

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

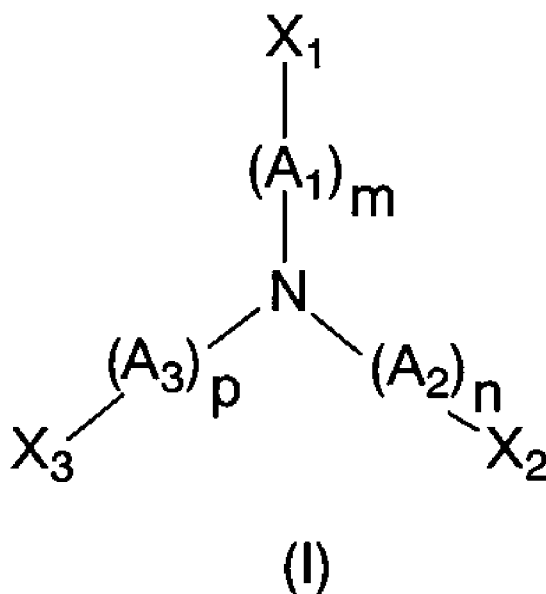
(10) 国際公開番号
WO 2011/125919 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 215/68 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07C 215/74 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058379
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011)
- (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 2010-90180 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): バンドー化学株式会社 (Bando Chemical Industries, Ltd.) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 則定 英樹 (NORISADA, Hideki) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 赤司 信隆 (AKASHI, Nobutaka) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 牧野 逸郎(MAKINO, Itsuro); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町 2 丁目 3 番 3 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NOVEL TRIARYLAMINES AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規なトリアリールアミン類とその利用



(57) Abstract: Disclosed are triarylamines represented by general formula (I). (In the formula, A₁ to A₃ each represents an optionally substituted phenylene group; X₁ to X₃ each independently represents a (substituted) phenyl group, and at least one of the (substituted) phenyl groups has, as a substituent, at least one hydroxyl group or at least one aliphatic hydrocarbon group that has a hydroxyl group.)

(57) 要約: 本発明によれば、一般式 (I) (式中、A₁からA₃はそれぞれ置換基を有していてもよいフェニレン基であり、X₁からX₃はそれぞれ独立に (置換) フェニル基を示し、これらの (置換) フェニル基の少なくとも1つは少なくとも1つのヒドロキシル基又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基を置換基として有する。) で表されるトリアリールアミン類が提供される。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称

新規なトリアリールアミン類とその利用

5

技術分野

本発明は、新規なトリアリールアミン類とその利用、詳しくは、例えば、そのトリアリールアミン類を含む機能層を少なくとも1つ有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

10

背景技術

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子は、低電圧直流駆動、高効率、高輝度を有し、また、薄型化できるので、バックライトや照明装置のほか、ディスプレイ装置として、その実用化が進められている。

15

この有機エレクトロルミネッセンス素子は、代表的には、透明基板、例えば、ガラス基板上にITO膜（酸化インジウム－酸化スズ膜）のような透明電極からなる陽極が積層され、この陽極上に、例えば、いずれも機能層である正孔注入層、正孔輸送層及び発光層と、更に、金属電極からなる陰極とがこの順序にて積層されてなるものであり、上記陽極と陰極は外部の電源に接続されている。このほかにも、電極を含めて、種々の層構成を有する

20

有機エレクトロルミネッセンス素子が知られている（例えば、特許文献1参照）。

従来、このような有機エレクトロルミネッセンス素子の製作においては、例えば、正孔注入層や正孔輸送層の機能層は、多くの場合、それ自体でアモルファス膜を形成し得る低分子量有機化合物を蒸着法によって陽極上に製膜して形成している（例えば、特許文献2及び3参照）。しかし、一般に、このような蒸着法によって機能層を形成するためには、
25 高価な蒸着装置を必要とするうえに、大面積の層を形成し難く、また、生産性が悪いという問題がある。

更に、一般に、それ自体、アモルファス膜を形成し得る低分子量有機化合物は、多くの有機溶剤に溶解し、従って、そのような低分子量有機化合物を真空蒸着して、機能層を形成したとき、多くの場合、その上に更に有機溶剤を含む溶液を塗布して層を形成すれば、

上記機能層を溶解させて、その性能を損なうおそれがある。

そこで、近年、正孔注入剤や正孔輸送剤としての機能を有すると共に、水やアルコール、これらの混合溶媒のような極性溶媒に溶解する低分子量有機化合物や高分子量有機重合体の開発が進められている。例えば、正孔輸送剤として機能し、水に溶解する高分子量有機

5 重合体として、代表的には、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸（PSS）を有する3，4-ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）からなるポリマー混合物が知られているが（特許文献4参照）、しかし、その正孔輸送剤としての性能は十分であるとはいえない。

10 先行技術文献

特許文献

特許文献1：特開平6-1972号公報

特許文献2：特開2001-335543号公報

特許文献3：特開2006-22052号公報

15 特許文献4：特開2008-031496号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

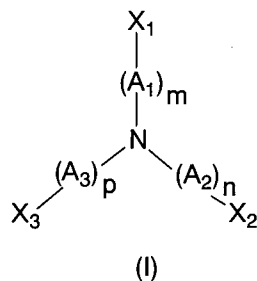
本発明は、従来の有機エレクトロルミネッセンス素子における上述した問題を解決する

20 ためになされたものであって、所謂スターバースト化合物に属するが、分子内に少なくとも1つのヒドロキシル基又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基を有し、例えば、1-ブタノール等の脂肪族アルコールや、ベンジルアルコール等の芳香族アルコールのような極性溶媒に溶解するので、その極性溶媒に溶解させた溶液を用いる塗布法によって薄膜からなる機能層を形成することができる新規なトリアリールアミン類

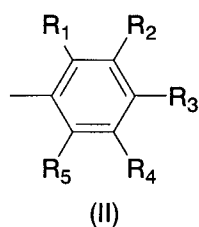
25 と、例えば、そのように塗布法によって形成された少なくとも1つの機能層、好ましくは、正孔輸送及び／又は注入層を備えながら、高い性能を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明によれば、一般式（I）



（式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に一般式（II）



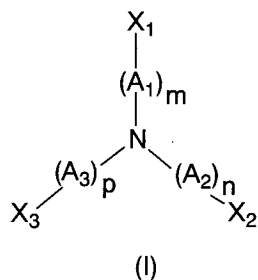
5

（式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基（以下、簡単のために、単に、ヒドロキシ炭化水素基という。）であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。）

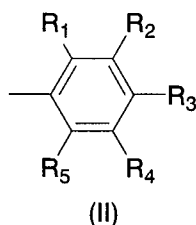
10 で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 の少なくとも1つにおいて、 R_1 から R_5 の少なくとも1つはヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基である。）

で表されるトリアリールアミン類が提供される。

本発明による好ましいトリアリールアミン類は、一般式（I）



15 （式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に一般式（II）



(式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。)

- 5 で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 のいずれにおいても、 R_1 から R_5 の少なくとも1つはヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基である。) で表される。

- 本発明の好ましい態様によれば、上記一般式 (I) において、フェニレン基 A_1 から A_3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい p -フェニレン基であり、上記一般式 (II)
- 10 で表されるフェニル基において、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、好ましくは、炭素原子数1から4のメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、好ましくは、シクロヘキシル基、ヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。

- 15 即ち、上記一般式 (I) で表されるトリアリールアミン類において、フェニル基 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に置換基を有し、又は置換基を有しないフェニル基であり、従って、フェニル基 X_1 から X_3 をそれぞれ (置換) フェニル基ということがある。

- また、本発明によれば、上記トリアリールアミン類を含む有機電子材料、この有機電子材料を含む少なくとも1つの機能層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、更には、
- 20 上記有機電子材料を正孔輸送及び／又は注入剤として用いてなる有機エレクトロルミネッセンス素子が提供される。

発明の効果

- 本発明によるトリアリールアミン類は、有機電子材料として機能し、特に、正孔注入及び／又は輸送剤としてすぐれた機能を有すると共に、分子内に少なくとも1つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有するので、非極性溶媒には溶解しないが、例えば、
- 25

アルコールのような極性溶媒に溶解する。従って、本発明によるトリアリールアミン類を極性溶媒に溶解して溶液とし、これを塗布することによって適宜の基材上に薄膜乃至機能層を形成することができる。例えば、好ましい一態様によれば、有機エレクトロルミネッセンス素子の製作において、塗布法によって、正孔注入及び／又は輸送層やその他の機能層を形成することができる。

図面の簡単な説明

図1は本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい一例を示す断面図である。

10 図2は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシビフェニル)アミン(式(15)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

図3は本発明によるトリス(3'-ヒドロキシビフェニル)アミン(式(16)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

15 図4は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル)アミン(式(17)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

図5は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル)アミン(式(17)の化合物)のDSCチャートである。

図6は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル)アミン(式(17)の化合物)のTG/DTAチャートである。

20 図7は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(18)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

図8は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(18)の化合物)のDSCチャートである。

25 図9は本発明によるトリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(18)の化合物)のTG/DTAチャートである。

図10は本発明によるトリス(3'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(19)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

図11jは本発明によるトリス(3'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(19)の化合物)のDSCチャートである。

図12は本発明によるトリス(3'-ヒドロキシメチルビフェニリル)アミン(式(19)の化合物)のTG/DTAチャートである。

図13は本発明によるトリス(4"-ヒドロキシメチルターフェニリル)アミン(式(32)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

5 図14は本発明によるトリス(4"-ヒドロキシメチルターフェニリル)アミン(式(32)の化合物)のDSCチャートである。

図15は本発明によるトリス(4"-ヒドロキシメチルターフェニリル)アミン(式(32)の化合物)のTG/DTAチャートである。

10 図16は本発明によるビス(4'-ヒドロキシメチルビフェニリル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(式(8)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

図17は本発明によるビス(4'-ヒドロキシメチルビフェニリル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(式(8)の化合物)のDSCチャートである。

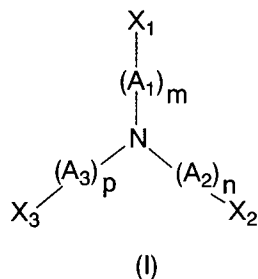
図18は本発明によるビス(4'-ヒドロキシメチルビフェニリル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(式(8)の化合物)のTG/DTAチャートである。

15 図19は本発明によるビス(4'-(1,2-ジヒドロキシエチル)ビフェニリル)アミン(式(50)の化合物)のFT-IRスペクトルである。

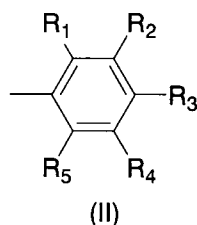
図20は本発明によるビス(4'-(1,2-ジヒドロキシエチル)ビフェニリル)アミン(式(50)の化合物)のDSCチャートである。

20 発明を実施するための形態

本発明による新規なトリアリールアミン類は、一般式(I)



(式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に一般式(II)



(式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。)

- 5 で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 の少なくとも1つにおいて、 R_1 から R_5 の少なくとも1つはヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基である。)で表される。

このようなトリアリールアミン類は、分子内に少なくとも1つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有する。

- 10 上記一般式(I)で表されるトリアリールアミン類において、フェニレン基 A_1 から A_3 が有してもよい置換基は、特に限定されるものではないが、例えば、ヒドロキシル基、ヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数5又は6のシクロアルキル基等を挙げることができる。

- 上記ヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基は、後述するヒドロキシ炭化水素基と同じであってよく、従って、好ましい具体例として、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、1-メチル-1-ヒドロキシエチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基等を挙げることができる。

- 上記アルキル基としては、例えば、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。炭素原子数3以上のアルキル基は直鎖状でも、分岐鎖状でもよい。また、上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基を挙げることができる。

- また、上記一般式(I)で表されるトリアリールアミン類において、フェニレン基 A_1 から A_3 は、好ましくは、それぞれ独立に置換基を有していてもよい p -フェニレン基である。この p -フェニレン基の数を規定する m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2であり、 m 、 n 又は p が0であるときは、 X_1 、 X_2 又は X_3 はそれぞれ分子の中央の窒素原子に直接に結合している(置換)フェニル基である。

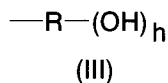
即ち、前述したように、上記一般式 (I) で表されるトリアリールアミン類において、
(置換) フェニル基 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に置換基を有し、又は置換基を有しないフ
エニル基である。

一方、 m 、 n 又は p が 1 であるとき、 X_1 、 X_2 又は X_3 はそれぞれ A_1 、 A_2 又は A_3 と共に
5 (置換) ビフェニリル基を形成しており、 m 、 n 又は p が 2 であるとき、 X_1 、 X_2 又は X_3
はそれぞれ A_1 、 A_2 又は A_3 と共に (置換) ターフェニリル基を形成している。

更に、上記一般式 (II) で表されるフェニル基において、 R_1 から R_5 がそれぞれ独立に
炭素原子数 1 から 6 のアルキル基であるとき、そのアルキル基の具体例として、例えば、
メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシル基を挙げることができ、炭素
10 原子数 3 以上のアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。アルキル基は、好ましくは、
炭素原子数 1 から 4 のアルキル基であり、そのようなアルキル基の具体例として、例えば、
メチル、エチル、プロピル、ブチル基を挙げることができる。炭素原子数 3 以上であるア
ルキル基は直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。また、 R_1 から R_5 がそれぞれ独立にシク
ロアルキル基であるとき、そのシクロアルキル基はシクロペンチル又はシクロヘキシル基
15 であり、好ましくは、シクロヘキシル基である。

本発明によれば、上記一般式 (II) で表されるフェニル基において、 R_1 から R_5 の少な
くとも 1 つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であるとき、そのヒドロキシル基
又はヒドロキシ炭化水素基のフェニル基における結合位置は、特に限定されず、フェニレ
ン基 A_1 、 A_2 又は A_3 の結合位置に対して o -、 m - 又は p - 位置のいずれでもよい。

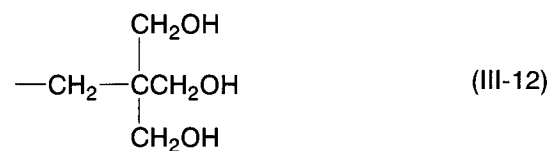
20 本発明において、一般式 (II) において、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つが少なくとも 1
つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基、即ち、ヒドロキシ炭化水素基であるとき、
このヒドロキシ炭化水素基は、好ましくは、一般式 (III)



(式中、 R は $(h + 1)$ 価の脂肪族炭化水素基であり、 h は 1、2 又は 3 である。)

25 で表される。

従って、このようなヒドロキシ炭化水素基の好ましい具体例として、例えば、

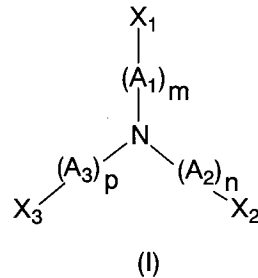


等を挙げることができる。

本発明において、ヒドロキシ炭化水素基は上記例示に限定されるものではないが、上記したなかでは、好ましいものとして、例えば、ヒドロキシメチル基 (III-1)、ヒドロキシエチル基 (III-2)、ヒドロキシプロピル基 (III-3)、1-メチル-1-ヒドロキシエ

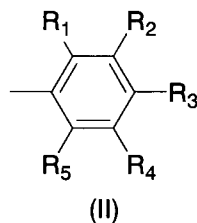
チル基 (III-5)、1, 2-ジヒドロキシエチル基 (III-8) 等を挙げることができる。

本発明による好ましいトリアリールアミン類は、一般式 (I)



(式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1

5 から X_3 はそれぞれ独立に一般式 (II)



(式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。)

10 で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 のいずれにおいても、 R_1 から R_5 の少なくとも1つはヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基である。)

で表される。

このような本発明による好ましいトリアリールアミン類は、図示した本発明によるトリアリールアミン類、即ち、前記一般式 (I) 中、 X_1 から X_3 の少なくとも1つにおいて、

15 R_1 から R_5 の少なくとも1つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であるトリアリールアミン類と比べて、前記一般式 (I) 中、 X_1 から X_3 のいずれにおいても、 R_1 から R_5 の少なくとも1つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であることを除いて、同じである。

従って、本発明による好ましいトリアリールアミン類において、フェニレン基 A_1 から

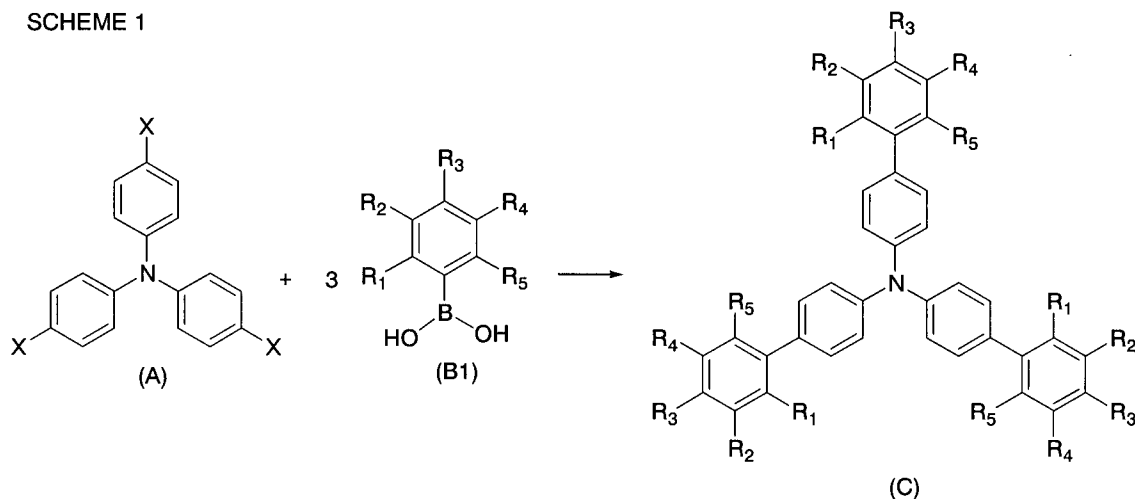
20 A_3 、これらフェニレン基が有してもよい置換基、上記一般式 (I) で表されるフェニル基が有する R_1 から R_5 がそれぞれ独立に炭素原子数1から6のアルキル基であるときの具体例、上記一般式 (I) で表されるフェニル基が少なくとも1つのヒドロキシル基又はヒド

ロキシ炭化水素基を有するとき、そのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基の結合位置、 R_1 から R_5 の少なくとも1つが少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基であるとき、その具体例等を含め、すべてが先に説明したものと同じであるので、ここで繰り返して説明することは省略する。

- 5 本発明による最も好ましいトリアリールアミン類は、上述した好ましいトリアリールアミン類において、(a) m が0であり、 n 及び p がいずれも1又は2であるか、(b) m 、 n 及び p がいずれも1であるか、(c) m 、 n 及び p がいずれも2であるものである。

本発明によるトリアリールアミン類は、例えば、以下のようにして得ることができる。まず、分子中に3つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有するトリアリールアミン類は、例えば、スキーム1に示すようにして得ることができる。下記スキーム1において、 X は、例えば、ヨウ素原子や臭素原子のようなハロゲン原子であり、以下のスキーム2及び3においても同じである。

SCHEME 1

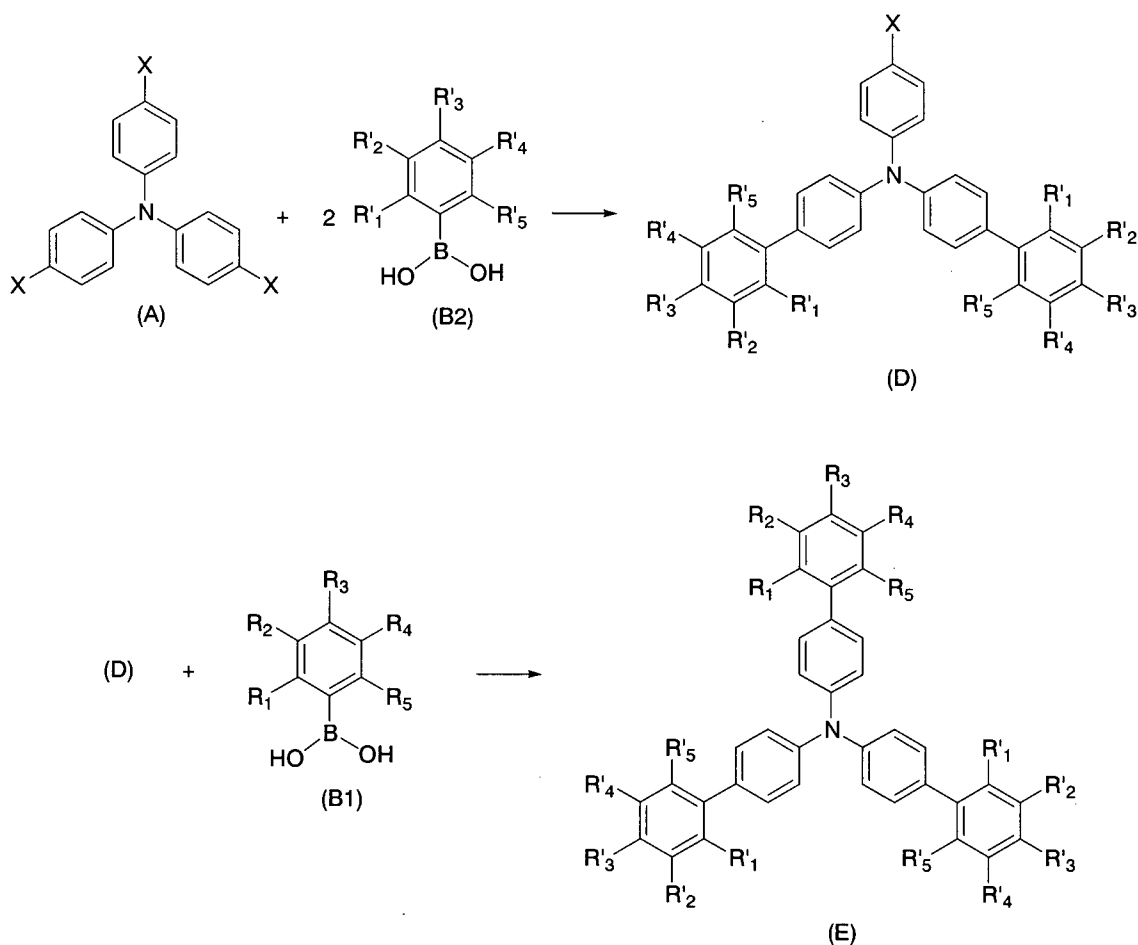


15

即ち、トリス(4-ハロゲン化フェニル)アミン(A) 1モル部と R_1 から R_5 のいずれか1つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であるフェニルボロン酸(B1) 3モル部をアルコール/水混合溶媒中、塩基とパラジウム触媒を用いて加熱下に反応させることによって、化合物(C)として得ることができる。

- 20 分子中に1つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有するトリアリールアミン類は、例えば、スキーム2に示すようにして得ることができる。

SCHEME 2

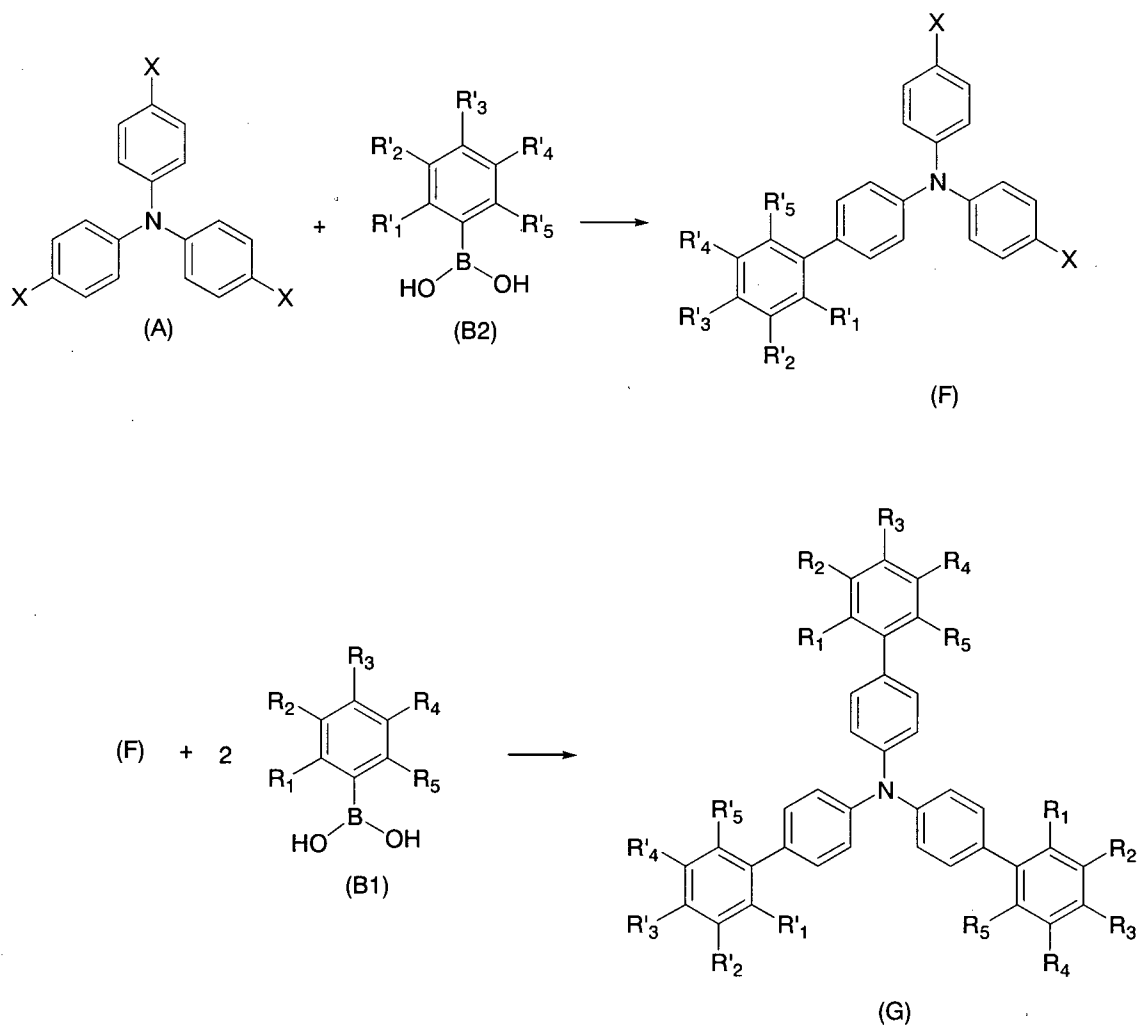


即ち、トリス（４－ハロゲン化フェニル）アミン（Ａ）１モル部とＲ'_１からＲ'_５のいずれもがヒドロキシル基とヒドロキシ炭化水素基のいずれでもないフェニルボロン酸（Ｂ２）

- ５ ２モル部をアルコール／水混合溶媒中、塩基とパラジウム触媒を用いて加熱下に反応させることによって化合物Ｄを得、次いで、この化合物Ｄ１モル部にＲ_１からＲ_５のいずれか１つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であるフェニルボロン酸（Ｂ１）１モル部を同様に反応させることによって、化合物Ｅとして得ることができる。

同様に、分子中に２つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有するトリアリールアミン類は、例えば、下記スキーム３に示すようにして得ることができる。

SCHEME 3

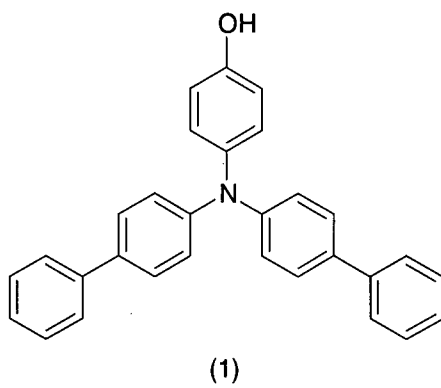


即ち、トリス（４－ハロゲン化フェニル）アミン（Ａ）１モル部と R'_1 から R'_5 のいずれもがヒドロキシル基とヒドロキシ炭化水素基のいずれでもないフェニルボロン酸（Ｂ２）

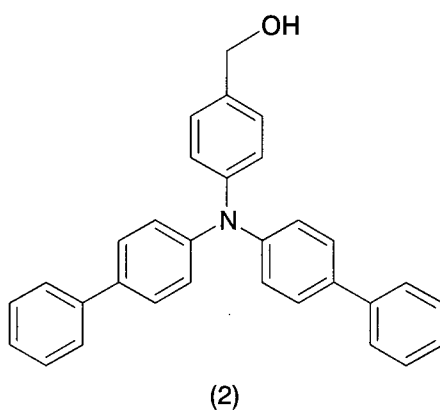
- ５ １モル部をアルコール／水混合溶媒中、塩基とパラジウム触媒を用いて加熱下に反応させることによって化合物Ｆを得、次いで、この化合物Ｆ１モル部に R_1 から R_5 のいずれか１つがヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基であるフェニルボロン酸（Ｂ１）２モル部を同様に反応させることによって、化合物Ｇとして得ることができる。

- 分子中に４個、５個、６個又はそれ以上の数のヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有するトリアリールアミン類も、分子中に１個、２個又は３個のヒドロキシル基又は
 １０ ヒドロキシ炭化水素基を有するトリアリールアミン類の製造方法を示す上記スキーム１～３を適宜に変更することによって容易に得ることができることは明らかである。

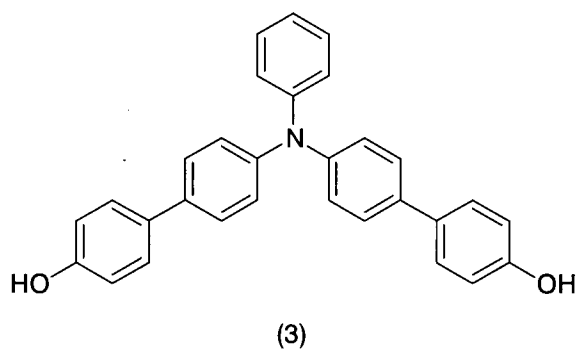
従って、本発明による好ましいトリアリールアミン類の具体例として、例えば、次式（１）



で表される化合物（１）、次式（２）

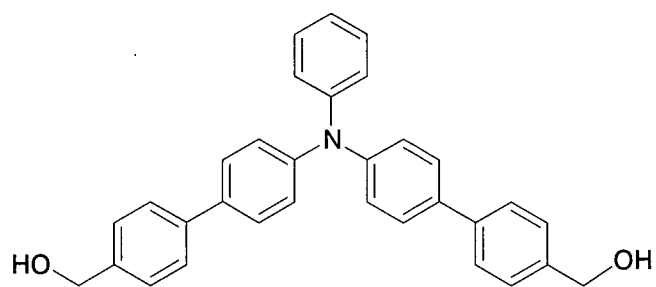


5 で表される化合物（２）、次式（３）



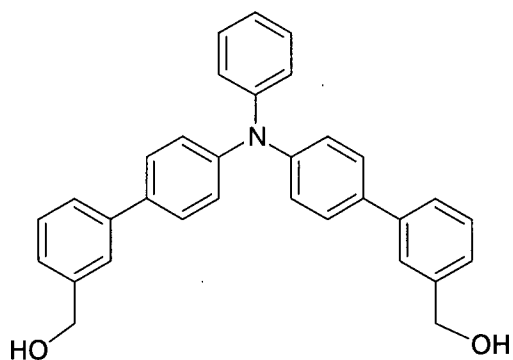
で表される化合物（３）、次式（４）

15



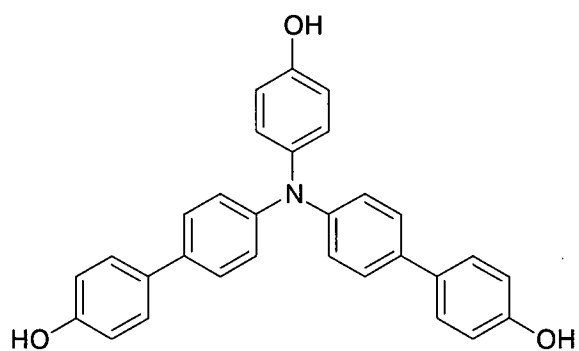
(4)

で表される化合物 (4)、次式 (5)



(5)

で表される化合物 (5)、次式 (6)

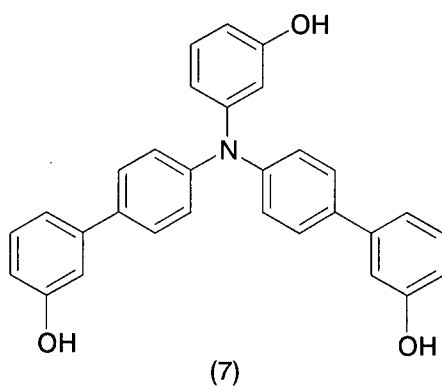


(6)

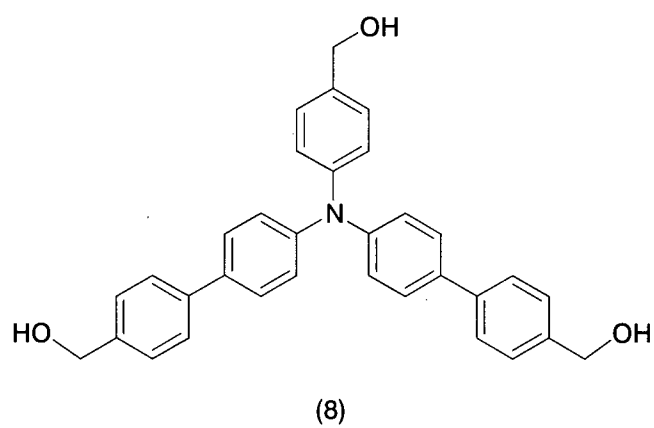
5

で表される化合物 (6)、次式 (7)

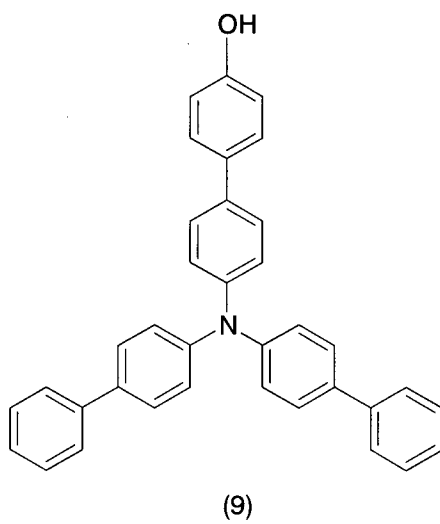
16



で表される化合物 (7)、次式 (8)

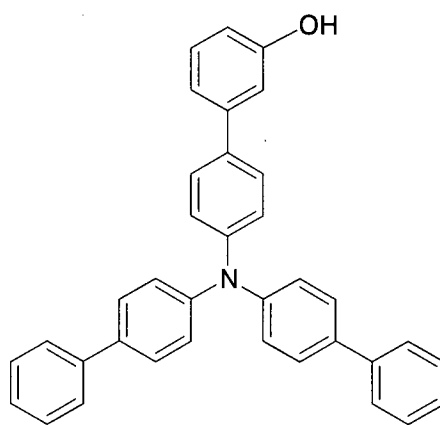


で表される化合物 (8)、次式 (9)



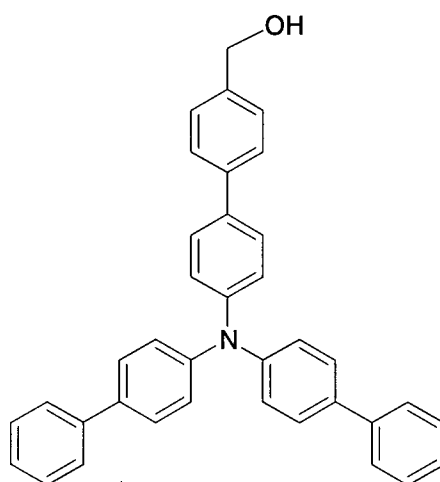
で表される化合物 (9)、次式 (10)

17



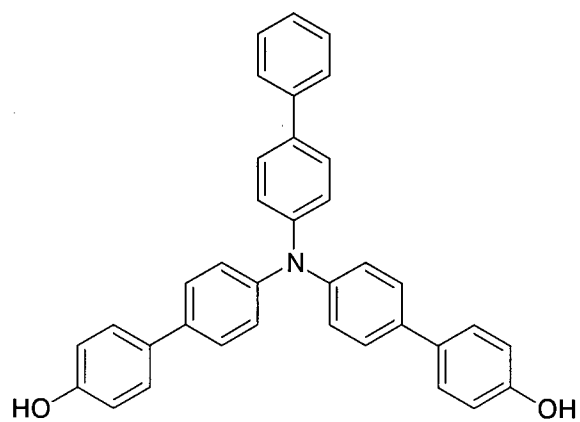
(10)

で表される化合物 (10)、次式 (11)



(11)

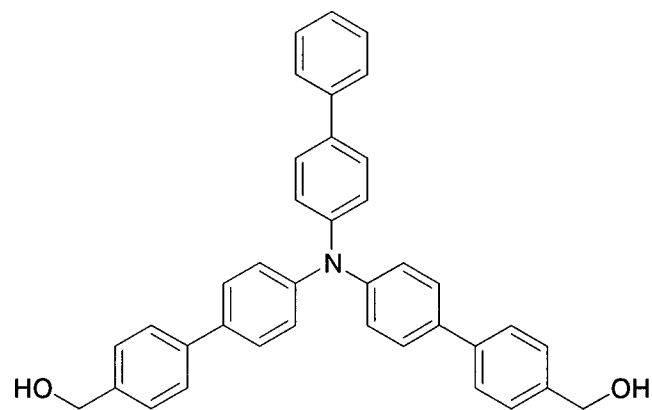
で表される化合物 (11)、次式 (12)



(12)

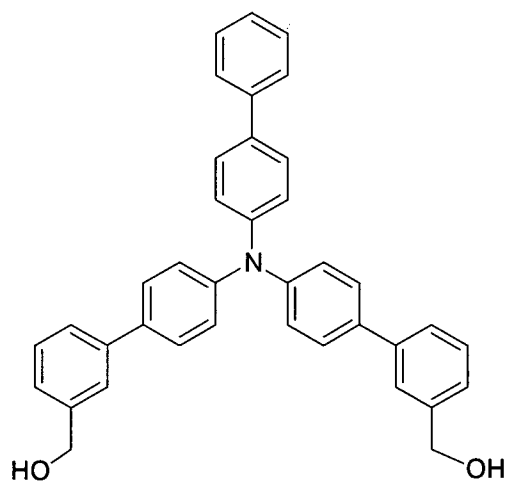
で表される化合物 (12)、次式 (13)

18



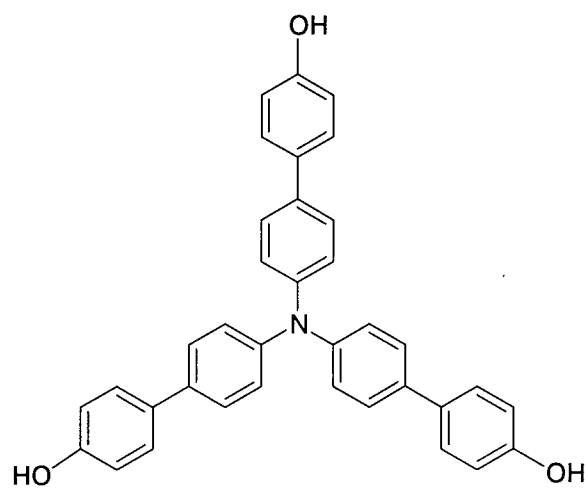
(13)

で表される化合物 (13)、次式 (14)



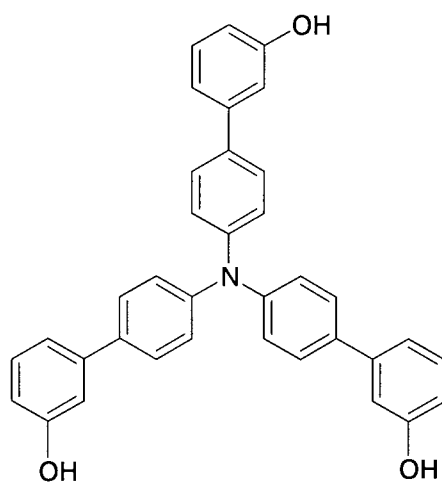
(14)

で表される化合物 (14)、次式 (15)



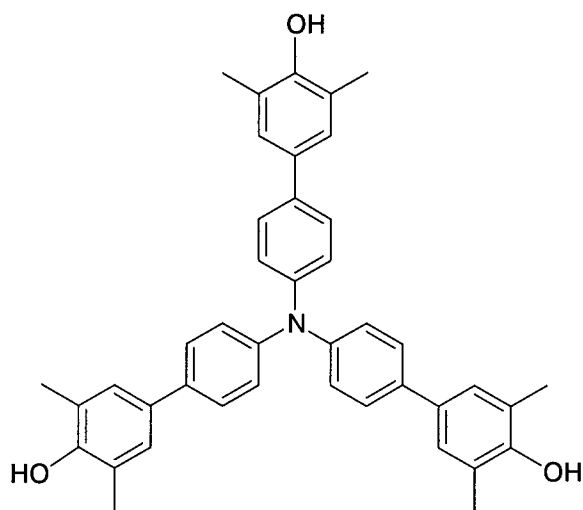
(15)

で表される化合物 (15)、次式 (16)



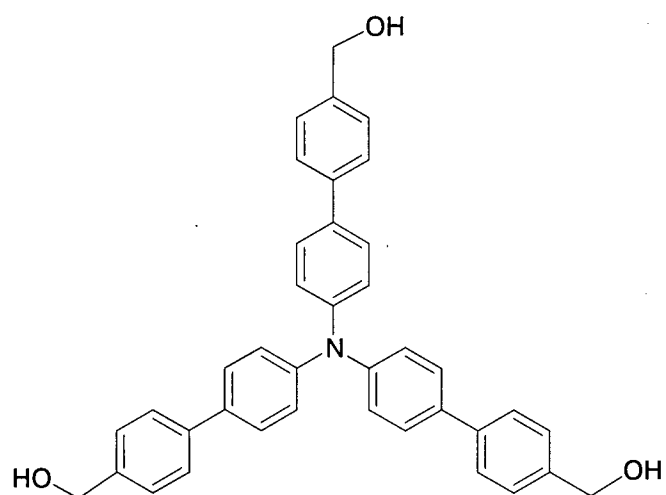
(16)

で表される化合物 (16)、次式 (17)



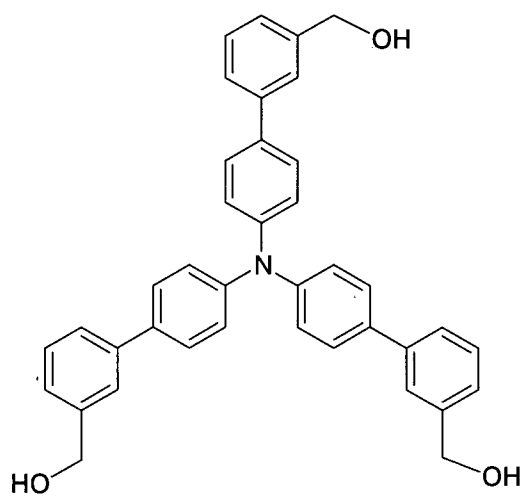
(17)

で表される化合物 (17)、次式 (18)



(18)

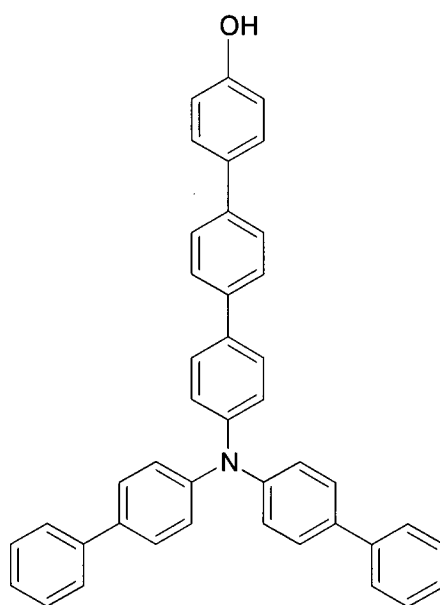
で表される化合物 (18)、次式 (19)



(19)

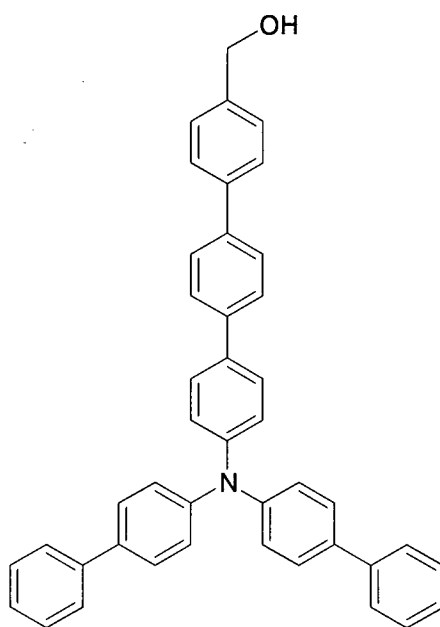
で表される化合物 (19)、次式 (20)

21



(20)

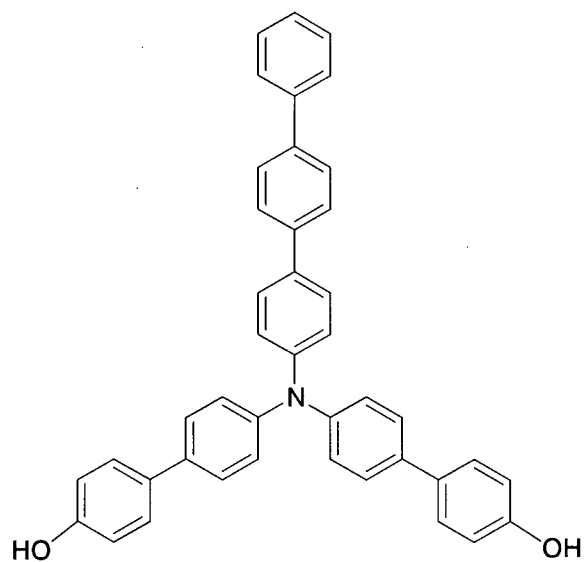
で表される化合物 (20)、次式 (21)



(21)

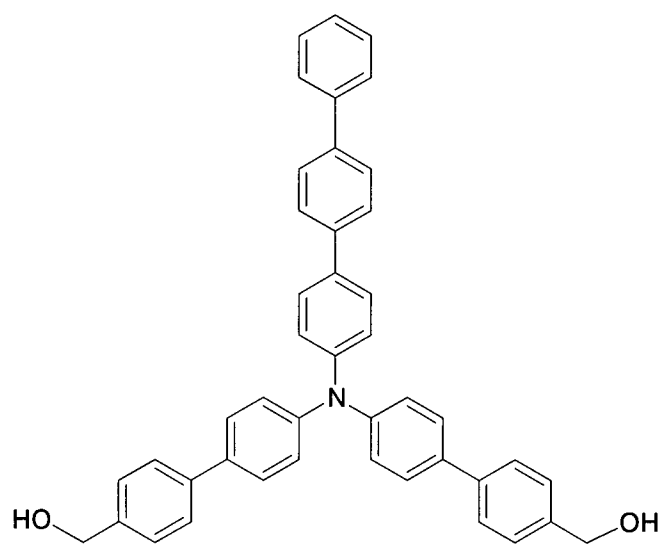
で表される化合物 (21)、次式 (22)

22



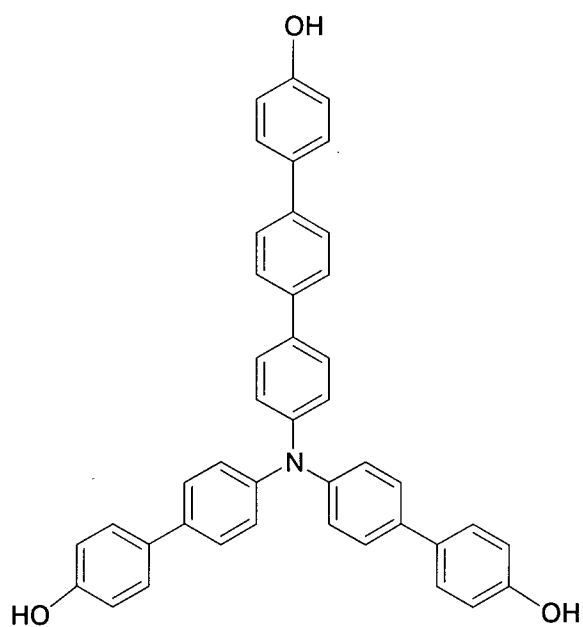
(22)

で表される化合物 (22)、次式 (23)



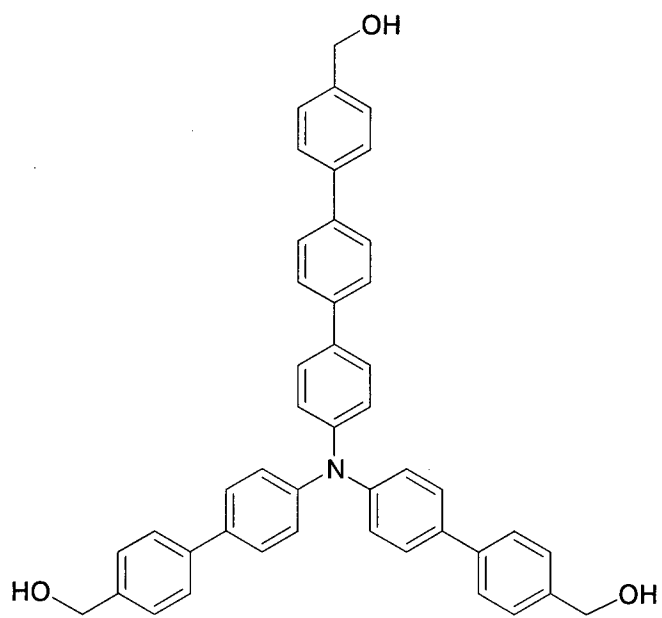
(23)

で表される化合物 (23)、次式 (24)



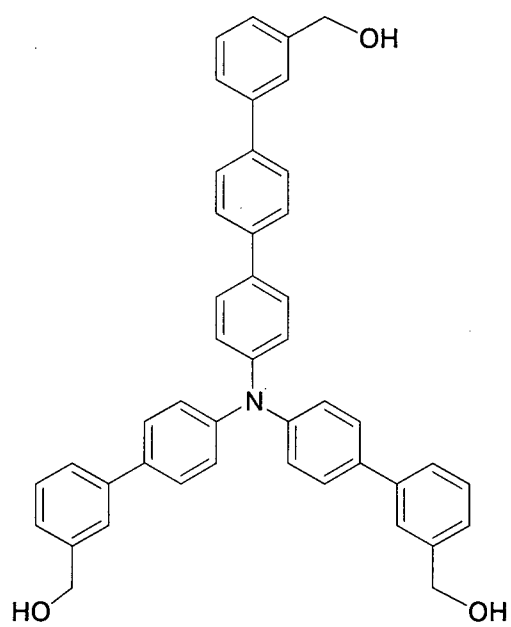
(24)

で表される化合物 (24)、次式 (25)



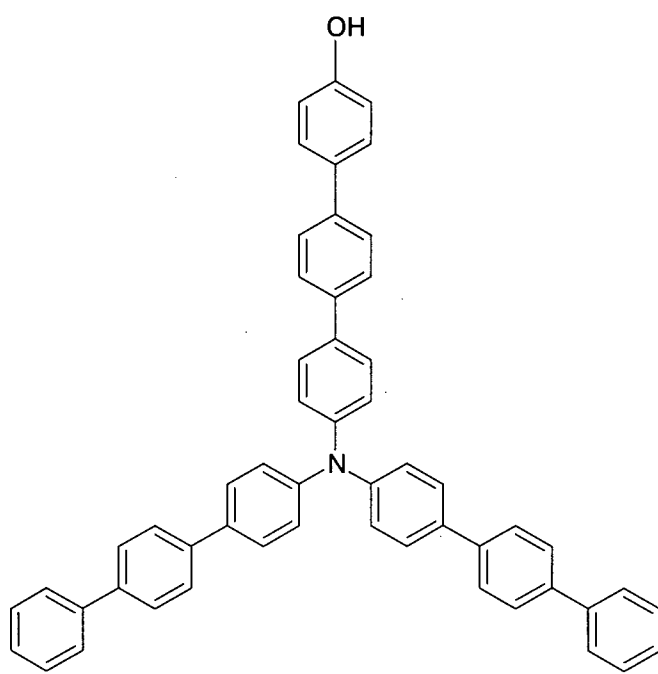
(25)

で表される化合物 (25)、次式 (26)



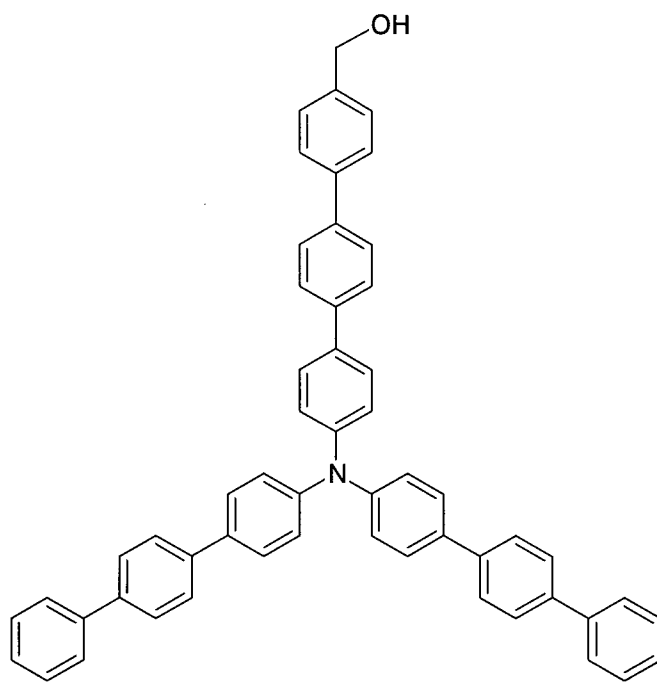
(26)

で表される化合物 (26)、次式 (27)



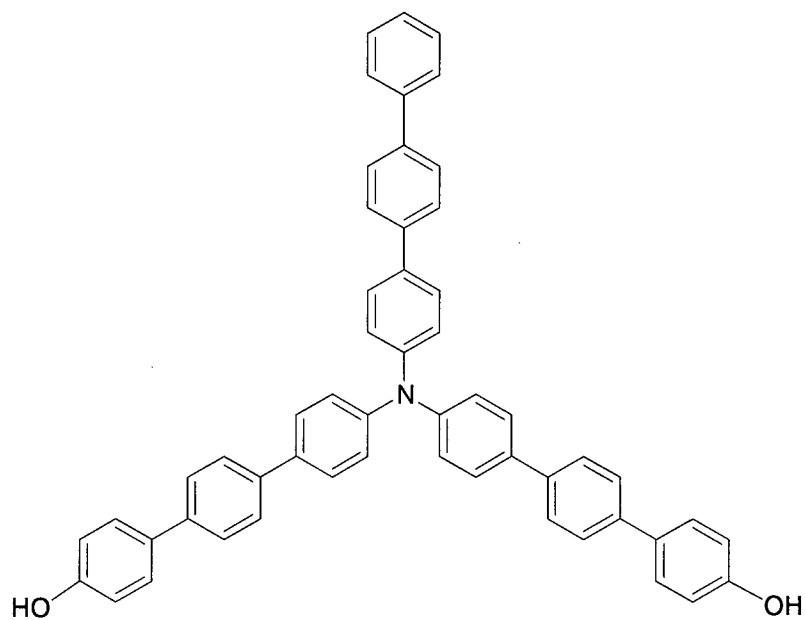
(27)

で表される化合物 (27)、次式 (28)



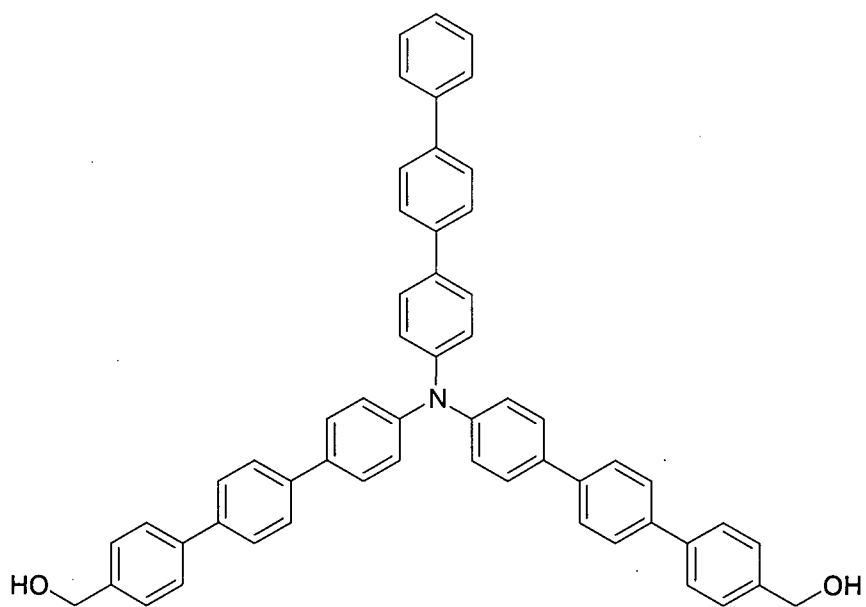
(28)

で表される化合物 (28)、次式 (29)



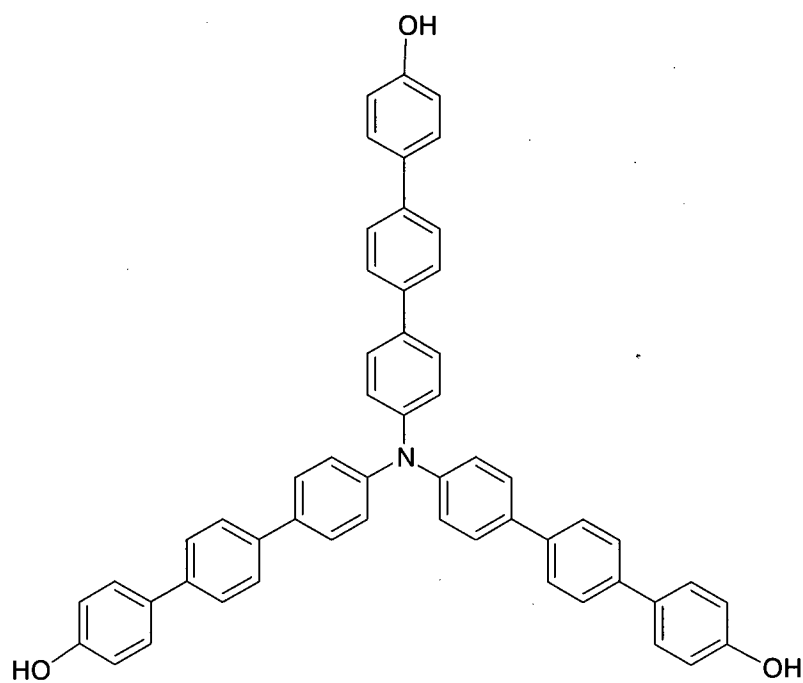
(29)

で表される化合物 (29)、次式 (30)



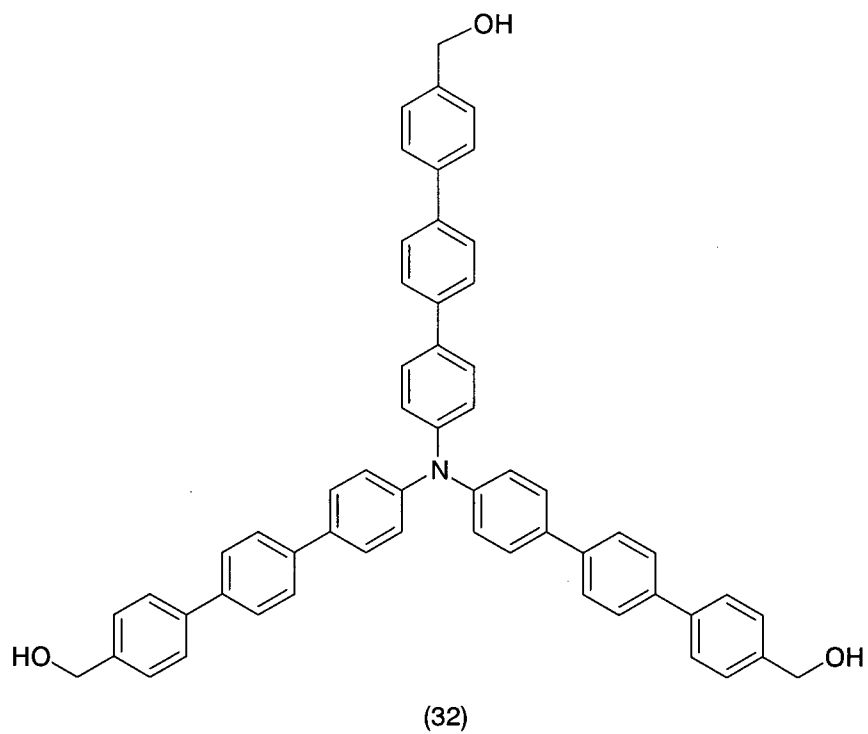
(30)

で表される化合物 (30)、次式 (31)

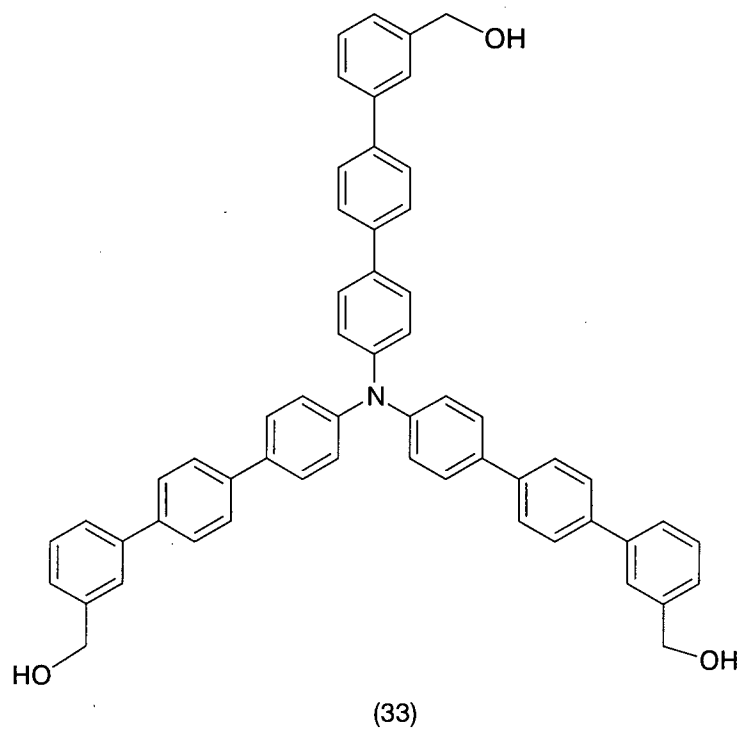


(31)

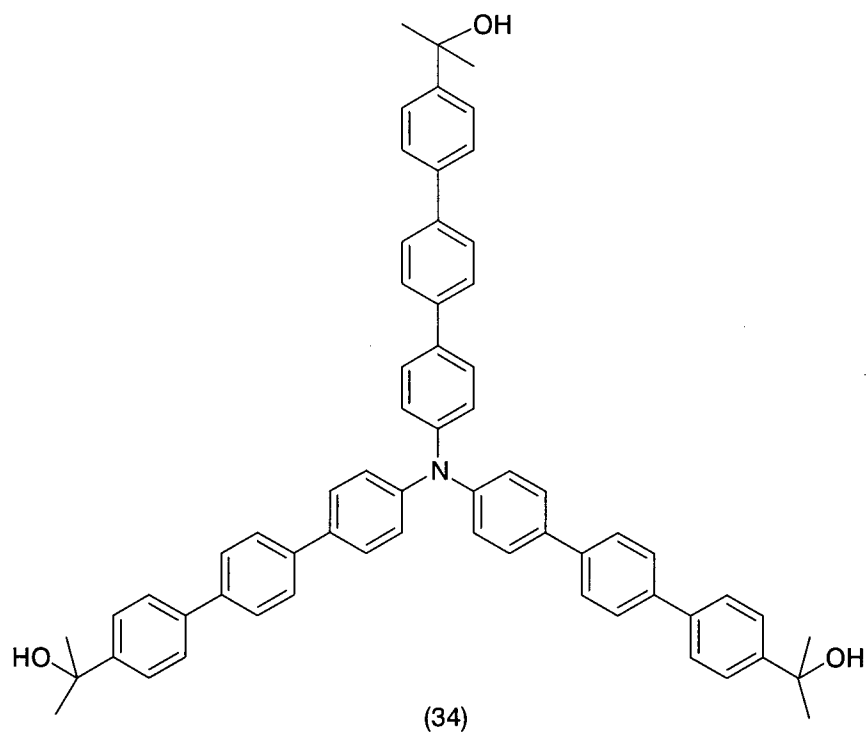
で表される化合物 (31)、次式 (32)



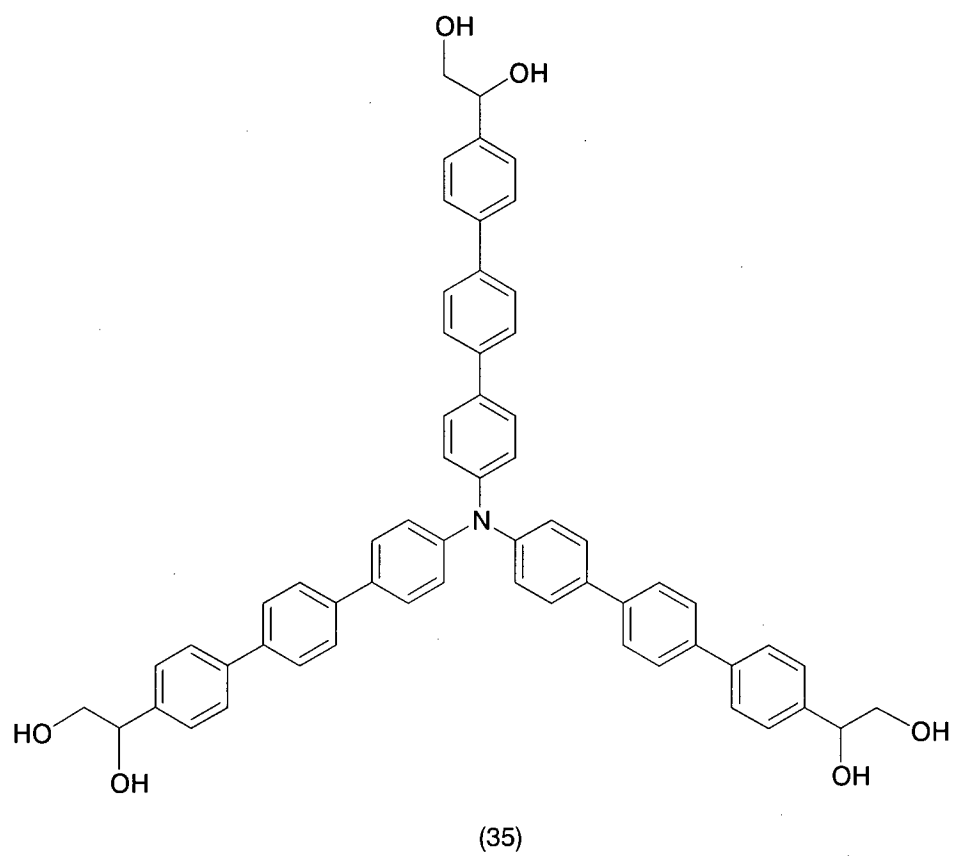
で表される化合物 (32)、次式 (33)



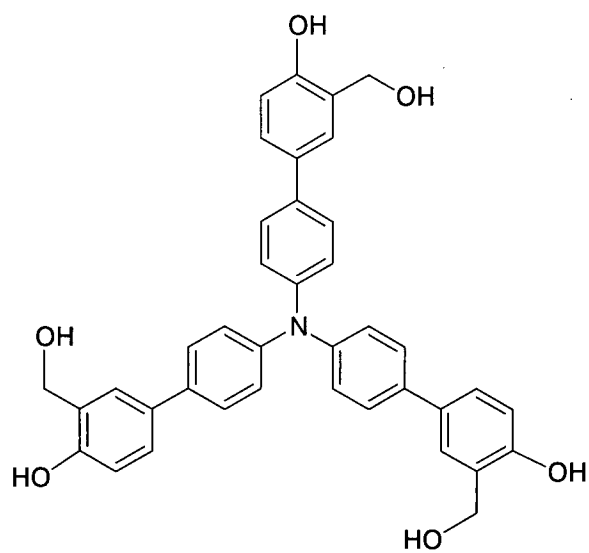
で表される化合物 (33)、次式 (34)



で表される化合物 (34)、次式 (35)

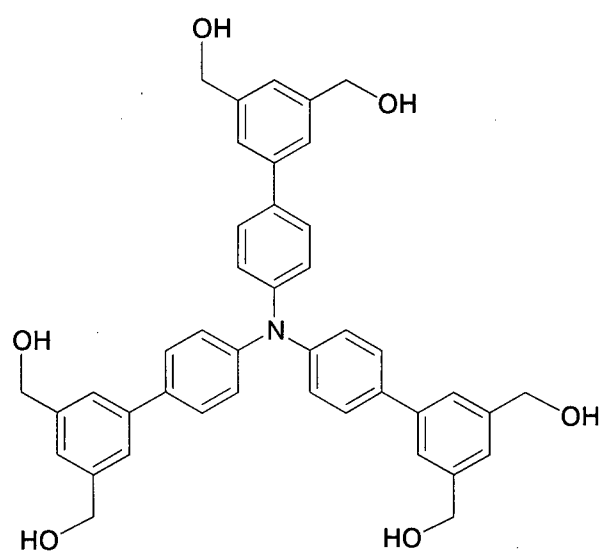


で表される化合物 (35)、次式 (36)



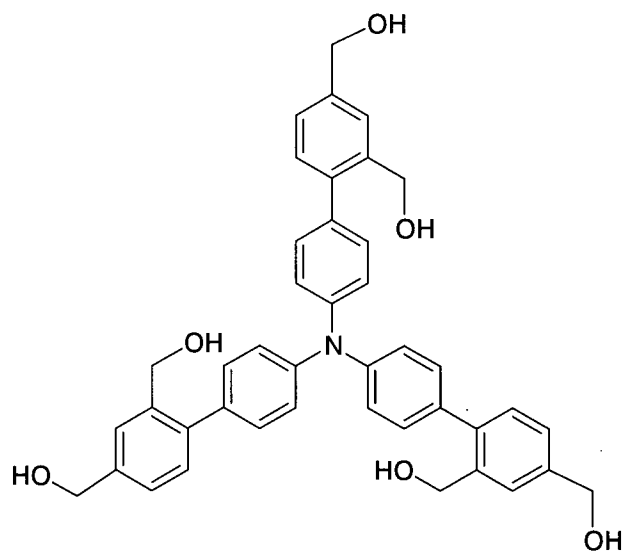
(36)

で表される化合物 (36)、次式 (37)



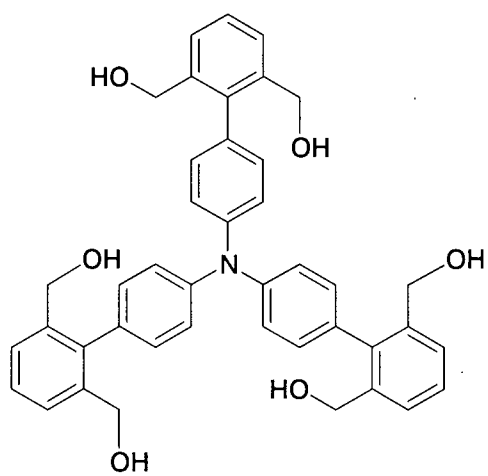
(37)

で表される化合物 (37)、次式 (38)



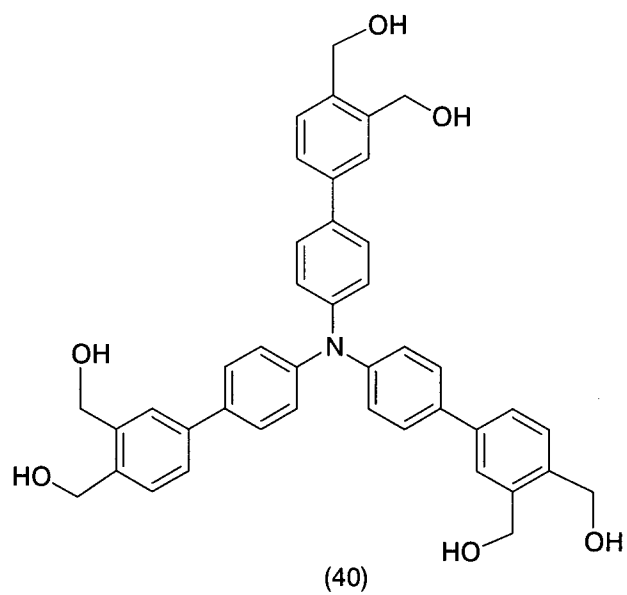
(38)

で表される化合物 (38)、次式 (39)

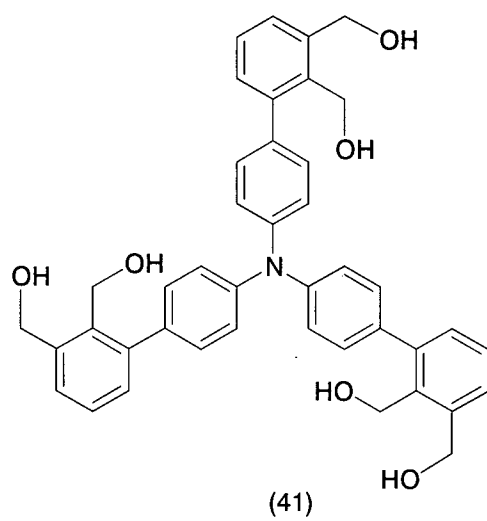


(39)

で表される化合物 (39)、次式 (40)

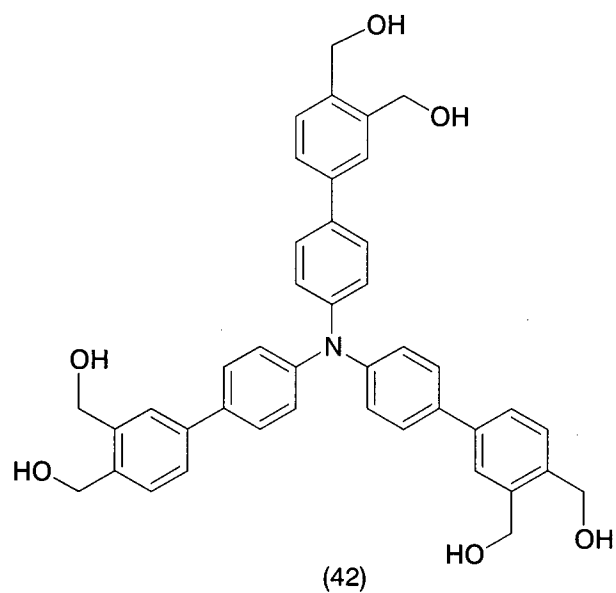


で表される化合物 (40)、次式 (41)

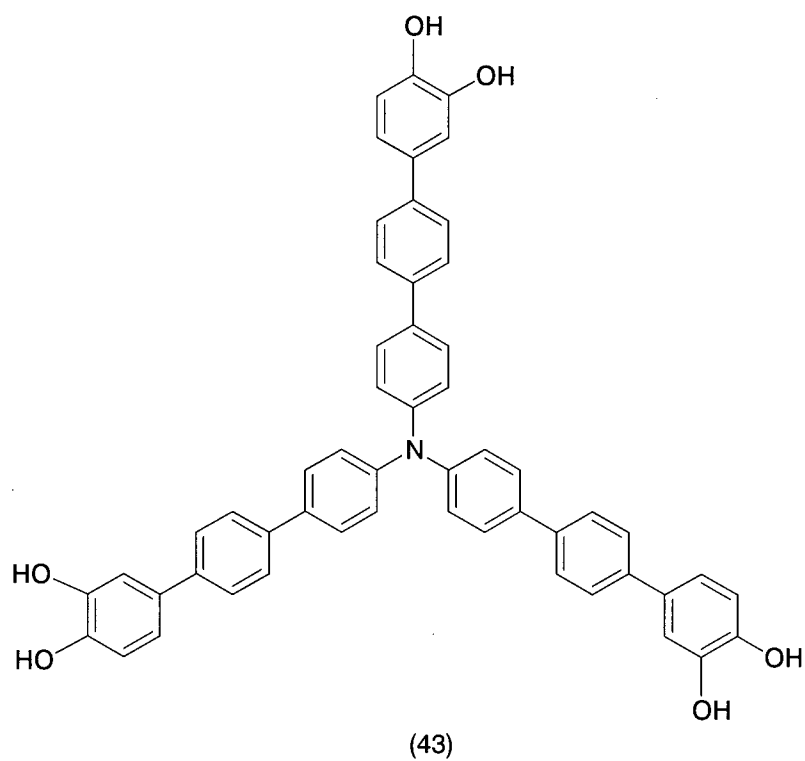


で表される化合物 (41)、次式 (42)

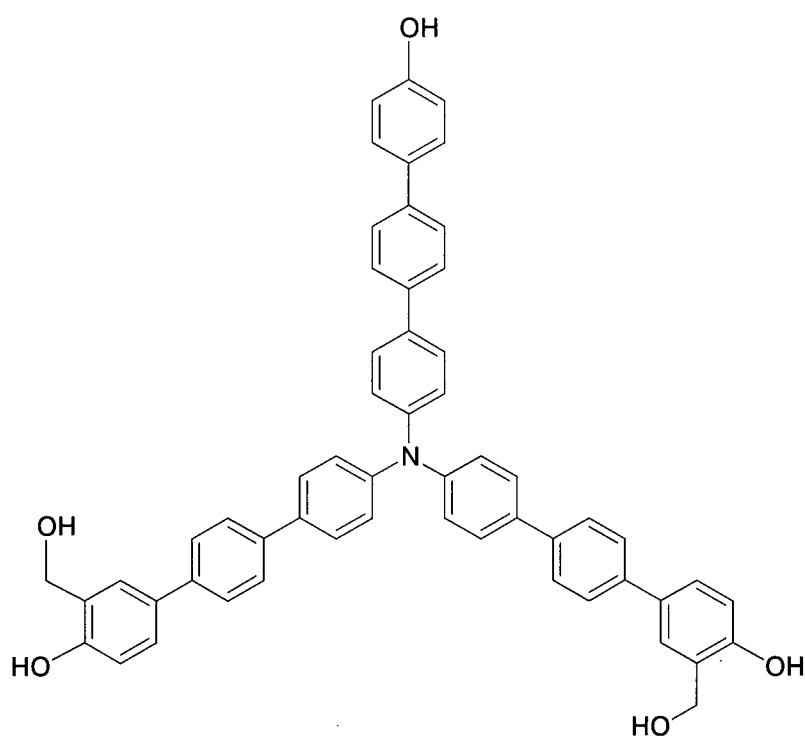
32



で表される化合物 (42)、次式 (43)

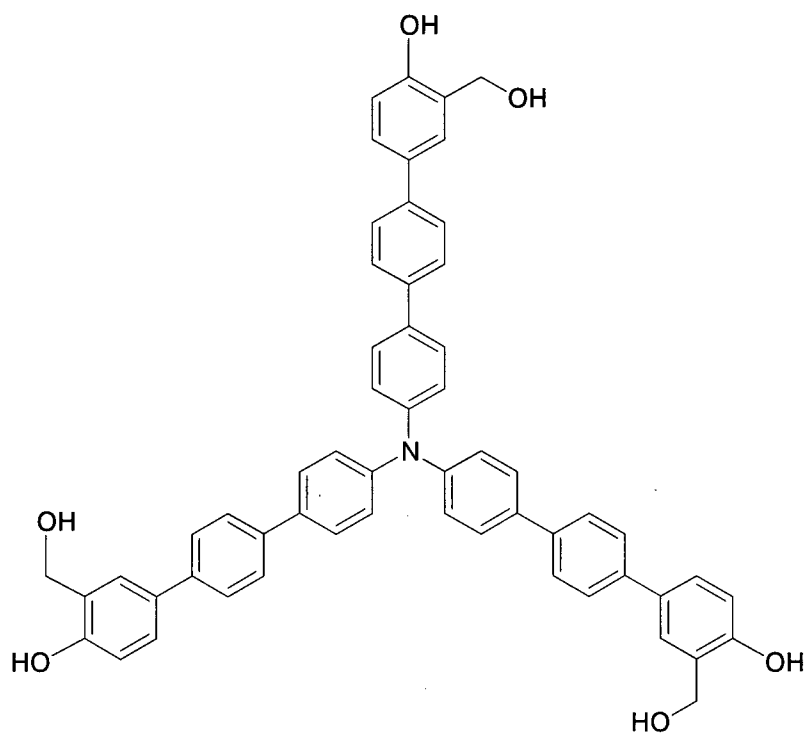


で表される化合物 (43)、次式 (44)



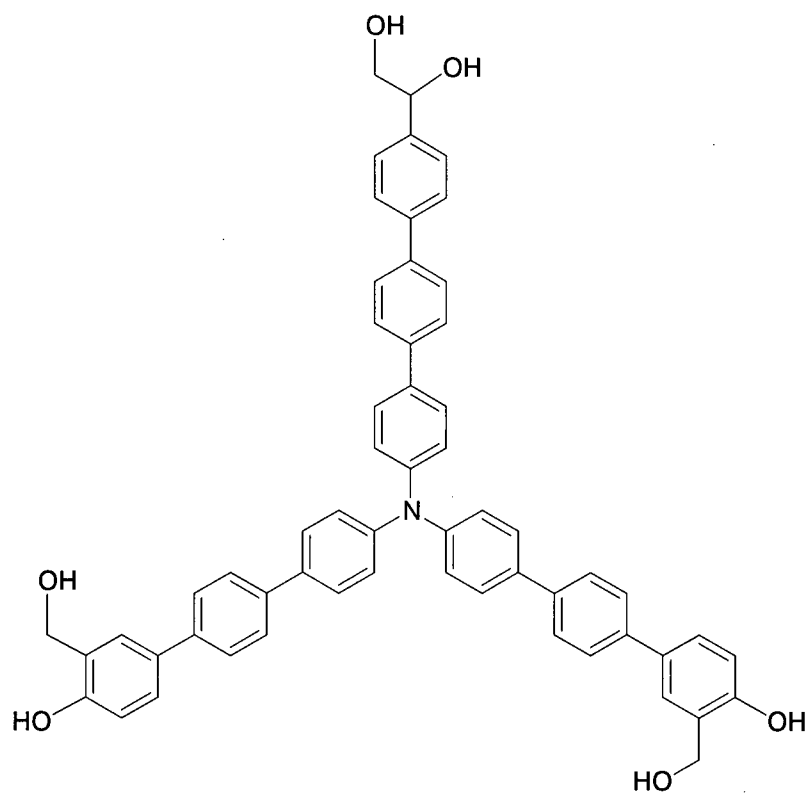
(44)

で表される化合物 (44)、次式 (45)



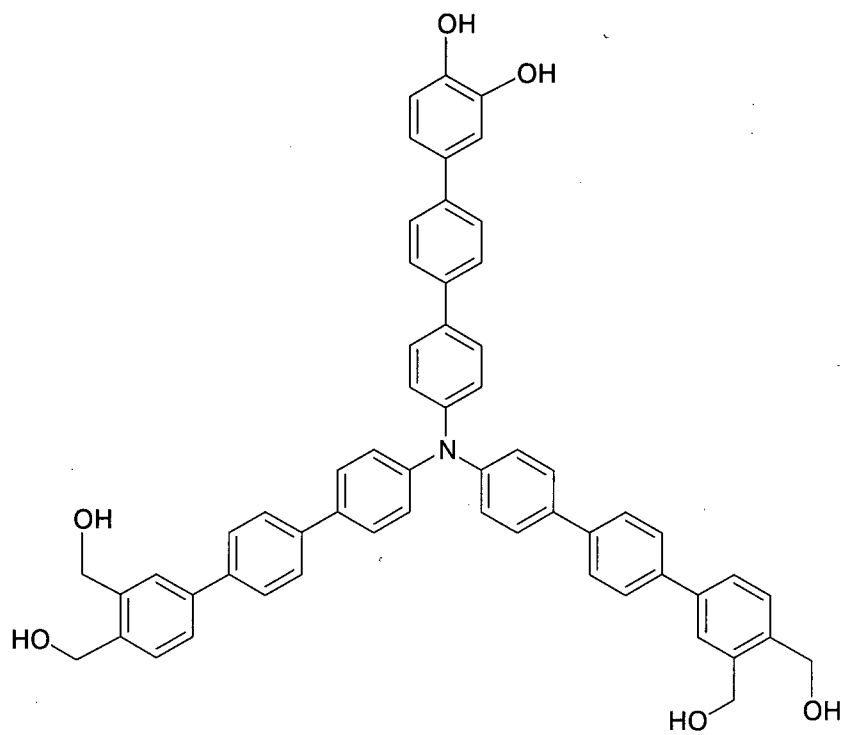
(45)

で表される化合物 (45)、次式 (46)



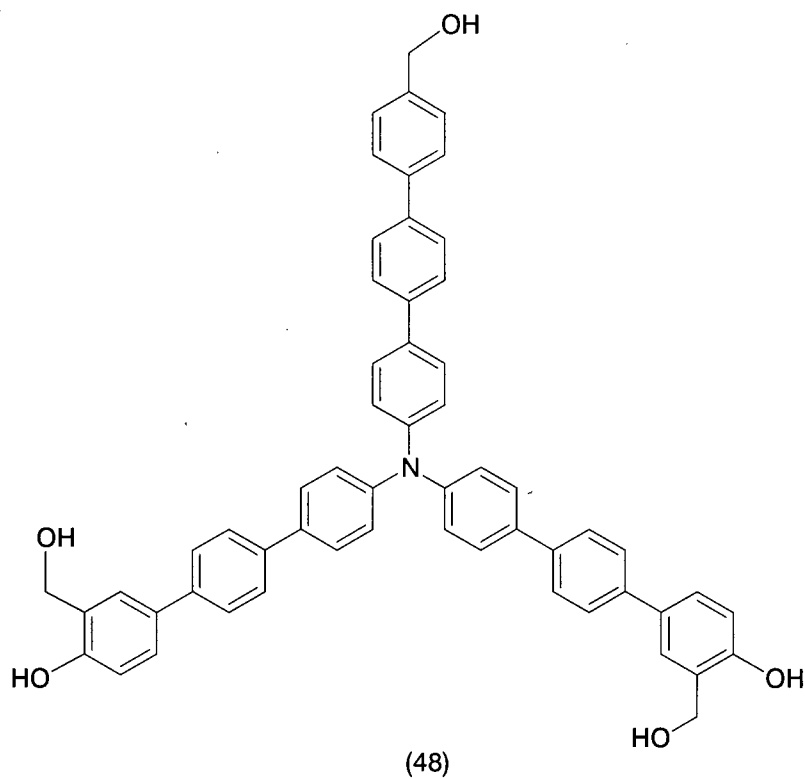
(46)

で表される化合物 (46)、次式 (47)

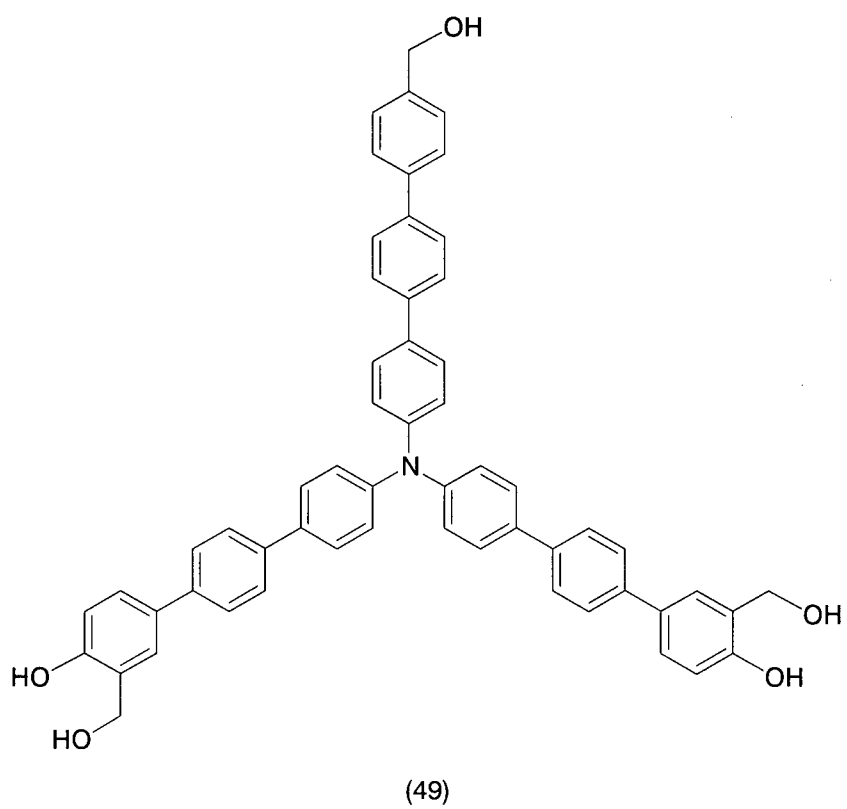


(47)

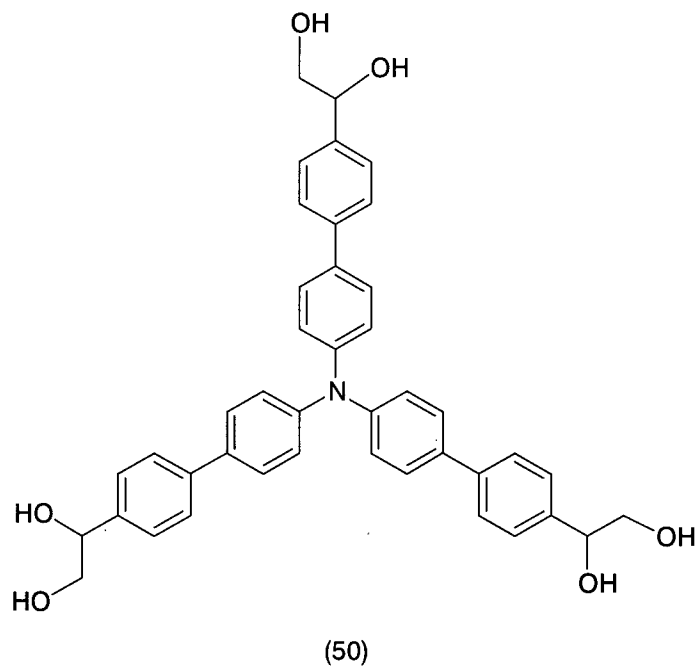
で表される化合物（４７）、次式（４８）



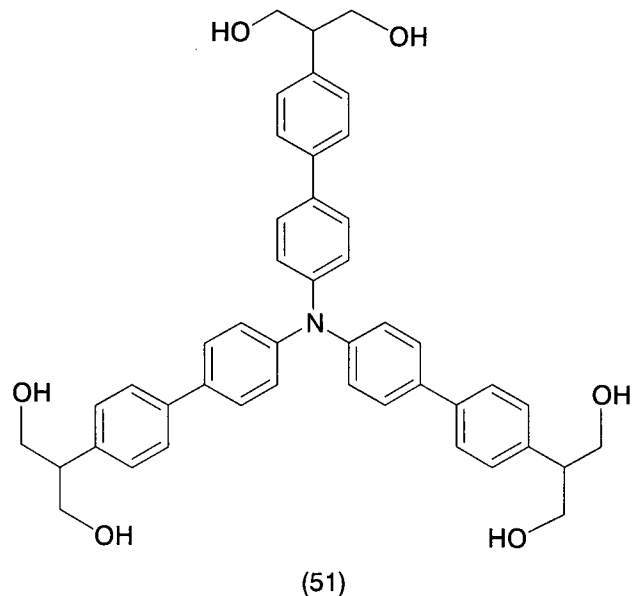
で表される化合物（４８）、次式（４９）



で表される化合物（４９）、次式（５０）



で表される化合物、次式（５１）



5 で表される化合物等を挙げることができる。

本発明によるトリアリールアミン類は、分子内に少なくとも１つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有し、好ましい態様によれば、分子内に複数のヒドロキシル基及び／又はヒドロキシ炭化水素基を有するので、例えば、１－ブタノール等の脂肪族アルコールや、ベンジルアルコール等の芳香族アルコールのような極性溶媒に溶解するが、トル

10 エンのような非極性溶媒には溶解しない。更に、本発明によるトリアリールアミン類は、

有機電子材料、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子における機能層である正孔注入層及び／又は輸送層や、発光層を形成するための有機電子材料として有用であり、特に、正孔注入層及び／又は輸送層を形成するための正孔注入剤及び／又は輸送剤として好適に用いることができる。

5 従って、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、本発明によるトリアリールアミン類を極性溶媒に溶解させてなる溶液を適宜の基材上に塗布し、乾燥することによって、正孔注入層及び／又は輸送層を形成することができる。但し、本発明によるトリアリールアミン類の用途は、上記正孔注入剤及び／又は輸送剤に限定されるものではない。

10 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい一例を第1図に示すように、例えば、ガラスのような透明基板1上にITOからなる透明な陽極2が密着して積層され、支持されており、この陽極上に正孔注入層3aと正孔輸送層3bと発光層4と金属又はその化合物からなる陰極5がこの順序で積層されてなるものである。上記陽極と陰極は外部の電源6に接続されている。従って、このような有機エレクトロルミネッセンス素子においては、陽極から正孔注入層と正孔輸送層を経て発光層に正孔が容易に注入され、
15 発光層には上記陰極から電子が注入され、そこで、この発光層において、上記陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが再結合して発光を生じ、この発光層における発光が上記透明電極（陽極）と透明基板を通して外部に放射される。

更に、本発明においては、場合によっては、前述したように、発光層と陰極との間に電子輸送層が積層されてもよく、また、余分な正孔が陰極側に抜け出るのを防止するために、
20 ブロッキング層が設けられていてもよい。このように、本発明において、有機エレクトロルミネッセンス素子の層構造は、特に、限定されるものではない。

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、上述した本発明によるトリアリールアミン類を含む少なくとも1つの機能層を有し、好ましくは、上記正孔注入及び／又は輸送層が前述したトリアリールアミン類からなる正孔注入剤及び／又は輸送剤を含む。上述
25 したように、本発明によるトリアリールアミン類は、前述したように、アルコールのような極性溶媒に溶解するので、例えば、そのアルコール溶液を前記透明電極上に塗布し、乾燥して、正孔注入層を形成することができる。また、場合によっては、従来から知られている低分子量有機化合物を透明電極上に真空蒸着して正孔注入層を形成した後、この上に

本発明によるトリアリールアミン類のアルコール溶液を塗布し、乾燥して、正孔輸送層を形成することができる。この場合において、前述したように、正孔注入層を形成する低分子量有機化合物は、通常、非極性溶媒には溶解するが、極性溶媒には溶解しないので、上記正孔注入層上に本発明によるトリアリールアミン類のアルコール溶液を塗布しても、上記正孔注入層は極性溶媒に溶解しない。

本発明において、正孔注入層と正孔輸送層はいずれも、その膜厚は、通常、10～200 nmの範囲であり、好ましくは、20～100 nmの範囲である。勿論、透明電極上に本発明によるトリアリールアミン類からなる単層の正孔注入輸送層を形成することができる。

このようにして、例えば、本発明によるトリアリールアミン類を用いて、透明電極上に正孔注入層を形成し、その上に、常法に従って、既に知られている正孔輸送剤からなる正孔輸送層を積層し、更に、この上に発光層と陰極を積層すれば、有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。同様に、適宜に形成した正孔注入層上に本発明によるトリアリールアミン類からなる正孔輸送層を積層し、更に、この上に発光層と陰極を積層すれば、有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、本発明によるトリアリールアミン類を含む少なくとも1つの層を有し、好ましくは、本発明によるトリアリールアミン類を含む正孔注入及び／又は輸送層を有している。しかし、本発明によるトリアリールアミン類を含むそのような少なくとも1つの機能層、好ましくは、本発明によるトリアリールアミン類を含む正孔注入及び／又は輸送層以外の層、即ち、透明基板、本発明による上記機能層と組み合わせるその他の層、例えば、通常の正孔注入及び／又は輸送層、陽極、発光層、電子輸送層及び電極は、従来から知られているものが適宜に用いられる。陽極としては、酸化インジウム-酸化スズ（ITO）からなる透明電極が好ましく用いられ、陰極には、アルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀等の単体金属やこれらの合金、例えば、Al-Mg合金、Ag-Mg合金、フッ化リチウム等が用いられ、透明基板としては、通常、ガラス基板が用いられる。

例えば、通常の正孔輸送剤としては、従来から知られている低分子量有機化合物、例えば、前述したような α -NPD（4,4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル）やTPD（4,4'-ビス（3-メチルフェニル）-N-フェニル

アミノ) ビフェニルが用いられる。また、トリス (p-ターフェニル-4-イル) アミンも正孔輸送剤として用いられる。

通常の正孔注入剤としては、銅フタロシアニン等が用いられる。その膜厚は、通常、100~200 nmの範囲であり、好ましくは、20~100 nmの範囲である。

5 有機発光層には、例えば、トリス (8-キノリノール) アルミニウム (Alq_3) が用いられ、その膜厚は、通常、10~200 nmの範囲であり、好ましくは、20~100 nmの範囲である。また、有機エレクトロルミネッセンス素子が電子輸送層を含むときは、その膜厚は、通常、10~200 nmの範囲であり、好ましくは、20~100 nmの範囲である。

10 本発明によるトリアリールアミン類は、その用途において何ら限定されるものではなく、上述した有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入剤、正孔輸送剤、発光層におけるホスト剤のほか、例えば、太陽電池における有機半導体、電子写真装置における電荷輸送材料等にも好適に用いることができる。

特に、イオン化ポテンシャルが5.1~5.8 eVの範囲にある本発明によるトリアリールアミン類は、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入及び/又は輸送剤として好適に用いることができる。

15

実施例

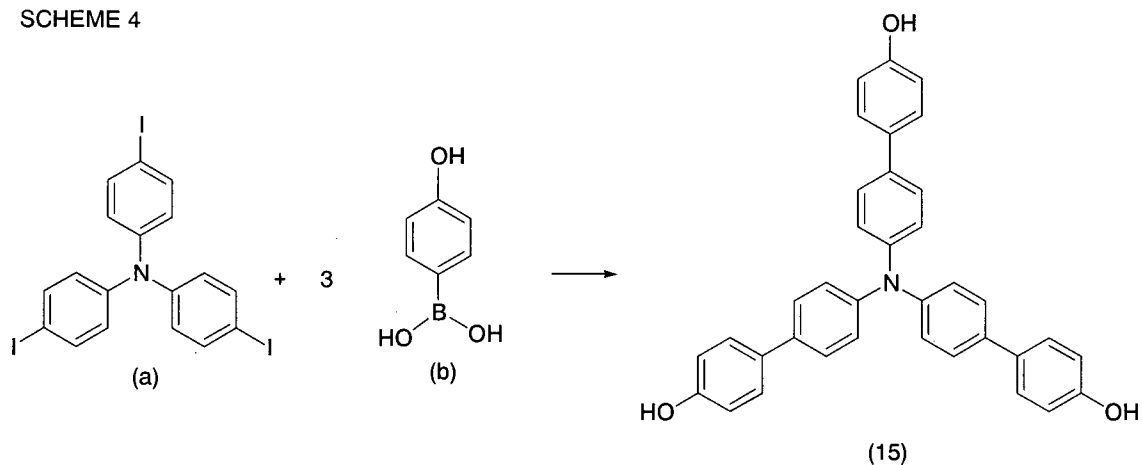
以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はそれら実施例によって何ら

20 限定されるものではない。

実施例 1

下記スキーム4に示すようにして、トリス (4'-ヒドロキシビフェニル) アミン (前記式 (15) の化合物) を得た。

SCHEME 4



即ち、トリス（４－ヨードフェニル）アミン（a）2.0 g、４－ヒドロキシフェニル
 ボロン酸（b）1.5 g、酢酸パラジウム（II）0.007 g、トリフェニルホスフィン
 5 0.017 g、炭酸ナトリウム1.5 g及びエタノール／水（容量比2／1）混合溶媒2
 1 mLを100 mL容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、78℃に昇温し、この温
 度で9時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、
 シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をエタノール／水混合溶媒
 から再結晶して、目的とするトリス（4’－ヒドロキシビフェニリル）アミン（前記式（1
 10 5）の化合物）0.93 gを得た。

元素分析値（重量％）：

	C	H	N	O
計算値	82.90	5.22	2.69	9.20
測定値	82.77	5.50	2.42	9.21

15 赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

トリス（4’－ヒドロキシビフェニリル）アミンのFT-IRスペクトルを図2に示す。
 質量分析による分子量（ $(M+1)/Z$ ）：522

実施例2

20 トリス（４－ヨードフェニル）アミン2.0 g、３－ヒドロキシフェニルボロン酸1.
 5 g、酢酸パラジウム（II）0.007 g、トリフェニルホスフィン0.017 g、炭酸
 ナトリウム1.5 g及びエタノール／水（容量比2／1）混合溶媒21 mLを100 mL

容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、78℃に昇温し、この温度で6時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をエタノールから再結晶して、目的とするトリ

5 元素分析値（重量％）：

	C	H	N	O
計算値	82.90	5.22	2.69	9.20
測定値	82.88	5.33	2.41	9.38

赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

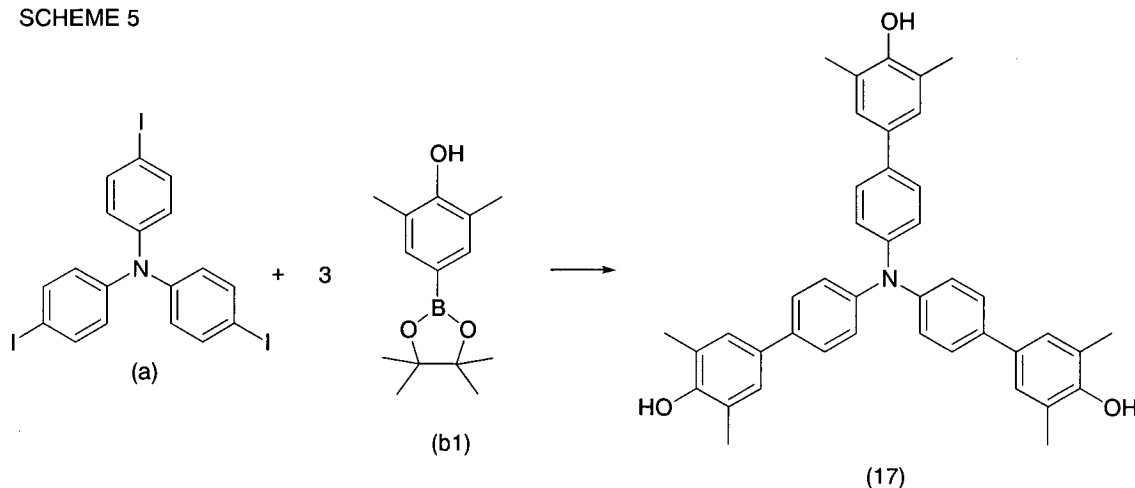
10 トリス（3'-ヒドロキシビフェニル）アミンのFT-IRスペクトルを図3に示す。

質量分析による分子量（ $(M+1)/Z$ ）：522

実施例3

下記スキーム5に示すようにして、トリス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチル
15 ビフェニル）アミン（前記式（17）の化合物）を得た。

SCHEME 5



即ち、トリス（4-ヨードフェニル）アミン（a）2.0 g、2,6-ジメチル-4（4,
20 4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル）フェノール（b
1）2.6 g、酢酸パラジウム（II）0.007 g、トリフェニルホスフィン0.017

- g、炭酸ナトリウム 1.5 g 及びエタノール／水（容量比 2／1）混合溶媒 21 mL を 100 mL 容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、78℃に昇温し、この温度で5時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をエタノール／水混合溶媒から再結晶
- 5 して、目的とするトリス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル）アミン（前記式（17）の化合物）1.1 g を得た。

元素分析値（重量％）：

	C	H	N	O
計算値	83.28	6.49	2.31	7.92
10 測定値	82.66	6.77	2.15	8.42

赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

トリス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル）アミンのFT-IRスペクトルを図4に示す。

質量分析による分子量（（M+1）／Z）：606

- 15 示差走査熱量分析測定（DSC）：

DSCチャートを図5に示すように、トリス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル）アミンの融点は257.2℃と284.1℃であり、ガラス転移点は112.3℃であった。

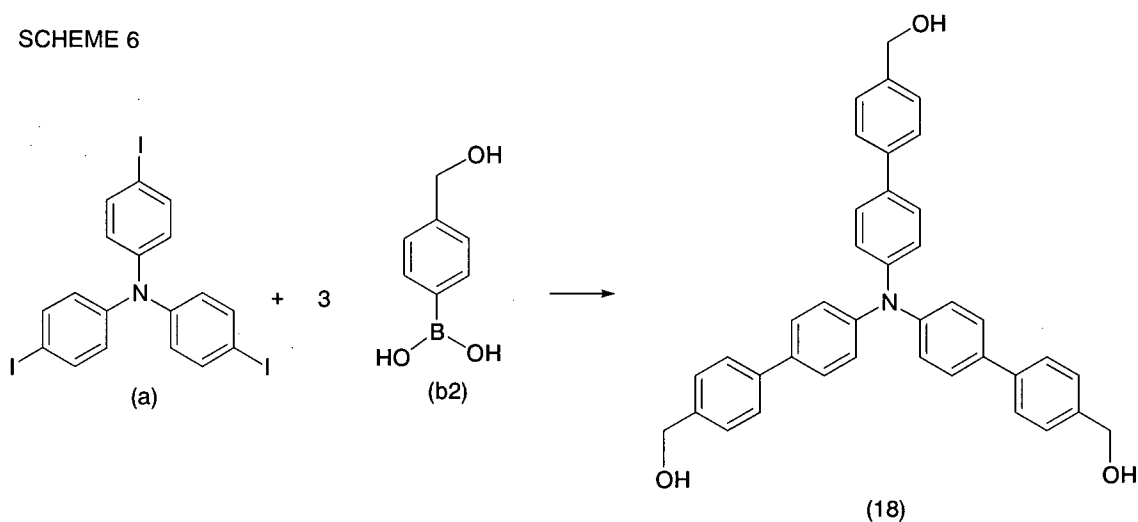
熱重量測定／示差熱測定（TG／DTA）：

- 20 トリス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル）アミンのTG／DTAチャートを図6に示すように、その分解温度は476.6℃であった。

実施例4

- 下記スキーム6に示すように、トリス（4'-ヒドロキシメチルビフェニル）アミン
- 25 （前記式（18）の化合物）を得た。

SCHEME 6



- 即ち、トリス（４－ヨードフェニル）アミン（a）4.5 g、4－（ヒドロキシメチル）フェニルボロン酸（b2）3.7 g、酢酸パラジウム（II）0.016 g、トリフェニルホスフィン0.038 g、炭酸ナトリウム3.5 g及びエタノール／水（容量比2／1）混合溶媒49 mLを100 mL容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、78℃に昇温し、この温度で4時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をエタノール／ヘキサン混合溶媒から再結晶して、目的とするトリス（4’－ヒドロキシメチルピフェニル）アミン（前記式（18）の化合物）3.5 gを得た。

元素分析値（重量％）：

	C	H	N	O
計算値	83.10	5.90	2.48	8.51
測定値	83.00	5.97	2.23	8.80

- 15 赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

トリス（4’－ヒドロキシメチルピフェニル）アミンのFT-IRスペクトルを図7に示す。

質量分析による分子量（ $(M+1)/Z$ ）：564

示差走査熱量分析測定（DSC）：

- 20 トリス（4’－ヒドロキシメチルピフェニル）アミンのDSCチャートを図8に示すように、融点とガラス転移点はいずれも観測されなかった。

熱重量測定／示差熱測定（TG／DTA）：

トリス（4′-ヒドロキシメチルビフェニル）アミンのTG／DTAチャートを図9に示すように、その分解温度は445.7℃であった。

イオン化ポテンシャル：

- 5 トリス（4′-ヒドロキシメチルビフェニル）アミンの薄膜をスピンコート法によって製膜した。大気中光電子分光装置（理研計器（株）製AC-1）にて測定したこの薄膜のイオン化ポテンシャルは5.53 eVであった。従って、トリス（4′-ヒドロキシメチルビフェニル）アミンは、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入及び／又は輸送剤として好適に用いることができる。

- 10 有機溶媒への溶解度試験：

トリス（4′-ヒドロキシメチルビフェニル）アミン5mgをトルエン、1-ブタノール及びベンジルアルコールにそれぞれ2重量%となるように加え、100℃に加熱して、溶解するかどうかを調べた。併せて、分子中にヒドロキシル基をもたないトリアリールアミン類の代表例としての4,4′,4″-トリス（N-フェニル-N-（m-トリル）アミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）5mgをトルエン、1-ブタノール及びベンジルアルコールにそれぞれ2重量%となるように加え、100℃に加熱して、溶解するかどうかを調べた。結果を第1表に示す。

- 15

実施例5

- 20 トリス（4-ヨードフェニル）アミン3.0g、3-（ヒドロキシメチル）フェニルボロン酸2.4g、酢酸パラジウム（II）0.011g、トリフェニルホスフィン0.025g、炭酸ナトリウム2.3g及びエタノール／水（容量比2／1）混合溶媒32mLを100mL容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、78℃に昇温し、この温度で10時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をエタノールから再結晶して、目的とするトリス（3′-ヒドロキシメチルビフェニル）アミン（前記式（19）の化合物）1.3gを得た。
- 25

元素分析値（重量%）：

C H N O

計算値 83.10 5.90 2.48 8.51

測定値 82.89 6.06 2.40 8.65

赤外線吸収スペクトル (KBr法) :

トリス (3'-ヒドロキシメチルビフェニル) アミンのFT-IRスペクトルを図1
5 0に示す。

質量分析による分子量 ($(M+1)/Z$) : 564

示差走査熱量分析測定 (DSC) :

トリス (3'-ヒドロキシメチルビフェニル) アミンのDSCチャートを図11に示
すように、その融点は201.2℃であり、ガラス転移点は78.6℃であった。

10 熱重量測定/示差熱測定 (TG/DTA) :

トリス (3'-ヒドロキシメチルビフェニル) アミンのTG/DTAチャートを図1
2に示すように、その分解温度は467.8℃であった。

イオン化ポテンシャル:

実施例4と同様にして測定したトリス (3'-ヒドロキシメチルビフェニル) アミン
15 の薄膜のイオン化ポテンシャルは5.60 eVであった。従って、トリス (3'-ヒドロ
キシメチルビフェニル) アミンは、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注
入及び/又は輸送剤として好適に用いることができる。

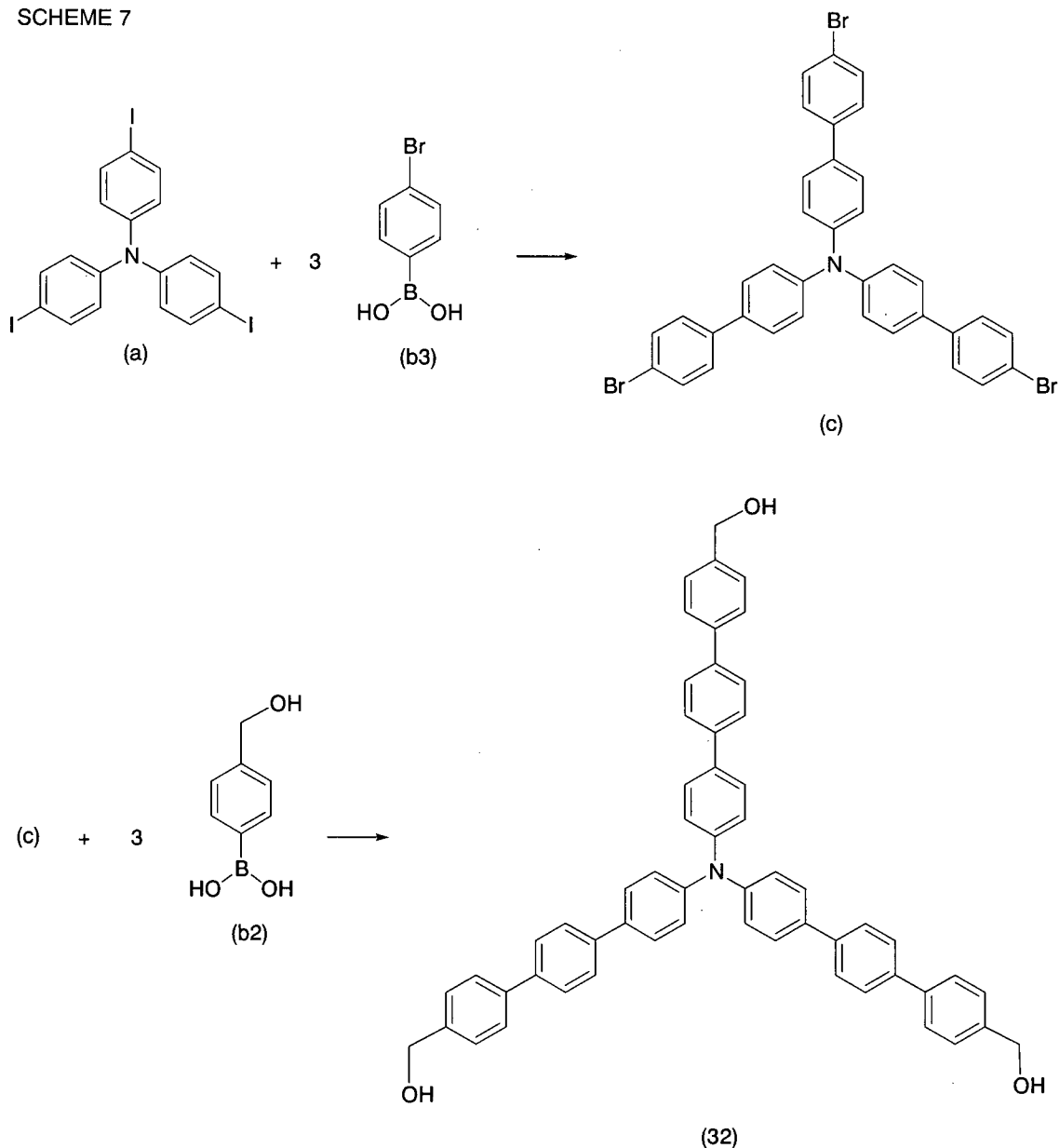
有機溶媒への溶解度測定:

前述したように、前記トリス (4'-ヒドロキシメチルビフェニル) アミン (前記式
20 (18) の化合物) と同様にして、上記トリス (3'-ヒドロキシメチルビフェニル)
アミンについても、有機溶媒への溶解度試験を行なった。結果を第1表に示す。

実施例6

下記スキーム7に示すようにして、トリス (4"-ヒドロキシメチルターフェニル)
25 アミン (前記式 (32) の化合物) を得た。

SCHEME 7



即ち、トリス（４－ヨードフェニル）アミン（a）1.0 g、４－ブロモフェニルボロン酸（b3）1.0 g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.0593 g、2規定炭酸カリウム水溶液18.3 g及びテトラヒドロフラン11 mLを100 mL容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、63℃に昇温し、この温度で5時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をトルエン／ヘキサン混合溶媒から再結晶して、トリス（４’－ブロモビフェニル）アミン（c）0.33 gを得た。

次いで、上記トリス（４’－ブロモビフェニル）アミン（c） 0.33 g、４－（ヒドロキシメチル）フェニルボロン酸（b2） 0.23 g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0） 0.027 g、2規定炭酸カリウム水溶液 5.2 g 及びテトラヒドロフラン 4 mL を 100 mL 容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、63℃に昇
 5 温し、この温度で22時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。得られた精製物をテトラヒドロフラン／ヘキサン混合溶媒から再結晶して、目的とするトリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミン（前記式（32）の化合物） 0.1 g を得た。

元素分析値（重量％）：

10		C	H	N	O
	計算値	86.44	5.73	1.77	6.06
	測定値	86.20	5.78	1.56	6.46

赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

トリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミンのFT-IRスペクトルを図
 15 13に示す。

質量分析による分子量（ $(M+1)/Z$ ）：793

示差走査熱量分析測定（DSC）：

トリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミンのDSCチャートを図14に示すように、その融点は245.3℃、251.2℃及び255.9℃であり、ガラス転
 20 移点は168.7℃であった。

熱重量測定／示差熱測定（TG/DTA）：

トリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミンのTG/DTAチャートを図15に示すように、その分解温度は478.7℃であった。

イオン化ポテンシャル：

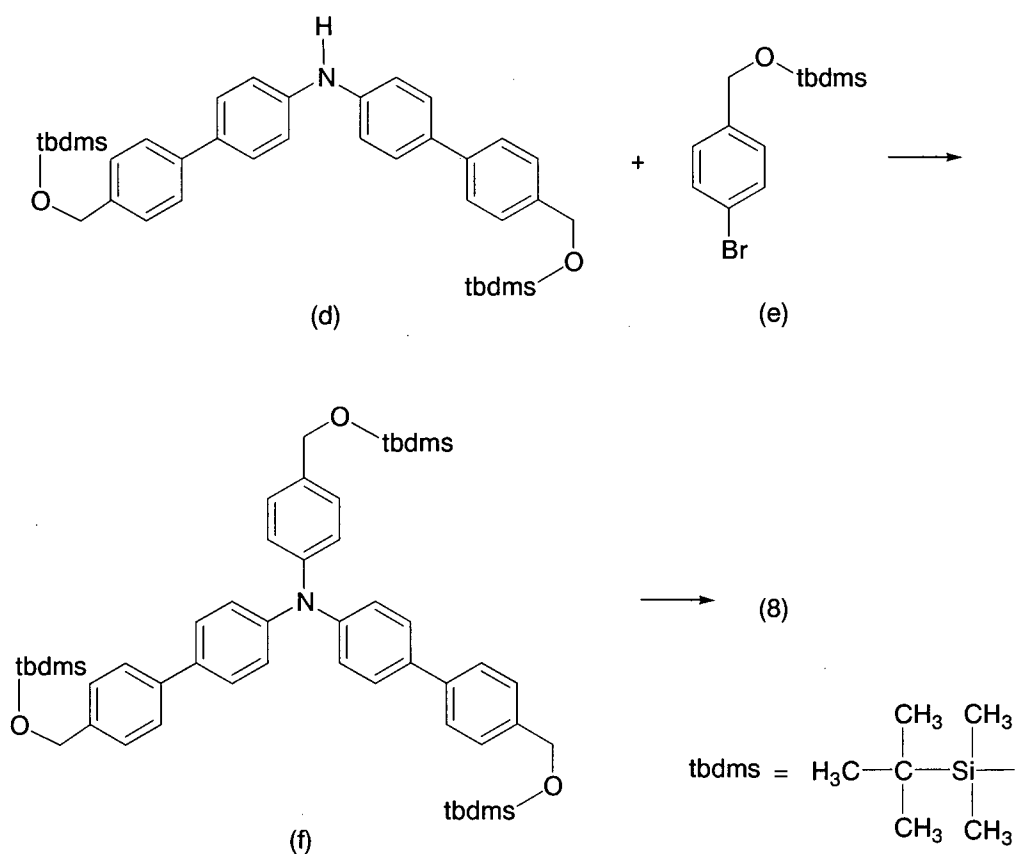
25 実施例4と同様にして測定したトリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミンの薄膜のイオン化ポテンシャルは5.60 eVであった。従って、トリス（４”－ヒドロキシメチルターフェニル）アミン前記式（32）の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入及び／又は輸送剤として好適に用いることができる。

実施例 7

下記スキーム 8 に示すようにして、ビス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(前記式(8)の化合物)を得た。スキーム 8 において、t b d m s はスキーム 8 におけると同じく、t-ブチルジメチルシリル基を示す。

5

SCHEME 8



即ち、t-ブチルジメチルシリル基にて2つのヒドロキシル基を保護したビス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(d) 2.7 gとt-ブチルジメチルシリル基にてそのヒドロキシル基を保護した4-ブromoヒドロキシメチルベンゼン(e) 2.0 gとナトリウムt-ブトキシド1.3 gをキシレン44 mLと共に200 mL容量の三口フラスコに投入し、攪拌しながら、120℃に昇温した。次いで、酢酸パラジウム0.01 gとt-ブチルホスフィン0.02 gを投入し、120℃で5時間攪拌下に反応させた。反応終了後、反応生成物をトルエンにて抽出し、抽出物をシリカゲルクロマトグラフィーにて

精製して、3つのヒドロキシル基をt-ブチルジメチルシリル基にて保護したビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(f) 2.0 gを無色の液状物として得た。これにテトラヒドロフラン中でフッ化テトラ-n-ブチルアンモニウムを作用させて、目的とするビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミン(前記式(8)の化合物) 1.0 gを得た。

元素分析値(重量%) :

	C	H	N	O
計算値	81.29	5.99	2.87	9.84
測定値	81.05	6.02	2.70	10.23

10 赤外線吸収スペクトル(KBr法) :

ビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンのFT-IRスペクトルを図16に示す。

質量分析による分子量($(M+1)/Z$) : 489

示差走査熱量分析測定(DSC) :

15 ビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンのDSCチャートを図17に示すように、融点は観測されず、ガラス転移点は79.9℃であった。

熱重量測定/示差熱測定(TG/DTA) :

ビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンのTG/DTAチャートを図18に示すように、その分解温度は418.0℃であった。

20 イオン化ポテンシャル :

実施例4と同様にして測定したビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンの薄膜のイオン化ポテンシャルは5.64 eVであった。従って、ビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンは、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入及び/又は輸送剤として好適に用いることができる。

有機溶媒への溶解度測定 :

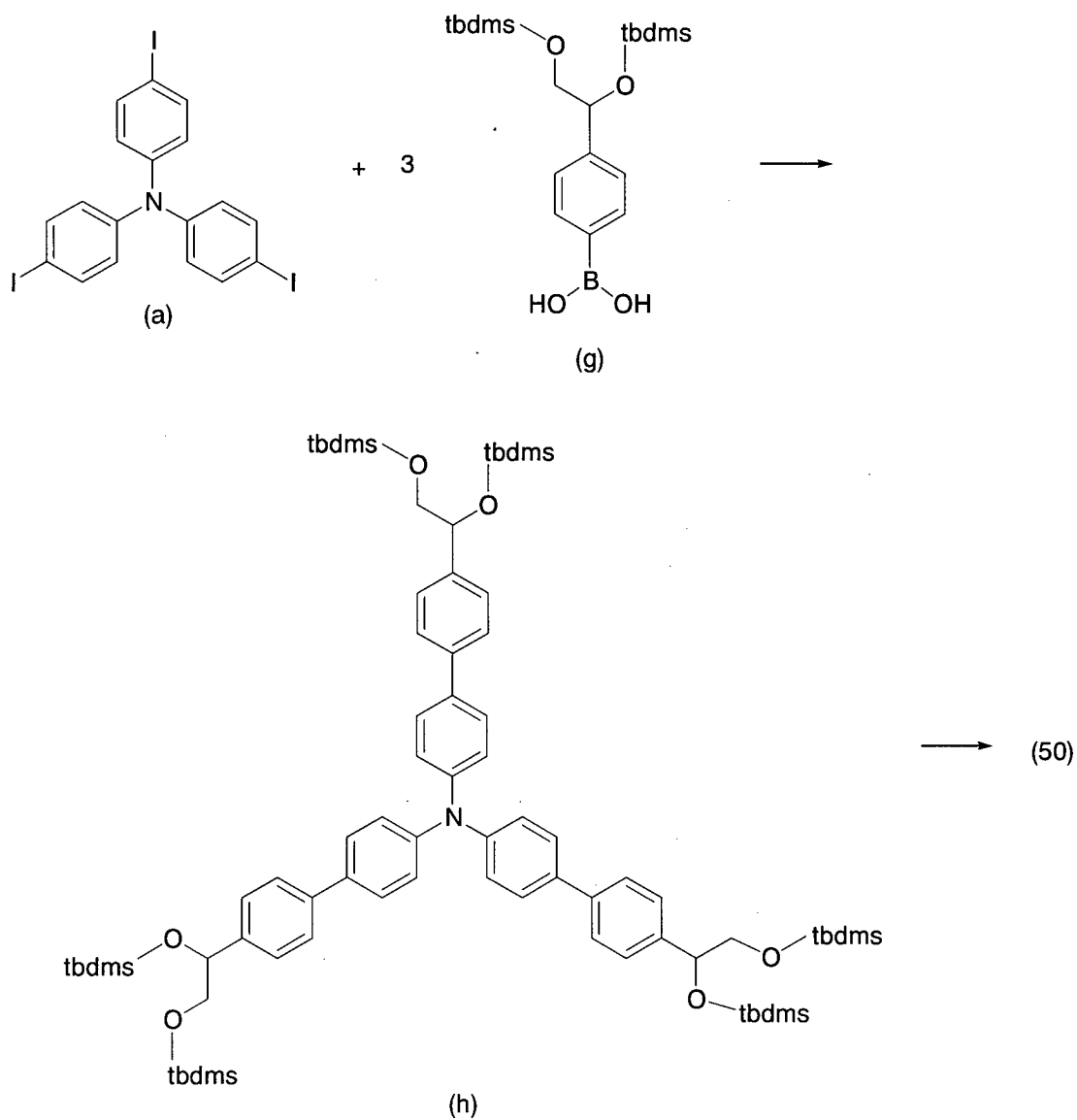
前述したように、前記トリス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)アミン(前記式(18)の化合物)と同様にして、ビス(4'-ヒドロキシメチルピフェニル)-4-ヒドロキシフェニルアミンについても、有機溶媒への溶解度試験を行なった。結果を第1表

に示す。

実施例 8

下記スキーム 9 に示すようにして、トリス（4'-（1，2-ジヒドロキシエチル）ピフ
5 エニリル）アミン（前記式（50）の化合物）を得た。スキーム 9 において、t b d m s
はスキーム 8 におけると同じく、t-ブチルジメチルシリル基を示す。

SCHEME 9



即ち、トリス（４－ヨードフェニル）アミン（a） 0. 3 g、*t*－ブチルジメチルシリル基にて２つのヒドロキシル基を保護した４－ボロン酸フェニルエチレングリコール（g） 0. 6 5 g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0） 0. 0 2 8 g、2 規定炭酸カリウム水溶液 5. 7 g 及びテトラヒドロフラン 3 mL を 1 0 0 mL 容量三口フラスコに仕込み、攪拌しながら、6 3℃に昇温し、この温度で 1 5 時間攪拌下に反応させた。反応終了後、得られた反応混合物を水で洗浄した後、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製して、6つのヒドロキシル基を *t*－ブチルジメチルシリル基にて保護したトリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミン（h） 0. 3 9 g を無色の液状物として得た。テトラヒドロフラン中、上記化合物（h）にフッ化テトラ－*n*－ブチルアンモニウムを作用させて、目的とするトリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミン（式（50）の化合物） 0. 0 7 g を得た。

元素分析値（重量％）：

	C	H	N	O
計算値	77. 1 6	6. 0 1	2. 1 4	14. 6 8
15 測定値	76. 9 8	6. 2 0	2. 0 6	14. 7 6

赤外線吸収スペクトル（KBr法）：

トリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミンのFT－IRスペクトル図19に示す。

質量分析による分子量（ $(M+1)/Z$ ）：654

20 示差走査熱量分析測定（DSC）：

トリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミンのDSCチャートを図20に示すように、融点とガラス転移点はいずれも観測されなかった。

イオン化ポテンシャル：

実施例4と同様にして測定したトリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミンの薄膜のイオン化ポテンシャルは5. 76 eVであった。従って、トリス（4'－（1， 2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミンは、有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔注入及び／又は輸送剤として好適に用いることができる。

有機溶媒への溶解度測定：

前述したように、前記トリス（4'－ヒドロキシメチルビフェニル）アミン（前記式

(18)の化合物)と同様にして、トリス(4'-(1,2-ジヒドロキシエチル)ビフェニル)アミンについても、有機溶媒への溶解度試験を行なった。結果を第1表に示す。

第1表

	有機溶媒		
	トルエン	1-ブタノール	ベンジルアルコール
式(18)の化合物	不溶	溶解	溶解
式(19)の化合物	不溶	溶解	溶解
式(8)の化合物	不溶	溶解	溶解
式(50)の化合物	不溶	溶解	溶解
m-MTDATA	溶解	不溶	不溶

5

実施例9

トリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(前記式(18)の化合物)を1.5重量%濃度にてテトラヒドロフランに溶解させた。ITO透明電極(陽極)上にこのトリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(18)の化合物)のテトラヒドロフラン溶液をスピンコーティング法にて塗布し、120℃に加熱し、乾燥して、厚み40nmの正孔注入層を形成した。次いで、この正孔注入層の上にトリス(p-ターフェニル-4-イル)アミンを真空蒸着して、厚み60nmの正孔輸送層を形成した。更に、この正孔輸送層の上にトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q₃)からなる厚み75nmの発光層を形成し、更に、その上に厚み0.75nmのフッ化リチウム層と厚み100nmのA1層を順次に蒸着積層して、陰極を形成し、かくして、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

このようにして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子について、電流密度25mA/cm²のときの輝度電流効率(cd/A)と発光電力効率(lm/W)と最高輝度(cd/m²)を調べた。結果を第2表に示す。

20

比較例1

上記トリス(4'-ヒドロキシメチルビフェニル)アミン(式(18)の化合物)に代えて、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフ

エニルアミン（2-TNANA）を用い、これをITO透明電極（陽極）上に真空蒸着して、厚み60nmの正孔注入層を形成した。尚、化合物（4）と同様にして測定した2-TNANAの薄膜のイオン化ポテンシャルは5.14eVであった。次いで、この正孔注入層の上にトリス（p-ターフェニル-4-イル）アミンを真空蒸着して、厚み40nmの正孔輸送層を形成した。この後、実施例8と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

このようにして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子について、電流密度25mA/cm²のときの輝度電流効率（cd/A）と発光電力効率（lm/W）と最高輝度（cd/m²）を調べた。結果を第2表に示す。

10

第2表

	発光電力効率 (@25mA/cm ²) (lm/W)	輝度電流効率 (@25mA/cm ²) (cd/A)	発光輝度 (@25mA/cm ²) (cd/m ²)	最高輝度 (cd/m ²)
実施例 9	1.1	4.1	1027	11000
比較例 1	0.6	1.8	451	6190

本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、輝度電流効率、発光電力効率、輝度半減寿命及び最高輝度のすべてにおいて、比較例による有機エレクトロルミネッセンス素子に比べてすぐれている。

15

産業上の利用可能性

本発明によるトリアリールアミン類は、分子内に少なくとも1つのヒドロキシル基又はヒドロキシ炭化水素基を有し、好ましい態様によれば、分子内に複数のヒドロキシル基及び／又はヒドロキシ炭化水素を有するので、例えば、アルコール、好ましくは、1-ブタノールやベンジルアルコールのような極性溶媒に容易に溶解するが、トルエンのような非極性溶媒には溶解せず、一方において、本発明によるトリアリールアミン類は、有機電子材料として、例えば、正孔注入性及び／又は輸送性にすぐれているので、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造において、正孔注入剤及び／又は輸送剤として好適に用いることができる。

25

特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の製作において、本発明によるトリアリールアミン類を極性溶媒に溶解させてなる溶液を適宜の基材上に塗布し、乾燥することによって、即ち、塗布法によって、正孔注入層及び／又は輸送層を形成することができ、しかも、この際、基材が非極性溶媒には溶解するが、極性溶媒には溶解しない有機化合物を含む場合であっても、そのような基材上に塗布法によって、本発明によるトリアリールアミン類を含む機能層を形成して、性能にすぐれる有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

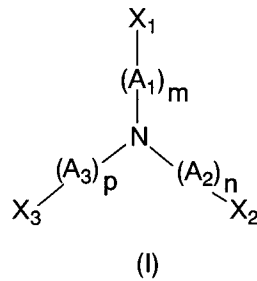
更に、例えば、上述したようにして、有機エレクトロルミネッセンス素子の製作において、本発明によるトリアリールアミン類を含む正孔輸送層を形成した後、この正孔輸送層上に非極性有機溶媒に溶解させた発光材料の溶液を塗布しても、正孔輸送層は非極性有機溶媒に溶解しないので、塗布法による発光層の形成を妨げることがない。

符号の説明

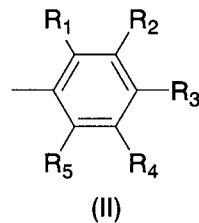
- 1…透明基板
- 15 2…陽極
- 3 a…正孔注入層
- 3 b…正孔輸送層
- 4…発光層
- 5…陰極
- 20 6…電源

請求の範囲

1. 一般式 (I)



- 5 (式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に一般式 (II)

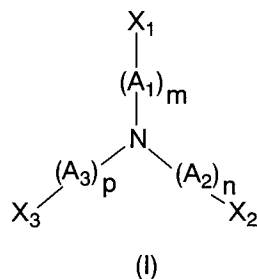


- (式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1から6のアルキル基、炭素原子数5若しくは6のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に0、1又は2である。)

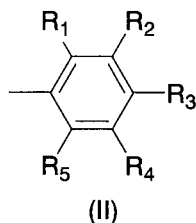
で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 の少なくとも1つにおいて、 R_1 から R_5 の少なくとも1つはヒドロキシル基又は少なくとも1つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基である。)

- 15 で表されるトリアリールアミン類。

2. 一般式 (I)



(式中、 A_1 から A_3 はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 X_1 から X_3 はそれぞれ独立に一般式 (II)



(式中、 R_1 から R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 から 6 のアルキル基、炭素原子数 5 若しくは 6 のシクロアルキル基、ヒドロキシル基又は少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基であり、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立に 0、1 又は 2 である。)

で表されるフェニル基を示し、 X_1 から X_3 のいずれにおいても、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つはヒドロキシル基又は少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有する脂肪族炭化水素基である。)

で表されるトリアリールアミン類。

3. A_1 から A_3 がそれぞれ独立に置換基を有していてもよい p -フェニレン基である請求項 1 又は 2 に記載のトリアリールアミン類。

4. ビス (4'-ヒドロキシメチルビフェニル) - 4-ヒドロキシメチルフェニルアミンである請求項 1 のトリアリールアミン類。

5. トリス (4'-ヒドロキシビフェニル) アミンである請求項 1 のトリアリールアミン類。

6. トリス (3'-ヒドロキシビフェニル) アミンである請求項 1 のトリアリールアミン類。

7. トリス (4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルビフェニル) アミンである請求項 1 のトリアリールアミン類。

8. トリス（4'－ヒドロキシメチルビフェニル）アミンである請求項1のトリアリールアミン類。

5 9. トリス（3'－ヒドロキシメチルビフェニル）アミンである請求項1のトリアリールアミン類。

10. トリス（4''－ヒドロキシメチルターフェニル）アミンである請求項1のトリアリールアミン類。

10

11. トリス（4'－（1，2－ジヒドロキシエチル）ビフェニル）アミンである請求項1のトリアリールアミン類。

12. 請求項1から11のいずれかに記載のトリアリールアミン類を含む有機電子材料。

15

13. 請求項12に記載の有機電子材料を含む少なくとも1つの機能層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

14. 請求項12に記載の有機電子材料を正孔輸送及び／又は注入剤として用いてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

図 1

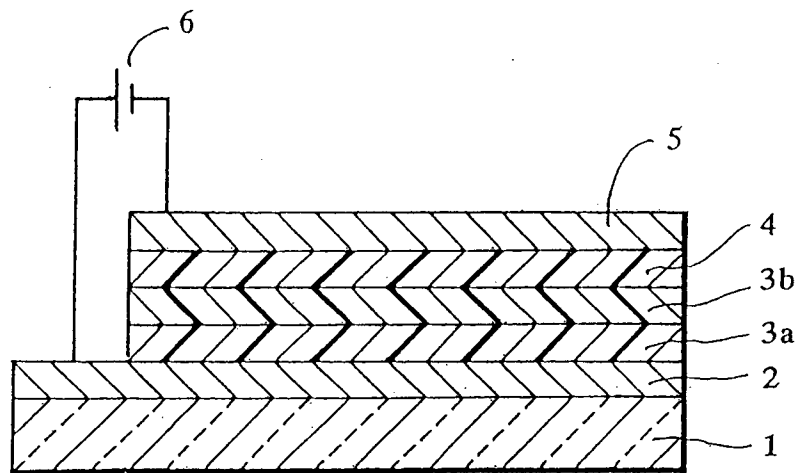


図 2

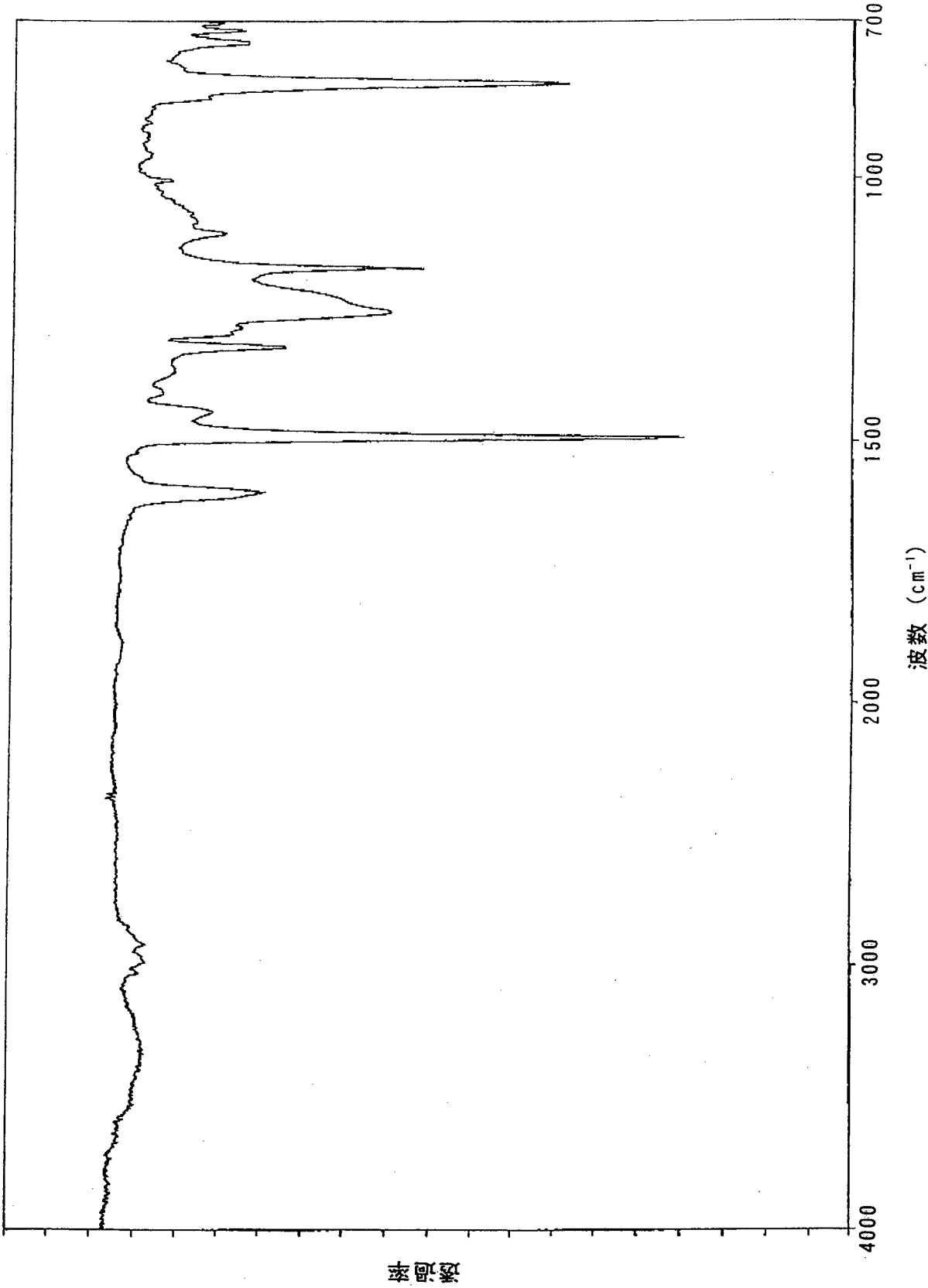


図 3

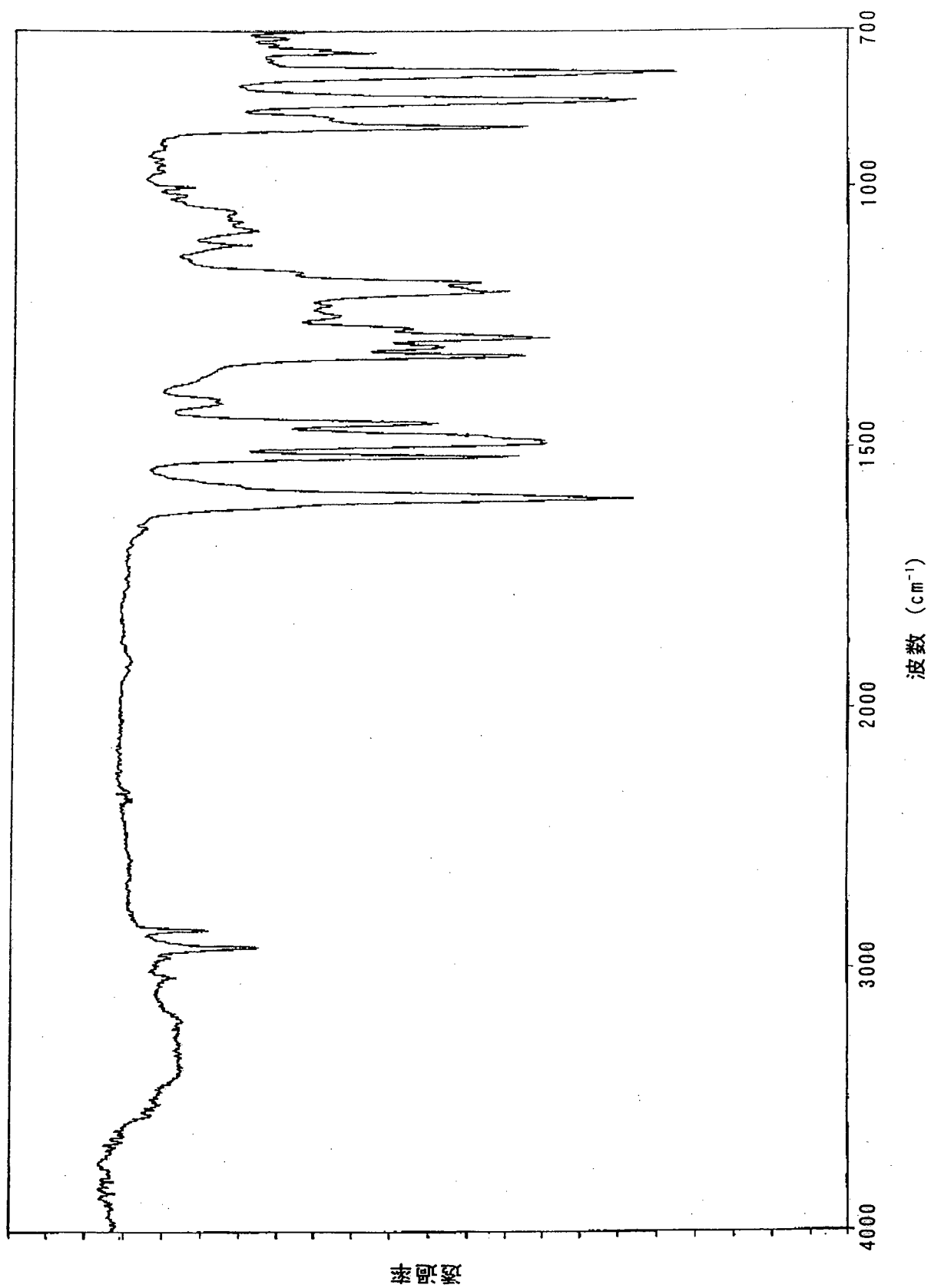


図 4

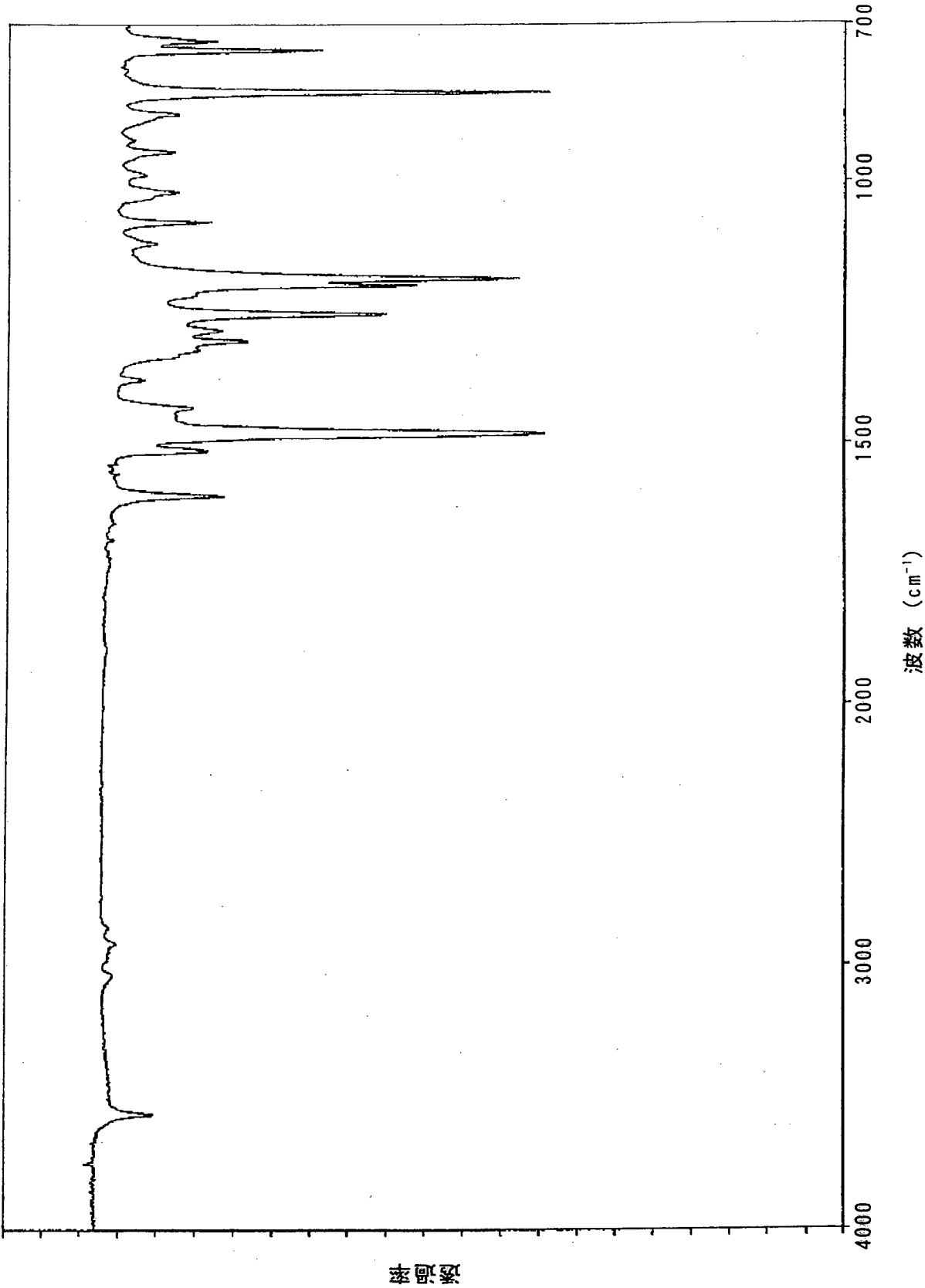
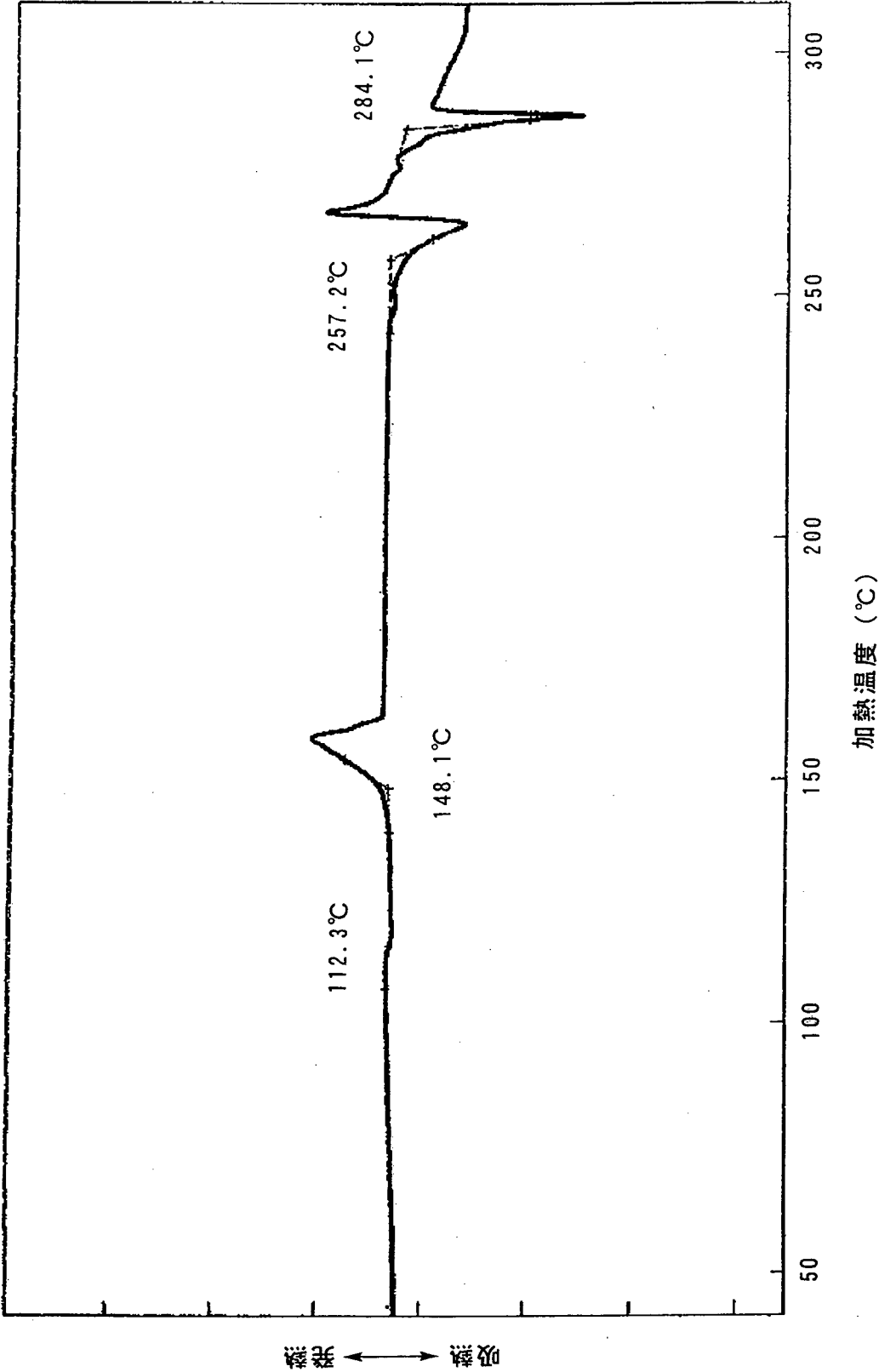


図 5



(8w) 重 重

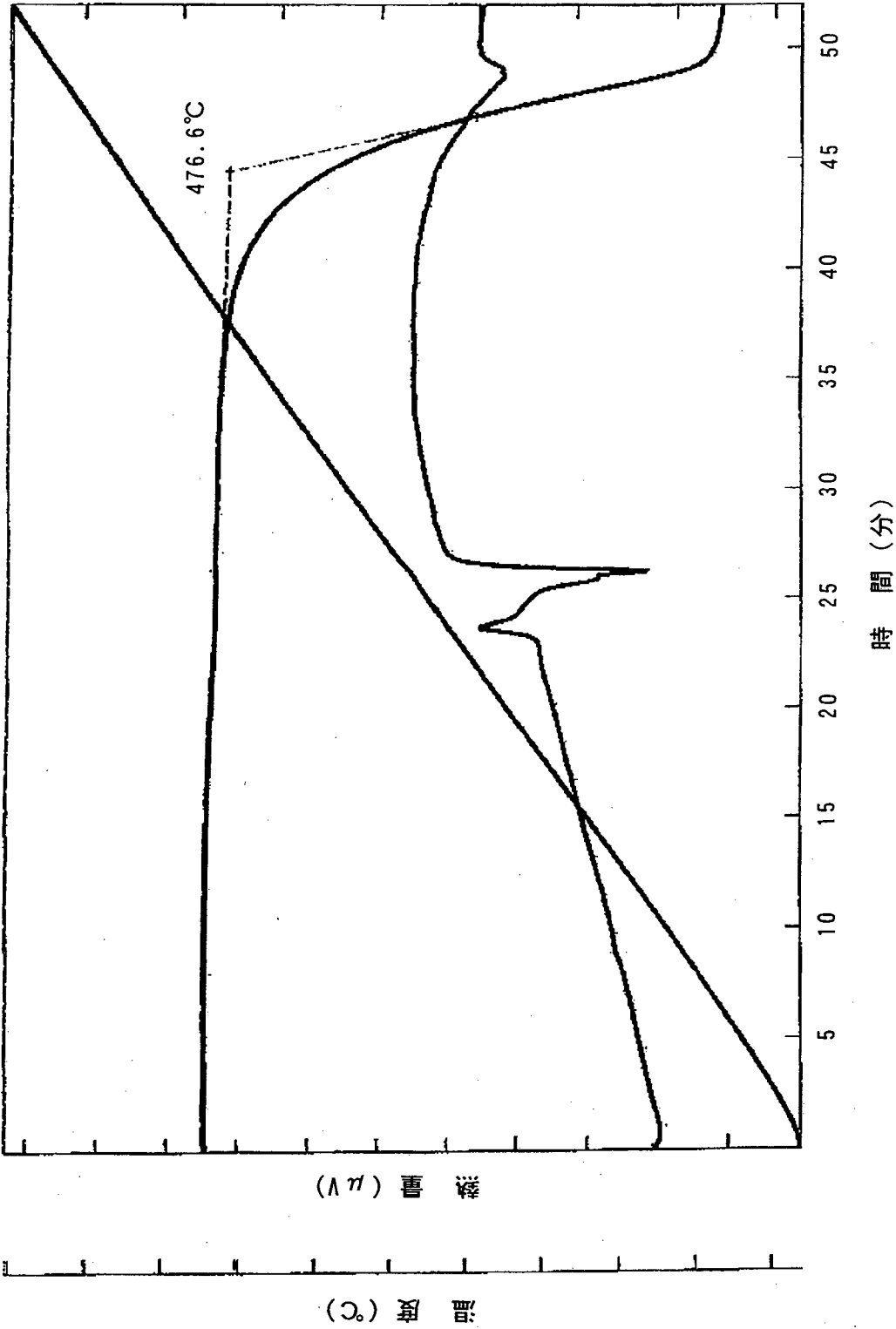


図 6

図 7

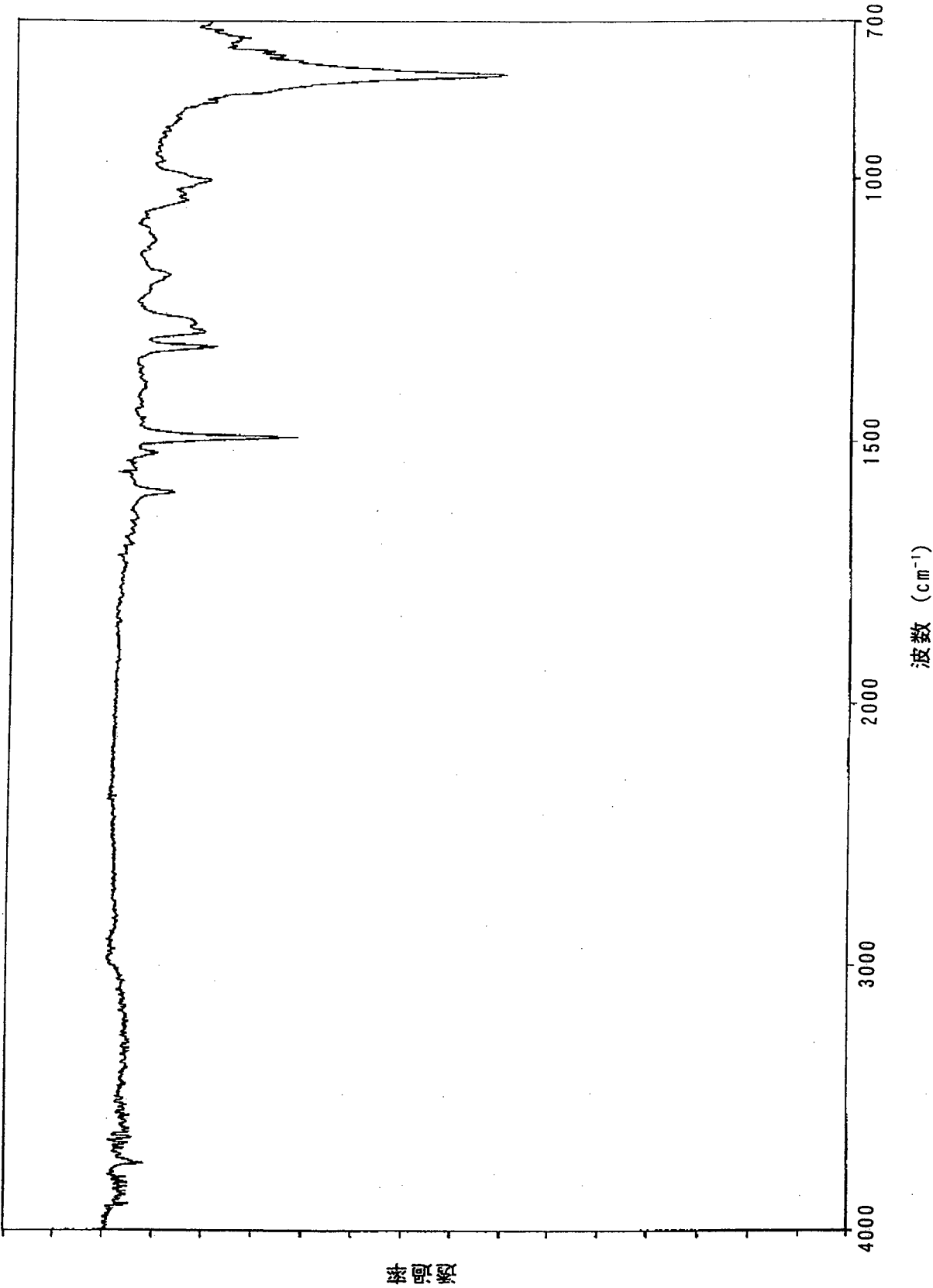


図 8

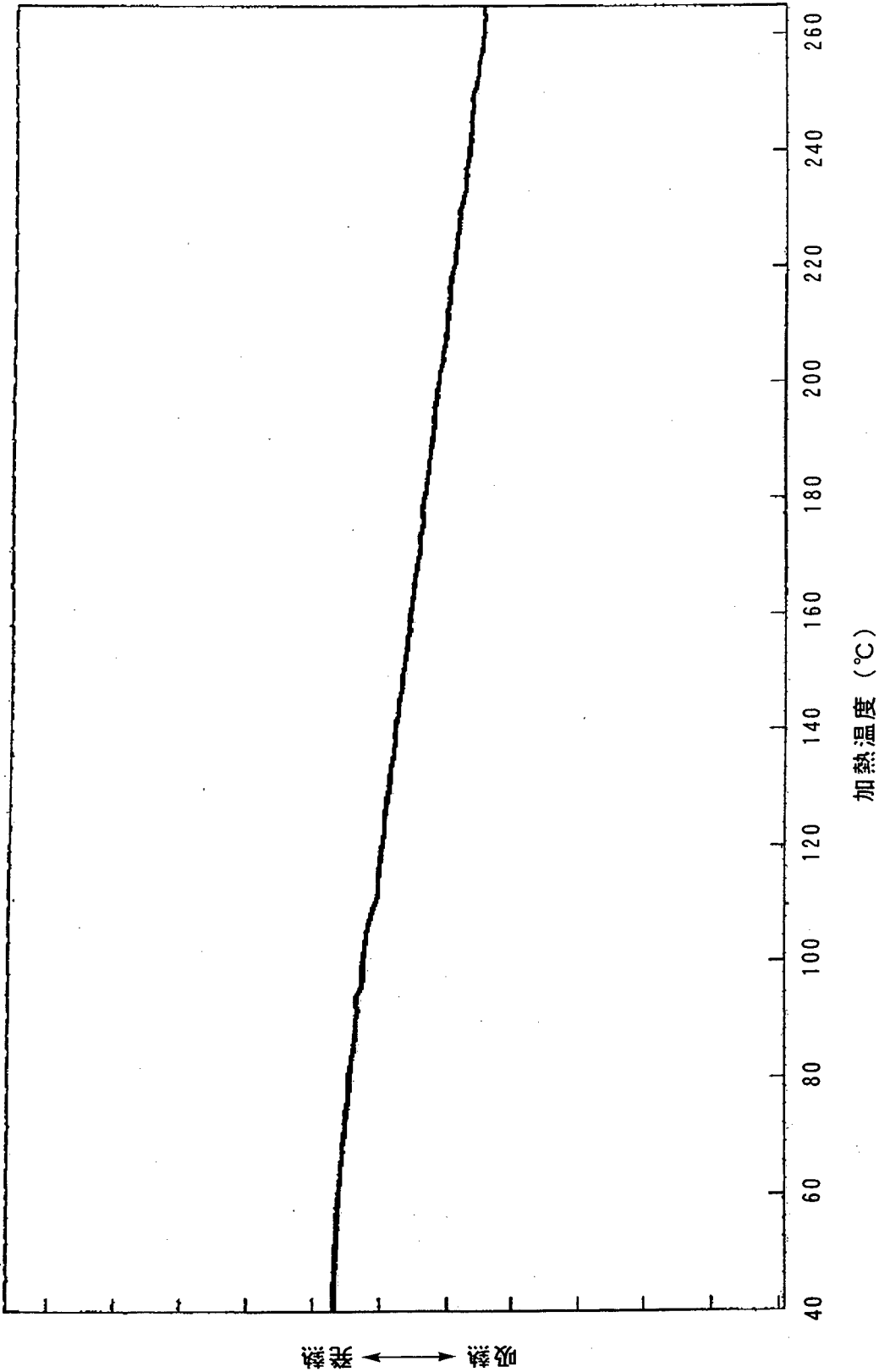


図 9

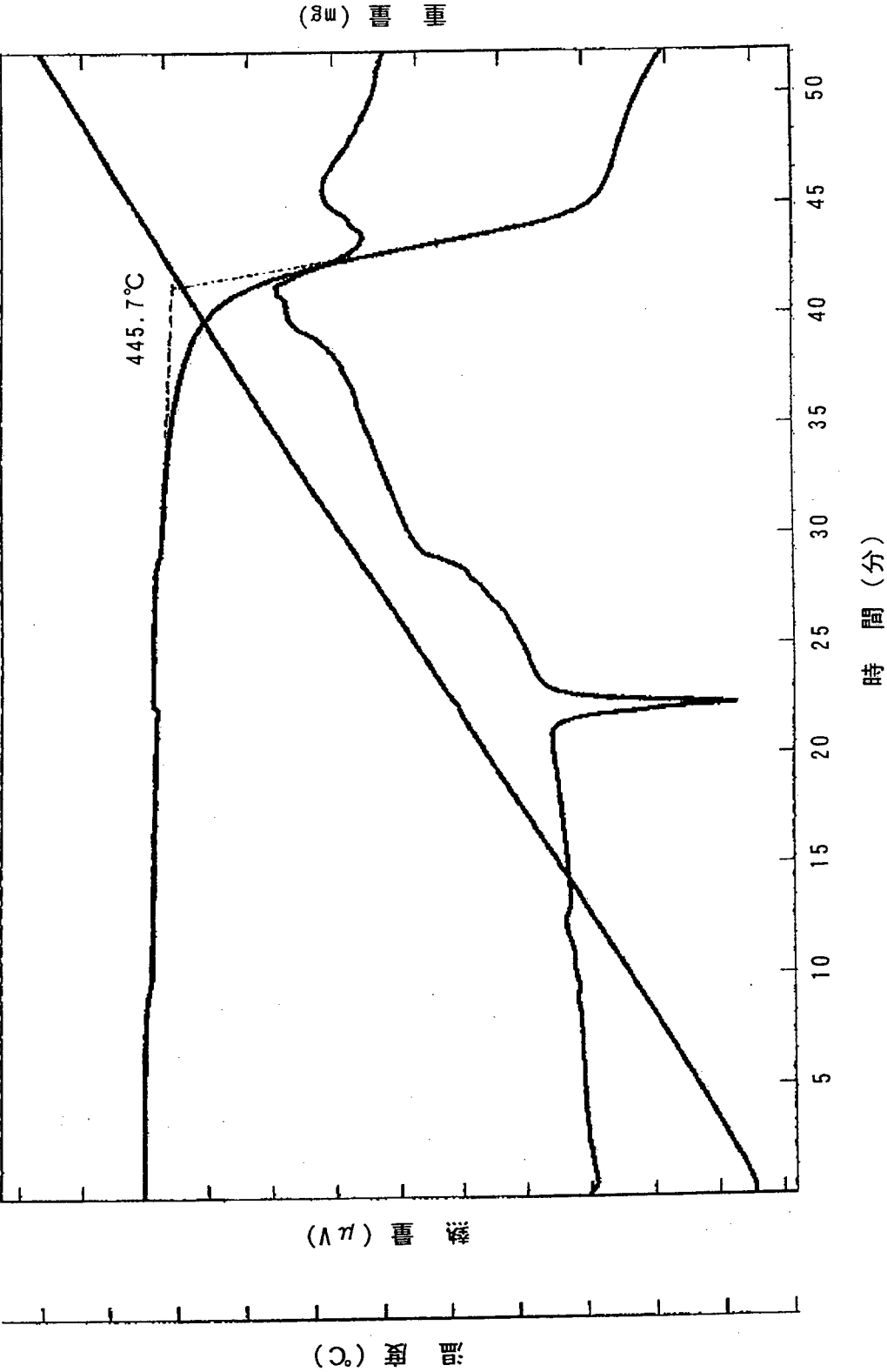


図 10

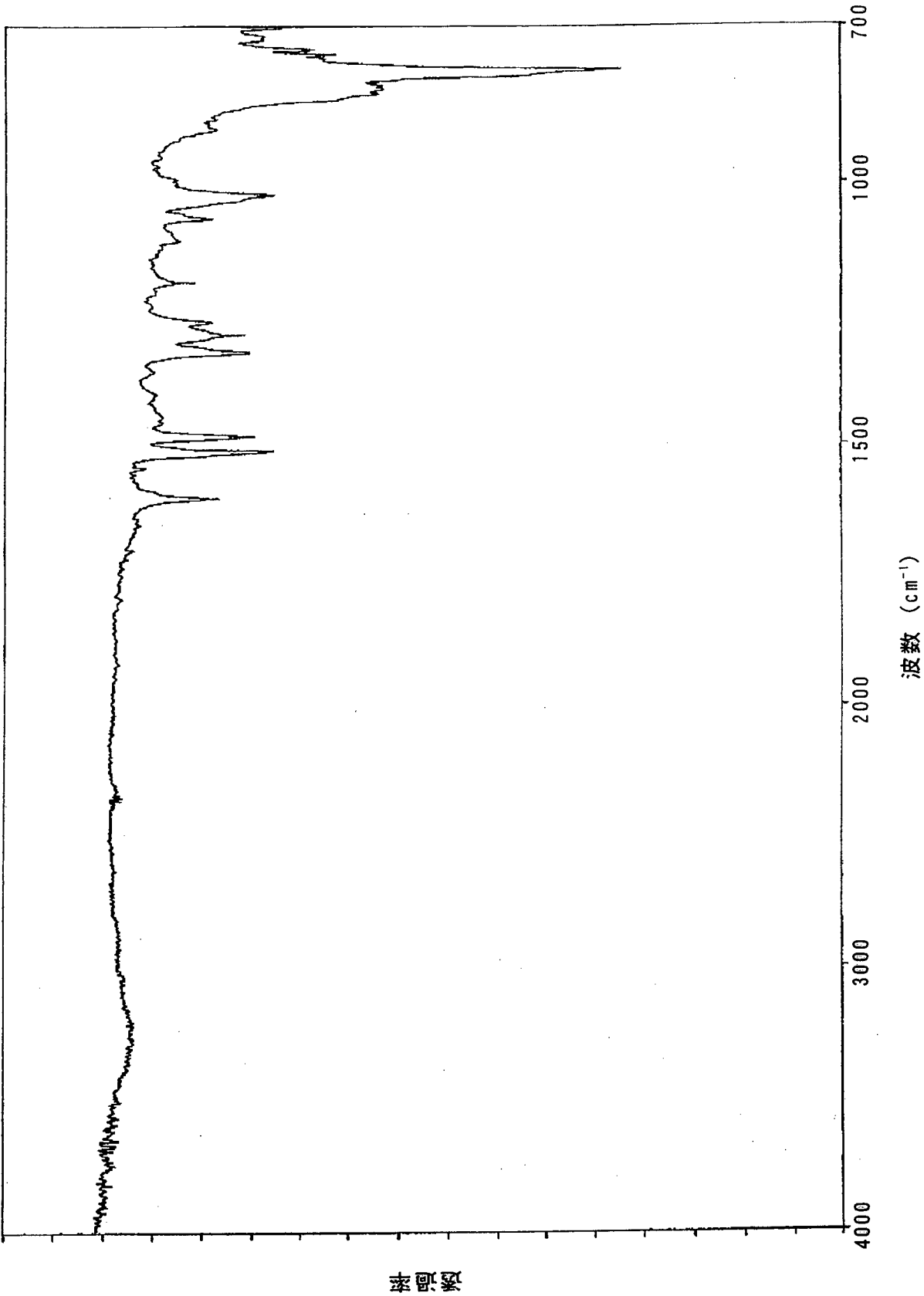


図 11

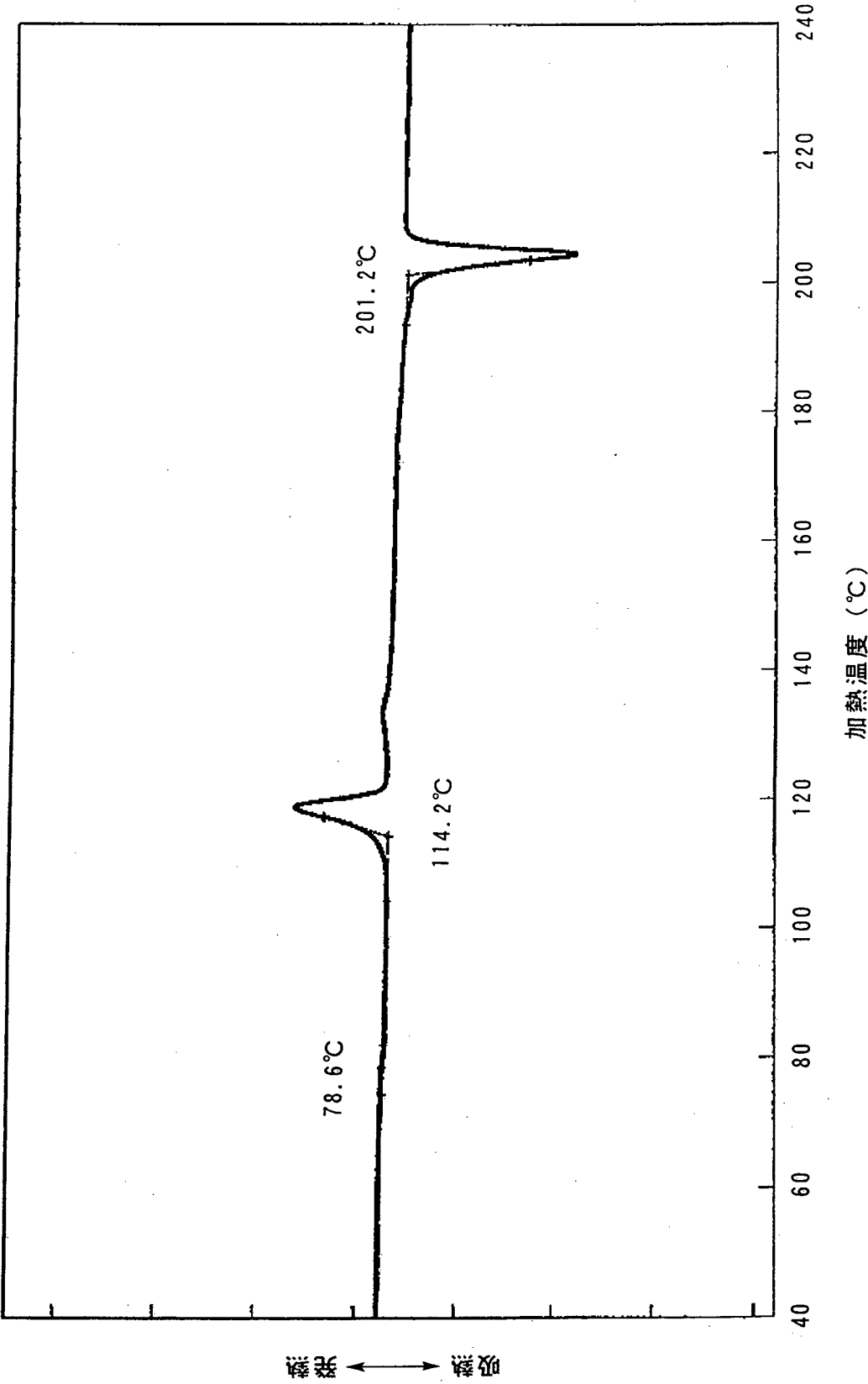


图 1 2

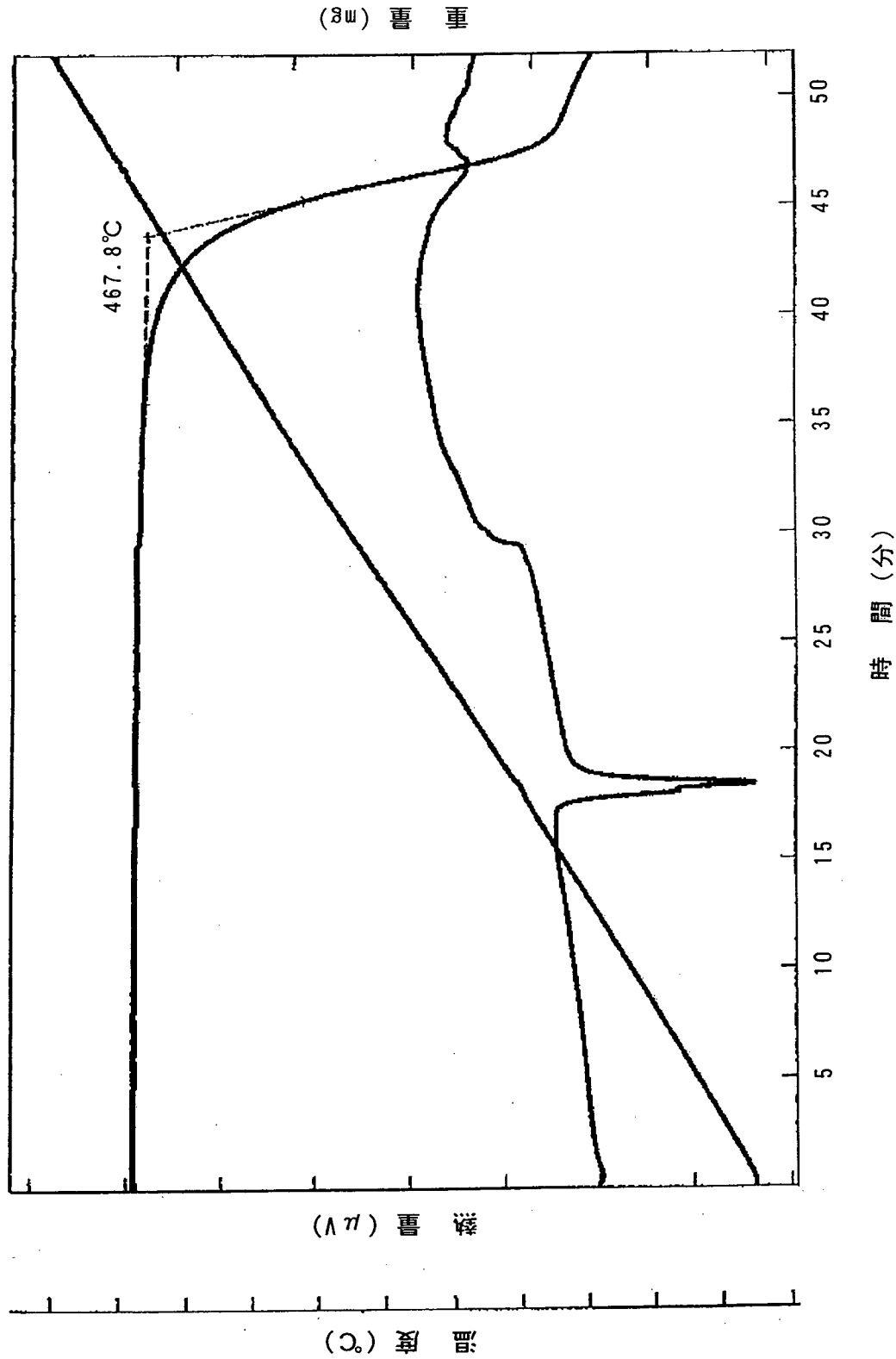


図 13

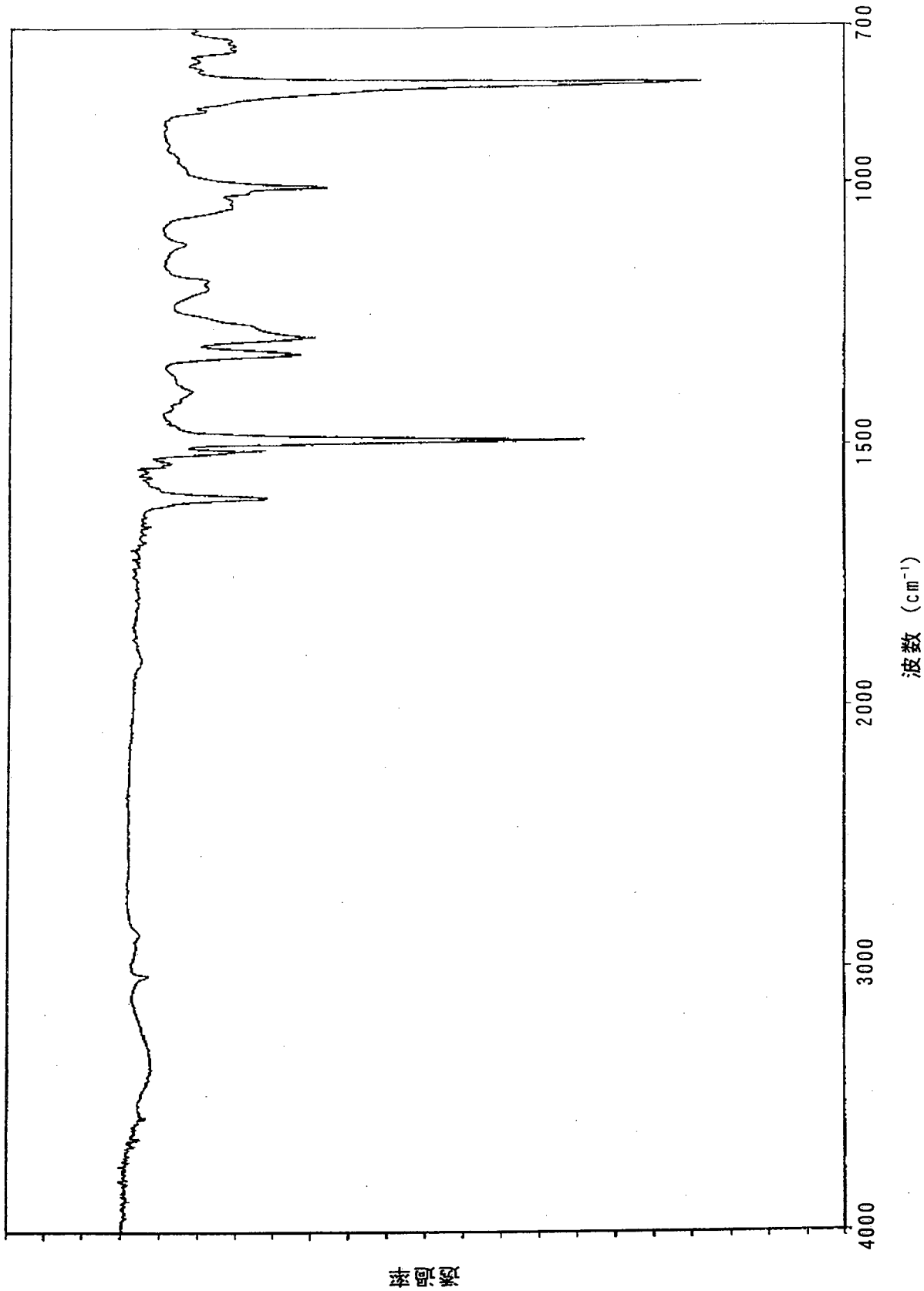


図 14

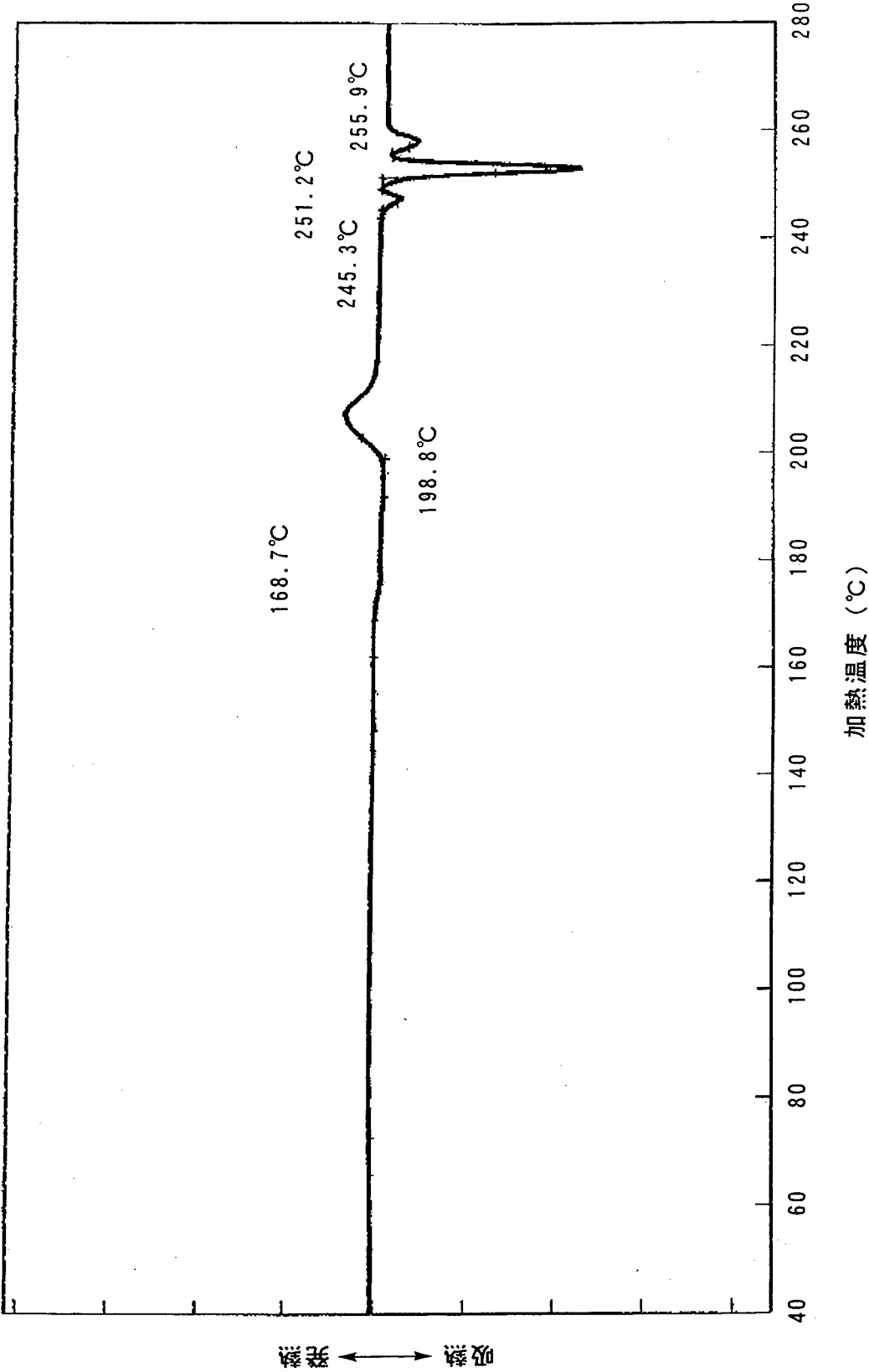
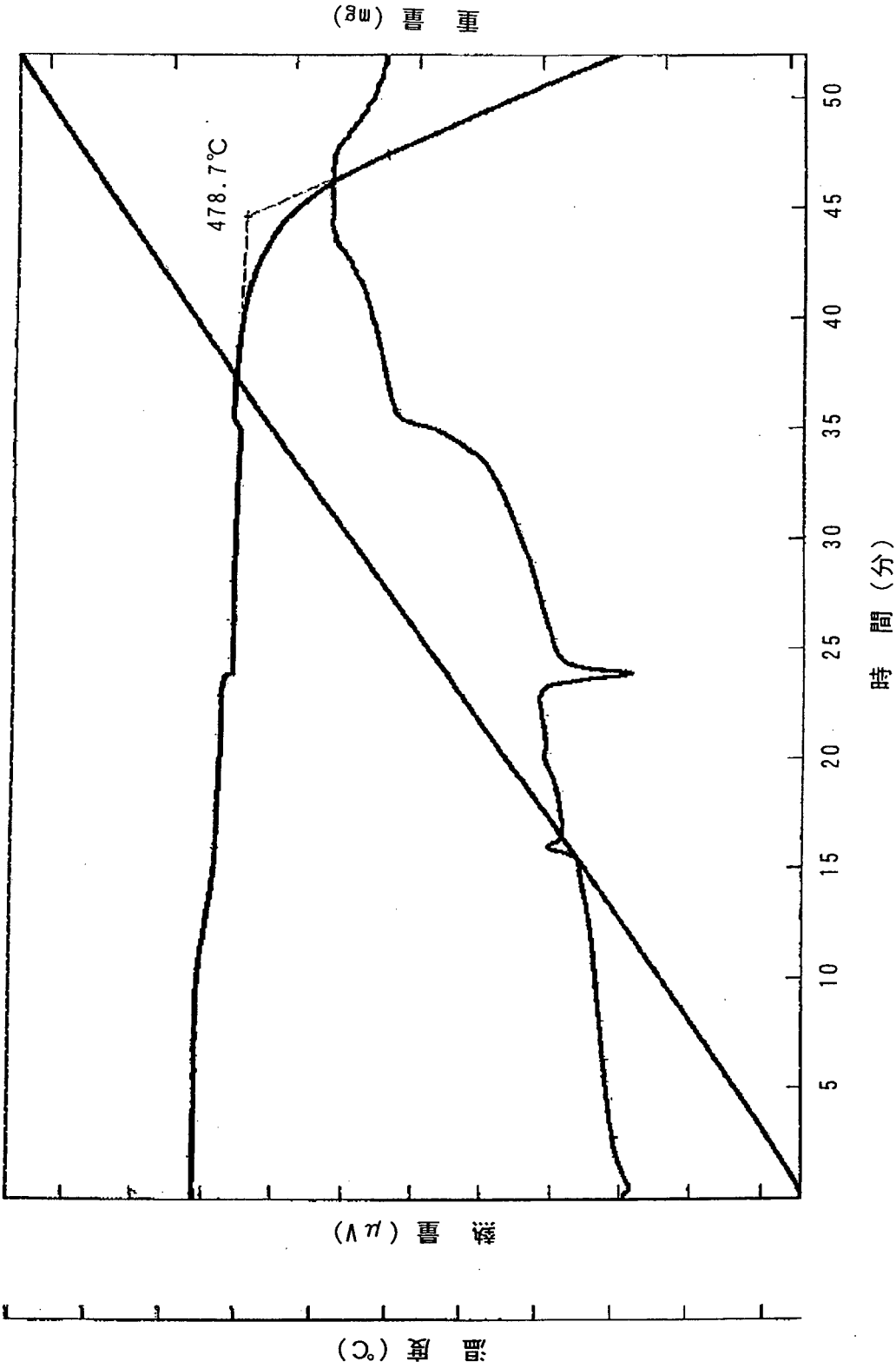


図 15



16/20

図 16

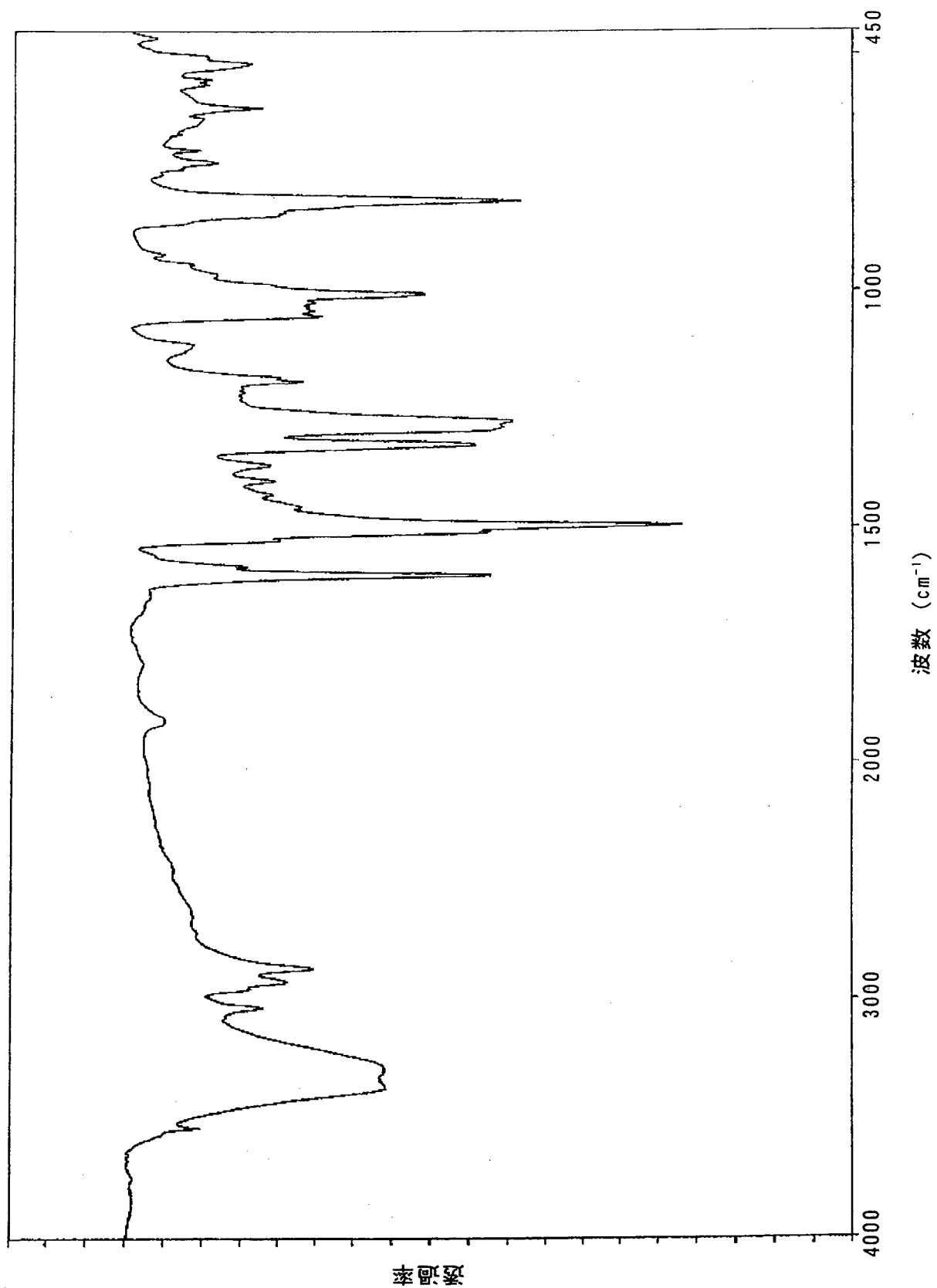


図 17

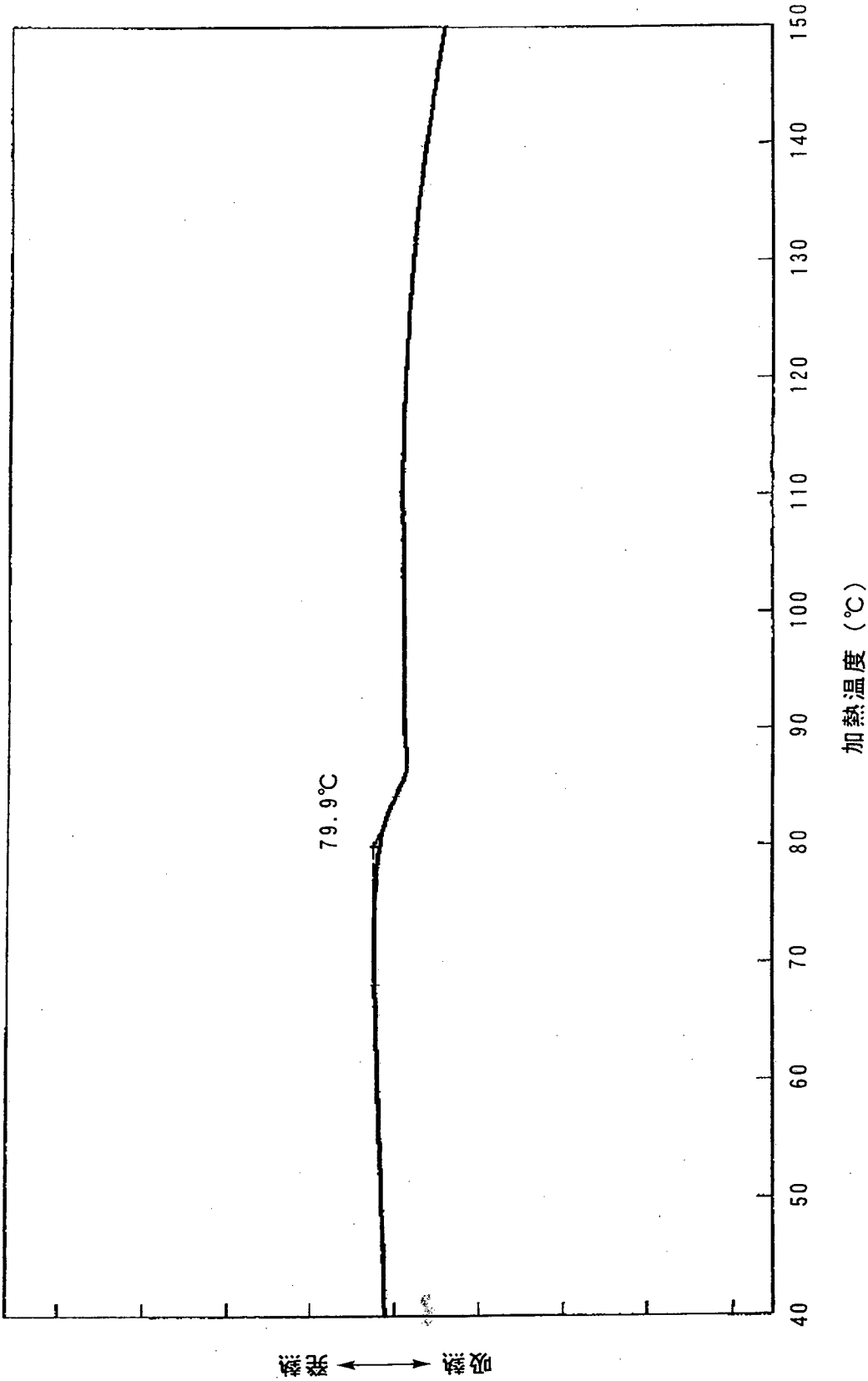


図 18

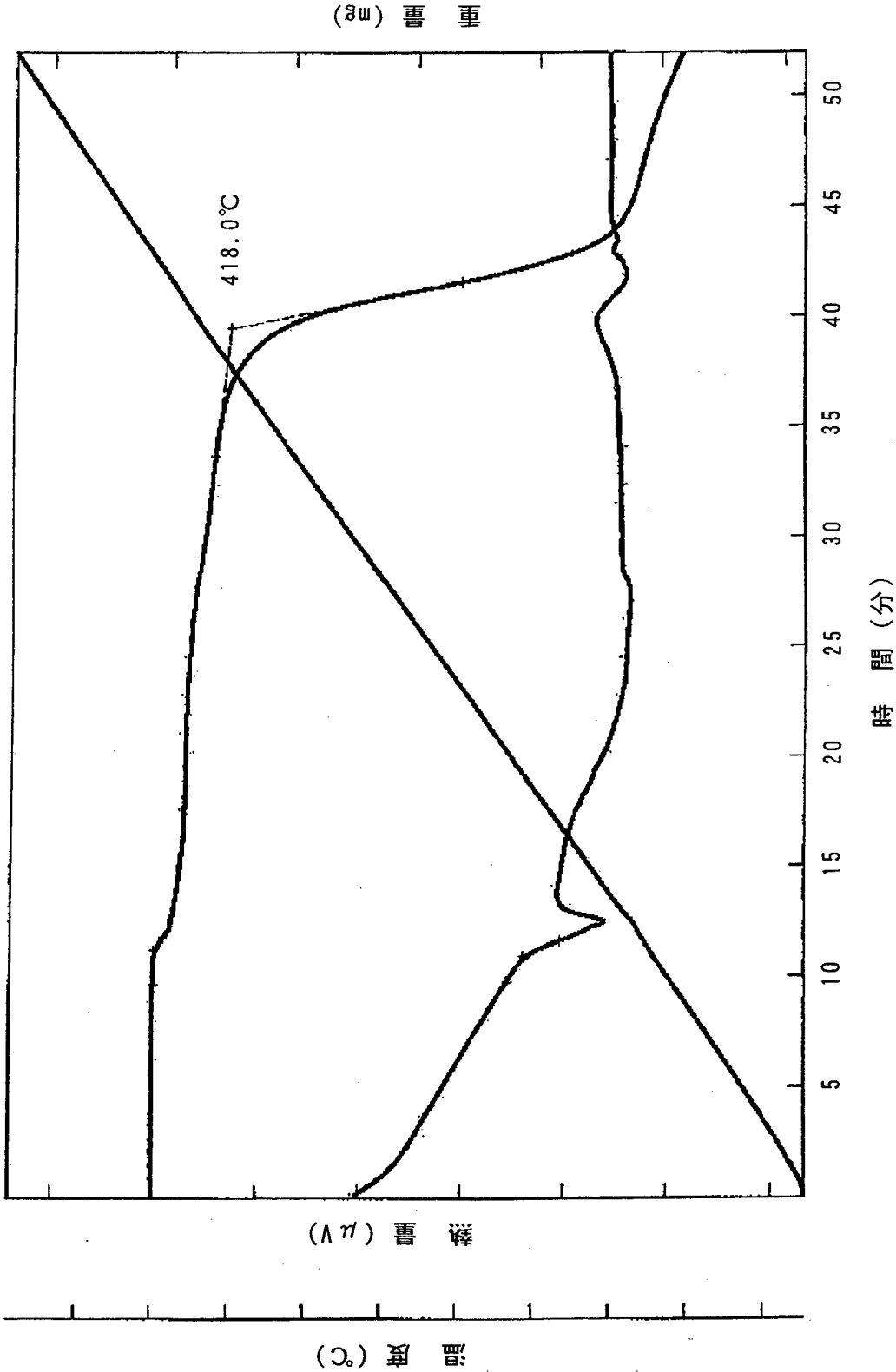


図 19

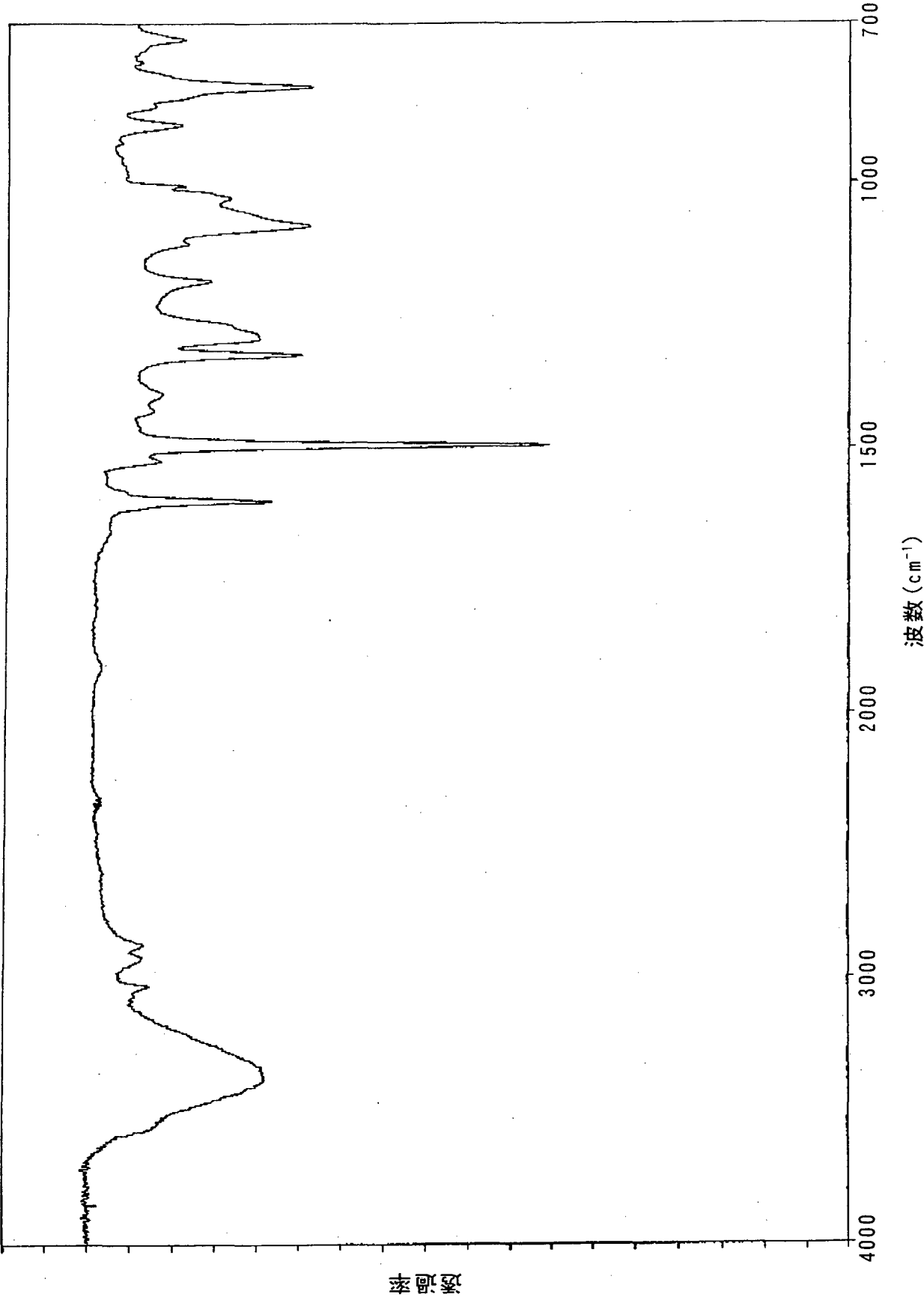
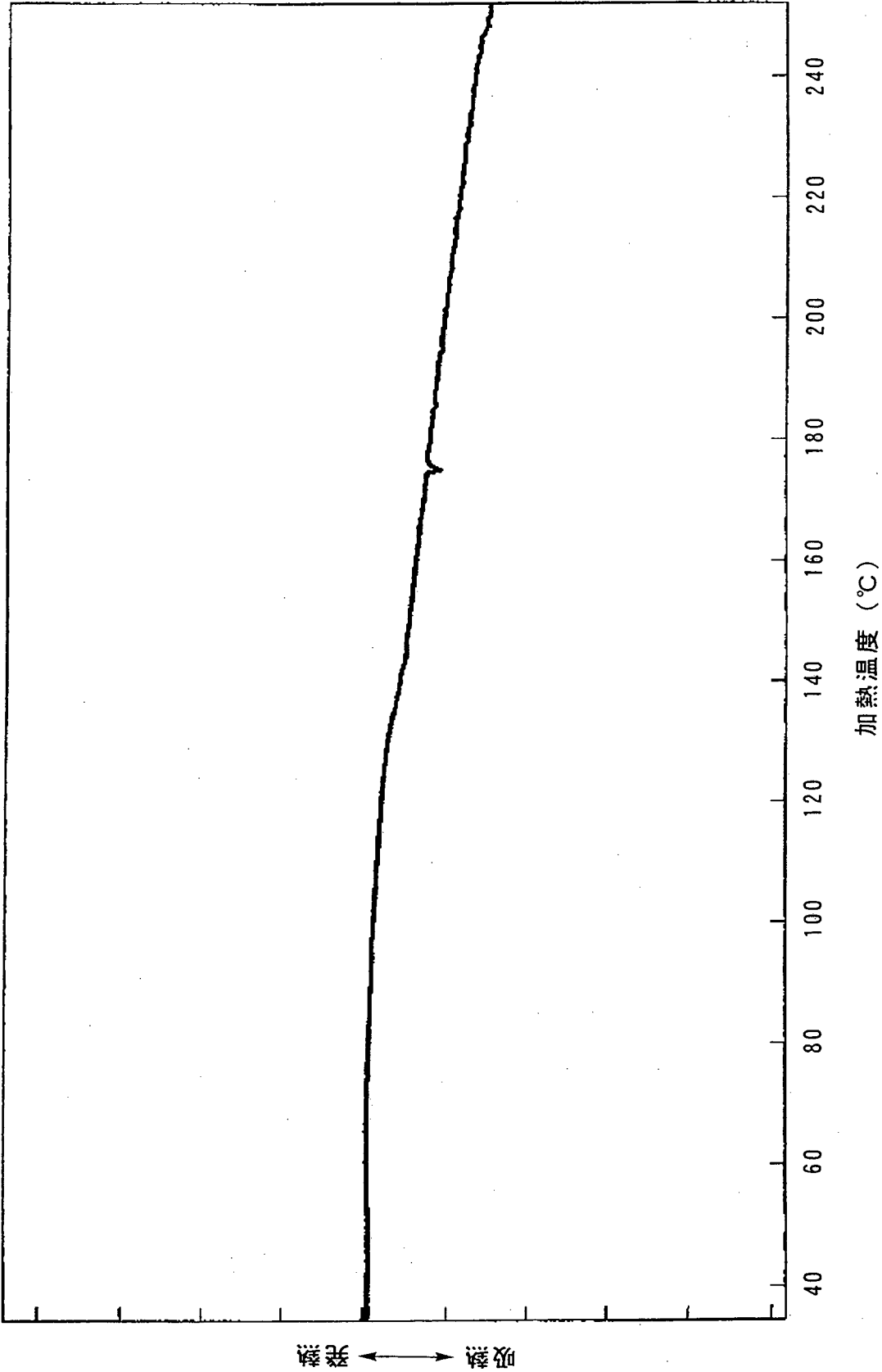


図 20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C215/68(2006.01)i, C07C215/74(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C215/68, C07C215/74, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CA/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	JP 2008-63327 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 March 2008 (21.03.2008),	1-3, 5, 6, 12-14
Y	claims 1 to 10; pages 54, 55	1-3, 5, 6, 12-14
A	(Family: none)	4, 7-11
X	JP 2008-198989 A (Mitsubishi Chemical Corp.),	1-3, 6, 12-14
Y	28 August 2008 (28.08.2008),	1-3, 6, 12-14
A	claims 1 to 12; paragraph [0236] (Family: none)	4, 7-11
X	JP 2004-37740 A (Canon Inc.),	1-3, 12-14
Y	05 February 2004 (05.02.2004),	1-3, 12-14
A	pages 5 to 7, 30 to 49 (Family: none)	4-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2011 (26.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 3-174541 A (Canon Inc.), 29 July 1991 (29.07.1991), claim 1; page 5 (Family: none)	1, 3, 12-14 1-3, 12-14 4-11
X Y	JP 2008-248241 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0280], [0294], [0309] (Family: none)	1-3, 5 1-3, 5, 12-14
X Y	JP 2008-291011 A (Ricoh Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), pages 50 to 61 (Family: none)	1, 3 1-3, 12-14
X Y	JP 2006-151848 A (Kyocera Mita Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraphs [0054], [0117] (Family: none)	1, 3 1-3, 12-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C215/68 (2006.01) i, C07C215/74 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C215/68, C07C215/74, C09K11/06, H01L51/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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/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 請求項の番号
X	JP 2008-63327 A (三菱化学株式会社) 2008.03.21, 請求項 1~10 p. 54, 55 等 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 12-14
Y		1-3, 5, 6, 12-14
A		4, 7-11
X	JP 2008-198989 A (三菱化学株式会社) 2008.08.28, 請求項 1 ~ 1 2, [0236] 等 (ファミリーなし)	1-3, 6, 12-14
Y		1-3, 6, 12-14
A		4, 7-11

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

* 引用文献のカテゴリー

「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

の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

2 6 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

宮田 和彦

4 H

3 9 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 請求項の番号
X Y A	JP 2004-37740 A (キャノン株式会社) 2004. 02. 05, p. 5-7, p30-49 等 (ファミリーなし)	1-3, 12-14 1-3, 12-14 4-11
X Y A	JP 3-174541 A (キャノン株式会社) 1991. 07. 29, 請求項 1, p. 5 (フ ァミリーなし)	1, 3, 12-14 1-3, 12-14 4-11
X Y	JP 2008-248241 A (三菱化学株式会社) 2008. 10. 16, [0280], [0294], [0309]等 (ファミリーなし)	1-3, 5 1-3, 5, 12-14
X Y	JP 2008-291011 A (株式会社リコー) 2008. 12. 04, p. 50-61 等 (フ ァミリーなし)	1, 3 1-3, 12-14
X Y	JP 2006-151848 A (京セラミタ株式会社) 2006. 06. 15, [0054], [0117] 等 (ファミリーなし)	1, 3 1-3, 12-14