

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3650218号

(P3650218)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.CI.⁷

F 1

C07C 211/54

C07C 211/54

C09K 11/06

C09K 11/06

請求項の数 4 (全 35 頁)

(21) 出願番号

特願平8-140960

(22) 出願日

平成8年5月10日(1996.5.10)

(65) 公開番号

特開平9-301934

(43) 公開日

平成9年11月25日(1997.11.25)

審査請求日

平成15年3月12日(2003.3.12)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 394013644

ケミプロ化成株式会社

兵庫県神戸市中央区京町83番地

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

(74) 代理人 100100664

弁理士 川島 利和

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 福岡 直彦

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3

号 ケミプロ化成株式会社内

(72) 発明者 武田 孝

兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番3

号 ケミプロ化成株式会社内

最終頁に続く

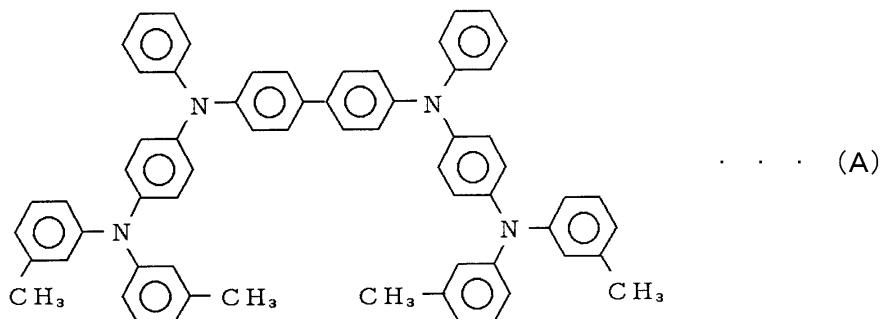
(54) 【発明の名称】高分子量芳香族アミン化合物およびそれよりなるホール輸送性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学構造式(A)

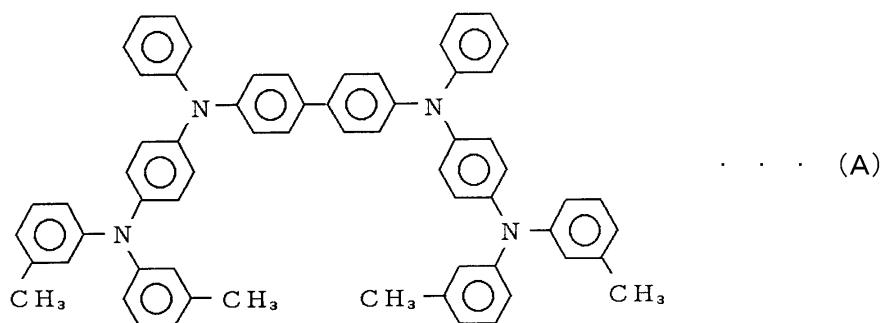
【化1】

で示される高分子量芳香族アミン化合物。

【請求項2】

下記化学構造式(A)

【化2】



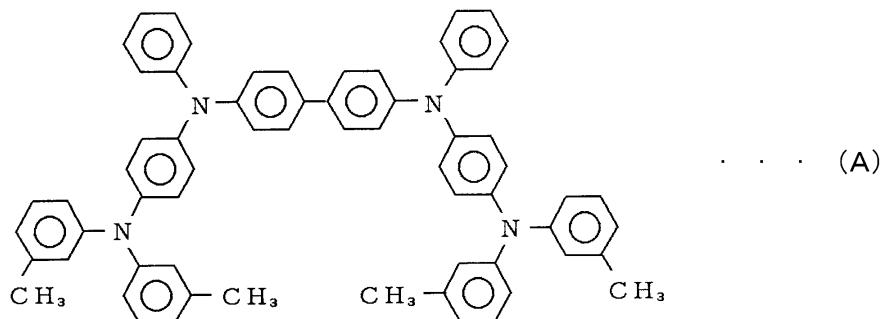
10

で示される高分子量芳香族アミン化合物よりなるホール輸送性材料。

【請求項3】

下記化学構造式(A)

【化3】



20

で示される高分子量芳香族アミン化合物よりなるホール注入性材料。

30

【請求項4】

前記化学構造式(A)で示される高分子量芳香族アミン化合物よりなるホール輸送性材料またはホール注入性材料を含有する有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機EL素子などのホール輸送性材料として有用な高分子量芳香族アミン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に機能性色素分子は平面的であり結晶性が高い。このような色素分子を薄膜化して機能性デバイスを作製する場合、理想的には単結晶薄膜の作製がベストである。しかし、実際には多結晶の膜が生成しやすく、結晶粒界は電荷トラップや上部電極の作製の際、電気的短絡の原因となる。したがって、簡単な方法でマクロな均一性を得るための別の方策としてアモルファス膜の作製が候補となる。高い熱安定性を有する無機物やポリマーのアモルファスはすでに様々な分野で利用されている。しかし、低分子色素化合物のアモルファスは耐熱性が低いと考えられ、これまで低分子材料は主に熱安定性のポリマーと複合化されて用いられてきた。ところが、1987年に低分子色素のアモルファス蒸着膜を積層した有機EL素子が出現するに至って、低分子色素アモルファス自身にも耐熱性が要求されるようになった。ここから耐熱性のある低分子アモルファス材料という概念が生まれ、こ

40

50

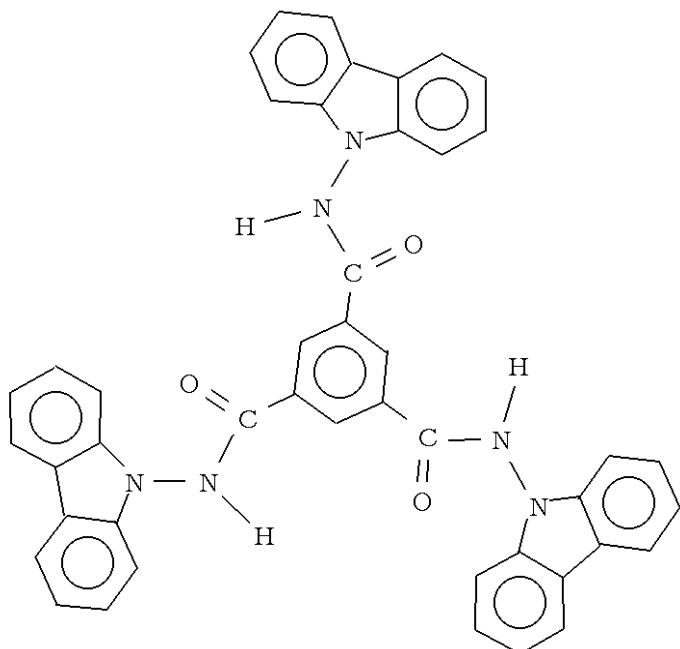
これはこれまでにない新しい材料系であることが認識されるようになった。そして、耐熱性低分子アモルファス色素材料は有機ELに留まるだけでなく、記録媒体、表示媒体、太陽電池、カラーフィルター、電子写真用感光体などの機能性有機色素化合物を用いる種々の応用や、新しい応用にも広がる可能性を持つことから、今後の発展が期待できる。現在までに、有機EL用色素を始め、放射状のスターバースト分子やトリカルバゾールなど、種々の耐熱性アモルファス色素材料が合成されている。

【0003】

下記式のトリカルバゾール

【化4】

10



20

は1993年に東芝が開発した有機材料で、分子量が約500の低分子でありながらガラス転移温度(T_g)が230とエンジニアリングプラスチックス並みの耐熱性を持つ。
従来、耐熱性が最も高かった有機低分子より T_g は約30も高い。同社は、分子構造と T_g の関係をエントロピー・エンタルピーといった熱力学的パラメーターと T_g の関係を定量的に明らかにした。その結果、耐熱性を高めるための分子設計の方針として、
1 分子量を高める、
2 分子の対称性を高める、
3 分子鎖を短くして球状に近づける
、
4 剛直性を持たせる、
5 水素結合を導入するなどを挙げた。

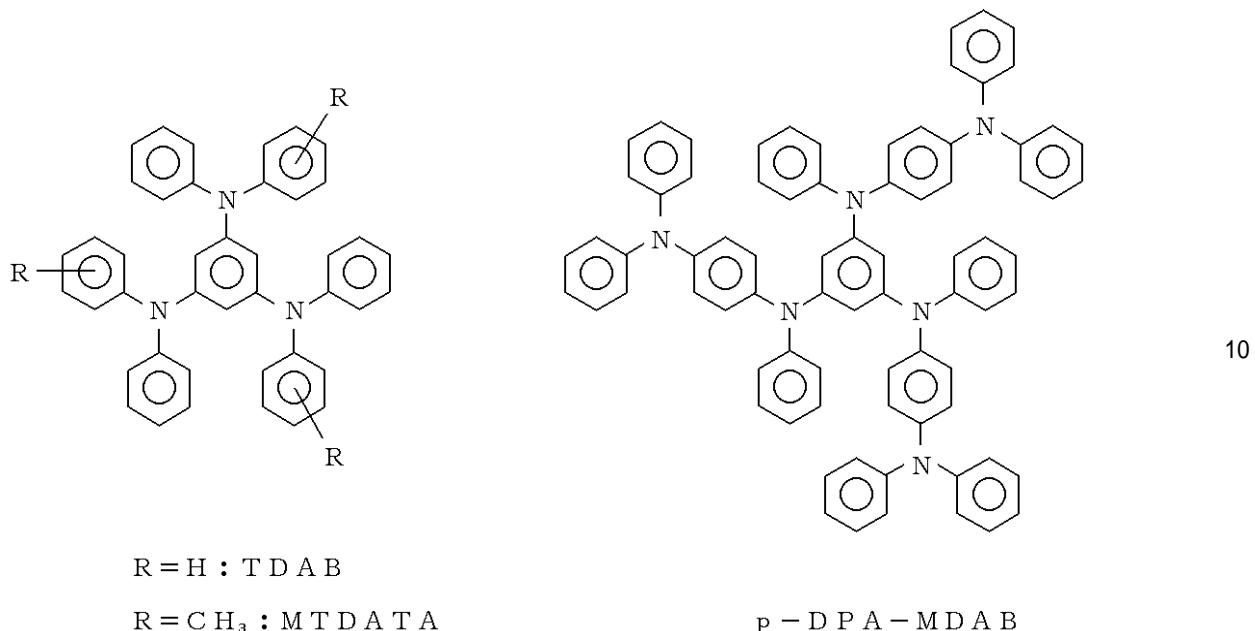
30

【0004】

放射状のスターバースト分子は大阪大学の城田らがトリフェニルアミン骨格を持つスター・バーストアミンを合成し、有機EL素子に応用した報告がある。合成された代表的な化合物は下記

【化5】

40



である。これらのスターバーストアミンの T_g は 46 ~ 180 度、o-、m-、p-MTDA B の透明なアモルファスガラス状態は室温で安定で o-MTDA B は 3 ヶ月以上、m-、p-MTDA B については 1 年以上、結晶化は観察されなかった。この材料を有機 EL 素子のホール輸送層に用いた m-MTDATA / TPD / Alq の素子は 300 cd / cm² の輝度において 2.31 mW と m-MTDATA を用いない素子の発光効率 1.71 mW と比べると高い発光効率を示した。一定電流密度における素子の耐久性についても、輝度（初期値 300 cd / cm²）半減期は m-MTDATA を用いた素子で 300 時間であるのに対して用いていない素子では 150 時間であった。これはスターバーストアミンのエネルギーレベルが TPD の HOMO とITOの中間に位置することから、ITOからのホールの注入が容易に行われるために生じた結果である。また、これは TPD 単層の素子は短時間で漏れ電流を発生するのに対して m-MTDATA は漏れ電流を発生しない。このことは m-MTDATA のアモルファスフィルムの安定性に起因している。このようにスターバーストアミンはイオン化ポテンシャル（Ip）が低く、膜のアモルファス安定性に優れた材料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

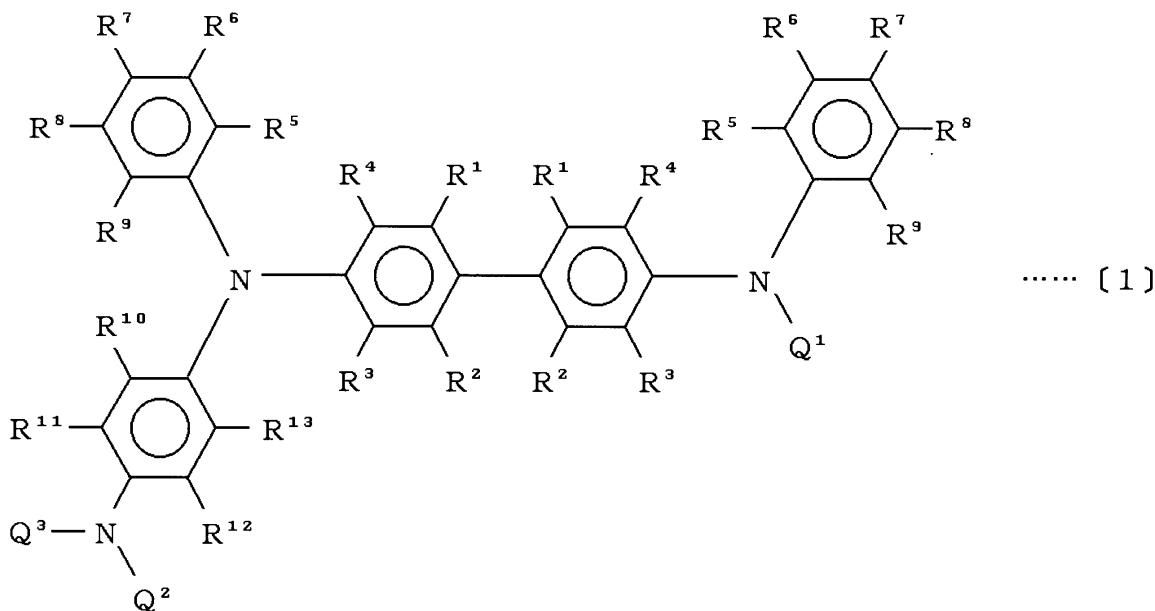
本発明は、スターバーストアミン類の豊富化を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

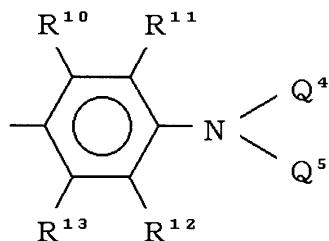
本発明の第一は、下記一般式〔1〕

【化6】



(式中、Q¹は式
【化7】

20

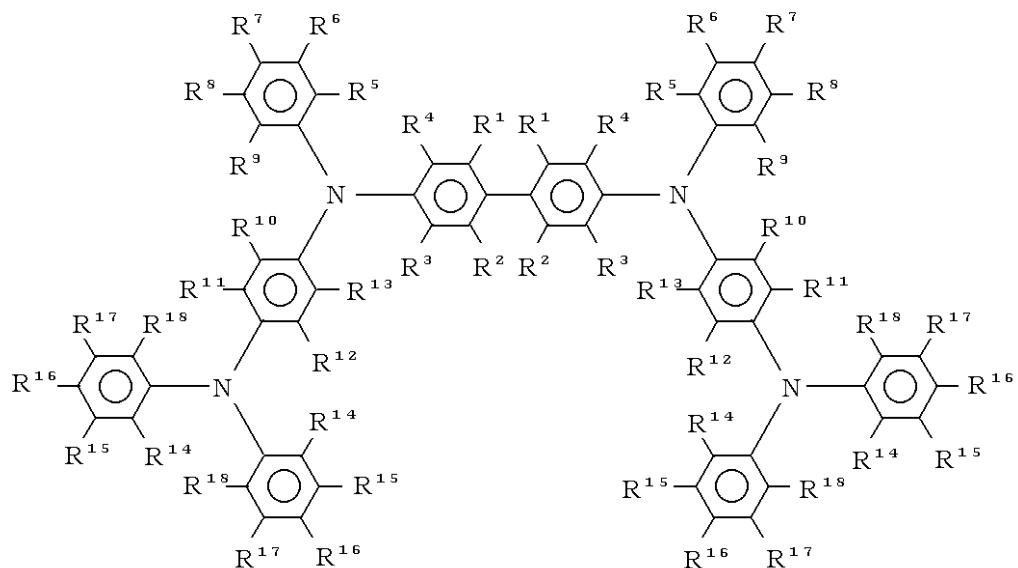


30

で表わされる基であり、Q²、Q³、Q⁴およびQ⁵は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)
で表わされる高分子量芳香族アミン化合物に関する。

【0007】
前記化合物としては、とくに下記一般式〔2〕
【化8】

40



..... [2]

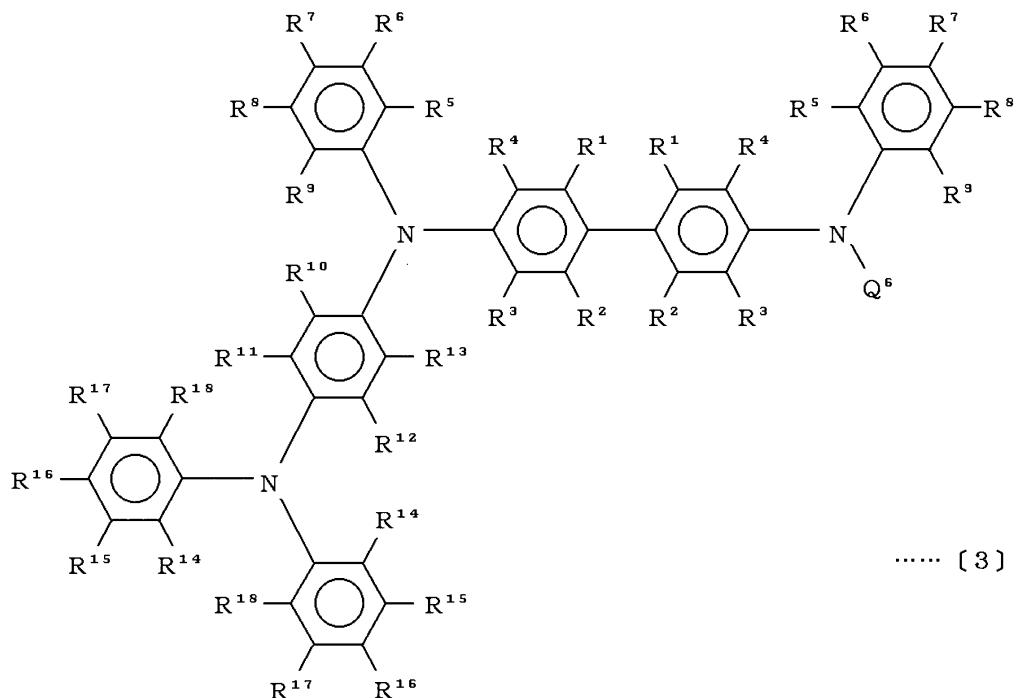
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 $R^{12}R^{13}$ 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である)

で表わされる高分子量芳香族アミン化合物が好ましい。

【0008】

一般式 [3]

【化9】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q^6 は、低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基

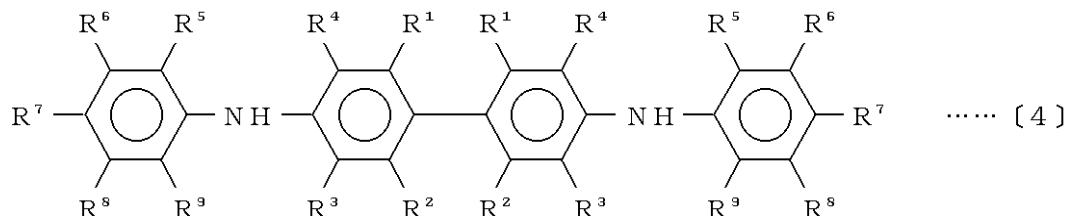
50

を有することもある、アリール基である)
を製造する方法はつぎのとおりである。

【0009】

下記一般式〔4〕

【化10】



10

(式中、R¹～R⁹は前記と同一である)

で表わされるN,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンに、下記一般式〔5〕

【化11】



20

(式中、R¹⁰～R¹³は前記と同一であり、Xはハロゲンである)

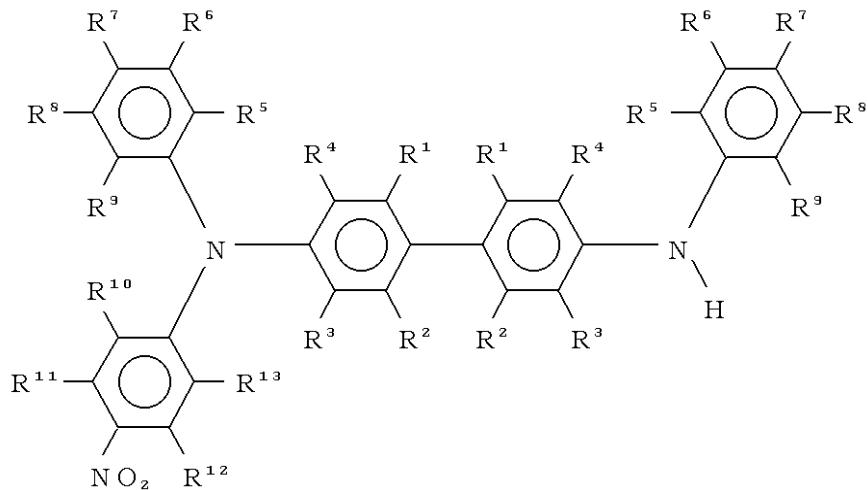
で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させて、

【0010】

下記一般式〔6〕

【化12】

30



40

(式中、R¹～R¹³は前記と同一である)

50

で示される N, N - デフェニル - N - (4 - ニトロフェニル) - 1, 1 - ピフェニル - 4, 4 - ジアミンを得る。

【0011】

ついで、これに下記一般式 [7]

【化13】

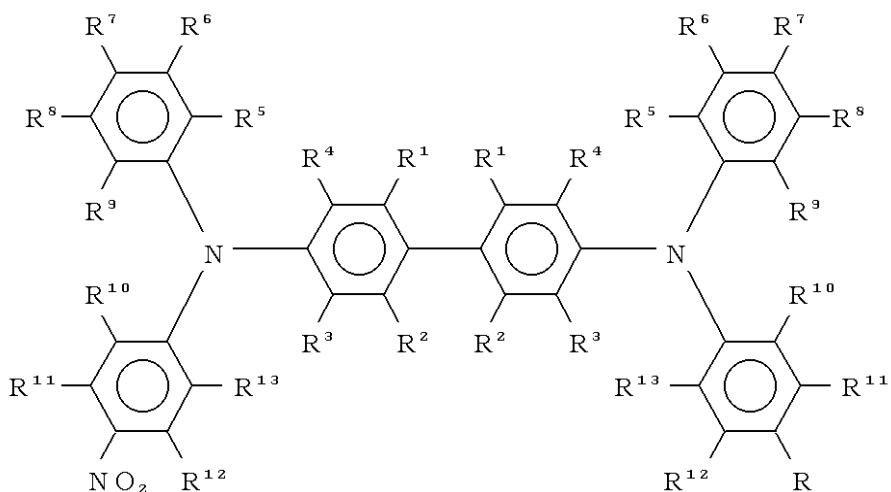


10

(式中、R¹⁰ ~ R¹³は前記と同一であり、Rは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基および置換基を有することもある、アリール基であり、前記置換基は、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、Xはハロゲンである)

で示されるハロゲン化アリールを反応させ、下記一般式 [8]

【化14】



20

30

..... [8]

(式中、R¹ ~ R¹³およびRは前記と同一である)

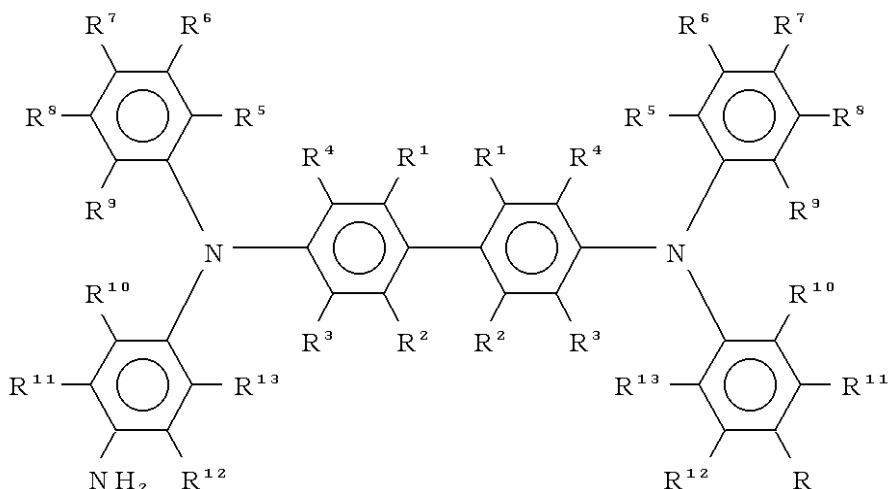
で示される N, N - デフェニル - N - (4 - ニトロフェニル) - N - (フェニル) - 1, 1 - ピフェニル - 4, 4 - ジアミンを得る。

【0012】

さらにこれを還元して下記一般式 [9]

【化15】

40



..... [9]

(式中、R¹ ~ R¹³ および R は前記と同一である)

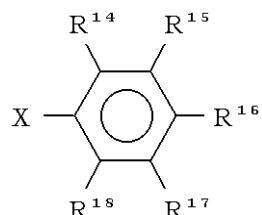
20

で示される N, N - デフェニル - N - (4 - アミノフェニル) - N - (フェニル) - 1, 1 - ピフェニル - 4, 4 - ジアミンとする。

【0013】

つづいて、これに下記一般式〔10〕

【化16】



30

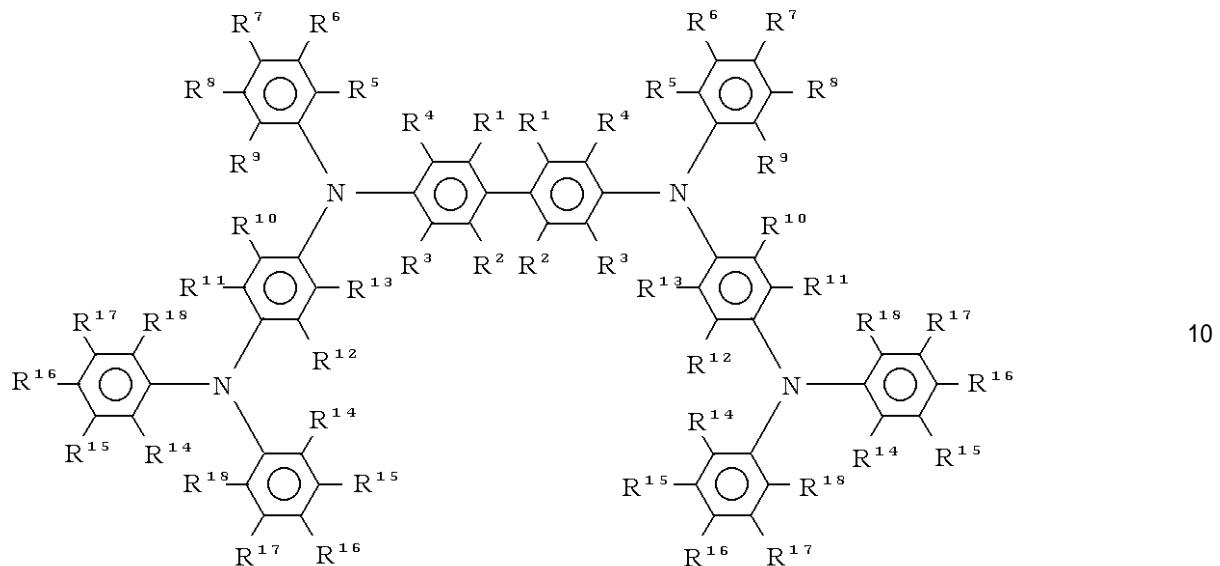
(式中、R¹⁴ ~ R¹⁸ および X は前記と同一である)

で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることにより前記一般式〔3〕で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造することができる。

【0014】

また、前記一般式〔1〕で示される化合物のうち、一般式〔2〕

【化17】



..... [2]

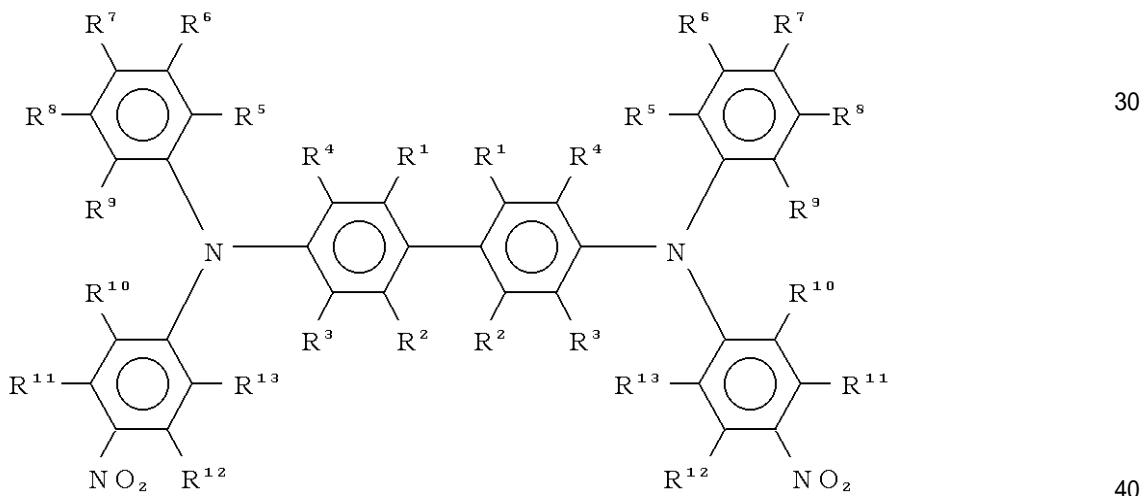
(式中、R¹ ~ R¹⁸は前記と同一である)

20

で表わされる化合物を製造する方法はつぎのとおりである。

【0015】

前記一般式〔4〕で示されるN,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンに、前記一般式〔5〕で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させて、下記一般式〔11〕

【化18】

..... [11]

(式中、R¹ ~ R¹³は前記と同一である)

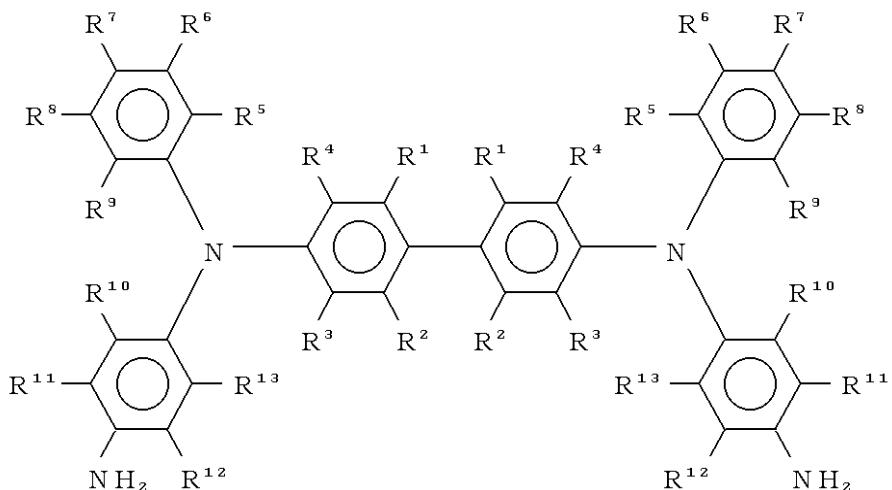
で示されるN,N'-ジフェニル-N,N'-(4-ニトロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを得る。

【0016】

ついで、これを還元して、下記一般式〔12〕

50

【化19】



10

..... [12]

20

(式中、R¹ ~ R¹³は前記と同一である)

で示されるN,N'-ジフェニル-N,N'-（4-アミノフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを得た。

【0017】

ついで、これに前記一般式〔10〕で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることにより、前記一般式〔2〕で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造することができる。

【0018】

本発明の一般式〔1〕、〔2〕、〔3〕で示される高分子量芳香族アミン化合物は、新しいタイプのスターバースト型アミン化合物であって、ホール輸送性を示すので、この性質を利用して、ホール輸送性材料として各種電子部品に使用することができ、とくに有機EL素子のホール輸送性材料として有用である。

30

【0019】

前記低級アルキルや低級アルコキシにおける炭素数は通常1~8、好ましくは1~3である。また、前記アリール基は、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0020】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0021】

40

実施例における各データーの測定方法はつぎに示すとおりである。

(1) IRスペクトル

IRスペクトルは、島津FTIR-8100M分光計によりKBr錠剤法で測定した。

(2)¹H NMRスペクトル¹H NMRは25で日本電子(270MHz)JNM-EX270FTNMR型を用いて測定した。

(3)融点測定

融点は融点測定装置(三田村理研工業製直熱式毛管融点測定装置)を用いて測定した。

(4)元素分析

元素分析はYanagimoto CHNコーダーMT-3型を使用して行った。

50

(5) 純度測定

高速液体クロマトグラフ(HPLC)は、Hitachi C-4000型を用いて行った。

測定条件；カラム TSK-GEL for HPLC；フィルター、0.45 μm 液体クロマトグラフ用；キャリヤー溶媒、メタノール；流速 1.0 ml/min；254 nm。

(6) 蛍光およびUVスペクトルの測定

蛍光スペクトルおよびUVスペクトルは石英ガラス上に真空蒸着法によって成膜した基板を用いて測定した。UVスペクトルは SHIMADZU UV-2200A を用いて行った。スキャンスピードは FAST、スリット幅は 2.0 nm、測定範囲は 200~750 nm の範囲で行った。蛍光スペクトルは日立分光光度計 F-4010 と HAMAHATH U PHOTONIC MULTICHANNEL ANALYZER (PMA) を使用して行った。日立分光光度計 F-4010 では EX バンドパスおよび EM バンドパスはともに 3 nm とし、スキャンスピードは蛍光スペクトルでは 60 nm/sec で行った。またサンプルの照射角度は蛍光スペクトルでは 45° で測定した。PMA では F-4010 で求めた励起波長を 45° で入射させ、スキャン時間 5 秒、積算回数 5 回で測定した。

(7) 膜厚の測定

マスクした ITO (陽極) 被覆ガラス基板上に真空蒸着にて成膜した。膜厚の測定は膜と ITO の断面を 3 点、DEKTAKE³ ST を使用して測定した。測定条件：測定距離 = 1000 μm、測定速度 = Low (50 秒)、データ分析能 = High、測定レンジ = 65 KA、触針圧 = 1 mmg。

(8) EL 素子の輝度 - 電流密度 - 電圧特性の測定

EL 素子に約 2 秒間隔で直流電圧を 2 V または 1 V ブースタップ状に印加し、その時の電流密度と輝度を約 1 秒後に測定した。輝度の測定には TOPCON 社製 BM-8、直流電源は菊水 PBX40-2.5、電流値の測定にはデジタルマルチメーター (アドバンテスト TR6846) を使用し、大気中で行った。

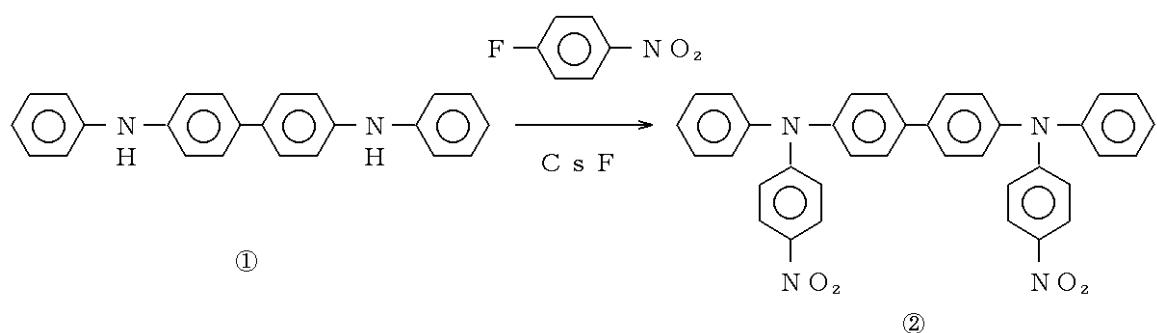
【0022】

実施例 1

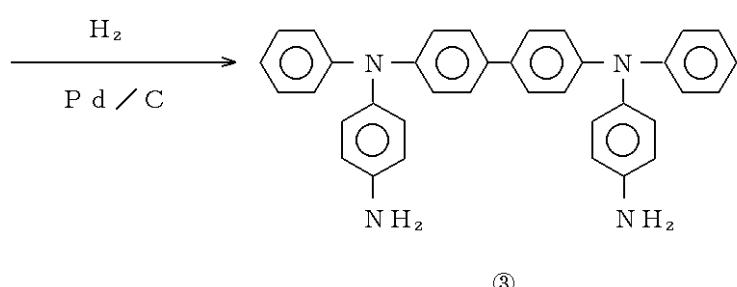
下記の反応式により N,N'-ジフェニルベンジン 1 より、本発明の化合物の 1 つである高分子量芳香族アミン 1 (STBA-1) 4 を製造した。各工程毎の製法は次の(1)～(3)で説明する。

【0023】

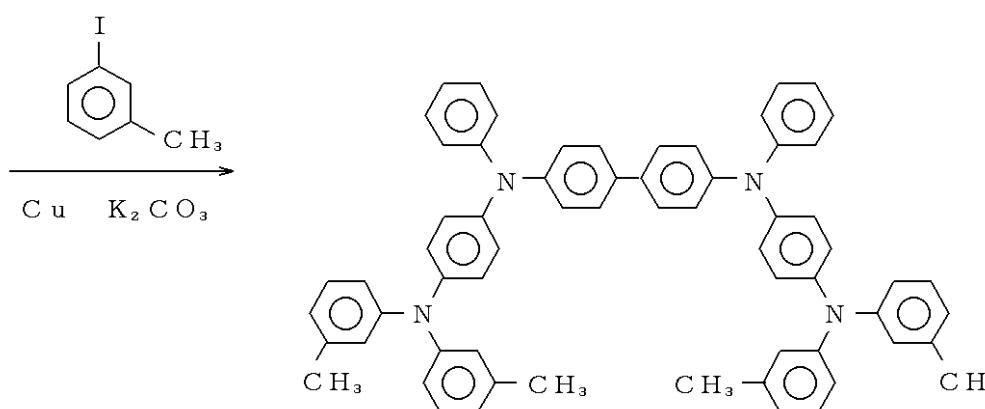
【化20】



10



20



30

【 0 0 2 4 】

(1) N,N'-ジフェニル-N,N'-[(4-ニトロフェニル)-1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(DNTPPD)の合成

N, N -ジフェニルベンジジン 1 9. 0 2 g (2 6 . 8 mmol) 、 p -フルオロニトロベンゼン 1 2 . 6 g (8 9 . 1 mmol) 、 フッ化セシウム 1 8 . 1 g (1 1 9 mmol) に溶媒としてジメチルスルホキシド (D M S O) 1 0 0 m l を加え、 窒素雰囲気下 1 2 0 °C で 2 4 時間攪拌した。 反応終了後、 冷水 2 5 0 0 m l にかき混ぜながら注ぎ、 粗結晶を得た。 その後、 6 0 °C で 1 2 時間真空乾燥させた。 ここで未反応物の N, N -ジフェニルベンジジン 1 と未反応の N, N -ジフェニル - N, N - (4 - ニトロフェニル) - 1 , 1 - ビフェニル - 4 , 4 - ジアミンとの分離は困難なので未反応物と 3 - ヨードトルエンを反応させ 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 (T P D) と N, N -ジフェニル - N - (4 - ニトロフェニル) - N - (3 - メチルフェニル) - 1 , 1 - ビフェニル - 4 , 4 - ジアミンとしてから精製した。 反応は粗結晶 2 4 . 2 g 、 3 - ヨードトルエン 1 1 . 7 g (5 3 . 5 mmol) 、 炭酸カリウム 3 7 . 0 g (2 6 8 mmol) 、 活性化銅 1 7 . 0 g (2 6 8 mmol) を加え、 窒素雰囲気下 2 2 0 °C で 2 4 時間攪拌した。 反応

40

50

終了後、反応混合物を 1, 2 - ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。1, 2 - ジクロロエタンをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法(展開溶媒、1, 2 - ジクロロエタン : n - ヘキサン = 1 : 1、R_f = 0.23)によって精製を行った。構造確認はIRスペクトル、¹H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図1、図2に示した。

【0025】

収率 43.7% (6.42 g)

融点 190.0 ~ 191.8

IR (KBr, cm⁻¹) : 1583 (NO₂)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : (ppm) = 7.0 ~ 8.2 (m, 10, 26H, Ar)

元素分析値 (C₃₆H₂₆N₂O₄として) :

分析値: C 73.08%、H 4.55%、N 9.39%

計算値: C 74.73%、H 4.53%、N 9.68%

【0026】

(2) N,N -ジフェニル-N,N - (4-アミノフェニル)-1,1 -ビフェニル-4,4 -ジアミン(DATPD) 3 の合成

DATPD 4.42 g (7.98 mmol) 2 と 5% パラジウム / カーボン 3.20 g にジメチルホルムアミド(DMF) 100 ml を加え、室温、常圧、水素雰囲気で二ト口基の還元反応を行った。反応終了後、パラジウム / カーボンを濾別し、濾液に冷水(500 ml)をかき混ぜながら注ぎ、DATPD 3 粗結晶を得た。構造確認はIRスペクトル、¹H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図3、図4に示した。

【0027】

収率 82.9% (3.43 g)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3460, 3360 (NH₂)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : (ppm) = 3.6 (S, 2H, NH₂)、6.8 ~ 7.5 (m, 27H, Ar)

元素分析値 (C₃₆H₂₉N₃として) :

分析値: C 86.06%、H 5.9%、N 8.28%

計算値: C 85.85%、H 5.80%、N 8.34%

【0028】

(3) 高分子量芳香族アミン 1 (STA-1) 4 の合成

DATPD 1.90 g (3.66 mmol) 3 、3 -ヨードトルエン 2.2 g (1.04 mmol)、炭酸カリウム 4.81 g (34.8 mmol)、活性化銅 2.21 g (34.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220 で 36 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をテトラヒドロフラン(THF)に溶かして濾過により銅を除去した。THFをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法(展開溶媒、クロロホルム:n - ヘキサン = 1 : 2、R_f = 0.16)によって精製を行った。さらに、トレイン・サブリメーション法(窒素ガス 200 cc/min、380、170)により昇華精製し、目的物 4 を得た。構造確認はIRスペクトル、¹H NMRスペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図5、図6に示した。

【0029】

収率 15.0% (0.483 g)

融点 121.9 ~ 122.5

IR (KBr, cm⁻¹) : 3032 (CH₃)、1269、

1290 [(C₆H₅)₃N]

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : (ppm) = 2.3 (S, 12H, CH₃)、6.8 ~ 7.6 (m, 42H, Ar)

元素分析値 (C₆₄H₅₄N₄として) :

30

40

50

分析値：C 87.4%、H 6.13%、N 6.31%

計算値：C 87.44%、H 6.19%、N 6.37%

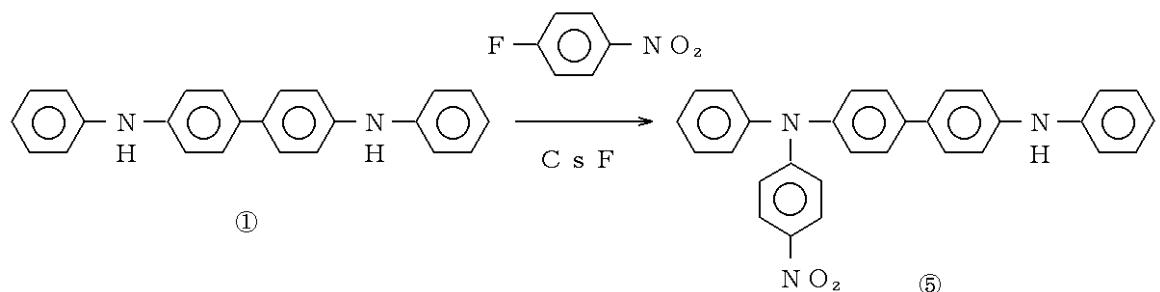
【0030】

実施例2

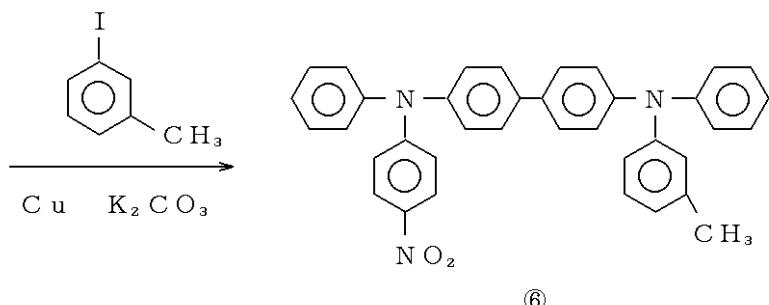
下記の反応式により、N,N-ジフェニルベンジジン 1 より、本発明の化合物の1つである高分子量芳香族アミン2(STBA-2)を製造した。各工程毎の製法は次の(1)～(3)で説明する。

【0031】

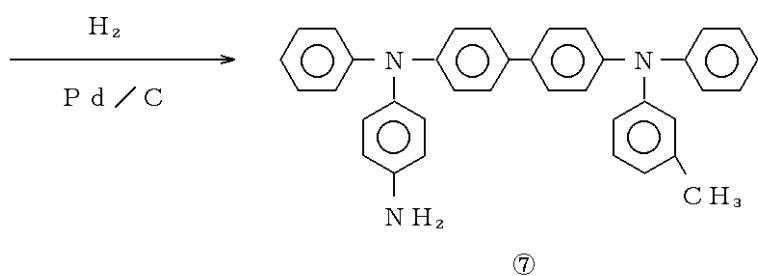
【化21】



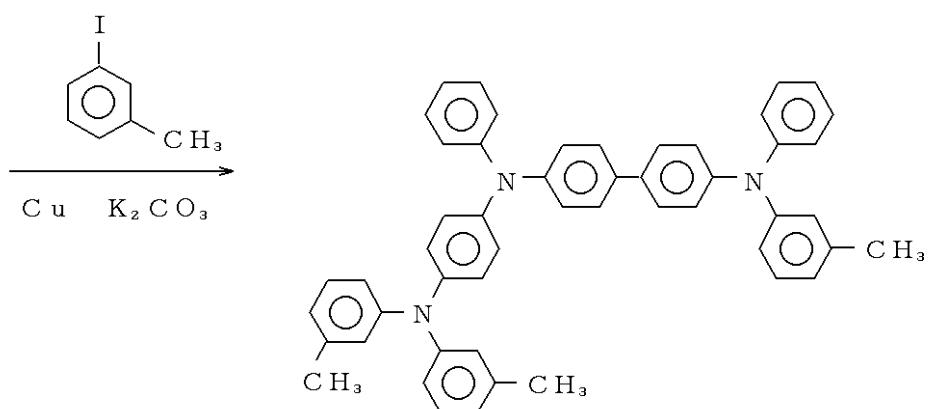
10



20



30



【0032】

(1) N,N -ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1,1 -ビフェニル-4,4 -ジアミン(NTPD) 5 の合成

N,N -ジフェニルベンジジン10.0g(29.7mmol) 1、p -フルオロニトロベンゼン8.38g(59.4mmol)、フッ化セシウム4.5g(29.7mmol)に溶媒としてDMSO120mlを加え、窒素雰囲気下100℃で24時間攪拌

50

した。反応終了後、冷水 2500 ml にかき混ぜながら注ぎ、N,N-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン (NTPD) 5 の粗結晶を得た。その後、60°で12時間真空乾燥させた。

収量 12.7 g

【0033】

(2) N,N-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N-(3-メチル-フェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン (NPTPD) 6 の合成
NTPD 12.7 g (27.7 mmol) 5、3-ヨードトルエン 12.1 g (55.4 mmol)、炭酸カリウム 19.1 g (138.5 mmol)、活性化銅 8.80 g (138.5 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220°で36時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を 1,2-ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。1,2-ジクロロエタンをエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法（展開溶媒、1,2-ジクロロエタン:n-ヘキサン = 1:1、Rf = 0.52）によって精製を行い、N,N-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N-(3-メチル-フェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン (NPTPD) 6 を得た。

【0034】

収率 31.9% (4.84 g)

元素分析値 (C₃₇H₂₉N₃O₂として) :

分析値: C 79.83%、H 5.28%、N 7.55%

計算値: C 81.15%、H 5.34%、N 7.67%

なお、前記収率は(1)から(2)までのトータルの収率を示す。

【0035】

(3) N,N-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N-(3-メチル-フェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン (APTBD) 7 の合成
NPTPD 4.84 g (8.83 mmol) 6 と 5% パラジウムカーボン 1.77 g に DMF 100 ml を加え、室温、常圧、水素雰囲気でニトロ基の還元反応を行った。反応終了後、パラジウム/カーボンを濾別し、濾液を冷水 (500 ml) にかき混ぜながら注ぎ、N,N-ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N-(3-メチル-フェニル)-1,1-ビフェニル-4,4-ジアミン (APTBD) 7 の粗結晶を得た。

収率 89.6% (4.09 g)。

【0036】

(4) 高分子量芳香族アミン 2 (STA-2) 8 の合成

APTBD 0.65 g (1.26 mmol) 7、3-ヨードトルエン 0.824 g (3.78 mmol)、炭酸カリウム 1.76 g (12.6 mmol)、活性化銅 0.8 g (12.6 mmol) を加え、窒素雰囲気下 220°で36時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を THF に溶かして濾過により銅を除去した。THF をエバポレーターにて除去してから、カラムクロマトグラフィー法（展開溶媒、クロロホルム:n-ヘキサン = 1:2、Rf = 0.26）によって精製を行った。さらにトライイン・サブリメーション法（窒素ガス 200 cc/min、320°、150°）により昇華精製して、高分子量芳香族アミン 2 (STA-2) 8 を得た。構造確認は IR スペクトル¹H NMR スペクトルと元素分析にて行い、それぞれのスペクトルを図 7、図 8 に示した。

【0037】

収率 14.6% (0.128 g)

融点 104.3~105.0

IR (KBr、cm⁻¹) : 3032 (CH₃)、1269、1290

[(C₆H₅)₃N]

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS) : (ppm) = 2.3 (s, 9H, CH₃)、6.8~7.5 (m, 34H, Ar)

元素分析値 (C₆₄H₅₄N₄として) :

10

20

40

50

分析値：C 87.76%、H 6.21%、N 6.13%

計算値：C 87.77%、H 6.21%、N 6.02%

【0038】

実施例3

(1) ITO基板のパターン付け

インジウム-スズ酸化物(ITO)をコートしたITOガラス基板(旭硝子製15 / 1500)を25mm×25mmに切り取り、ITO面側の中央にScotch製のクリアテープ(幅12mm)を気泡が入らぬように貼り、これを腐食液に浸漬してパターン形成を行った。

【0039】

(2) 基板の洗浄

基板洗浄は、特開平6-49079号公報第24欄、特開平4-233195号公報第17欄など記載の通常の方法にしたがって実施した。

【0040】

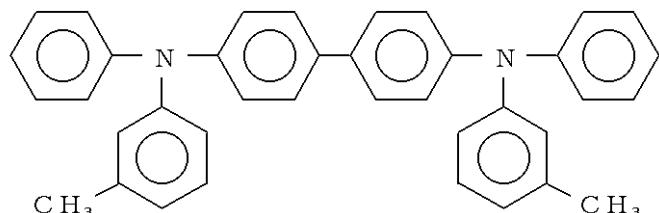
(3) 素子の作製

ホール輸送層としてのSTA-1(実施例1のもの)、電子輸送層として下記式のTPDとAlqは、真空蒸着により 3×10^{-5} Torr下で2-4/sの蒸着速度で積層した。また金属電極である陰極は、Mg:Agを 6.0×10^{-6} Torr下で10:1の割合で2000の厚さに共蒸着したのち酸化保護膜としてAgを1000の厚さに蒸着積層した。電極面積は5mm×5mmとした。なお、真空蒸着機はULVAC SINK 20 UKIKO VPC 260を用いた。

【化22】

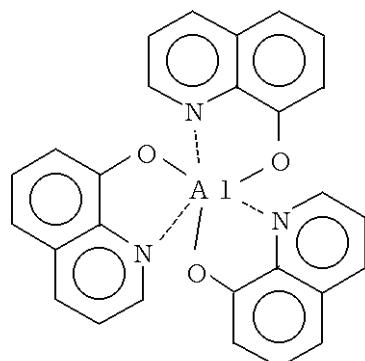
TPD

[N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン]



Alq

[(8-キノリノラト)アルミニウム錯体]



10

30

40

50

【0041】

(4) 高分子量芳香族アミン (STBA-1 および 2) の蛍光特性

図9～12にSTBA-1とSTBA-2の蒸着膜のそれぞれの励起スペクトルと蛍光スペクトルを示した。図10の蛍光スペクトルからSTBA-1は433 nmと509 nmにピークを持つ青緑色の発光を示し、図12の蛍光スペクトルからSTBA-2は435 nmにピークを持つ青紫色の発光を示すことがわかった。表1にイオン化ポテンシャル (HOMO) 測定の結果を示した。

【0042】

【表1】

	I _p (eV)	E _g (eV)	E _a (eV)
STBA-1	5.1	3.0	2.1
STBA-2	5.1	3.0	2.1
TPD	5.4	3.1	2.3

10

20

Riken Kenki AC-1. により測定

【0043】

擬電子親和力 (LUMO) (E_a) はUV吸収スペクトルの吸収端 (図13～14) から求めたエネルギーギャップを元に算出した。トリフェニルジアミン誘導体 (TPD) と比べるとイオン化ポテンシャル (I_p) は0.3 eV、エネルギーギャップ (E_g) は0.1 eV小さくなっている。

このことからTPDよりもITO (I_p = 5.0 eV) からのホールの注入が容易に行えることがわかる。また、蛍光ピーク波長がTPDと比べて深色シフトしたのはエネルギーギャップが小さくなっていることから説明できる。

30

【0044】

(5) 高分子量芳香族アミン - 1 (STBA-1) のホール輸送層への応用

電子輸送性のAlqを発光層とし、図15に示したITO / STBA-1 (500) / Alq (500) / Mg : Agの構造で素子を作製した。ITOを陽極、Mg : Agを陰電極とし、直流電圧を印加すると素子から緑色発光がガラス基板を通して観察された。図16の(a)に素子のELスペクトルを、図16の(b)にSTBA-1のPLスペクトルを示した。ELスペクトルは520 nm付近にピークを有する非常にブロードなものであり、これはSTBA-1膜のPLスペクトルと一致しないことからAlqからの発光であることを確認した。したがってこの素子では、STBA-1がホール輸送層として機能し、電子輸送性のAlq層中でキャリアの再結合が起こりAlq分子が励起されているものと考えられる。

40

【0045】

素子の輝度 - 電圧、電流密度 - 電圧、輝度 - 電流密度の関係を図17～19に示した。図17にみられるように、発光は3ボルトから始まり、電圧の上昇とともに輝度も上昇し、10ボルトで5,500 cd/m²、12ボルトで最高輝度10,000 cd/m²に達した。印加電圧が8ボルトの時、効率がもっとも高く1.7 cd/Aであった。ホール輸送性の低分子芳香族アミンをホール輸送層としたAlqとの二層型素子では効率が3.2～3.5 cd/Aであることを考えると低い値である。このように効率が低くなった原因として電流密度 - 電圧の関係からトリフェニルジアミン誘導体 (TPD) をホール輸送層に用いた素子に比べるとSTBA-1を用いた素子の方が低電圧から電流が流れていること

50

が挙げられる。これは S T B A - 1 のホール移動度が高いため、電子と再結合をしなかった過剰なホールが対極に抜け、電流が流れているものと考えられる。このことからホール移動度の低い材料を S T B A - 1 上に積層したり、電子移動度の高い材料を用いてキャリアの注入バランスを調整することにより高効率発光素子を作製できるものと考えられる。

【0046】

(6) 高分子量芳香族アミン - 1 (S T B A - 1) の寿命特性

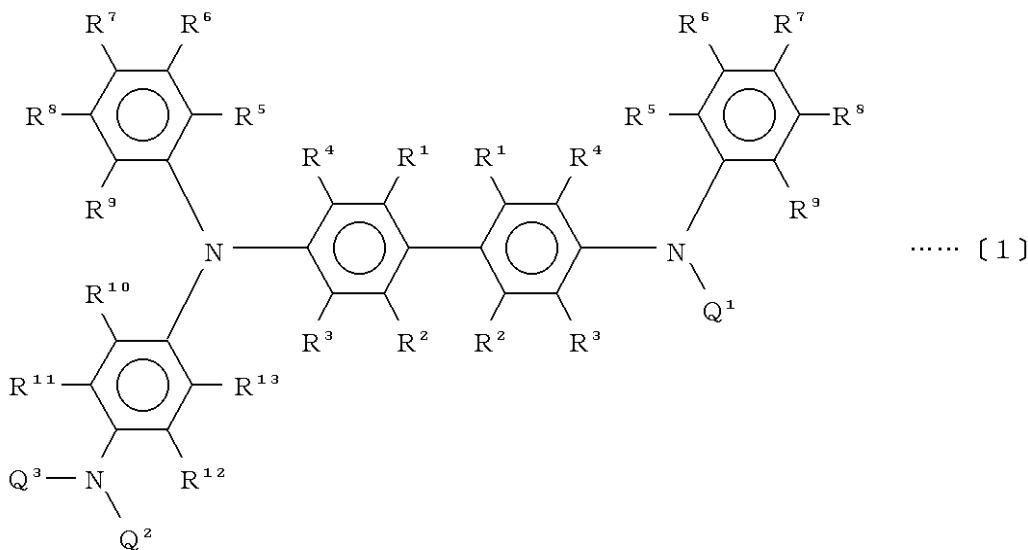
前項(3)で作製した素子を大気中で 10 mA / cm² の一定電流、連続駆動で測定した(図20)。測定開始直後の輝度は 5.2 ボルトで 126.7 cd / m² であった。12時間後は 6.2 ボルトで 114 cd / m²、48時間後は 7.1 ボルトで 105 cd / m²、76時間後では 7.9 ボルトで 100 cd / m² であった。TPD を用いた二層型素子の寿命特性は初期輝度 132 cd / m² の輝度半減期が 5.5 時間であった。このことから S T B A - 1 を用いた素子の方が輝度の減少と電圧の上昇はかなり低く抑えられていることがわかる。これは S T B A - 1 のイオン化ポテンシャルが TPD の HOMO と ITO の中間に位置することから、ITO からのホールの注入が容易に行われるため生じた結果である。また、TPD 単層の素子は短時間で漏れ電流を発生するのに対して S T B A - 1 は漏れ電流を発生しない。このことは S T B A - 1 のアモルファスフィルムの安定性に起因している。このように S T B A - 1 はイオン化ポテンシャル(Ip)が低く、膜のアモルファス安定性に優れた材料である。

【0047】

以下に本発明の実施態様項を列記する。

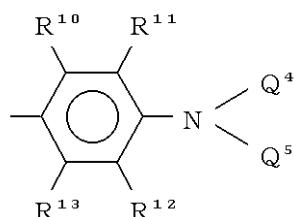
1. 下記一般式 [1]

【化23】



(式中、Q¹は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基および式

【化24】



10

20

30

40

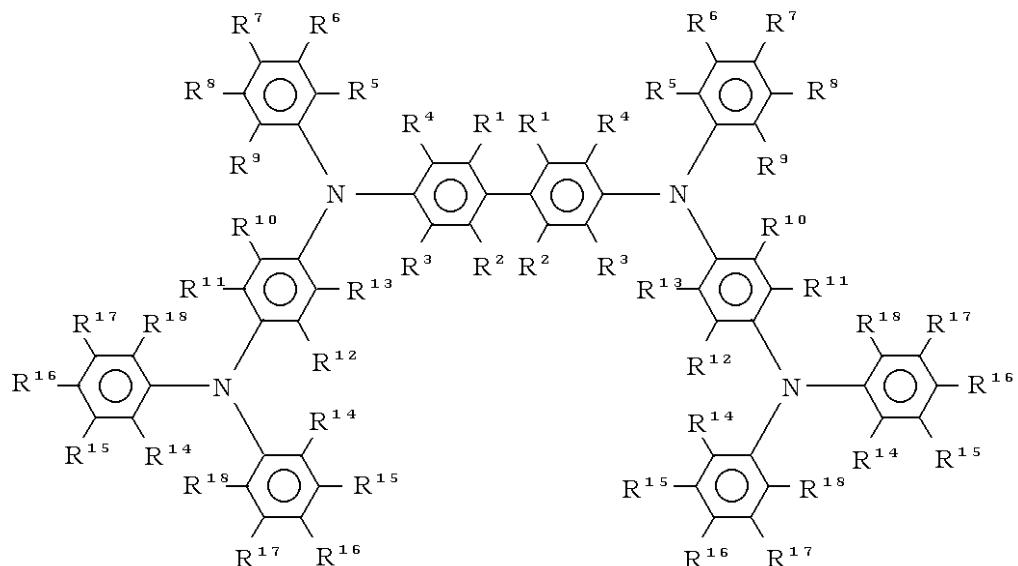
50

で表わされる基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、
 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 および Q^5 は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である）

で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

2. 下記一般式〔2〕

【化25】



10

20

30

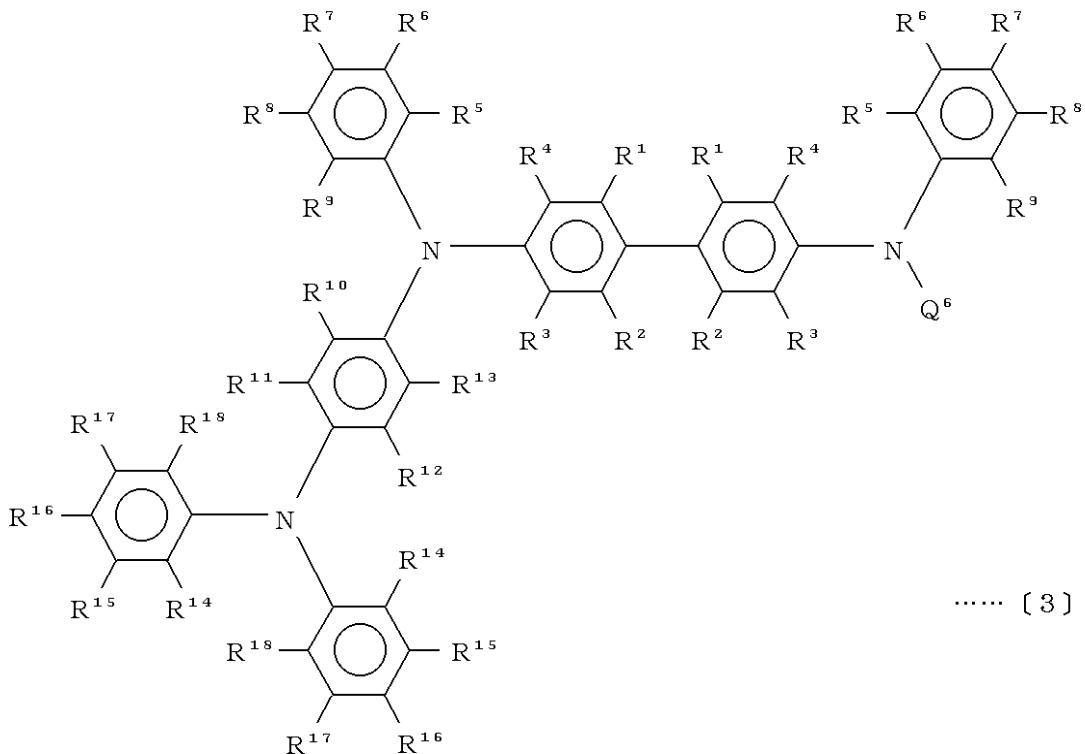
（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^1
 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基よ
りなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である）

で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

3. 下記一般式〔3〕

【化26】

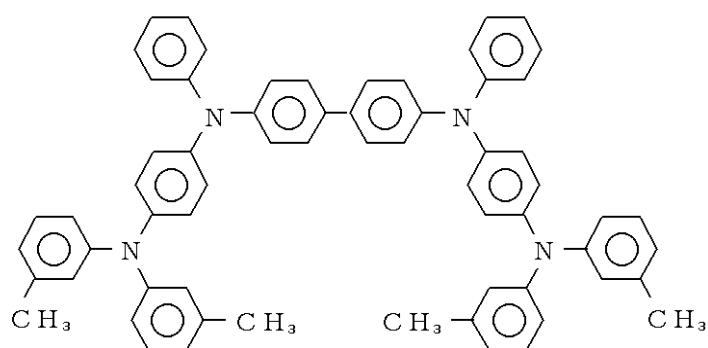
……〔2〕



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹
⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は、水素原子、低級アルキル基および低級アルコキシ基
よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Q⁶は、低級アルキルおよび低級アル
コキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもある、アリール基である)
で表わされる高分子量芳香族アミン化合物。

4. 下記式 4

【化27】



30

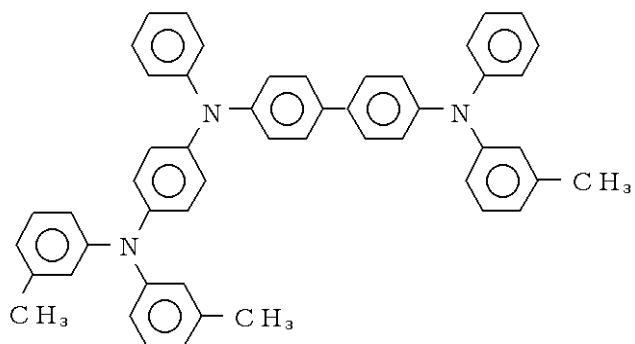
40

④

で示される高分子量芳香族アミン化合物。

5. 下記式 8

【化28】



(8)

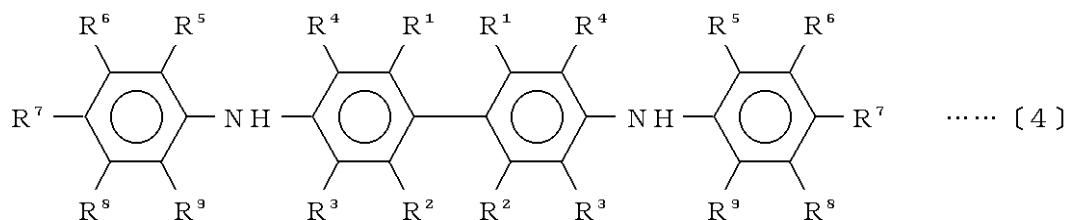
で示される高分子量芳香族アミン化合物。

6. 前項1、2、3、4または5記載の化合物よりなるホール輸送性材料。

7. 前項6のホール輸送性材料を用いた有機EL素子。

8. 下記一般式〔4〕

【化29】



(式中、R¹～R⁹は、前記と同一である)

で表わされるN,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンに、下記一般式〔5〕

【化30】

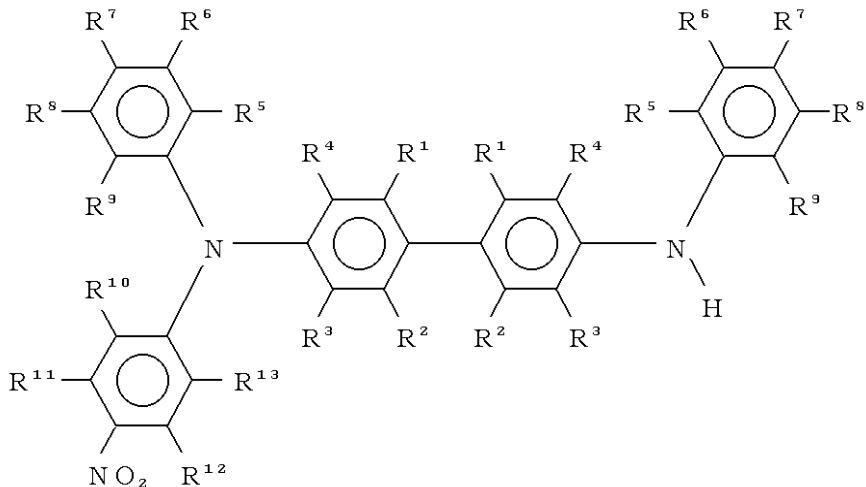


(式中、R¹⁰～R¹³は前記と同一であり、Xはハロゲンである)

で示される1-ハロゲン化-4-ニトロベンゼンを反応させて、下記一般式〔6〕

【化31】

40



10

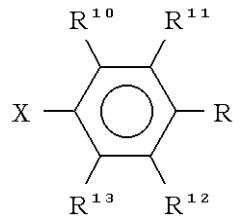
..... [6]

(式中、R¹ ~ R¹³は前記と同一である)

で示されるN,N'-ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1,1'-ビフェニル

-4,4'-ジアミンを得、ついで、これに、下記一般式〔7〕

【化32】



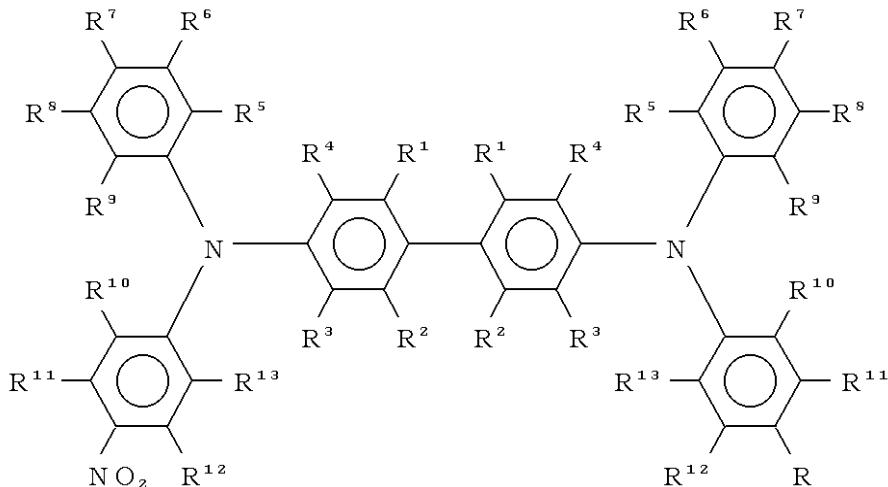
..... [7]

(式中、R¹⁰ ~ R¹³は前記と同一であり、Rは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基および置換基を有することもある、アリール基であり、前記置換基は、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり、Xはハロゲンである)

で示されるハロゲン化アリールを反応させ、下記一般式〔8〕

【化33】

30

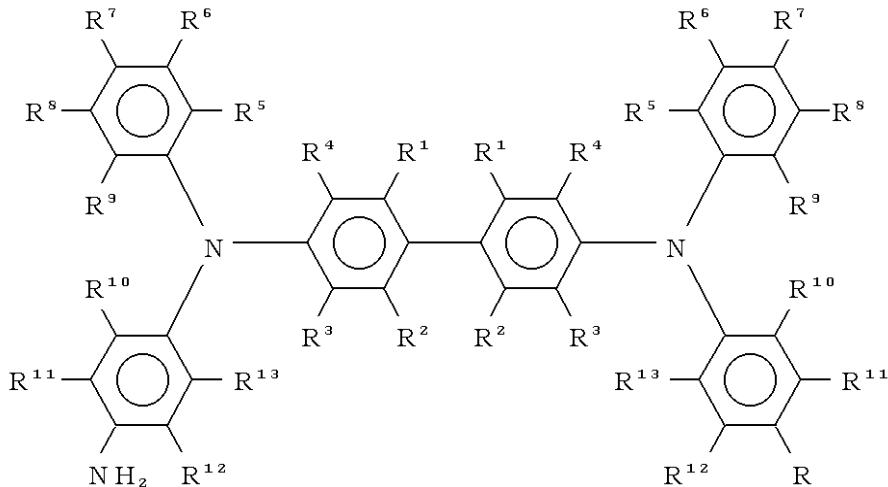


..... [8]

(式中、R¹ ~ R¹³ および R は前記と同一である)

で示される N, N - デフェニル - N - (4 - ニトロフェニル) - N - (フェニル) - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4 - ジアミンを得、ついでこれを還元して下記一般式 [9]

【化 3 4】



40

..... [9]

(式中、R¹ ~ R¹³ および R は前記と同一である)

で示される N, N - デフェニル - N - (4 - アミノフェニル) - N - (フェニル) - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4 - ジアミンとし、つぎに、この化合物に下記一般式 [10]

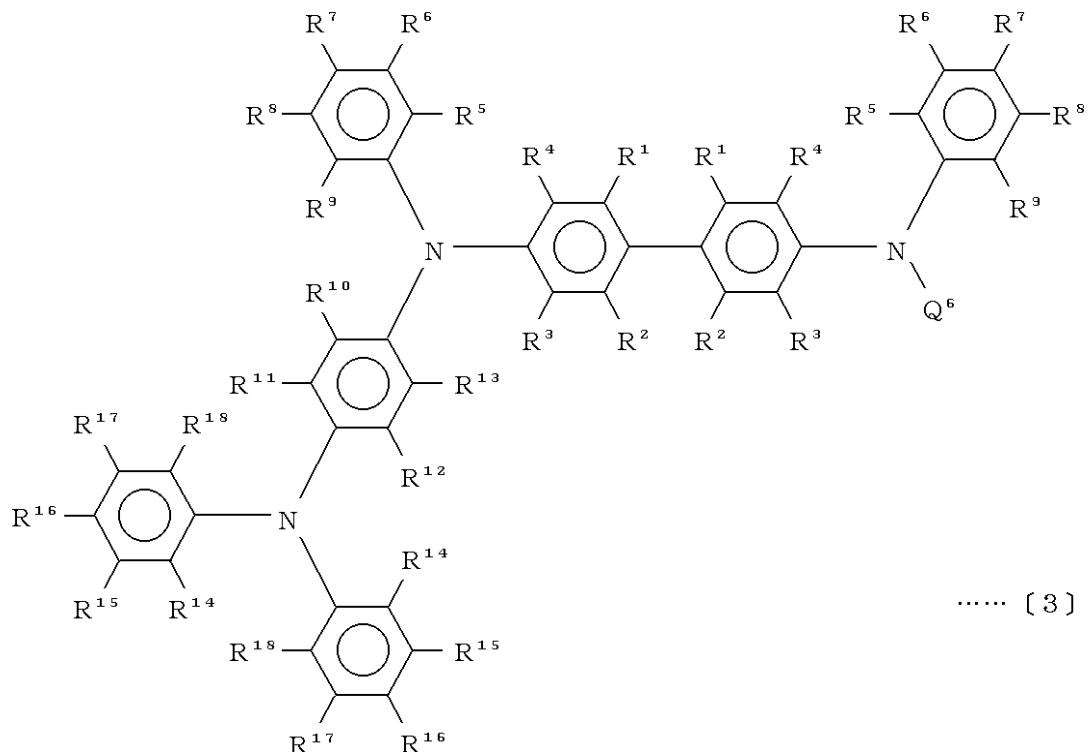
【化 3 5】



(式中、R¹⁴～R¹⁷およびXは前記と同一である)

で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることを特徴とする下記一般式〔3〕

【化36】



10

20

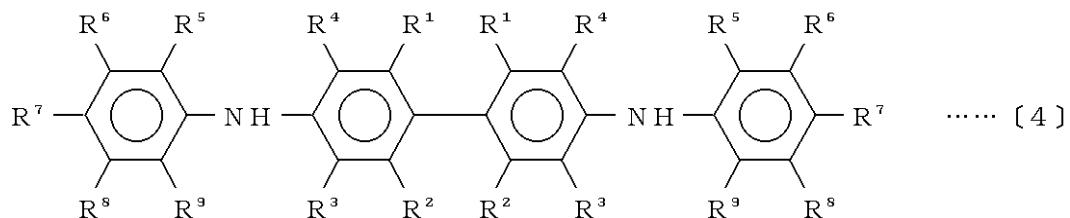
30

(式中、R¹～R¹⁸は前記と同一であり、Q⁶は低級アルキルおよび低級アルコキシ基よりなる群から選ばれた置換基を有することもあるアリール基である)

で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造する方法。

9. 下記一般式〔4〕

【化37】



40

(式中、R¹～R⁹は前記と同一である)

で示されるN,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンに、下記一般式〔5〕

【化38】

50

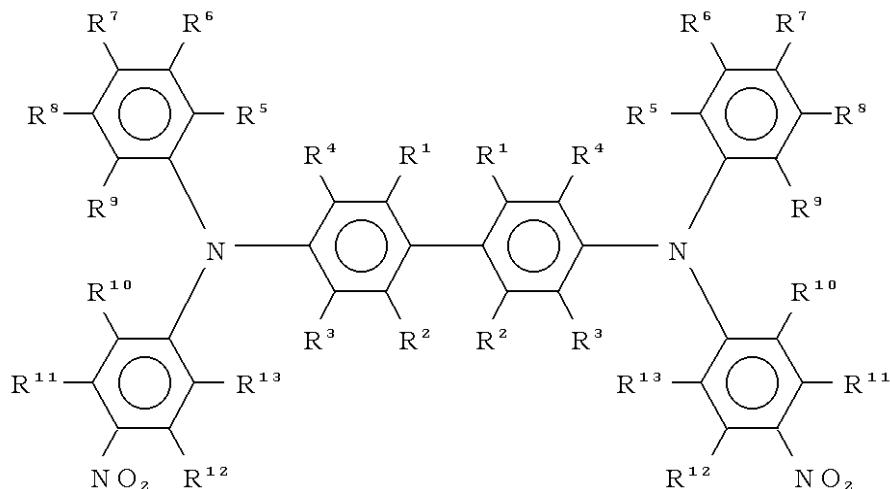


(式中、R¹⁰ ~ R¹³ および X は前記と同一である)

で示される 1 - ハロゲン化 - 4 - ニトロベンゼンを反応させて下記一般式〔11〕

【化 39】

10



20

..... [11]

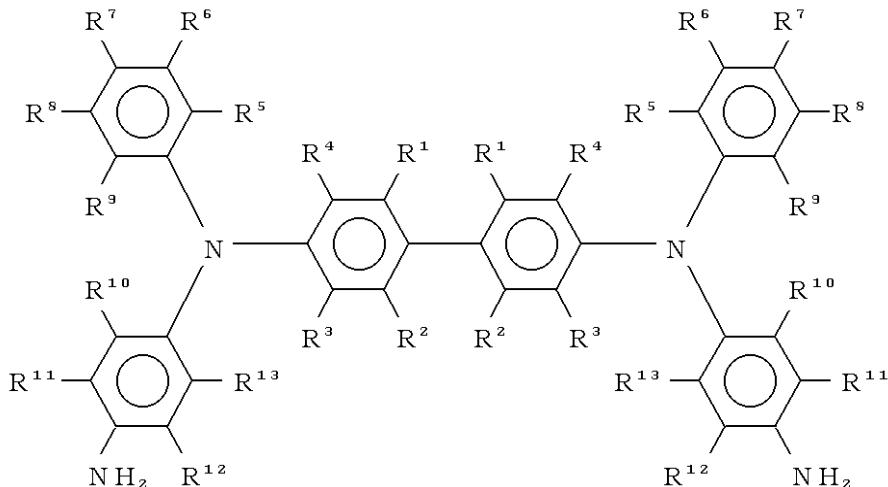
30

(式中、R¹ ~ R¹³ は前記と同一である)

で示される N, N - ジフェニル - N, N - (4 - ニトロフェニル) - 1, 1 - ピフ

エニル - 4, 4 - ディアミンを得、ついで、これを還元して下記一般式〔12〕

【化 40】



10

..... [12]

(式中、R¹ ~ R¹³は前記と同一である)

20

で示されるN,N'-ジフェニル-N,N-(4-アミノフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンとし、ついで、これに下記一般式〔10〕
【化41】

30

(式中、R¹⁴ ~ R¹⁸およびXは前記と同一である)

で示されるハロゲン化ベンゼンを反応させることを特徴とする下記一般式〔2〕で示される高分子量芳香族アミン化合物を製造する方法。

【0048】

【効果】

- (1) 本発明により、新しい高分子量芳香族アミン化合物を提供することができた。
(2) 本発明の化合物は、ホール輸送性材料として各種電子部品材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】N,N'-ジフェニル-N,N-(4-ニトロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DNTPD)のIRスペクトル図である。 40

【図2】N,N'-ジフェニル-N,N-(4-ニトロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DNTPD)のNMRスペクトル図である。

【図3】N,N'-ジフェニル-N,N-(4-アミノフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DATPD)のIRスペクトル図である。

【図4】N,N'-ジフェニル-N,N-(4-アミノフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(DATPD)のNMRスペクトル図である。

【図5】実施例1の(3)で得られた本発明の高分子量芳香族アミン1(STBA-1)のIRスペクトル図である。

【図6】実施例1の(3)で得られた本発明の高分子量芳香族アミン1(STBA-1) 50

のNMRスペクトル図である。

【図7】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)のIRスペクトル図である。

【図8】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)のNMRスペクトル図である。

【図9】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜の励起スペクトル図である。

【図10】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜の蛍光スペクトル図である。

【図11】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜の励起スペクトル図である。 10

【図12】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜の蛍光スペクトル図である。

【図13】実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜のUV吸収スペクトル図である。

【図14】実施例2の(4)で得られた高分子量芳香族アミン2(STBA-2)の蒸着膜のUV吸収スペクトル図である。

【図15】本発明の実施例3の(5)で作製した有機EL素子の積層構造を示す。

【図16】(a)は本発明の実施例3の(5)で作製した有機EL素子のELスペクトルを示し、(b)は実施例1の(3)で得られた高分子量芳香族アミン1(STBA-1)の蒸着膜のPLスペクトルを示す。 20

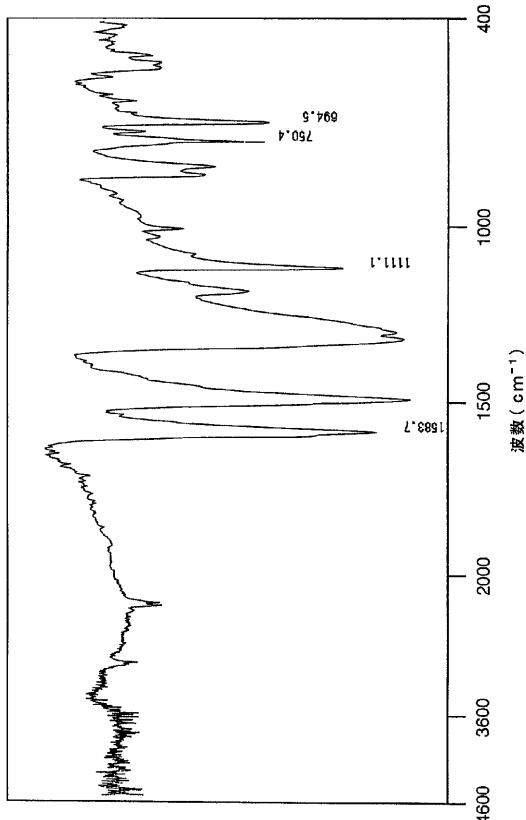
【図17】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-電圧特性を示すグラフである。

【図18】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の電流密度-電圧特性を示すグラフである。

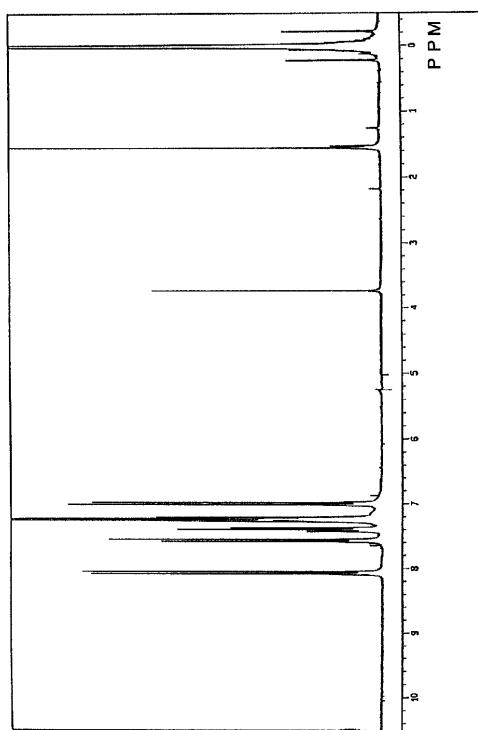
【図19】実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-電流密度特性を示すグラフである。

【図20】白丸印は実施例3の(5)で作製した有機EL素子の輝度-駆動時間特性を示し、黒丸印はその電圧-駆動時間特性を示し、白三角印はITO/TPD(400)/Alq(600)/Mg:Ag素子構造の有機EL素子の輝度-駆動時間特性を示し、黒三角印はその電圧-駆動時間特性を示す。 30

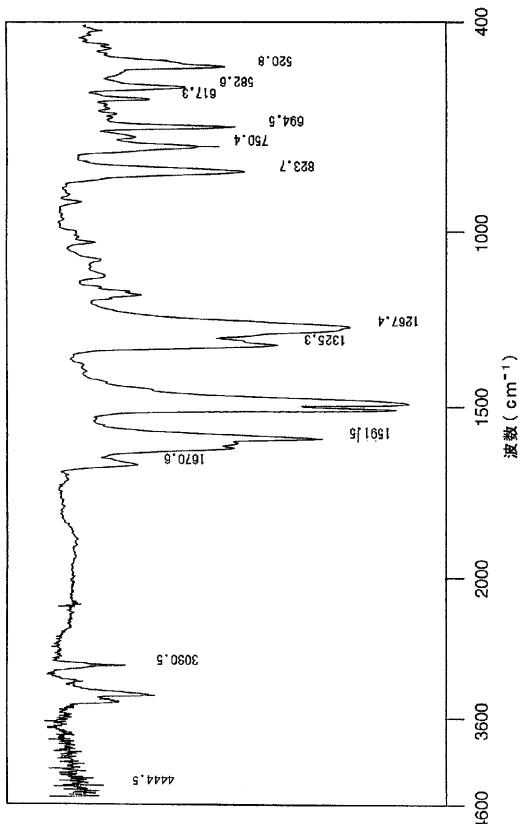
【図1】



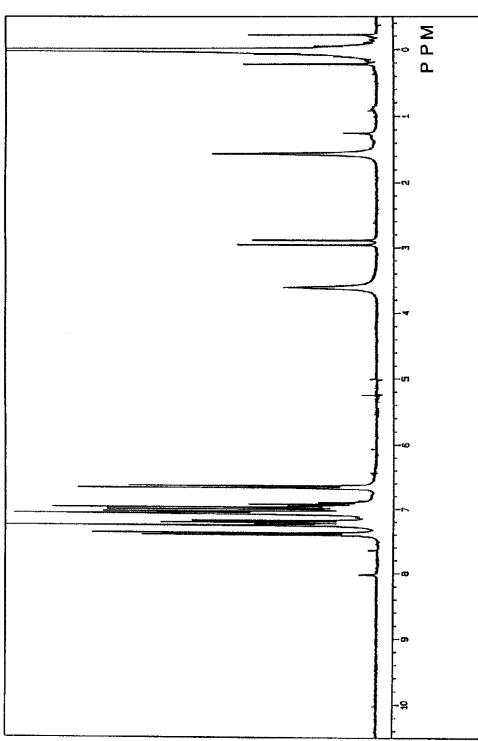
【図2】



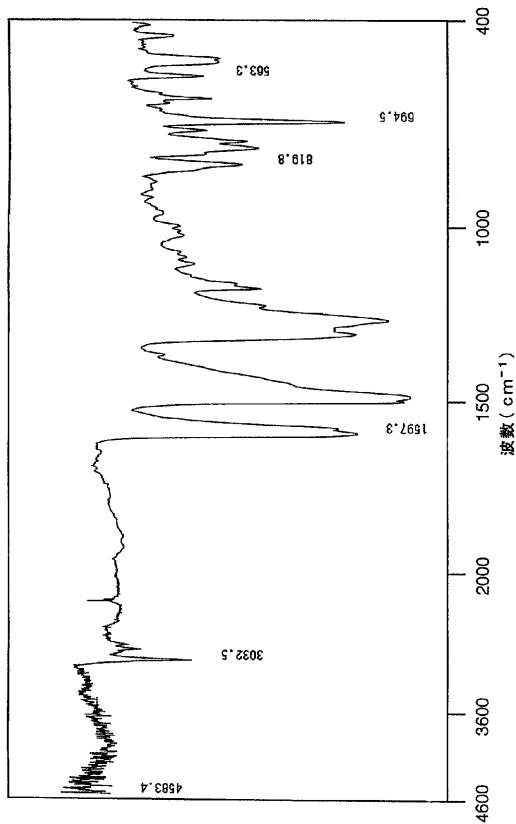
【図3】



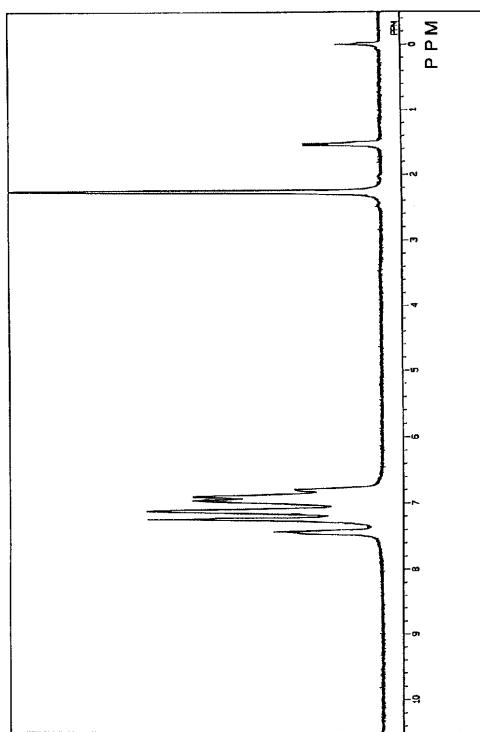
【図4】



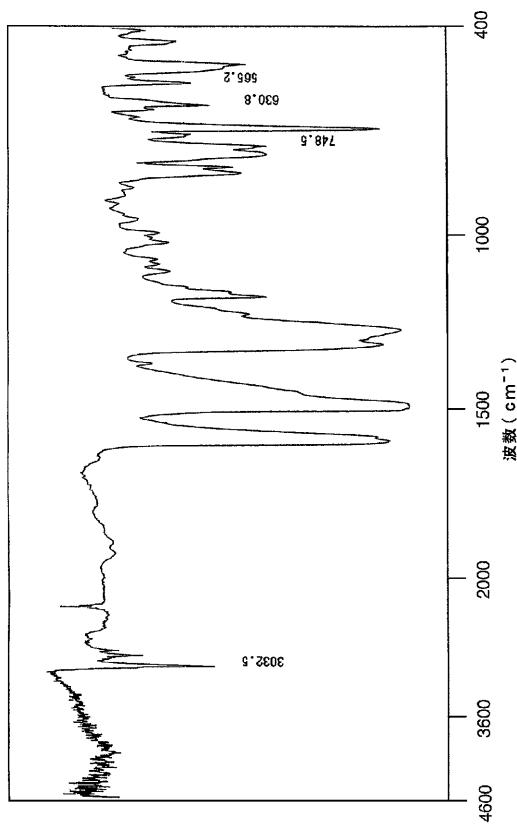
【図5】



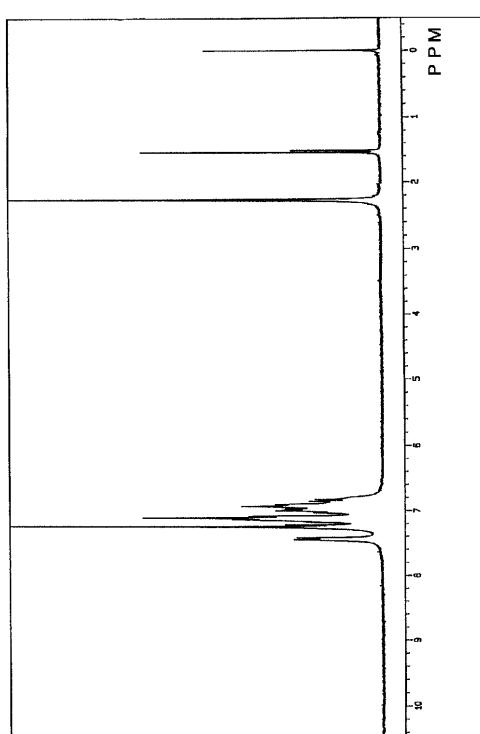
【図6】



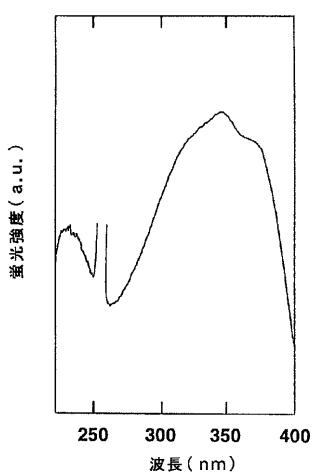
【図7】



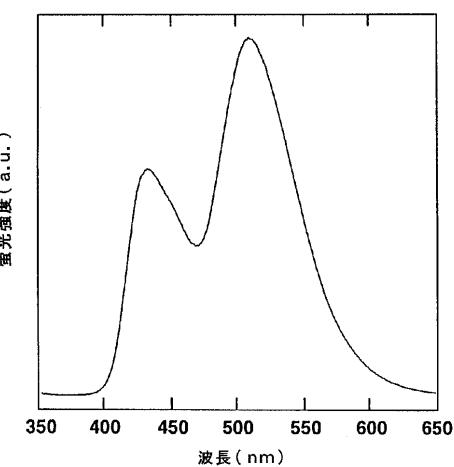
【図8】



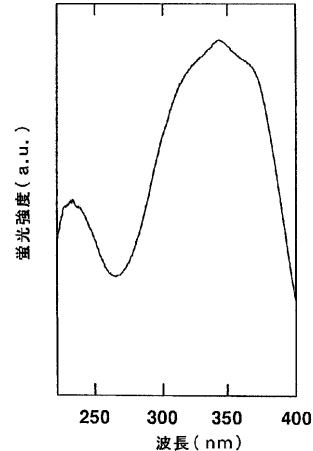
【図9】



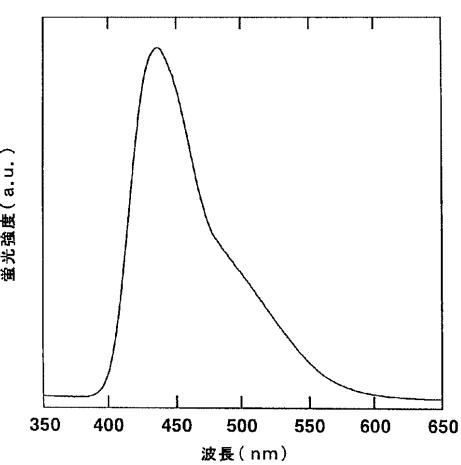
【図10】



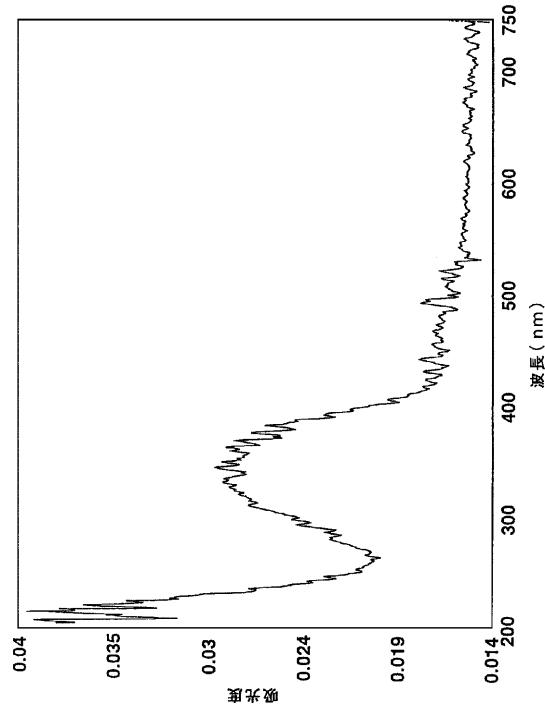
【図11】



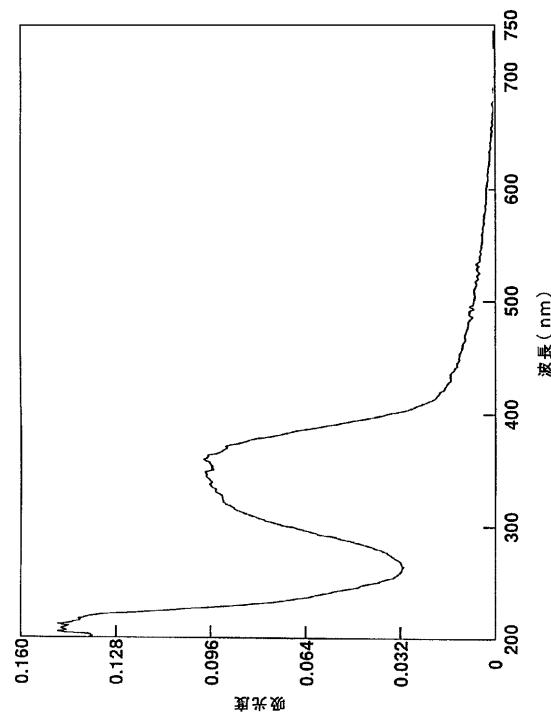
【図12】



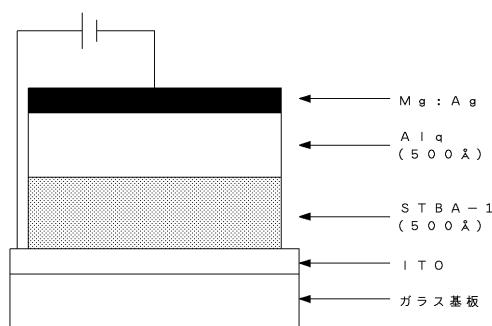
【図13】



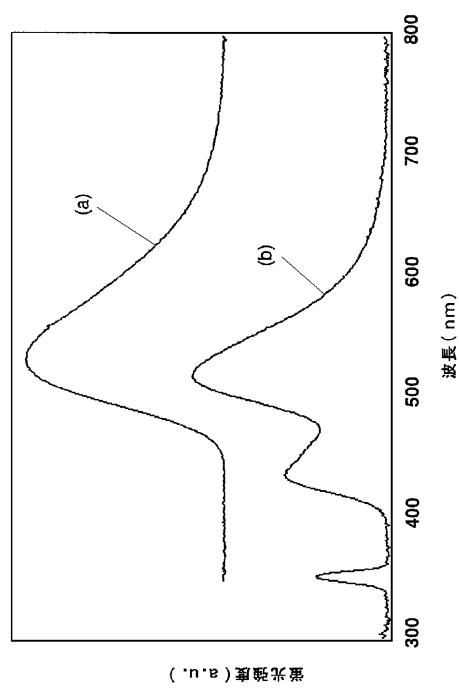
【図14】



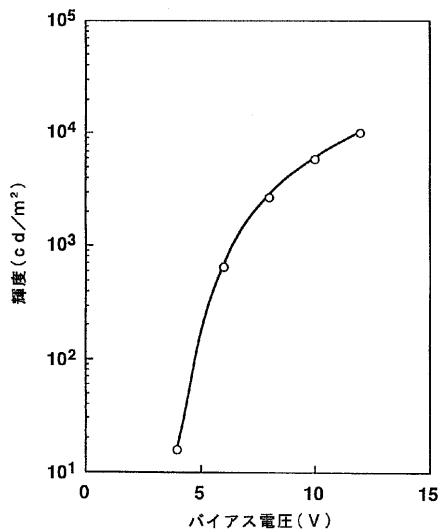
【図15】



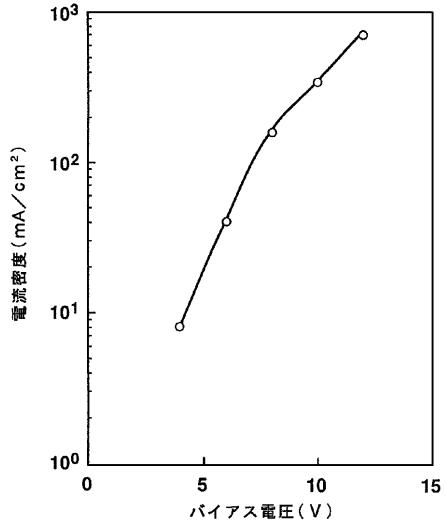
【図16】



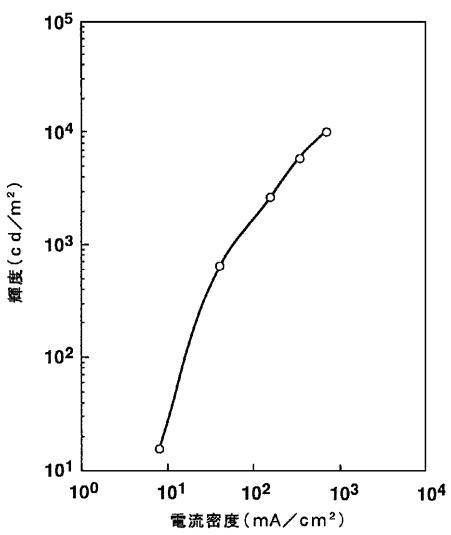
【図17】



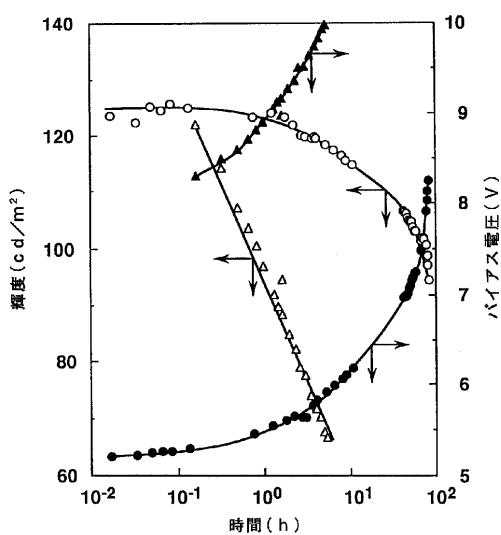
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

審査官 吉良 優子

(56)参考文献 特開平08-048656(JP,A)

特開平06-110232(JP,A)

特開平06-019165(JP,A)

特開平05-107785(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07C211/54

C09K 11/06

CA(STN)

REGISTRY(STN)