

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003－238560
(P2003－238560A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 D333/20		C 0 7 D333/20	3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 4 C 0 2 3
33/22		33/22	D
// C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06	690

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17数)

(21)出願番号 特願2002－36873(P2002－36873)

(22)出願日 平成14年2月14日(2002.2.14)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 中塚 正勝

千葉県袖ヶ浦市長浦580－32 三井化学株式
会社内

(72)発明者 島村 武彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580－32 三井化学株式
会社内

(72)発明者 石田 努

千葉県袖ヶ浦市長浦580－32 三井化学株式
会社内

最終頁に続く

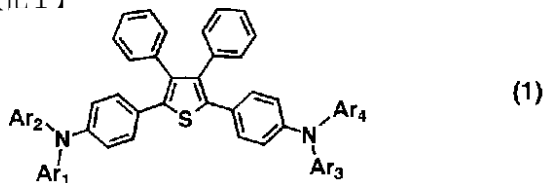
(54)【発明の名称】 アミン化合物

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに
適した新規なアミン化合物を提供する。

【解決手段】 一般式（1）で表されるアミン化合物。

【化1】

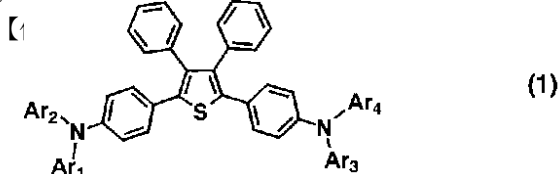


〔式中、A r₁～A r₄はそれぞれ独立に、置換または未
置換のアリール基を表し、さらに、A r₁とA r₂および
A r₃とA r₄は結合している窒素原子と共に含窒素複素
環を形成していてもよいを表す（但し、A r₁～A r₄の
少なくとも1個は置換または未置換のフェナントリル基
を表す）〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるアミン化合物

。



〔式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表す(但し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の少なくとも1個は置換または未置換のフェナントリル基を表す)〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアミン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アミン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。機能材料としては、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に使用されてきた。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロミネッセンス素子：有機EL素子)の正孔注入輸送材料に有用であることが提案されている[Appl. Phys. Lett., 51、913 (1987)]。有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、4, 4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニルを用いることが提案されている[Jpn. J. Appl. Phys., 27、L269 (1988)]。

【0003】また、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料として、例えば、2, 5-ビス[4'-(N, N-ジアリールアミノ)フェニル]-3, 4-ジフェニルチオフェン誘導体[例えば、2, 5-ビス[4'-(N-フェニル-N-(2'-ナフチル)アミノ)フェニル]-3, 4-ジフェニルチオフェン、2, 5-ビス[4'-(N-フェニル-N-(4'-フェニルフェニル)アミノ)フェニル]-3, 4-ジフェニルチオフェン]を用いることが提案されている(特開平10-125468号公報)。しかしながら、これらのアミン化合物を正孔注入輸送材料とする有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの難点がある。現在では、一層改良された有機電界発光素子を得るためにも、新規なアミン化合物が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なアミン化合物を提供することである。さらに詳しくは、有機電界発光素子の正孔注入輸送材料などに適した

*新規なアミン化合物を提供することである。

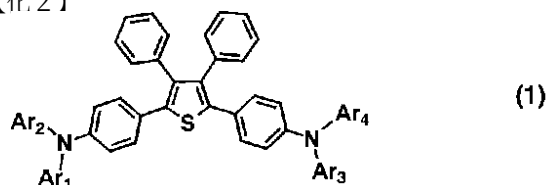
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々のアミン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①一般式(1)で表されるアミン化合物である。

【0006】

【化2】



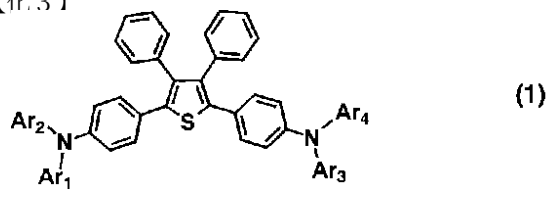
【0007】〔式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表す(但し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の少なくとも1個は置換または未置換のフェナントリル基を表す)〕

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明は、一般式(1)で表されるアミン化合物である。

【0009】

【化3】



【0010】〔式中、 $Ar_1 \sim Ar_4$ はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよいを表す(但し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の少なくとも1個は置換または未置換のフェナントリル基を表す)〕

【0011】一般式(1)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。

【0012】 $Ar_1 \sim Ar_4$ は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基または総炭素数3~20の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、置換基と

して、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～14のアルキル基、炭素数1～14のアルコキシ基、あるいは炭素数6～10のアリール基で単置換または多置換されていてよい総炭素数6～20の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、あるいは炭素数6～10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてよい総炭素数6～16の炭素環式芳香族基である。

【0013】但し、 $Ar_1 \sim Ar_4$ の少なくとも1個は置換または未置換のフェナントリル基を表し、より好ましくは、置換または未置換の1-フェナントリル基、あるいは置換または未置換の9-フェナントリル基を表す。

【0014】 $Ar_1 \sim Ar_4$ の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、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、9-フェナントリル基、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチ

ルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジイソブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、3-メチル-1-フェナントリル基、5-メチル-1-フェナントリル基、6-tert-ブチル-1-フェナントリル基、6-メチル-2-フェナントリル基、1-メチル-9-フェナントリル基、8-メチル-9-フェナントリル基、2-メチル-9-フェナントリル基、2-エチル-9-フェナントリル基、3-メチル-9-フェナントリル基、3-n-ブチル-9-フェナントリル基、6-メチル-9-フェナントリル基、10-メチル-9-フェナントリル基、2, 3-ジメチル-9-フェナントリル基、3, 6-ジメチル-9-フェナントリル基、

【0015】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-イソペンチルオキシフェニル基、4-ネオペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-4-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2

ーメトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、1-メトキシ-9-フェナントリル基、2-メトキシ-9-フェナントリル基、3-メトキシ-9-フェナントリル基、10-メトキシ-9-フェナントリル基、3-メトキシ-7-メチル-9-フェナントリル基、

【0016】4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、2-(4'-メチルフェニル)-9-フェナントリル基、3-フェニル-9-フェナントリル基、6-フェニル-1-フェナントリル基、3-フェニル-1-フェナントリル基、

【0017】4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、2-ブromoフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブromo-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 5-ジブromoフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-クロロ-4-メチルフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4, 6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル基、1-クロロ-9-フェナントリル基、3-フルオロ-9-フェナントリル基、7-クロロ-9-フェナントリル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0018】一般式(1)で表される化合物において、さらに、 Ar_1 と Ar_2 および Ar_3 と Ar_4 は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、好ましくは、 $-NAr_1Ar_2$ および $-NAr_3Ar_4$ は、置換または未置換のN-カルバゾリイル基、置換または未置換のN-フェノキサジニル基、あるいは置換または未置換のN-フェノチアジニル基を形成していてもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよいN-カルバゾリイル基、N-フェノキサジニル基、あるいはN-フェノチアジニル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよいN-カルバゾリイル基、N-フェノキサジニル基、あるいはN-フェノチアジニル基であり、さらに好ましくは、未置換のN-カルバゾリイル基、未置換のN-フェノキサジニル基、あるいは未置換のN-フェノチアジニル基である。

【0019】 $-NAr_1Ar_2$ および $-NAr_3Ar_4$ は含窒素複素環を形成していてもよく、具体例としては、例えば、N-カルバゾリイル基、2-メチル-N-カルバゾリイル基、3-メチル-N-カルバゾリイル基、4-メチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリイル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリイル基、3-n-デシル-N-カルバゾリイル基、3, 6-ジメチル-N-カルバゾリイル基、2-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-メトキシ-N-カルバゾリイル基、3-エトキシ-N-カルバゾリイル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリイル基、3-フェニル-N-カルバゾリイル基、3-(4'-メチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリイル基、3-クロロ-N-カルバゾリイル基、N-フェノキサジニル基、N-フェノチアジニル基、2-メチル-N-フェノチアジニル基などを挙げることができる。

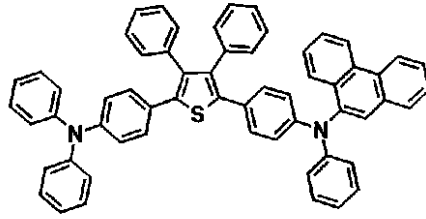
【0020】一般式(1)で表されるアミン化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

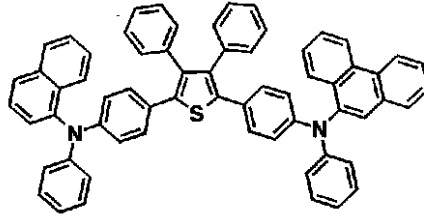
7
例示化合物番号

* * 【化4】

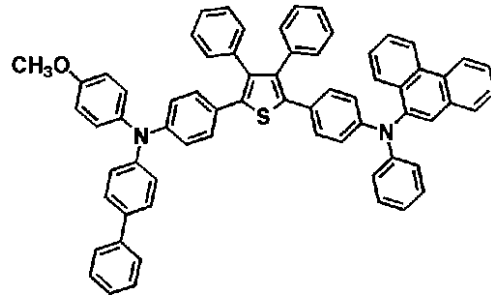
1



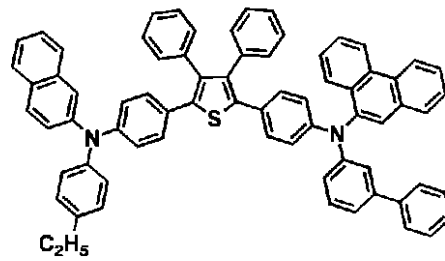
2



3



4



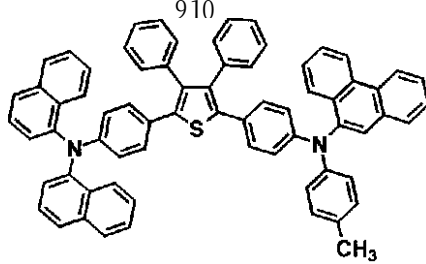
【0022】

【化5】

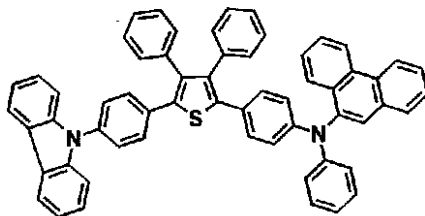
(6)

910

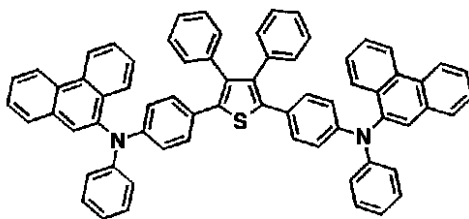
5



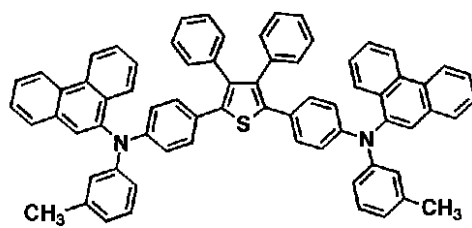
6



7

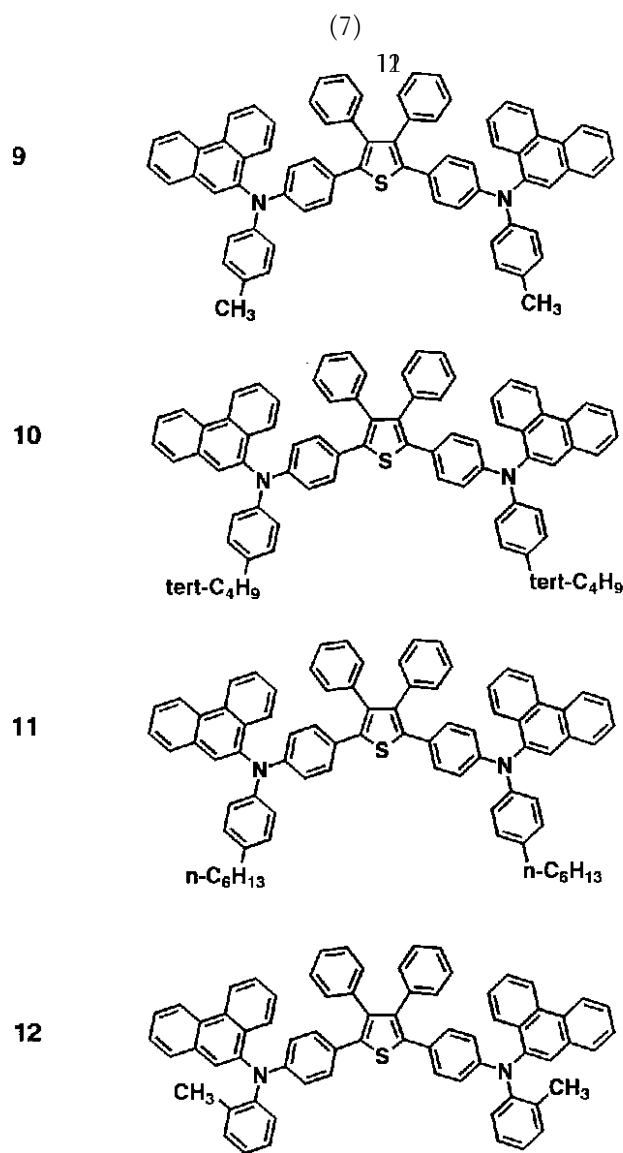


8



【0023】

【化6】

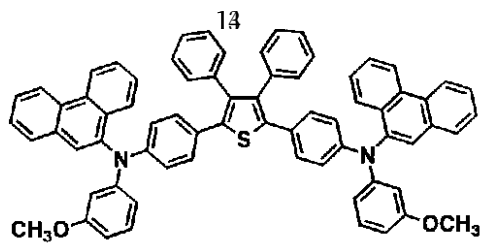


【0024】

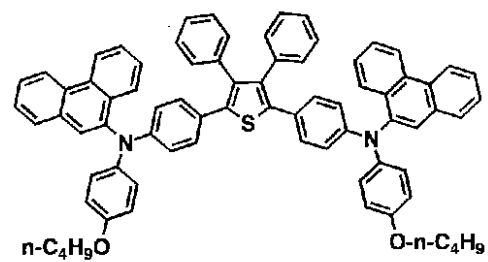
【化7】

(8)

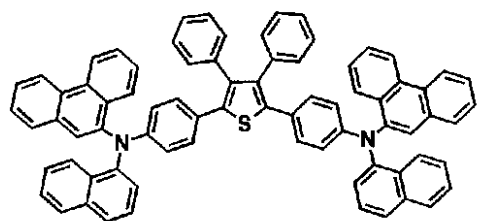
13



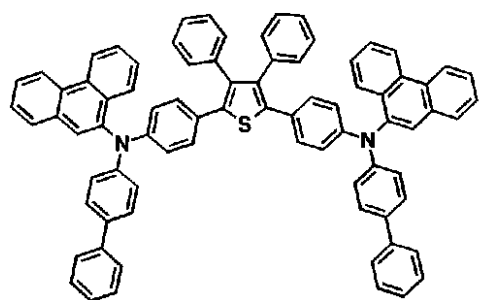
14



15



16

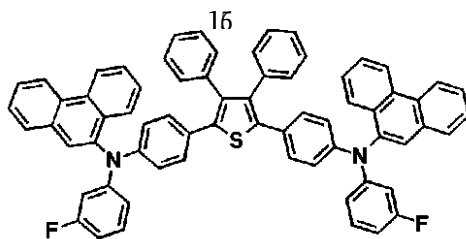


【0025】

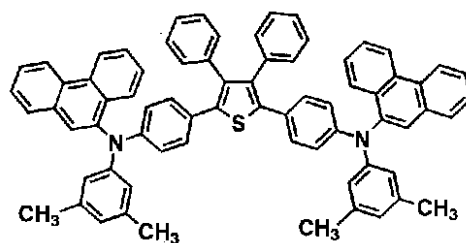
【化8】

(9)

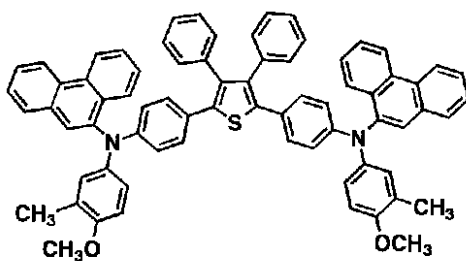
17



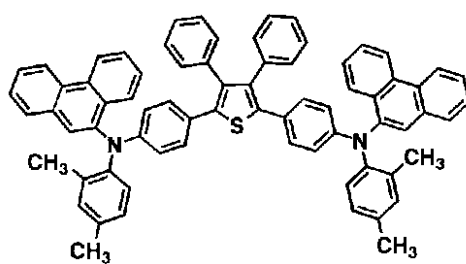
18



19



20

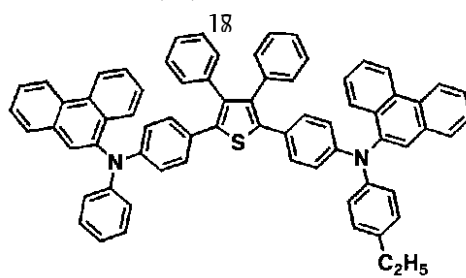


【0026】

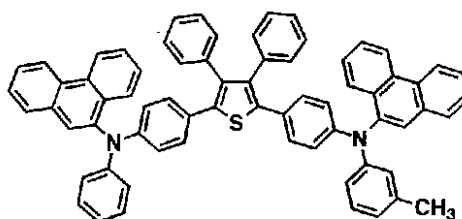
【化9】

(10)

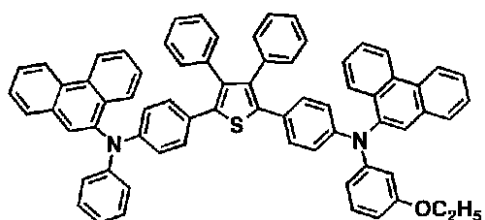
21



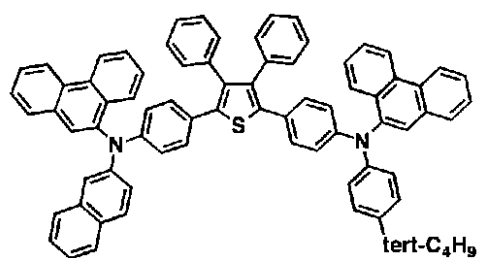
22



23



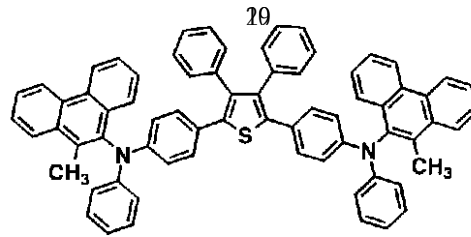
24



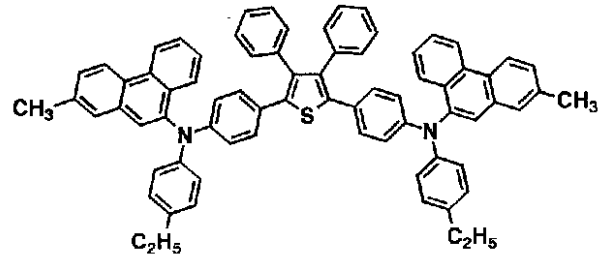
【0027】

【化10】

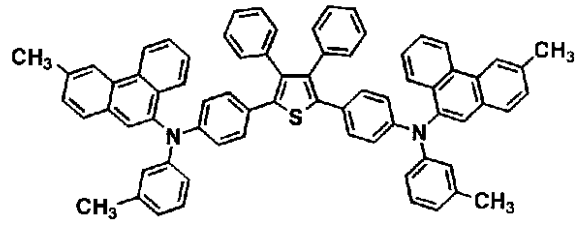
25



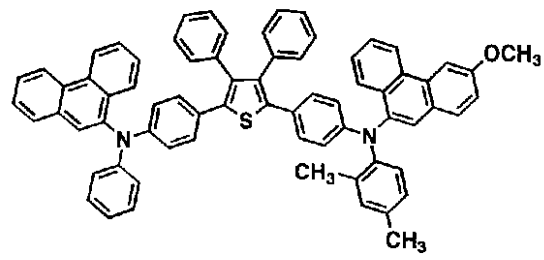
26



27



28



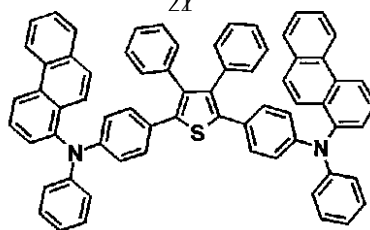
【0028】

【化11】

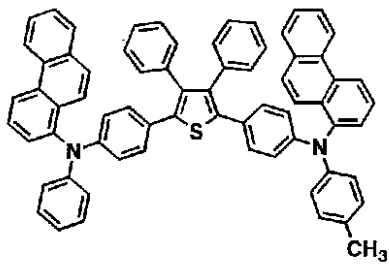
(12)

21

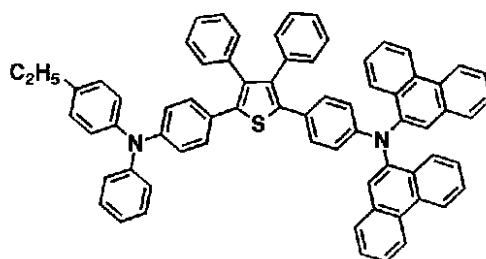
29



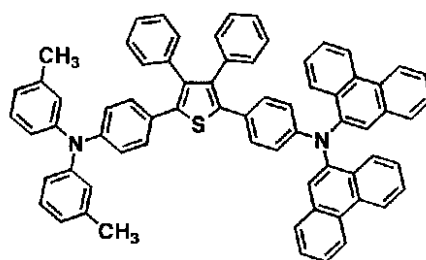
30



31



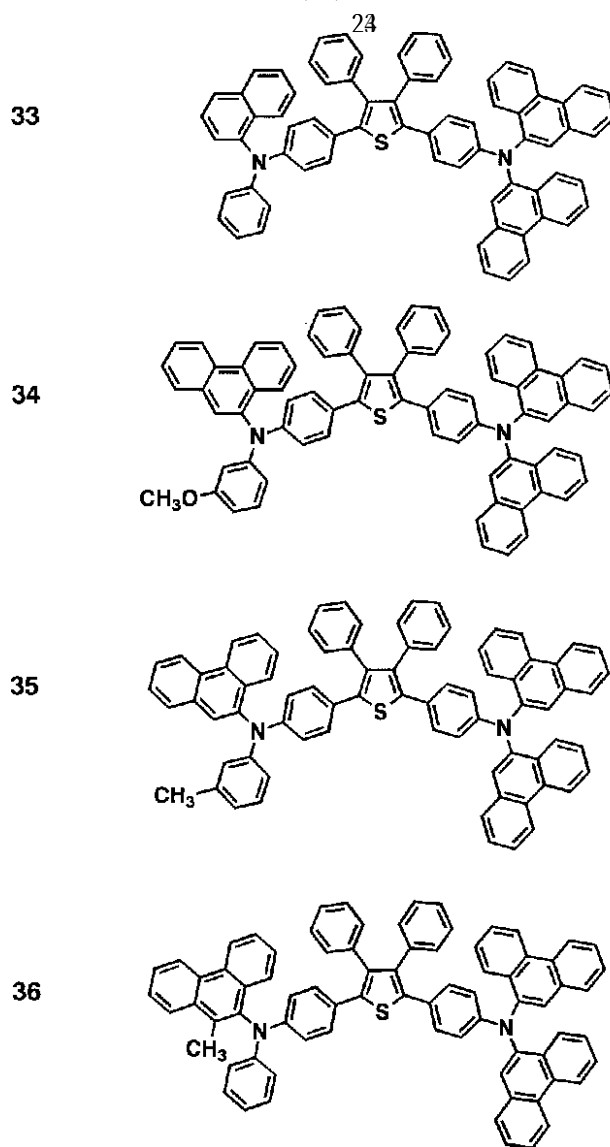
32



【0029】

【化12】

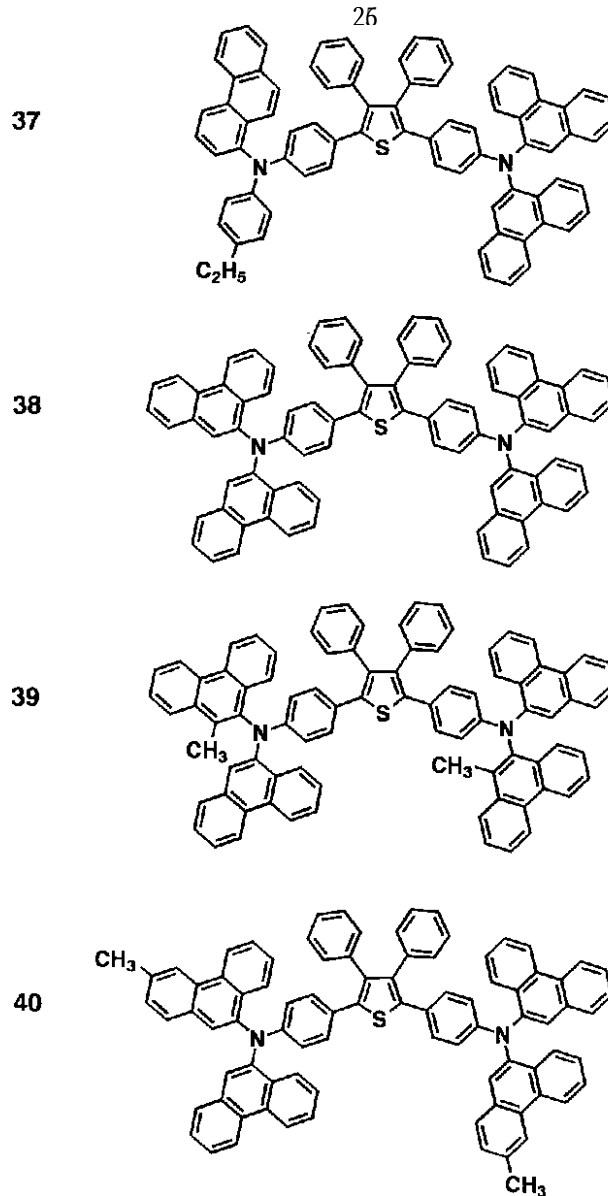
(13)



【0030】

【化13】

(14)



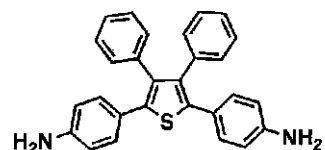
【0031】一般式(1)で表されるアミン化合物は、其自体公知の方法により製造することができる。

【0032】すなわち、一般式(1)で表されるアミン化合物は、例えば、一般式(2)で表される化合物と、一般式(3)で表される化合物、一般式(4)で表される化合物、一般式(5)で表される化合物、および一般式(6)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することができる。

【0033】

【化14】

10



(2)



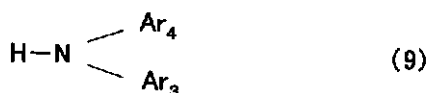
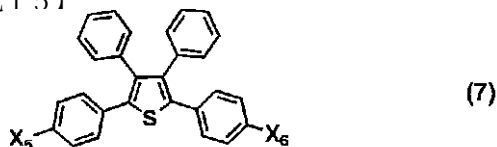
【0034】〔上式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_4$ はハロゲン原子を表し、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は一般式(1)と同じ意味を表す〕

【0035】また、一般式(1)で表されるアミン化合物

物は、例えば、一般式(7)で表される化合物と、一般式(8)で表される化合物、および一般式(9)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することもできる。

【0036】

【化15】



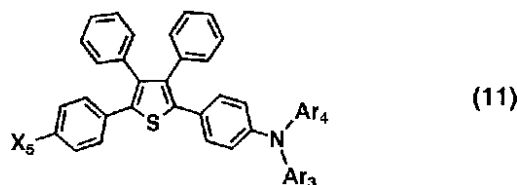
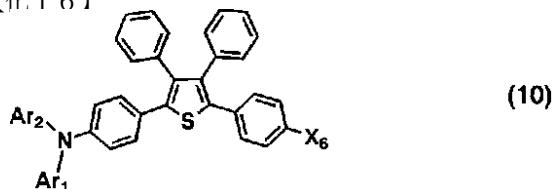
【0037】〔上式中、X5、X6 はハロゲン原子を表し、Ar1～Ar4 は一般式(1)と同じ意味を表す〕

【0038】さらには、一般式(1)で表されるアミン化合物は、例えば、一般式(7)で表される化合物と、一般式(8)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させて、一般式(10)で表される化合物を製造した後、さらに一般式(9)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することもできる。

【0039】もちろん、一般式(1)で表されるアミン化合物は、例えば、一般式(7)で表される化合物と、一般式(9)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させて、一般式(11)で表される化合物を製造した後、さらに一般式(8)で表される化合物を、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することもできる。

【0040】

【化16】



【0041】〔上式中、X5、X6 はハロゲン原子を表

し、Ar1～Ar4 は一般式(1)と同じ意味を表す〕

【0042】一般式(3)～(7)、一般式(10)および一般式(11)において、X1～X6 はハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表し、さらに好ましくは、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】実施例1 例示化合物番号1の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2,5-ビス(4'-ヨードフェニル)-3,4-ジフェニルチオフェン64g、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミン27g、金属銅粉10g、および無水炭酸カリウム20gをo-ジクロロベンゼン(200g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(400g)を加え、析出した黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液：トルエン)で処理し、2-[4'-[N-(9''-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]フェニル]-5-(4'''-ヨードフェニル)-3,4-ジフェニルチオフェンを32g得た。さらに、窒素雰囲気下で、この化合物7.8g、N,N-ジフェニルアミン2.0g、金属銅粉2g、および無水炭酸カリウム5gをo-ジクロロベンゼン(30g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(100g)を加え、析出した黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液：トルエン)で精製した後、さらに、減圧下(10⁻⁶torr)で昇華精製(300℃)し、黄色の固体として、例示化合物番号1の化合物を5.8g得た。ガラス転移温度128℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0045】実施例2 例示化合物番号2の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニルアミンを使用する代わりに、N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号2の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度144℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0046】実施例3 例示化合物番号6の化合物の製造

実施例1において、N,N-ジフェニルアミンを使用する代わりに、カルバゾールを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号6の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度147℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0047】実施例4 例示化合物番号7の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 5-ビス(4'-ヨードフェニル)-3, 4-ジフェニルチオフェン6. 4 g、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミン2. 7 g、金属銅粉1 g、および無水炭酸カリウム4 gをo-ジクロロベンゼン(50 g)中、190℃で15時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(200 g)を加え、析出した黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液: トルエン)で精製した後、さらに、減圧下(10⁻⁶ torr)で昇華精製(300℃)し、黄色の固体として、例示化合物番号7の化合物を5. 6 g得た。ガラス転移温度163℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0048】実施例5 例示化合物番号9の化合物の製造

実施例4において、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(4'-メチルフェニル)アミンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号9の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度164℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0049】実施例6 例示化合物番号13の化合物の製造

実施例4において、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(3'-メトキシフェニル)アミンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号13の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度155℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0050】実施例7 例示化合物番号15の化合物の製造

実施例4において、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(1'-ナフチル)アミンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号15の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度195℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0051】実施例8 例示化合物番号16の化合物の製造

実施例4において、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(4'-フェニルフェニル)アミンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号16の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度193℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0052】実施例9 例示化合物番号18の化合物の

製造

実施例4において、N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(3', 5'-ジメチルフェニル)アミンを使用した以外は、実施例4に記載の方法に従い、例示化合物番号19の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度168℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0053】実施例10 例示化合物番号22の化合物の製造

実施例1において、N, N-ジフェニルアミンを使用する代わりに、N-(9-フェナントリル)-N-(3'-メチルフェニル)アミンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号22の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度152℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0054】実施例11 例示化合物番号31の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2, 5-ビス(4'-ヨードフェニル)-3, 4-ジフェニルチオフェン6. 4 g、N, N-ジ(9-フェナントリル)アミン3. 7 g、金属銅粉10 g、および無水炭酸カリウム20 gをo-ジクロロベンゼン(200 g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(400 g)を加え、析出した黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液: トルエン)で処理し、2-[4'-[N, N-ジ(9'-フェナントリル)アミノ]フェニル]-5-(4''-ヨードフェニル)-3, 4-ジフェニルチオフェンを3. 5 g得た。さらに、窒素雰囲気下で、この化合物8. 8 g、N-(4-エチルフェニル)-N-フェニルアミン2. 0 g、金属銅粉2 g、および無水炭酸カリウム5 gをo-ジクロロベンゼン(30 g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱濾過した後、濾液にメタノール(100 g)を加え、析出した淡黄色の固体を濾過、乾燥した。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液: トルエン)で精製した後、さらに、減圧下(10⁻⁶ torr)で昇華精製(300℃)し、黄色の固体として、例示化合物番号31の化合物を6. 1 g得た。ガラス転移温度154℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0055】実施例12 例示化合物番号33の化合物の製造

実施例11において、N-(4-エチルフェニル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミンを使用した以外は、実施例11に記載の方法に従い、例示化合物番号33の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度177℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0056】実施例13 例示化合物番号35の化合物の製造

実施例11において、N-(4-エチルフェニル)-N-フェニルアミンを使用する代わりに、N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミンを使用した以外は、実施例11に記載の方法に従い、例示化合物番号35の化合物を黄色の固体として製造した。ガラス転移温度165℃であり、明瞭な融点を示さなかった。

【0057】応用例1

厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV/オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を 3×10^{-6} Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、例示化合物番号1の化合物を、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、その上に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ねた発光層とした。さらにその上に、陰極として、マグネシウムと銀を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに共蒸着(重量比10:1)して陰極とし、有機電界発光素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に直流電圧を印加し、50℃、乾燥雰囲気下、10mA/cm²の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.6V、輝度470cd/m²の緑色の発光が確認された。輝度の半減期は760時間であった。

【0058】応用例2~4

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号1の化合物を使用する代わりに、例示化合物番号7の化合物(応用例2)、例示化合物番号16の化合物(応用例3)、例示化合物番号22の化合物(応用例4)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を(第1表)に示した。

*

*【0059】比較例1~3

応用例1において、正孔注入輸送層の形成に際して、例示化合物番号1の化合物を使用する代わりに、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3'-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル(比較例1)、2,5-ビス[4'-[N-フェニル-N-(2'-ナフチル)アミノ]フェニル]-3,4-ジフェニルチオフェン(比較例2)、2,5-ビス[4'-[N-フェニル-N-(4'-フェニルフェニル)アミノ]フェニル]-3,4-ジフェニルチオフェン(比較例3)を使用した以外は、応用例1に記載の方法により有機電界発光素子を作製した。各素子からは緑色の発光が確認された。さらにその特性を調べ、結果を(第1表)に示した。

【0060】

【表1】

第1表

有機電界 発光素子	初期特性(50℃)		半減期 (50℃) (hr)
	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	
応用例2	480	6.8	800
応用例3	480	6.6	780
応用例4	470	6.7	760
比較例1	300	6.6	5
比較例2	420	6.5	150
比較例3	430	6.5	180

【0061】

【発明の効果】本発明により、新規なアミン化合物を提供することが可能になった。特に、有機電界発光素子用の正孔注入輸送材料として優れた特性を有するアミン化合物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 田辺 良満
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 戸谷 由之
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 DB03
4C023 CA07

专利名称(译)	胺化合物		
公开(公告)号	JP2003238560A	公开(公告)日	2003-08-27
申请号	JP2002036873	申请日	2002-02-14
[标]申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三井化学株式会社		
[标]发明人	中塚正勝 島村武彦 石田努 田辺良満 戸谷由之		
发明人	中塚 正勝 島村 武彦 石田 努 田辺 良満 戸谷 由之		
IPC分类号	H01L51/50 C07D333/20 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D333/20 H05B33/14.A H05B33/22.D C09K11/06.690 C07D409/10 C07D413/10 C07D417/10		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/DB03 4C023/CA07 3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD78 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC92 4C063/DD08 4C063/DD12 4C063/DD14 4C063/DD26 4C063/DD52 4C063/DD62 4C063/DD75 4C063/EE10		
其他公开文献	JP4167430B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种适用于有机电致发光器件的空穴注入/传输材料的新型胺化合物。通式(1)表示的胺化合物。[化学1] (式中，Ar1～Ar4分别独立地表示取代或未取代的芳基，进而，Ar1和Ar2以及Ar3和Ar4是表示可以与键合的氮原子一起形成含氮杂环(假设Ar1至Ar4中的至少一个代表取代或未取代的菲基))

【化1】

