、本発明の芳香族アミン誘導体に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、前記有機薄膜層を複数層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成に

より形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0033] 本発明の芳香族アミン誘導体と共に発光層に使用できるホスト材料又はドーピング材料としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9, 10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、1, 4-ビス(9'-エチニルアントラセニル)ベンゼン等の縮合多量芳香族化合物及びそれらの誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス-(2-メチル-8-キノリノラート)-4-(フェニルフェノリナート)アルミニウム等の有機金属錯体、トリアリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、オキサゾン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0034] 正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアン誘導体、ナフタロシアン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾ

ール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0035] 本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

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

[0036] フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、 H_2Pc 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、 Cl_2SiPc 、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

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

[0037] 電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもで

きる。

[0038] 本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

前記金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

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

[0039] 本発明の有機EL素子においては、有機薄膜層のいずれかの層中に、前記芳香族アミン誘導体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL

素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

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

[0040] 本発明の有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリ

プロピレン等が挙げられる。

[0041] 本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nm～10 μ mの範囲が適しているが、10nm～0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

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

[0042] 本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても利用できる。

実施例

[0043] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

合成実施例1(化合物(1)の合成)

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、1, 6-ジブROMOピレン5. 2g (14mmol)、4-(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸10g (35mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0. 8g (0. 7mmol)、炭酸ナトリウム水溶液7g (65mmol) / 水33mL、トルエン70mL加え、8時間加熱還流した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール100mLにて洗浄した。得られた粗結晶をトルエンで再結晶し、白色結晶8gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図1)及びFD-MS(フィールドディソープションマススペクトル)の測定により、化合物(1)と同定した(収率80%)。なお、¹H-NMRスペクトルは、Brucker社製DRX-500(重塩化メチレン溶媒)で測定した(以下の合成実施例でも同様)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は380nm、最大蛍光波長は450nmであった。

[0044] 合成実施例2(化合物(12)の合成)

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、1, 6-ジイソプロピル-3, 8-ジブROMOピレン5. 8g (13mmol)、4-(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸9g (31mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0. 8g (0. 7mmol)、炭酸ナトリウム水溶液4g (65mmol) / 水20mL、トルエン30mL、ジメトキシエタン20mLを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール100mLにて洗浄した。得られた粗結晶をトルエンで再結晶し、白色結晶5gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図2)及びFD-MSの測定により、化合物(12)と同定した(収率80%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は390nm、最大蛍光波長は452nmであった。

[0045] 合成実施例3(化合物(15)の合成)

(1) 1, 6-ジイソプロピル-3, 8-ジ(4-クロロフェニル)ピレンの合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、1, 6-ジイソプロピル-3, 8-ジブROMOピレン4. 4g (10mmol)、4-クロロフェニルボロン酸3. 6g (23mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0. 6g (0. 5mmol)、炭酸ナトリウム水溶液5g (65mmol) / 水23mL、トルエン45mLを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターを溶媒

を留去し、目的とする1, 6-ジイソプロピルー3, 8-ジ(4-クロロフェニル)ピレン5g (黄色結晶、収率80%)を得た。

(2) 化合物(15)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、1, 6-ジイソプロピルー3, 8-ジ(4-クロロフェニル)ピレン4. 5g (9mmol)、ビス(3, 4-ジメチルフェニル)アミン4. 2g (19mmol)、酢酸パラジウム0. 1g (1. 5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0. 06g (3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム1. 7g (18mmol)、乾燥トルエン80mLを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール100mLにて洗浄し、淡黄色粉末7. 8gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図3)及びFD-MSの測定により、化合物(15)と同定した(収率95%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は393nm、最大蛍光波長は458nmであった。

[0046] 合成実施例4(化合物(19)の合成)

(1) 1, 6-ジフェニルピレンの合成

アルゴン気流下冷却管付き1L三口フラスコ中に、1, 6-ジブロモピレン20g (55. 6mmol)、フェニルボロン酸16. 3g (133mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム2. 5g (4mol%)、炭酸ナトリウム水溶液26. 5g (65mmol) / 水125mL、トルエン250mLを加えた後、100°Cにて8時間加熱攪拌した。反応終了後、水50mLを加え、結晶を濾取し、水50mL、エタノール100mL、トルエン100mLにて洗浄し、1, 6-ジフェニルピレン(白色粉末)15. 3gを得た(収率99%)。

(2) 1, 6-ジフェニルー3, 8-ジブロモピレンの合成

アルゴン気流下冷却管付き1Lナスフラスコ中に、1, 6-ジフェニルピレン15. 3g (43. 2mmol)、*N*-ブロモスクシンイミド23g (130mmol)、乾燥ジメチルホルムアミド(DMF)600mLを加えた後、50°Cにて8時間加熱攪拌した。反応終了後、水300mLを加えた後、結晶を濾取し、水50mL、メタノール100mLにて洗浄し、1, 6-ジフェニルー3, 8-ジブロモピレン(淡黄色粉末)16. 3gを得た(収率95%)。

(3) 化合物(19)の合成

アルゴン気流下冷却管付き500mL三口フラスコ中に、1, 6-ジフェニルー3, 8-

ジブロモピレン6.1g(12mmol)、4-(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸8.3g(29mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.7g(0.6mmol)、炭酸ナトリウム水溶液5.1g(48mmol)／水24mL、トルエン60mL、ジメトキシエタン30mLを加え、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール100mLにて洗浄し、淡黄色粉末5.7gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図4)及びFD-MSの測定により、化合物(19)と同定した(収率57%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は396nm、最大蛍光波長は463nmあった。

[0047] 合成実施例5(化合物(22)の合成)

(1) 1,6-ジフェニル-3,8-ジ(4-クロロフェニル)ピレンの合成

アルゴン気流下冷却管付き500mL三口フラスコ中に、1,6-ジフェニル-3,8-ジブロモピレン5.7g(11mmol)、4-クロロフェニルボロン酸4.1g(27mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.6g(0.5mmol)、炭酸ナトリウム水溶液5.3g(50mmol)／水30mL、トルエン100mLを加え、8時間加熱還流した。反応終了後、有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターを溶媒を留去し、目的とする1,6-ジフェニル-3,8-ジ(4-クロロフェニル)ピレン6.3g(黄色結晶、収率99%)を得た。

(2) 化合物(22)の合成

アルゴン気流下冷却管付き300mL三口フラスコ中に、1,6-ジフェニル-3,8-ジ(4-クロロフェニル)ピレン6.3g(11mmol)、ビス(3,4-ジメチルフェニル)アミン5.2g(23mmol)、酢酸パラジウム0.1g(1.5mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06g(3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム2.1g(22mmol)、乾燥トルエン80mLを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50mL、メタノール100mLにて洗浄し、淡黄色粉末8.3gを得た。このものは、¹H-NMRスペクトル(図5)及びFD-MSの測定により、化合物(22)と同定した(収率80%)。また、得られた化合物についてトルエン溶液中で測定した最大吸収波長は413nm、最大蛍光波長は473nmであった。

[0048] 実施例1

(1) 有機EL素子の製造

25×75×1.1mmサイズのガラス基板上に、膜厚130nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板にイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、紫外線及びオゾン照射して洗浄した。

次いで、この透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の蒸着槽内の基板ホルダーに装着するとともに、真空槽内の真空度を 1×10^{-3} Paに減圧した後、以下の蒸着条件で、陽極(透明電極)層上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層及び陰極層を順次積層して、有機EL素子を作製した。

正孔注入層: (材料) 上記化合物(1); 蒸着条件2nm/sec; 膜厚60nm

正孔輸送層: (材料) N, N, N', N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4'-ベンジジン; 蒸着条件2nm/sec; 膜厚20nm

発光層: ホスト材料として10-(4-(ナフチレン-1-イル)フェニル)-9-(ナフチレン-2-イル)アントラセン; 蒸着条件2nm/secとドーパントとしてテトラキス(2-ナフチル)-4, 4'-ジアミノスチルベン; 蒸着条件0.2nm/secで同時蒸着; 膜厚40nm (ホスト材料:ドーパントの重量比=40:2)

電子輸送層: (材料) トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム; 蒸着条件2nm/sec; 膜厚20nm

電子注入層: (材料) フッ化リチウム; 蒸着条件0.1nm/sec; 膜厚1nm

陰極層: (材料) アルミニウム; 蒸着条件2nm/sec; 膜厚200nm

(2) 有機EL素子の評価

得られた素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5Vにて発光輝度が $510 \text{cd}/\text{m}^2$ であり、発光色は青色であることを確認した。また、初期発光輝度を $500 \text{cd}/\text{m}^2$ として定電流駆動させたところ、10%輝度減少時間は100時間であった。得られた結果を表1に示す。また、この素子を85°Cで500時間保存したところ、駆動電圧に変化が見られなかった。

[0049] 実施例2~5

実施例1において、正孔注入層の材料として化合物(1)の代わりに表1に記載の材料を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子について実施例1と同様にして評価したところ、表1に示すように全て青色発光が観察され、発光輝度は460～520cd/m²であり、10%輝度減少時間は90～110時間であった。また、これらの素子を85℃で500時間保存したところ、駆動電圧に変化が見られなかった。

[0050] 比較例1

実施例1において、正孔注入層の材料として化合物(1)の代わりに4, 4-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)テルフェニルを用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子について実施例1と同様にして評価したところ、表1に示すように青色発光が観察され、発光輝度は300cd/m²であり、10%輝度減少時間は50時間であった。また、これらの素子を85℃で500時間保存したところ、駆動電圧は2V以上変化した。

[0051] [表1]

表 1

	正孔注入材料	駆動電圧 (V)	発光色	発光輝度 (cd/m ²)	10%輝度減少 時間(時間)	85℃(500時間) 保存後電圧変化
実施例1	(1)	6.5	青色	510	100	変化なし
実施例2	(2)	6.5	青色	520	110	変化なし
実施例3	(3)	6.5	青色	500	100	変化なし
実施例4	(4)	6.5	青色	490	100	変化なし
実施例5	(8)	6.5	青色	460	90	変化なし
比較例1	4,4-ビス(N,N-ジ フェニルアミノ)テル フェニル	6.5	青色	300	50	2V以上

[0052] 実施例6

(1)有機EL素子の製造

25×75×1.1mmサイズのガラス基板の上に、膜厚130nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板にイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、紫外線及びオゾン照射して洗浄した。

次いで、この透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置の蒸着槽内の基板ホルダーに装着するとともに、真空槽内の真空度を1×10⁻³Paに減圧した後、以下の蒸着条件で、陽極(透明電極)層上に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、

電子注入層及び陰極層を順次積層して、有機EL素子を作製した。

正孔注入層：(材料)N',N''-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N',N''-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジアミン;蒸着条件2nm/sec;膜厚60nm

正孔輸送層：(材料)N,N,N',N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4,4'-ベンジジン;蒸着条件2nm/sec;膜厚20nm

発光層：ホスト材料として10-(4-(ナフチレン-1-イル)フェニル)-9-(ナフチレン-2-イル)アントラセン;蒸着条件2nm/secとドーパントとして上記化合物(12);蒸着条件0.1nm/secを同時蒸着;膜厚40nm(ホスト材料:ドーパントの重量比=40:2)

電子輸送層：(材料)トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム;蒸着条件2nm/sec;膜厚20nm

電子注入層：(材料)フッ化リチウム;蒸着条件0.1nm/sec;膜厚1nm

陰極層：(材料)アルミニウム;蒸着条件2nm/sec;膜厚200nm

(2)有機EL素子の評価

得られた素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5Vにて発光輝度が500cd/m²であり、発光色は青色(発光極大波長:459nm)であることを確認した。また、初期発光輝度を2000cd/m²として定電流駆動させたところ、50%輝度減少時間は1000時間であった。また、この素子を85°Cで500時間保存したところ、駆動電圧に変化が見られなかった。

[0053] 実施例7~9

実施例1において、ドーパントとして化合物(12)の代わりに表2に記載の材料を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子について実施例6と同様にして評価したところ、表2に示すように全て青色発光が観察され、発光輝度は500~950cd/m²であり、50%輝度減少時間は100~200時間であった。また、これらの素子を85°Cで500時間保存したところ、駆動電圧に変化が見られなかった。

[0054] 比較例2

実施例1において、発光層の材料として化合物(12)の代わりに1,6-ビス(ジフェ

ニルアミノ)ピレンを用いた他は、実施例6と同様に有機EL素子を作製した。

得られた素子について実施例6と同様にして評価したところ、表2に示すように青色発光(発光極大波長:465nm)が観察され、発光輝度は800cd/m²であり、50%輝度減少時間は600時間と短かった。また、この素子を85°Cで500時間保存したところ、駆動電圧に変化が見られなかった。

以上より、本発明の芳香族アミン誘導体を発光層のドーパントとして使用すると、著しく半減寿命が向上することが分かる。

[0055] [表2]

表 2

	ドーパント	駆動電圧 (V)	発光波長 (nm)	発光輝度 (cd/m ²)	50%輝度減少 時間(時間)	85°C(500時間) 保存後電圧変化
実施例6	(12)	6.5	459	500	1000	変化なし
実施例7	(15)	6.5	465	650	1200	変化なし
実施例8	(19)	6.5	470	800	1500	変化なし
実施例9	(22)	6.5	477	950	2000	変化なし
比較例2	1,6-ビス(ジフェニルアミノ)ピレン	6.5	465	800	600	変化なし

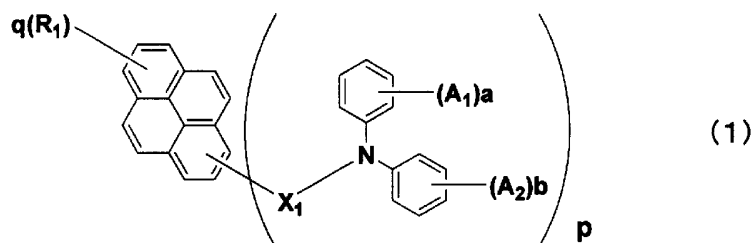
産業上の利用可能性

[0056] 以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機EL素子は、高発光輝度で、耐熱性が高く高温保存性に優れ、長寿命である。このため、車載用などの素子として実用性が高く有用である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表される芳香族アミン誘導体。

[化1]



(式中、 A_1 、 A_2 及び R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアラルキル基、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5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50の複素環基、又はハロゲン原子である。 A_1 と A_2 は、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

a 及び b は、それぞれ0～5の整数であり、 a 、 b が2以上の場合、複数の A_1 、 A_2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

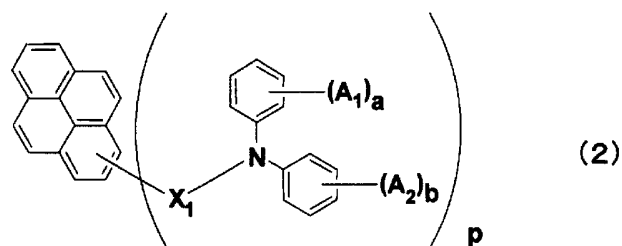
p は1～4の整数であり、 p が2以上の場合、()内の基は同一でも異なってもよい。

q は0～9の整数であり、 q が2以上の場合、複数の R_1 は同一でも異なってもよい。

X_1 は、置換もしくは無置換の炭素数5～50のアリーレン基である。))

[2] 下記一般式(2)で表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。

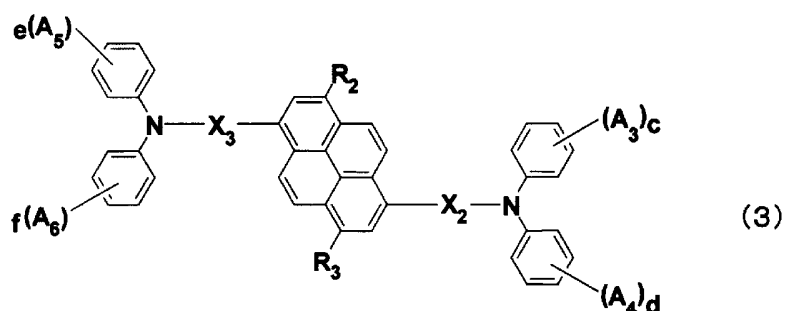
[化2]



(式中、 A_1 、 A_2 、 X_1 、 a 、 b 及び p は前記と同じである。)

[3] 下記一般式(3)で表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。

[化3]



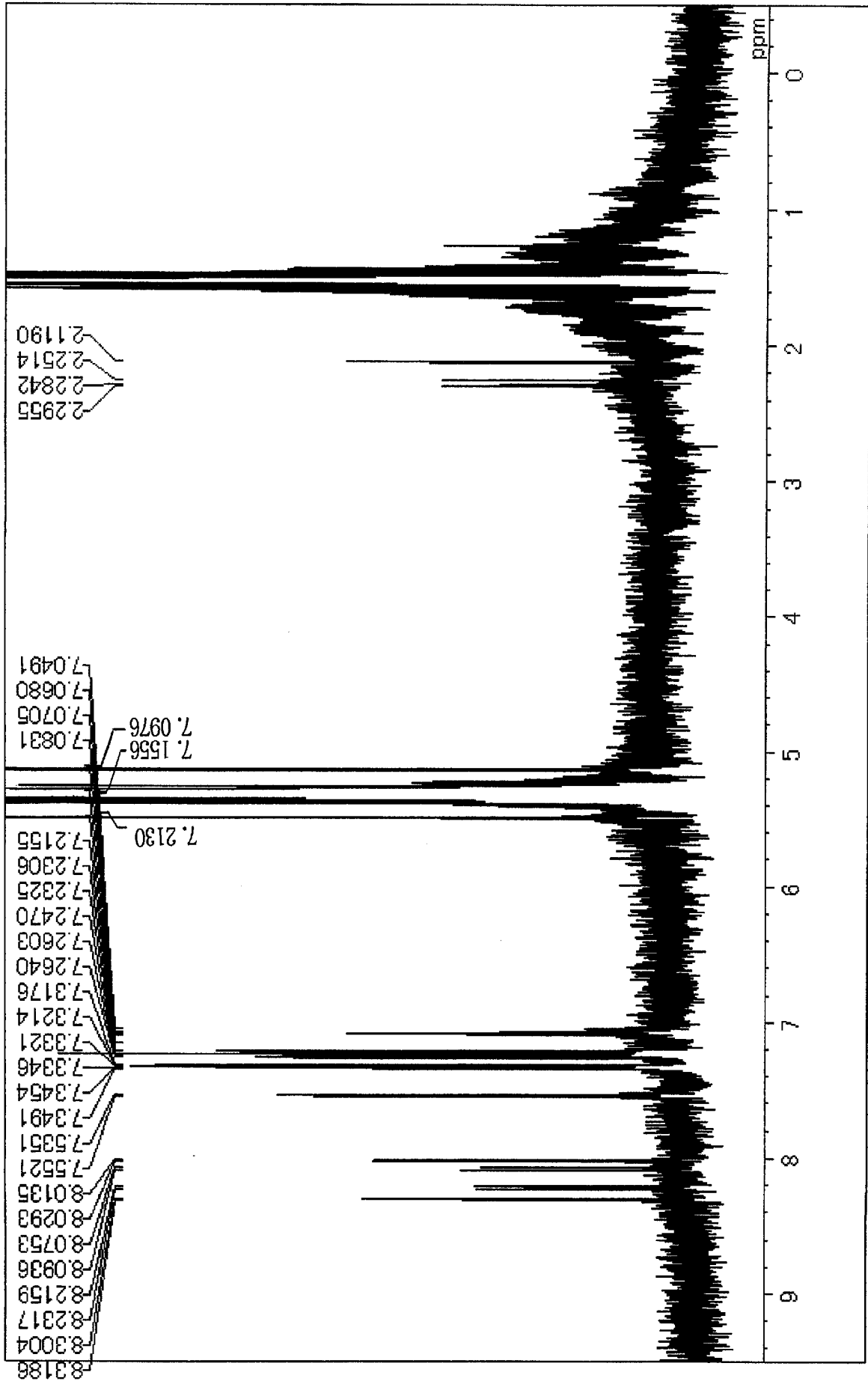
(式中、 $A_3 \sim A_6$ 及び $R_2 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数5~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5~50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5~50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数5~50の複素環基、又はハロゲン原子である。 A_3 と A_4 、 A_5 と A_6 は、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

c 、 d 、 e 及び f は、それぞれ0~5の整数であり、 c 、 d 、 e 、 f が2以上の場合、複数の A_3 、 A_4 、 A_5 、 A_6 は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。

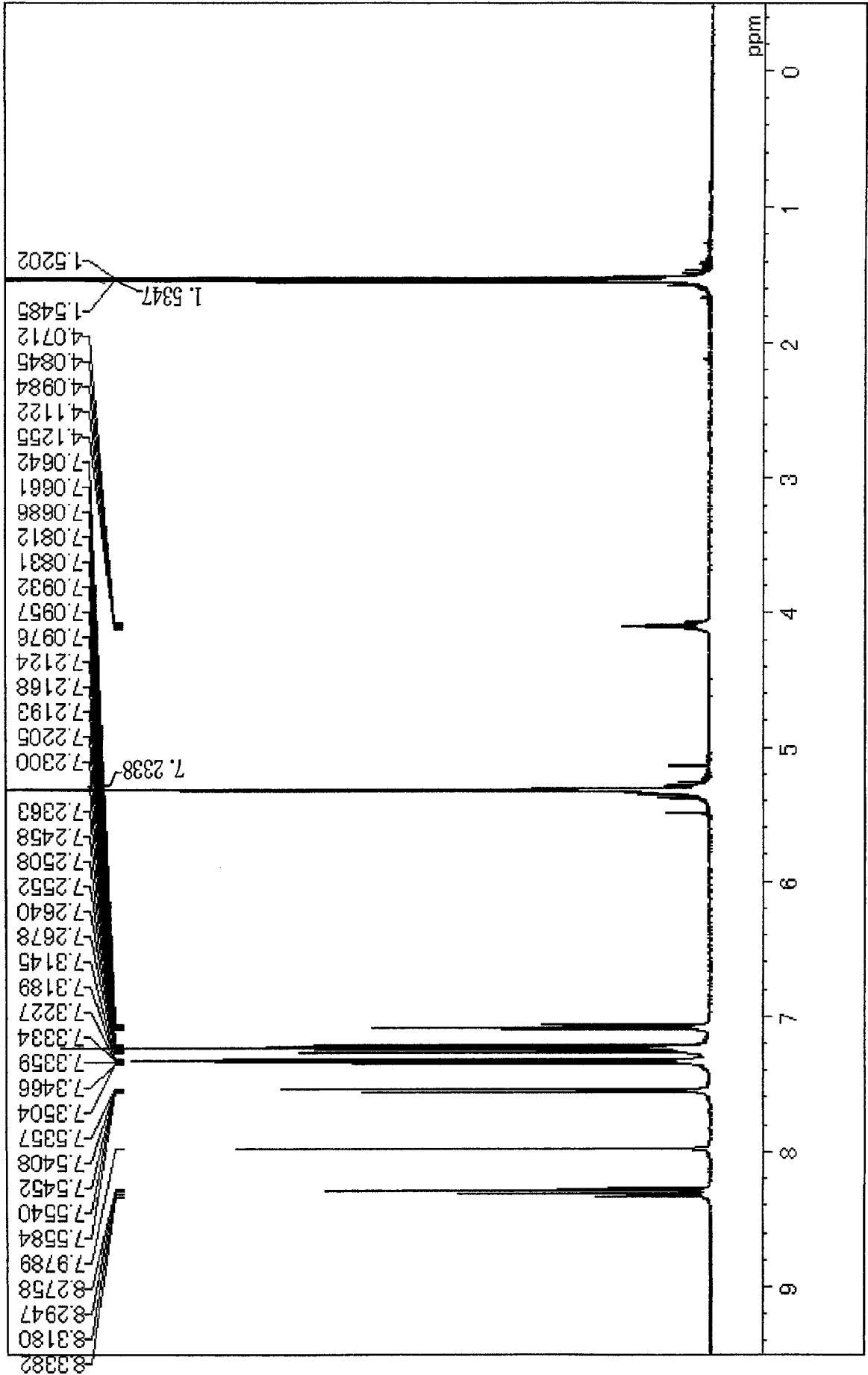
X_2 及び X_3 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数5~50のアリーレン基である。)

- [4] 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に記載の芳香族アミン誘導体。
- [5] 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料である請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。
- [6] 有機エレクトロルミネッセンス素子用ドーピング材料である請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。
- [7] 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。
- [8] 前記有機薄膜層が正孔注入層を有し、該正孔注入層が、請求項1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請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 前記発光層が、請求項1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請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記発光層が、請求項1に記載の芳香族アミン誘導体を0.1～20重量%含有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

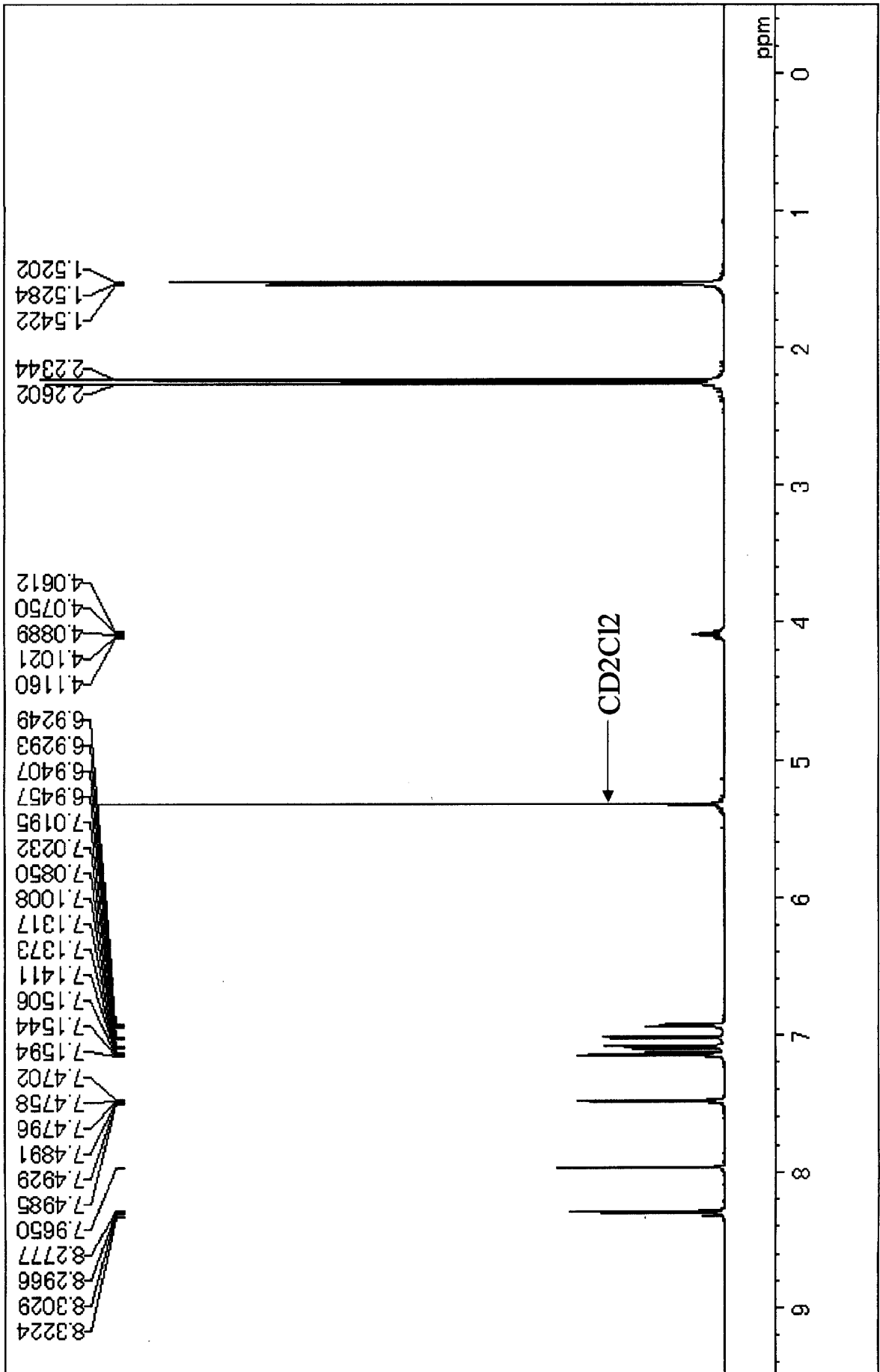
[1]



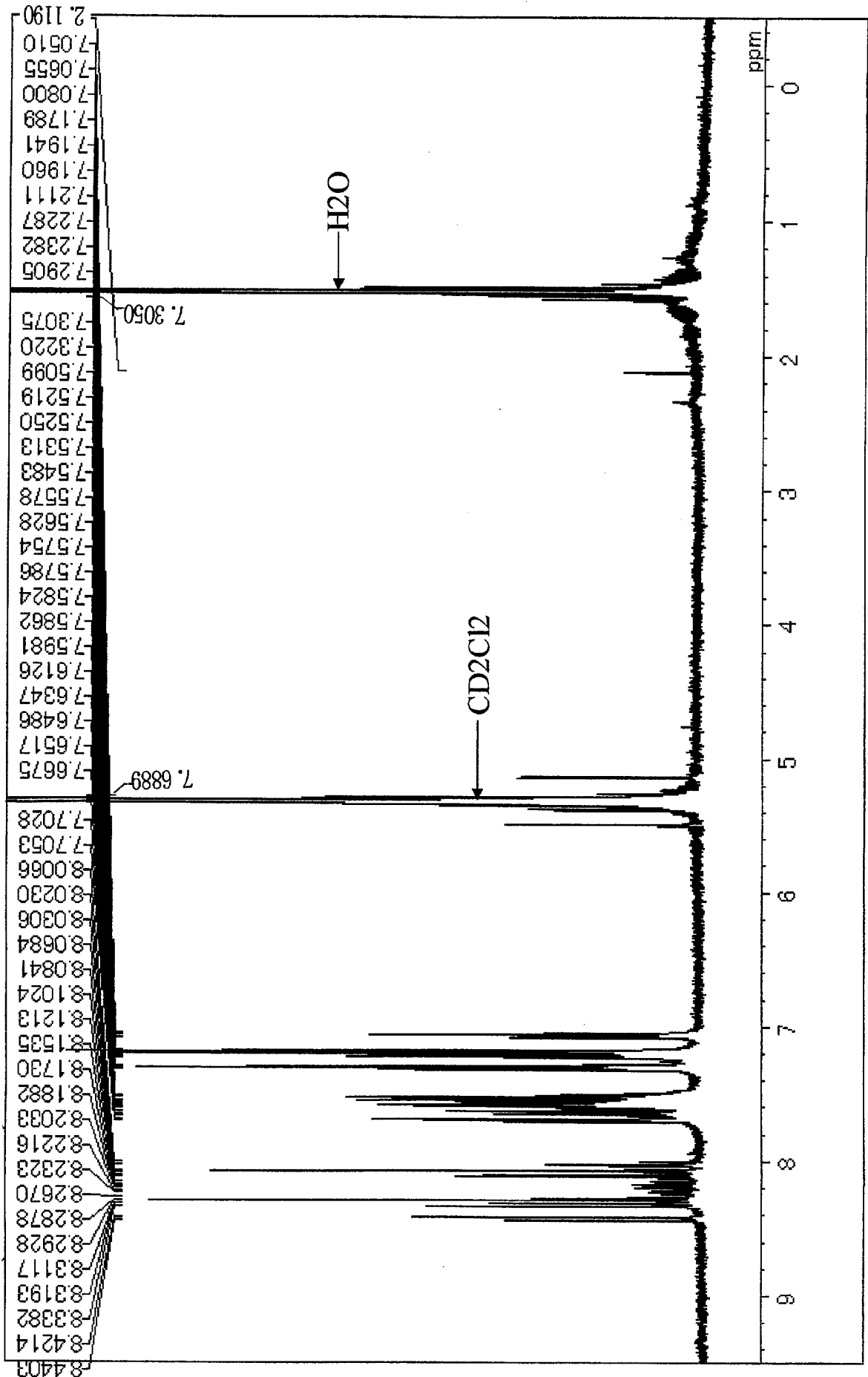
[2]



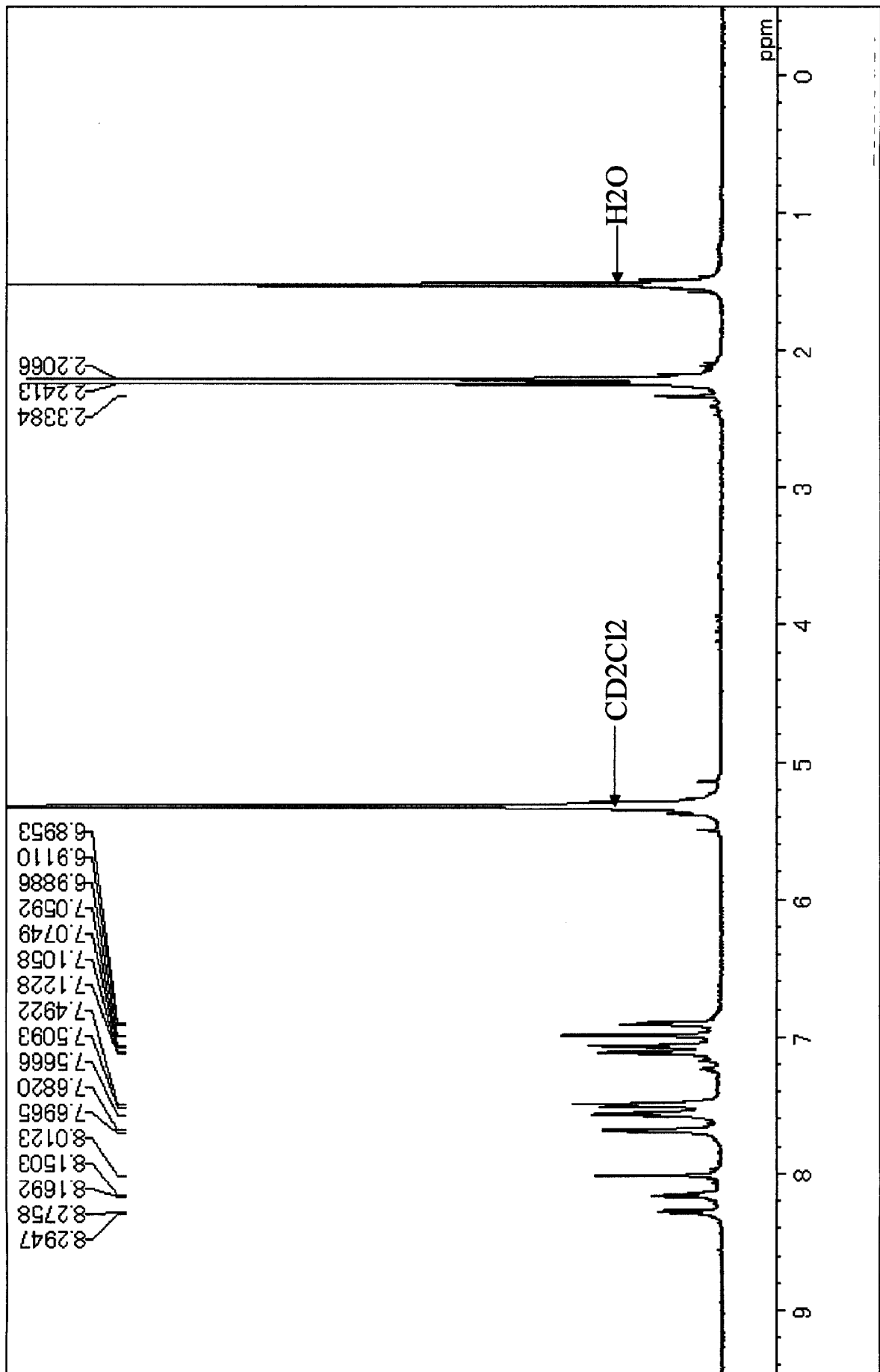
[3]



[4]



[5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C211/54 (2006.01), **H01L51/50** (2006.01), **C09K11/06** (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C211/54, C09K11/06, H01L51/50

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/096743 A1 (Fujitsu Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Example 3; Claims & US 2005/156164 A1 & EP 1619177 A1	1-10
X A	JP 2002-324678 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Par. Nos. [0077], [0080]; Claims (Family: none)	1,4-10 2,3
X A	JP 2003-109765 A (Canon Inc.), 11 April, 2003 (11.04.03), Par. No. [0059]; Claims (Family: none)	1,2,4-10 3

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 17 April, 2006 (17.04.06)	Date of mailing of the international search report 25 April, 2006 (25.04.06)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-240245 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Par. Nos. [0013], [0014]; Claims (Family: none)	1, 2, 4-10 3
X A	JP 2004-87245 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), Par. Nos. [0053] to [0055]; Claims (Family: none)	1, 4-10 2, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C211/54 (2006.01), H01L51/50 (2006.01), C09K11/06 (2006.01)		
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. C07C 211/54, C09K 11/06, H01L 51/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2004/096743 A1(富士通株式会社)2004.11.11, 実施例3, 請求の範囲 & US 2005/156164 A1 & EP 1619177 A1	1-10
X A	JP 2002-324678 A(富士写真フイルム株式会社)2002.11.08, 【0077】【0080】特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-10 2, 3
X A	JP 2003-109765 A(キャノン株式会社)2003.04.11, 【0059】特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 04. 2006	国際調査報告の発送日 25. 04. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉良 優子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3036

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
X A	JP 6-240245 A(株式会社リコー)1994.08.30, 【0013】【0014】特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
X A	JP 2004-87245 A(富士写真フイルム株式会社)2004.03.18, 【0053】-【0055】特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-10 2, 3