

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 D209/86		C 0 7 D209/86	3 K 0 0 7
279/22		279/22	4 C 0 3 6
409/12		409/12	4 C 0 6 3
C 0 9 K 11/06	620	C 0 9 K 11/06	4 C 2 0 4
	645	645	4 H 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20数) 最終頁に続く			

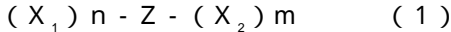
(21)出願番号	特願2001 - 375488(P2001 - 375488)	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成13年12月10日(2001.12.10)	(72)発明者	吉富ゆきこ 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式 会社内
		(72)発明者	和田 勝 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式 会社内
		(72)発明者	島村 武彦 千葉県袖ヶ浦市長浦580 - 32 三井化学株式 会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 非対称アリールアミン化合物の製造方法、該製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物、および、該非対称アリールアミン化合物を使用した有機電界発光素子。

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光素子等に使用される非対称アリールアミン化合物を煩雑な工程を含まず、高純度に製造する方法を提供する。

【解決手段】 一般式（ 1 ）で表されるハロゲン化芳香族化合物に銅触媒の存在下、ジアリールアミンを反応させ、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物を製造した後、



〔式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ異なるハロゲン原子を表し、 n および m は1～4の整数を表し、 Z は $n + m$ 価の芳香族基を表す〕

：工程 で製造されたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に、パラジウム触媒およびリン系配位子の存在下、工程 で使用したジアリールアミンとは異なるジアリールアミンを反応させる非対称アリールアミン化合物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるハロゲン化芳香族化合物に銅触媒の存在下、ジアリールアミンを反*

$$(X_1)_n - Z - (X_2)_m$$

〔式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ異なるハロゲン原子を表し、 n および m は 1 ~ 4 の整数を表し、 Z は $n + m$ 価の芳香族基を表す〕

：工程 で製造されたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に、パラジウム触媒およびリン系配位子の存在下、工程 で使用したジアリールアミンとは異なるジアリールアミンを反応させる非対称アリールアミン化合物の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (1) において、 X_1 および X_2 が、ヨウ素原子と塩素原子、または臭素原子と塩素原子の組み合わせである請求項 1 記載の非対称アリールアミン化合物の製造方法。

【請求項 3】 一般式 (1) において、 n および m がそれぞれ 1 である請求項 1 または 2 記載の非対称アリールアミン化合物の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 記載の製造方法で製造された非対称アリールアミン化合物。

【請求項 5】 請求項 4 記載の非対称アリールアミン化合物を、1 対の電極間に少なくとも 1 種含有する層を少なくとも一層を挟持してなる有機電界発光素子。

【請求項 6】 請求項 4 記載の非対称アリールアミン化合物を含有する層が正孔注入輸送層または発光層である請求項 5 記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 非対称アリールアミン化合物の新規な製造方法、該製造方法によって製造された非対称アリールアミン化合物、および該非対称アリールアミン化合物を含有してなる有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アリールアミン化合物は各種色素の製造中間体、医薬分野における製造中間体、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。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（有機エレクトロルミネッセンス素子：有機 EL 素子）の正孔注入輸送材料として有用であることが提案されている〔例えば、Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)〕。

【0003】 有機電界発光素子は蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持した構造を有し、該薄膜に電子および正孔（ホール）を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する素子である。有機電界発光素子は、数 V ~ 数十 V 程度の直流の低電圧で発光が可能であり、また、蛍光性有機化合

* 応させ、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物を製造した後、

【化 1】

(1)

物の種類を選択することにより種々の色（例えば、赤色、青色、緑色）の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は種々の発光素子、表示素子等への応用が期待されている。しかしながら、一般に、有機電界発光素子は、安定性、耐久性に乏しいなどの欠点を有している。有機電界発光素子の蛍光性有機化合物を含む薄膜への正孔の注入輸送を効率よく行う目的で、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)〕。

【0004】 また、正孔注入輸送材料として、例えば、9, 9 - ジアルキル - 2, 7 - ビス〔N, N - ジフェニルアミノ〕フルオレン誘導体〔例えば、9, 9 - ジメチル - 2, 7 - ビス〔N, N - ジフェニルアミノ〕フルオレン〕を用いることも提案されている（特開平 5 - 25473 号公報）。しかしながら、これらのアリールアミン化合物を正孔注入輸送材料として使用した有機電界発光素子も、安定性、耐久性に乏しいなどの難点があった。

【0005】 現在では、安定性、耐久性に優れた有機電界発光素子が求められており、そのため、有機電界発光素子として使用した際に優れた特性を示す新規なアリールアミン化合物が望まれており、そのため、様々なアリールアミン化合物の製造方法の開発が望まれている。

【0006】 アリールアミン化合物の製造方法としては、従来、アリールハライドとアミン化合物とから銅触媒を用いて製造する方法が知られている〔大有機化学、vol. 16, 52 (1959), 朝倉書店〕、有機化学講座 3, 66 (1983) 丸善、等〕。

【0007】 また、最近、Stephen L. Buchwald らによりアリールハライドとアミン化合物からアリールアミン化合物を製造する方法が報告された〔Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No. 12, 1348 (1995)〕。この方法はアリールプロマイドを原料とし、塩基としてナトリウム - tert - ブトキシドを用い、ビス（ジベンジリデンアセトン） - ビス（トリ - o - トリルホスフィン）パラジウムまたはジクロロ - ビス（トリ - o - トリルホスフィン）パラジウムを触媒としてアリールアミン化合物を製造する方法である。また、J. Org. Chem., 65, 1144 (2000) には、BINAP〔2, 2' - ビス（ジフェニルホスフィノ） - 1, 1' - ビナフチル基〕を配位子として使用したパラジウム触媒を使用した反応例が記載されている。しかしながら、従来、非対称アリールアミン化合物を製造する方法としては、これらの反応を単独で使用し製造方法では、非対称アリールアミン化合物を効率良く且つ高純度

に製造することは不可能であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高純度の非対称アリールアミン化合物を収率良く、また副生物の生成を削減しつつ製造できる方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、非対称アリールアミン化合物 $(X_1)_n - Z - (X_2)_m$ *

【0011】〔式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ異なるハロゲン原子を表し、 n および m は 1 ~ 4 の整数を表し、 Z は $n + m$ 価の芳香族基を表す〕

【0012】：工程で製造されたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に、パラジウム触媒およびリン系配位子の存在下、工程で使用したジアリールアミンとは異なるジアリールアミンを反応させる非対称アリールアミン化合物の製造方法、

2) 一般式(1)において、 X_1 および X_2 が、ヨウ素原子と塩素原子、または臭素原子と塩素原子の組み合わせである 1) 記載の非対称アリールアミン化合物の製造方法、

3) 一般式(1)において、 n および m がそれぞれ 1 である 1) または 2) 記載の非対称アリールアミン化合物の製造方法、

4) 1) ~ 3) 記載の製造方法で製造された非対称アリールアミン化合物、
 $(X_1)_n - Z - (X_2)_m$ *

【0016】〔式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ異なるハロゲン原子を表し、 n および m は 1 ~ 4 の整数を表し、 Z は $n + m$ 価の芳香族基を表す〕

【0017】：工程で製造されたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に、パラジウム触媒およびリン系配位子の存在下、工程で使用したジアリールアミンとは異なるジアリールアミンを反応させる非対称アリールアミン化合物の製造方法に関するものである。

【0018】一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族化合物において、 X_1 と X_2 は異なるハロゲン原子を表し、好ましくは、ヨウ素原子と塩素原子、臭素原子と塩素原子を表す。また、 n および m は 1 ~ 4 の整数を表し、好ましくは 1 ~ 3 の整数を表し、より好ましくは 1 ~ 2 の整数を表す。 Z は $n + m$ 価の芳香族基を表す。

【0019】一般式(1)において、 Z は $n + m$ 価の芳香族残基を表し、その構造は特に限定されるものではないが、例えば、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基、2, 3' - ビフェニレン基、3, 3' - ビフェニレン基、4, 3' - ビフェニレン基、2, 4' - ビフェニレン基、4, 4' - ビフェニレン基、1, 2 - ナフチレン基、1, 4 - ナフチレン基、1, 5 - ナフチレン基、1, 6 - ナフチレン基、1, 7 - ナフチレン基、2, 3 - ナフチレン基、2, 4

*アリールアミン化合物の製造方法に関して、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)で表されるハロゲン化芳香族化合物に銅触媒の存在下、ジアリールアミンを反応させ、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物を製造した後、

【0010】

【化2】

(1)

5) 4) 記載の非対称アリールアミン化合物を、1 対の電極間に少なくとも 1 種含有する層を少なくとも一層を挟持してなる有機電界発光素子、

6) 4) 記載の非対称アリールアミン化合物を含有する層が正孔注入輸送層または発光層である 5) 記載の有機電界発光素子、

に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関し詳細に説明する。

【0014】本発明は、一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族化合物に銅触媒の存在下、ジアリールアミンを反応させ、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物を製造した後、

【0015】

【化3】

(1)

- ナフチレン基、2, 5 - ナフチレン基、2, 6 - ナフチレン基、2, 7 - ナフチレン基、1, 9 - アントラセニレン基、1, 10 - アントラセニレン基、2, 9 - アントラセニレン基、2, 6 - アントラセニレン基、4, 4'' - ターフェニレン基、4, 3'' - ターフェニレン基、4, 2'' - ターフェニレン基、9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジメチル 9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジ - n - プロピル - 9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジ - n - ブチル - 9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジシクロヘキシル - 9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基、9, 9 - ジフェニル - 9H - フルオレニレン - 2, 7 - ジイル基等、2, 5 - ジ(4 - フェニレン) - 3, 4 - ジフェニルチオフェン、ジベンゾチオフェン - 3, 6 - ジイル基等の 2 価の芳香族残基、1, 3, 5 - トリ(4 - フェニレン)ベンゼン基、N, N, N - トリ(4 - フェニレン)アミノ基等の 3 価の芳香族残基、ビフェニル - 3, 5, 3', 5' - テトライル基、ビフェニル - 2, 4, 2', 4' - テトライル基、ビフェニル - 3, 4, 3', 4' - テトライル基等の 4 価の芳香族残基を挙げることができる。

【0020】一般式(1)で表されるハロゲン化芳香族化合物の具体例としては、特に限定されるものではない

が、例えば、2-ヨードクロロベンゼン、2-ブロモクロロベンゼン、3-ヨードクロロベンゼン、3-ブロモクロロベンゼン、4-ヨードクロロベンゼン、4-ブロモクロロベンゼン、2-ヨード-3'-クロロビフェニル、2-ブロモ-3'-クロロビフェニル、3-ヨード-3'-クロロビフェニル、4-ヨード-3'-クロロビフェニル、4-ブロモ-3'-クロロビフェニル、2-ヨード-4'-クロロビフェニル、2-ブロモ-4'-クロロビフェニル、3-ヨード-4'-クロロビフェニル、4-ヨード-4'-クロロビフェニル、4-ブロモ-4'-クロロビフェニル、1-ヨード-2-クロロナフタレン、1-ヨード-4-クロロナフタレン、1-ヨード-5-クロロナフタレン、1-ヨード-6-クロロナフタレン、1-ヨード-7-クロロナフタレン、2-ヨード-3-クロロナフタレン、2-ヨード-4-クロロナフタレン、2-ヨード-5-クロロナフタレン、2-ヨード-6-クロロナフタレン、2-ヨード-7-クロロナフタレン、1-ブロモ-2-クロロナフタレン、1-ブロモ-4-クロロナフタレン、1-ブロモ-5-クロロナフタレン、1-ブロモ-6-クロロナフタレン、1-ブロモ-7-クロロナフタレン、2-ブロモ-3-クロロナフタレン、2-ブロモ-4-クロロナフタレン、2-ブロモ-5-クロロナフタレン、2-ブロモ-6-クロロナフタレン、2-ブロモ-7-クロロナフタレン、1-ヨード-9-クロロアントラセン、1-ヨード-10-クロロアントラセン、2-ヨード-9-クロロアントラセン、2-ヨード-9-クロロアントラセン、2-ヨード-6-クロロアントラセン、1-ブロモ-9-クロロアントラセン、1-ブロモ-10-クロロアントラセン、2-ブロモ-9-クロロアントラセン、2-ブロモ-6-クロロアントラセン、1-ヨード-9-クロロフェナントレン、1-ヨード-10-クロロフェナントレン、2-ヨード-9-クロロフェナントレン、2-ヨード-9-クロロフェナントレン、2-ヨード-6-クロロフェナントレン、1-ブロモ-9-クロロフェナントレン、1-ブロモ-10-クロロフェナントレン、2-ブロモ-9-クロロフェナントレン、2-ブロモ-9-クロロフェナントレン、2-ブロモ-6-クロロフェナントレン、

【0021】4-〔4'-〔4''-ヨードフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、4-〔4'-〔3''-ヨードフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、4-〔4'-〔2''-ヨードフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、4-〔4'-〔4''-ブロモフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、4-〔4'-〔3''-ブロモフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、4-〔4'-〔2''-ブロモフェニル〕フェニル〕クロロベンゼン、2-ヨード-7-クロロ-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、2-ヨード-

7-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジ-n-プロピル-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジ-n-ブチル-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン、2-ヨード-7-クロロ-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン、1-ヨード-7-クロロ-9H-フルオレン、1-ヨード-7-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、1-ヨード-7-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、1-ヨード-7-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、3-ヨード-6-クロロ-9H-フルオレン、3-ヨード-6-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、3-ヨード-6-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、3-ヨード-6-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジ-n-プロピル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジ-n-ブチル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジシクロヘキシル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジフェニル-9H-フルオレン、

【0022】1-ブロモ-7-クロロ-9H-フルオレン、1-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、1-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、1-ブロモ-7-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、3-ブロモ-6-クロロ-9H-フルオレン、3-ブロモ-6-クロロ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン、3-ブロモ-6-クロロ-9,9-ジエチル-9H-フルオレン、3-ブロモ-6-クロロ-9,9-ジベンジル-9H-フルオレン、2,5-ジメチル-4-ヨードクロロベンゼン、2,5-ジ-tert-ブチル-4-ヨードクロロベンゼン、2,5-ジフェニル-4-ヨードクロロベンゼン、2,5-ジ(1'-ナフチル)-4-ヨードクロロベンゼン、2,6-ジフェニル-4-ブロモクロロベンゼン、2,6-ジフェニル-5-ブロモクロロベンゼン、2,6-ジフェニル-5-ヨードクロロベンゼン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヨードクロロベンゼン、1,3-ジ(4'-ヨードフェニル)-5-(4''-クロロフェニル)ベンゼン、1-(4'-ヨードフェニル)-3,5-ジ(4''-クロロフェニル)ベンゼン、1,3-ジ(4'-ブロモフェニル)-5-(4''-クロロフェニル)ベンゼン、1-(4'-ブロモフェニル)-3,5-ジ(4''-クロロフェニル)ベンゼン、

3, 5 - ジヨード - 3', 5' - ジクロロピフェニル、
 3, 5 - ジブromo - 3', 5' - ジクロロピフェニル、
 2, 4 - ジヨード - 2', 4' - ジクロロピフェニル、
 2, 4 - ジブromo - 2', 4' - ジクロロピフェニル、
 N, N - ジ(4 - ヨードフェニル) - N - (4' - クロ
 ロフェニル) アミン、N, N - ジ(4 - ブromoフェ
 ニル) - N - (4' - クロロフェニル) アミン、N - (4
 - ヨードフェニル) - N, N - ジ(4' - クロロフェ
 ニル) アミン、N - (4 - ブromoフェニル) - N, N - ジ
 (4' - クロロフェニル) アミン、2 - (4' - ヨード 10
 フェニル) - 5 - (4'' - クロロフェニル) - 3, 4 -
 ジフェニルチオフェン、2 - (4' - ブromoフェ
 ニル) - 5 - (4'' - クロロフェニル) - 3, 4 - ジフェ
 ニルチオフェン、3 - ヨード - 6 - クロロジベン
 ゴチオフェン、3 - ブromo - 6 - クロロジベン
 ゴチオフェン等を挙げることができる。

【0023】本発明の工程 1 で使用するジアリールア
 ミンとは、芳香族環（例えば、置換基を有してい
 もよいフェニル基、置換基を有していもよいナフ
 チル基、置換基を有していもよいフェナントリ
 ル基、置換基を有していもよいアントラセニル
 基、置換基を有していもよいフルオレニル基、
 置換基を有していもよいピリジル基等）で任意
 に 2 置換されたアミンを表す。また、2 つの芳
 香族環は互いに結合して窒素原子とともに置換
 または未置換の炭素環式芳香族環、置換または
 未置換の複素環式芳香族環、あるいは、置換
 または未置換の複素環式脂肪族環を形成しても
 よい。

【0024】ジアリールアミンの具体例としては、
 特に限定されるものではないが、例えば、N, N -
 ジフェニルアミン、N - フェニル - N - (1 - ナフ
 チル) アミン、N - フェニル - N - (2 - ナフチ
 ル) アミン、N, N - ジ(1 - ナフチル) アミン、
 N, N - ジ(2 - ナフチル) アミン、N - フェ
 ニル - N - (9 - アントラセニル) アミン、N -
 フェニル - N - (2 - アントラセニル) アミン、
 N - フェニル - N - (4 - フェニルフェニル)
 アミン、N - フェニル - N - (4 - シクロヘキ
 シルフェニル) アミン、N - フェニル - N - (2 -
 ピリジル) アミン、N - フェニル - N - (3 -
 ピラニル) アミン、N, N - ジ(4 - メチルフェ
 ニル) アミン、N - フェニル - N - (4 - メチ
 ルフェニル) アミン、N - フェニル - N - (3 -
 メチルフェニル) アミン、N, N - ジ(3, 4 -
 ジメチルフェニル) アミン、N - フェニル - N -
 (9 - フェナンスリル) アミン、N - (1 - ナフ
 チル) - N - (9 - フェナンスリル) アミン、N -
 フェニル - N - (1 - ピレニル) アミン、N -
 (1 - ナフチル) - N - (1 - ピレニル) アミン、
 カルバゾール、10, 11 - ジヒドロ - ジベン
 ゴ[b, f]アゼピン、ジベンゴ[b, f]アゼ 50

ピン、フェノチアジン、フェノキサジン、2 -
 トリフルオロメチルフェノチアジン等を挙げ
 ることができる。

【0025】本発明の製造方法の工程 において、
 ジアリールアミン化合物は通常、一般式 (1)
 で表されるハロゲン化芳香族化合物に対して、
 0.5 ~ 2 等量、好ましくは、0.8 ~ 1.5 等量
 使用する。

【0026】本発明の製造方法の工程 において、
 使用する塩基とは、例えば、水酸化カリウム、
 水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化
 物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアル
 カリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリイ
 ソプロピルアミン等のトリアルキルアミン、
 ナトリウム - tert - ブトキシド、カリウム -
 tert - ブトキシド等の金属アルコキシド等を
 挙げることができる。工程

において使用する塩基の使用量としては、特
 に限定されるものではないが、通常、一般式
 (1) で表されるハロゲン化芳香族化合物に
 対して 0.5 ~ 4 等量、好ましくは、1 ~ 3 等
 量使用する。また、本発明の工程 におい
 ては、所望により有機溶媒を使用することも
 可能である。

【0027】有機溶媒としては、キシレン、o -
 ジクロロベンゼン、キノリン、- クロロナフ
 タレン、- クロロナフタレン、- メチル
 ナフタレン、ニトロベンゼン等の芳香族溶
 媒、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメ
 チルホルムアミド、N, N - ジメチルアセト
 アミド、N - メチルピロリドン、N - メチ
 ル - 2 - ピペリドン、N, N - ジメチルイ
 ミダゾリジノン等のアミド系溶媒、スルホ
 ラン、ジメチルスルホキシド等を使用する
 ことが可能であり、これらは単独で使用し
 てもよく、また、複数併用してもよい。

【0028】有機溶媒の使用量は特に制限は
 ないが、通常、ハロゲン化芳香族化合物の
 使用量に対して、0.1 M ~ 1.0 M の濃度と
 なる量であり、好ましくは、0.2 M ~ 5 M
 の濃度となる量であり、より好ましくは、
 0.3 M ~ 2 M の濃度となる量である。

【0029】また、工程 で使用使用する銅触
 媒としては、例えば、金属銅 [Cu(0)]、銅 /
 青銅粉末等の金属銅、塩化銅、臭化銅、ヨ
 ウ化銅等のハロゲン化銅化合物、酢酸銅、
 酸化銅、硫酸銅等を挙げることができる。
 工程 で使用使用する銅触媒の使用量とし
 ては、特に限定されるものではないが、一般
 式 (1) で表されるハロゲン化芳香族化合
 物に対して 0.0001 ~ 3 等量、好ましくは
 0.0001 ~ 2 等量使用する。

【0030】本発明の工程 は、通常、100
 以上の温度、好ましくは、150 ~ 300、
 より好ましくは、180 ~ 250 程度の反応温
 度で実施する。また、工程 は通常、常圧
 で実施するが、所望により、減圧状態また
 は加圧状態で実施してもよい。

【0031】また、本発明の工程 におい
 ては、所望により、芳香族炭化水素系の有
 機溶媒等を使用して、共沸脱水による脱水
 工程を行うこともできる。例えば反応混

合物を水の沸点程度の温度に保ち、その後、トルエン等を添加しながら、トルエン/水-共沸混合物を反応混合物から除去することにより脱水工程を実施することができる。

【0032】反応の進行は、クロマトグラフィーのような通常の方法で追跡することができる。反応終了後、溶媒を留去し、生成物はクロマトグラフィー法、再結晶法等の通常の方法で単離生成する、生成物の構造は、元素分析、MS(FD-MS)分析、IR分析、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR等により同定することができる。

【0033】本発明の工程 1では、これらの原料および触媒塩基を使用して、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物を製造する。本発明の工程 2で製造されたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物は、実質的に残部のハロゲン原子にジアリールアミノ基が置換された芳香族化合物を含まない(例えば、 X_1 がヨウ素原子であり、 X_2 が塩素原子である場合、塩素原子がジアリールアミノ基により置換された化合物は実質的に含まれない)。

【0034】また、本発明の工程 3で得られるジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物は、必要に応じ、活性炭処理、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製方法により精製することも可能である。

【0035】次に、工程 4において、得られたジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に工程 5で使用したジアリールアミンとは異なるジアリールアミンを反応させる。工程 6において使用するジアリールアミンの具体例としては、工程 5で使用するジアリールアミンの具体例として挙げたジアリールアミンを挙げることができ、これらのうちで工程 7と工程 8で異なるジアリールアミンを使用する。

【0036】本発明の製造方法の工程 9においては、塩基、パラジウム触媒およびリン系配位子の存在下にジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物とジアリールアミンとの反応を行う。

【0037】工程 9において使用する塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等の金属アルコキシド等を挙げることができる。

【0038】塩基の使用量は特に制限されるものではないが、通常、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に対して、0.5~3等量であり、好ましくは、0.8~2等量使用する。

【0039】工程 9で使用するパラジウム触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化パラジウム(PdCl_2)、臭化パラジウム(PdBr_2)、ヨウ化パラジウム(PdI_2)、酢酸パラジウム($\text{Pd}(\text{O}$

$\text{COCH}_3)_2$)、 $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 、 K_2PdCl_4 、 K_2PdCl_6 、 $\text{K}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ 、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ジクロロビス(エチレン)パラジウム($\text{PdCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$)、 $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 等の有機配位子錯体、 $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_6$ などのN-配位錯体、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{Cyc-C}_6\text{H}_{11})_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{o-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_4$ 、 $\text{PdCO}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ 、 $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 、 $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ 、 $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ 、 $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ 、 $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ 、 $\text{PdI}_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ 、 $\text{PdCl}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ のごとき、三価のホスフィン化合物を配位子とする錯体などを挙げることができる。

【0040】リン系配位子としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリメチルホスフィン($\text{P}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルホスフィン($\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、トリ-n-プロピルホスフィン($\text{P}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$)、トリ-iso-プロピルホスフィン($\text{P}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_3$)、トリ-n-ブチルホスフィン($\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$)、トリ-iso-ブチルホスフィン($\text{P}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3$)、トリ-tert-ブチルホスフィン($\text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3$)、トリシクロヘキシルホスフィン($\text{P}(\text{Cyc-C}_6\text{H}_{11})_3$)、トリ-n-オクチルホスフィン($\text{P}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$)等のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィン($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)、トリ-o-トリルホスフィン($\text{P}(\text{o-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$)、トリ-m-トリルホスフィン($\text{P}(\text{m-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$)、トリ-p-トリルホスフィン($\text{P}(\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$)、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン($\text{P}[2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_3$)、トリス(p-クロロフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$)、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン($\text{P}[2,6-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3$)、トリス(p-フルオロフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{p-F-C}_6\text{H}_4)_3$)、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$)、トリス(m-メトキシフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{m-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$)、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)、トリス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィン($\text{P}[2,4,6-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2]_3$)等のトリアリールホスフィン、 $\text{P}(1\text{-ピロリジニル})_3$ 、 $\text{P}[(\text{CH}_3)_3\text{S}$

i]₃、ジメチルフェニルホスフィン〔P(C₆H₅)(CH₃)₂〕、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン〔P(C₆H₅)(Tert-C₄H₉)₂〕、ジ-tert-ブチル-o-ピフェニルホスフィン〔P(2-C₆H₅C₆H₄)(tert-C₄H₉)₂〕、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン〔P(C₆H₅)(Cyc-C₆H₁₁)₂〕、ジシクロヘキシル-o-ピフェニルホスフィン〔P(2-C₆H₅C₆H₄)(Cyc-C₆H₁₁)₂〕、ジフェニルエチルホスフィン〔P(C₆H₅)₂(C₂H₅)〕、ジフェニル-tert-ブチルホスフィン〔P(C₆H₅)₂(tert-C₄H₉)〕、ジフェニル-n-オクチルホスフィン〔P(C₆H₅)₂(n-C₈H₁₇)〕、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン〔P(C₆H₅)₂(Cyc-C₆H₁₁)〕等の単座配位リン化合物、

【0041】さらには、ビス(ジメチルホスフィノ)メタン〔(CH₃)₂POCH₂P(CH₃)₂〕、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン〔(C₂H₅)₂P(CH₂)₂P(C₂H₅)₂〕、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン〔(C₆H₅)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂〕、1,2-ビス(ジ-n-ブチルホスフィノ)エタン〔(n-C₄H₉)₂P(CH₂)₂P(n-C₄H₉)₂〕、1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン〔(tert-C₄H₉)₂P(CH₂)₂P(tert-C₄H₉)₂〕、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン〔(C₆H₅)₂P(CH₂)₃P(C₆H₅)₂〕、1,3-ビス(ジ-n-ブチルホスフィノ)プロパン〔(n-C₄H₉)₂P(CH₂)₃P(n-C₄H₉)₂〕、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン〔(C₆H₅)₂P(CH₂)₄P(C₆H₅)₂〕、1,4-ビス(ジエチルホスフィノ)ブタン〔(C₂H₅)₂P(CH₂)₄P(C₂H₅)₂〕、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン〔(C₆H₅)₂P(CH₂)₅P(C₆H₅)₂〕、1,5-ビス(ジ-n-ブチルホスフィノ)ペンタン〔(n-C₄H₉)₂P(CH₂)₅P(n-C₄H₉)₂〕、1,5-ビス(ジエチルホスフィノ)ペンタン〔(C₂H₅)₂P(CH₂)₅P(C₂H₅)₂〕、トリス(ジフェニルホスフィノ)エチルホスフィン〔P[(C₆H₅)₂P-CH₂-CH₂]₃〕、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)アセチレン〔(C₆H₅)₂PC≡CP(C₆H₅)₂〕、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エテン〔(C₆H₅)₂PCH=CHP(C₆H₅)₂〕、1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン〔(Cyc-C₆H₁₁)₂P(CH₂)₃P(Cyc-C₆H₁₁)₂〕、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン〔(C₆H₅)₂P(o-C₆H₄)P(C₆H₅)₂〕、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル〔BINAP〕、2,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン〔(C₆H₅)₂PCH(CH₃)(CH₃)CHP(C₆H₅)₂〕、ビス〔(2-ジフェニルホスフィノ)フェ

ニル〕エーテル〔(C₆H₅)₂P(o-C₆H₄)-O-(o-C₆H₄)P(C₆H₅)₂〕などを挙げることができる。

【0042】好ましくは、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジ-tert-ブチル-o-ピフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル-o-ピフェニルホスフィン等の立体的に嵩高い置換基を有するリン系配位子を挙げることができる。

【0043】本発明の製造方法の工程において、パラジウム触媒とリン系配位子の組み合わせの使用量は、パラジウム触媒のパラジウム原子に対してモル比で1:1~100、好ましくは1:1~20、より好ましくは、1:1~10の量を使用する。また、パラジウム触媒の使用量はジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に対してモル比で1:0.1~0.000001、好ましくは1:0.05~0.00002、より好ましくは1:0.02~0.000005の量で使用する。

【0044】パラジウム触媒中にリン系配位子が含まれている場合には、さらに、追加のリン系配位子を使用しなくともよいが、好ましくは、前述の立体的に嵩高いリン系配位子を使用する。また、本発明の工程において、リン系配位子は一種のみを使用してもよく、また、複数併用してもよい。さらには、パラジウム触媒は一種のみを使用してもよく複数併用してもよい。

【0045】好ましい、パラジウム触媒と、リン系配位子の組み合わせとしては、例えば、酢酸パラジウム/トリ-tert-ブチルホスフィン、酢酸パラジウム/ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、酢酸パラジウム/ジ-tert-ブチル-o-ピフェニルホスフィン、酢酸パラジウム/1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビナフチル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム/トリ-tert-ブチルホスフィン、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム/ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム/トリ-tert-ブチルホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム/ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム/トリシクロヘキシルホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム/ジ-tert-ブチル-o-ピフェニルホスフィン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム/1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビナフチルを挙げることができる。

【0046】また、本発明の製造方法の工程においては、所望により有機溶媒を使用することができる。所望により使用する有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、混合キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素溶媒、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエー

テル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル等のエーテル系溶媒、N, N - ジメチルホスルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等を上げることができ、これらは単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。

【0047】好ましくは、芳香族炭化水素系溶媒またはエーテル系溶媒であり、より好ましくは、芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。

【0048】工程 において、所望により使用する有機溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、ジアリールアミノ置換ハロゲン化芳香族化合物に対して濃度が0.1M~5Mとなる量であり、より好ましくは、濃度が0.25M~2Mとなる量である。

【0049】工程 の反応条件は、通常、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム）気流下で実施する。また、反応温度は室温又はそれ以下の温度から所望により使用する有機溶媒の沸点以下の温度が好ましく、室温から150 以下がより好ましい。また、反応は、常圧で実施してもよく、また、必要に応じ、減圧または加圧条件下で実施することも可能である。好ましくは、常圧で実施する。

【0050】工程 で得られた非対称アリールアミン化合物は、通常、水洗等の処理をした後、有機溶媒等を除去（必要に応じ、常圧または減圧下で）し、その後、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製方法により精製することができる。また、その後、減圧下に、溶媒、低揮発成分等を除き、高真空下で昇華精製することも好ましい。

【0051】本発明の製造方法により製造される非対称アリールアミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下に示す化合物を挙げることができる。

1. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(3" - メチルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
2. N, N, N' - トリフェニル - N' - (1" - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
3. N, N - ジ(3" - メチルフェニル) - N' - (1" - ナフチル) - N' - フェニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル
4. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(1" - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
5. N, N, N' - トリフェニル - N' - (1" - ピレニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
6. N, N, N' - トリフェニル - N' - (9" - フェナントレニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
7. N, N - ジフェニル - N' - (1" - ナフチル) - N' - (1" - ピレニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル
8. N, N - ジ(1" - ナフチル) - N' - フェニル -

N' - (1" - ピレニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

9. N, N - ジ(1" - ナフチル) - N' - フェニル - N' - (9" - フェナントレニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

10. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(4" - フェニルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

【0052】11. N, N, N' - トリフェニル - N' - (4" - フェニルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

12. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(3" - フェニルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

13. N, N, N' - トリフェニル - N' - (3" - フェニルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

14. N, N - ジ(4" - メチルフェニル) - N' - フェニル - N' - (1" - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

15. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(3" , 4" - ジメチルフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

16. N - フェニル - N - (3" - メチルフェニル) - N' , N' - ジ(2" - ナフチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル

17. N, N - ジフェニル - N' - カルバゾリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

18. N - フェニル - N - (1" - ナフチル) - N' - カルバゾリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

19. N, N - ジフェニル - N' - ジベンゾ[b, f]アゼピニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

20. N, N - ジフェニル - N' - フェノチアジニル - 4, 4' - ジアミノビフェニル

【0053】21. N, N, N' - トリフェニル - N' - (1" - ナフチル) - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン

22. N, N - ジフェニル - N' , N' - ジ(1" - ナフチル) - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン

23. N - フェニル - N - (1" - ナフチル) - N' - フェノチアジニル - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン

24. N - フェニル - N - (2" - ナフチル) - N' - フェノキサジニル - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジベンジル - 9H - フルオレン

25. N, N - ジ(1" - ナフチル) - N' - (10" , 11" - ジヒドロ - ジベンゾ[b, f]アゼピニル) - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン

26. N - フェニル - N - (1" - ナフチル) - N' - カルバゾリル - 2, 7 - ジアミノ - 9H - フルオレン

27. N, N - ジフェニル - N' - ジベンゾ[b, f]アゼピニル - 2, 7 - ジアミノ - 9, 9 - ジメチル - 9H - フル

オレン

28. N, N - ジ (3 " - メチルフェニル) - N ' , N ' - ジ (1 " - ナフチル) - 2 , 7 - ジアミノ - 9 H - フルオレン

29. N - カルバゾリル - N ' - フェノチアジニル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジベンジル - 9 H - フルオレン

30. N - (10 " , 11 " - ジヒドロ - ジベンゾ [b,f] アゼピニル) - N ' - フェノチアジニル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 H - フルオレン

【 0054 】 31. N - ジベンゾ [b,f] アゼピニル - N ' - カルバゾリル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン

32. N, N - ジ (4 ' - メチルフェニル) - N ' - カルバゾリル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジベンジル - 9 H - フルオレン

33. N, N - ジ (4 ' - メチルフェニル) - N ' - カルバゾリル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン

34. N, N - ジフェニル - N ' - フェノキサジニル - 2 , 7 - ジミアノ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン

35. N, N - ジフェニル - N ' - カルバゾリル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン

36. N - フェニル - N - (1 ' - ナフチル) - N ' - カルバゾリル - 2 , 7 - ジアミノ - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン

37. 2 - (N, N - ジフェニル - 4 ' - アミノフェニル) - 5 - (N ' - ジベンゾ [b,f] アゼピニル - 4 " - アミノフェニル) - 3 , 4 - ジフェニルチオフェン

38. 2 - [N - フェニル - N - (1 " - ナフチル) - 4 ' - アミノフェニル] - 5 - (N ' - カルバゾリル - 4 " ' - アミノフェニル) - 3 , 4 - ジフェニルチオフェン

39. 2 - [N - フェニル - N - (1 " - ナフチル) - 4 ' - アミノフェニル] - 5 - (N ' - フェノキサジニル - 4 " - アミノフェニル) - 3 , 4 - ジフェニルチオフェン

40. 2 - (N, N - ジフェニル - 4 ' - アミノフェニル) - 5 - [N ' , N ' - ジ (1 " - ナフチル) - 4 " ' - アミノフェニル] - 3 , 4 - ジフェニルチオフェン

【 0055 】 41. N, N - ジフェニル - N ' , N ' - ジ (1 ' - ナフチル) - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

42. N, N - ジフェニル - N ' - カルバゾリル - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

43. N - フェニル - N - (1 ' - ナフチル) - N ' - (9 " - アントラセニル) - N ' - (4 " ' - メチルフェニル) - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

44. N - フェニル - N - (2 ' - ナフチル) - N ' - フ

エノチアジニル - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン
45. N - フェニル - N - (1 ' - ナフチル) - N ' - ジベンゾ [b,f] アゼピニル - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

46. N - フェニル - N - (1 ' - ナフチル) - N ' - (10 " , 11 " - ジヒドロ - ジベンゾ [b,f] アゼピニル) - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

47. N - フェニル - N - (1 ' - ナフチル) - N ' - カルバゾリル - 3 , 6 - ジアミノジベンゾチオフェン

【 0056 】 次に、本発明の製造方法により製造された非対称アリアルアミン化合物を使用した有機電界発光素子に関して詳細に説明する。

【 0057 】 本発明の有機電界素子は、本発明の製造方法で製造された非対称アリアルアミン化合物を 1 対の電極間に少なくとも 1 種含有する層を少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子である。

【 0058 】 有機電界発光素子は、通常一対の電極間に少なくとも 1 種の発光成分を含有する発光層を少なくとも一層挟持してなるものである。発光層に使用する化合物の正孔注入および正孔輸送、電子注入および電子輸送の各機能レベルを考慮し、所望に応じて、正孔注入成分を含有する正孔注入輸送層および / または電子注入輸送成分を含有する電子注入輸送層を設けることもできる。

【 0059 】 例えば、発光層に使用する化合物の正孔注入機能、正孔輸送機能および / または電子注入機能、電子輸送機能が良好な場合には、発光層が正孔注入輸送層および / または電子注入輸送層を兼ねた型の素子構成として一層型の素子構成とすることができる。また、発光層が正孔注入機能および / または正孔輸送機能に乏しい場合には発光層の陽極側に正孔注入輸送層を設けた二層型の素子構成、発光層が電子注入機能および / または電子輸送機能に乏しい場合には発光層の陰極側に電子注入輸送層を設けた二層型の素子構成とすることができる。さらには発光層を正孔注入輸送層と電子注入輸送層で挟み込んだ構成の三層型の素子構成とすることも可能である。

【 0060 】 また、正孔注入輸送層、電子注入輸送層および発光層のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であってもよく、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれの層において、注入機能を有する層と輸送機能を有する層を別々に設けて構成することもできる。

【 0061 】 本発明の有機電界発光素子において、本発明の製造方法により製造された非対称アリアルアミン化合物は、正孔注入輸送層および / または発光層の構成成分として使用することが好ましく、正孔注入輸送層の構成成分として使用することがより好ましい。本発明の有機電界発光素子において、本発明の製造方法により製造された非対称アリアルアミン化合物は、単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0062】本発明の有機電界発光素子の構成としては、特に限定されるものではないが、例えば、(A)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図1)、(B)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極型素子(図2)、(C)陽極/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図3)、(D)陽極/発光層/陰極型素子(図4)、などを挙げることができる。さらに、発光層を電子注入輸送層で挟み込んだ形の(E)陽極/正孔注入輸送層/電子注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子(図5)とすることもできる。また、(D)の型の素子構成としては、発光層として発光成分を一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子、(F)発光層として正孔注入輸送成分、発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図6)、(G)発光層として正孔注入輸送成分および発光成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図7)、(H)発光層として発光成分および電子注入成分を混合させた一層形態で一对の電極間に挟持させた型の素子(図8)のいずれであってもよい。

【0063】本発明の有機電界発光素子は、これらの素子構成に限定されるものではなく、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層を複数設けることも可能である。また、それぞれの型の素子において、正孔注入輸送層を発光層との間に、正孔注入輸送成分と発光成分の混合層および/または発光層と電子注入輸送層との間に、発光成分と電子注入輸送成分の混合層を設けることもできる。

【0064】好ましい有機電界発光素子の構成は、(A)型素子、(B)型素子、(E)型素子、(F)型素子または(G)型素子であり、より好ましくは、(A)型素子、(B)型素子または(G)型素子である。

【0065】以下、本発明の有機電界発光素子の構成要素に関し、詳細に説明する。なお、例として(図1)に示す(A)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極型素子を取り上げて説明する。

【0066】(図1)において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入輸送層、4は発光層、5は電子注入輸送層、6は陰極、7は電源を示す。

【0067】本発明の有機電界発光素子は基板1に支持されていることが好ましく、基板としては、特に限定されるものではないが、透明ないし半透明である基板が好ましく、材質としては、ソーダライムガラス、ボロシリケートガラス等のガラスおよびポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等の透明性高分子が挙げられる。また、半透明プラスチックシート、石英、透明セラミックスあるいはこれらを組み合わせた複合シートからなる

基板を使用することもできる。さらに、基板に、例えば、カラーフィルター膜、色変換膜、誘電体反射膜を組み合わせて、発光色をコントロールすることもできる。

【0068】陽極2としては、仕事関数の比較的大きい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陽極に使用する電極材料としては、例えば、金、白金、銀、銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、パナジウム、タングステン、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛、ITO(インジウム・チン・オキサイド: Indium Tin Oxide)、ポリチオフェン、ポリピロールなどを挙げることができる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0069】陽極は、これらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法等の方法により、基板の上に形成することができる。また、陽極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。陽極のシート電気抵抗は、好ましくは、数百 Ω 以下、より好ましくは、5 ~ 50 Ω 程度に設定する。陽極の厚みは使用する電極材料の材質にもよるが、一般に、5 ~ 100 nm程度、より好ましくは、10 ~ 500 nm程度に設定する。

【0070】正孔注入輸送層3は、陽極からの正孔(ホール)の注入を容易にする機能、および注入された正孔を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。正孔注入輸送層は、一般式(1)で表される化合物、一般式(2)で表される化合物および/または他の正孔注入輸送機能を有する化合物(例えば、フタロシアニン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾールなど)を少なくとも1種使用して形成することができる。正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、または複数併用してもよい。

【0071】本発明の有機電界発光素子は、好ましくは、正孔注入輸送層に本発明の製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物を含有する。本発明の有機電界発光素子において使用することができる本発明の本発明の製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物以外の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールアミン誘導体(例えば、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(4"-メチルフェニル)アミノ]ビフェニル、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、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(3"-メトキシフェニル)アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(1"-ナフチル)アミノ]ビフェニル、3,3'-ジメチル-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、
1, 1 - ビス [4 ' - [N, N - ジ (4 " - メチルフェ
ニル) アミノ] フェニル] シクロヘキサン、 9, 10 -
ビス [N - (4 ' - メチルフェニル) - N - (4 " - n
- プチルフェニル) アミノ] フェナントレン、 3, 8 -
ビス (N, N - ジフェニルアミノ) - 6 - フェニルフェ
ナントリジン、 4 - メチル - N, N - ビス [4 "、
4 " ' - ビス [N ' , N ' - ジ (4 - メチルフェニル)
アミノ] ビフェニル - 4 - イル] アニリン、 N, N ' -
ビス [4 - (ジフェニルアミノ) フェニル] - N, N ' 10
- ジフェニル - 1, 3 - ジアミノベンゼン、 N, N ' -
ビス [4 - (ジフェニルアミノ) フェニル] - N, N ' -
ジフェニル - 1, 4 - ジアミノベンゼン、 5, 5 " -
ビス [4 - (ビス [4 - メチルフェニル] アミノ) フェ
ニル - 2, 2 ' : 5 ' , 2 " - ターチオフエン、 1,
3, 5 - トリス (ジフェニルアミノ) ベンゼン、 4,
4 ' , 4 " - トリス (N - カルバゾリイル) トリフェニ
ルアミン、 4, 4 ' , 4 " - トリス [N, N - ビス
(4 " ' - tert - プチルビフェニル - 4 " " - イル) ア
ミノ] トリフェニルアミン、 1, 3, 5 - トリス [N - 20
(4 ' - ジフェニルアミノ) ベンゼンなど、ポリチオフ
エンおよびその誘導体、ポリ - N - ビニルカルバゾール
およびその誘導体がより好ましい。

【0072】本発明の製造方法により製造された非対称
アリールアミン化合物と他の正孔注入機能を有する化合
物を併用する場合、正孔注入輸送層中に占める本発明の
製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物
の含有量は、好ましくは、0.1重量%以上、より好ま
しくは、0.5~99.9重量%、さらに好ましくは3
~97重量%である。

【0073】発光層4は、正孔および電子の注入機能、
それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を
生成させる機能を有する化合物を含有する層である。発
光層は、本発明の製造方法により製造された非対称アリ
ールアミン化合物をホスト材料として、本発明の非対称
アリールアミン以外の発光機能を有する化合物を少なく
とも1種ゲスト材料として使用して形成することができ
る。

【0074】本発明の非対称アリールアミン化合物以外
の発光機能を有する化合物 (ゲスト材料) としては、例
えば、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、ジケト
ピロロピロール誘導体、多環芳香族化合物 (例えば、ル
ブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレ
ン、クリセン、デカサイクレン、コロネン、テトラフェ
ニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタ
ジエン、 9, 10 - ジフェニルアントラセン、 9, 10
- ビス (フェニルエチニル) アントラセン、 1, 4 - ビ
ス (9 ' - エチニルアントラセン) ベンゼン、 4, 4 '
- ビス (9 " - エチニルアントラセン) ビフェニル、
ジベンゾ [f, f] ジインデノ [1,2,3-cd : 1',2',3'-lm] 50

ペリレン誘導体)、トリアリールアミン誘導体 (例え
ば、正孔注入輸送機能を有する化合物として前述した化
合物を挙げることができる)、有機金属錯体 (例えば、
トリス (8 - キノリノラート) アルミニウム、ビス (1
0 - ベンゾ [h] キノリノラート) ベリリウム、 2 -
(2 ' - ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾールの亜鉛
塩、 4 - ヒドロキシアクリジンの亜鉛塩、 3 - ヒドロキ
シフラボンの亜鉛塩、 5 - ヒドロキシフラボンのベリリ
ウム塩、 5 - ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩)、
スチルベン誘導体 (例えば、 1, 1, 4, 4 - テトラフ
ェニル - 1, 3 - ブタジエン、 4, 4 ' - ビス (2, 2
- ジフェニルビニル) ビフェニル、 4, 4 ' - ビス
[(1, 1, 2 - トリフェニル) エチニル] ビフェニ
ル)、クマリン誘導体 (例えば、クマリン1、クマリン
6、クマリン7、クマリン30、クマリン106、クマ
リン138、クマリン151、クマリン152、クマリ
ン153、クマリン307、クマリン311、クマリン
314、クマリン334、クマリン338、クマリン3
43、クマリン500)、ピラン誘導体 (例えば、DC
M1、DCM2)、オキサゾン誘導体 (例えば、ナイル
レッド)、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾ
ール誘導体、ベンゾイミダゾールタ動体、ピラジン誘導
体、ケイ皮酸エステル誘導体、ポリ - N - ビニルカルバ
ゾールおよびその誘導体、ポリチオフエンおよびその誘
導体、ポリフェニレンおよびその誘導体、ポリフルオレ
ンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびそ
の誘導体、ポリビフェニレンビニレンおよびその誘導
体、ポリターフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポ
リナフチレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレ
ンビニレンおよびその誘導体等を挙げることができる。
本発明の非対称アリールアミン化合物以外の発光機能を
有する化合物 (ゲスト材料) としては、アクリドン誘導
体、キナクリドン誘導体、多環芳香族化合物、トリアリ
ールアミン誘導体、有機金属錯体およびスチルベン誘導
体が好ましく、多環芳香族化合物、有機金属錯体がより
好ましい。

【0075】本発明の有機電界発光素子は、好ましく
は、発光層に本発明の製造方法により製造された非対称
アリールアミン化合物をホスト材料として含有する。

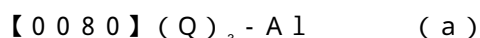
【0076】本発明の製造方法により製造された非対称
アリールアミン化合物をホスト材料として、他の発光機
能を有する化合物と併用する場合、発光層中に占める本
発明の製造方法により製造された非対称アリールアミン
化合物の含有率は、好ましくは、40.0%~99.9
%であり、より好ましくは、60.0~99.9重量%
である。

【0077】ゲスト材料の使用量は、本発明の製造方法
により製造された非対称アリールアミン化合物に対して
0.001~40重量%、好ましくは、0.05~30
重量%、より好ましくは、0.1~20重量%である。

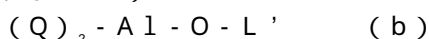
また、ゲスト材料は、単独で使用してもよく、複数併用してもよい。

【0078】電子注入輸送層5は、陰極からの電子の注入を容易にする機能および/または注入された電子を輸送する機能を有する化合物を含有する層である。

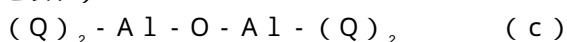
【0079】電子注入輸送層に使用される電子注入機能を有する化合物としては、例えば、有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体などを挙げることができる。また、有機金属錯体としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム等の有機ベリリウム錯体、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩等を挙げることができる。好ましくは、有機アルミニウム錯体であり、より好ましくは、置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する有機アルミニウム錯体である。置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する有機アルミニウム錯体としては、例えば、一般式(a)～一般式(c)で表される化合物を挙げることができる。



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表し、O-L'はフェノラート配位子を表し、L'はフェニル基を有する炭素数6～24の炭化水素基を表す)



(式中、Qは置換または未置換の8-キノリノラート配位子を表す)

【0081】置換または未置換の8-キノリノラート配位子を有する有機アルミニウム錯体の具体例としては、例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(3,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,5-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、トリス(4,6-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、

【0082】ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-メチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)

ト)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,3-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,4-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,6-ジフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリフェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,6-トリメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2,4,5,6-テトラメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(2-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(2-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジメチルフェノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラート)アルミニウム、

【0083】ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウム-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート)アルミニウムを挙げる

ことができる。電子注入機能を有する化合物は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。

【0084】陰極6としては、比較的仕事関数の小さい金属、合金または導電性化合物を電極材料として使用することが好ましい。陰極に使用する電極材料としては、例えば、リチウム、リチウム-インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガ
ン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム-リチ
ウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニ
ウム-マグネシウム合金、グラファイト薄を挙げることが
できる。これらの電極材料は単独で使用してもよく、ま
た複数併用してもよい。

【0085】陰極はこれらの電極材料を、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法により電子注入輸
送層の上に形成することができる。

【0086】また、陰極は一層構造であってもよく、多層構造であってもよい。陰極のシート電気抵抗は数百
Ω以下とするのが好ましい。陰極の厚みは、使用する電極材料にもよるが、通常5~1000nm、好ましくは、10~500nmとする。本発明の有機電界発光素子の発光を高率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極は、透明ないし半透明であることが好ましく、一般に、発光光の透過率が70%以上となるように陽極または陰極の材料、厚みを設定することが好ましい。

【0087】また、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の少なくとも
一層中に、一重項酸素クエンチャーを含有していてもよい。一重項酸素クエンチャーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、ルブレン、ニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフランが挙げられ、好ましくは、ルブレンである。

【0088】一重項酸素クエンチャーが含有されている層としては、特に限定されるものではないが、好ましくは、発光層または正孔注入輸送層であり、より好ましくは、正孔注入輸送層である。尚、正孔注入輸送層に一重項酸素クエンチャーを含有させる場合、正孔注入輸送層
中に均一に含有させてもよく、正孔注入輸送層と隣接する層（例えば、発光層、発光機能を有する電子注入輸送層）の近傍に含有させてもよい。一重項酸素クエンチャーの含有量としては、含有される層（例えば、正孔注入輸送層）を構成する全体重量の0.01~50重量%、好ましくは、0.05~30重量%、より好ましくは、0.1~20重量%である。

【0089】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定されるものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法（例
50

えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法、ラングミュア・ブ
ロジェット法、インクジェット法）を使用することができ
る。真空蒸着法により正孔注入輸送層、発光層、電子
注入輸送層等の各層を形成する場合、真空蒸着の条件
は、特に限定されるものではないが、通常、 10^{-5} T
orr程度以下の真空下で、50~500程度のボ
ート温度（蒸着源温度）、-50~300程度の基板温
度で、0.005~50nm/sec程度の蒸着速度で実
施することが好ましい。この場合、正孔注入輸送層、発
光層、電子注入輸送層等の各層は、真空下で、連続して
形成することが好ましい。連続で形成することにより諸
特性に優れた有機電界発光素子を製造することが可能と
なる。真空蒸着法により、正孔注入輸送層、発光層、電
子注入輸送層等の各層を、複数の化合物を使用して形成
する場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御し
て、共蒸着することが好ましい。

【0090】溶液塗布法により各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等
とを、溶媒に溶解または分散させて塗布液とする。溶媒
としては、例えば、有機溶媒（ヘキサン、オクタン、デ
カン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチ
ルナフタレン等の炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエ
チルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノ
ン等のケトン系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、
テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタ
ン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベ
ンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶
媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル
等のエステル系溶媒、メタノール、プロパノール、ブタ
ノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノ
ール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレン
グリコール等のアルコール系溶媒、ジブチルエーテル、
テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、
アニソール等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホル
ムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル
-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリ
ジノン、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒）、水を挙
げることができる。溶媒は単独で使用してもよく、また
複数併用してもよい。正孔注入輸送層、発光層、電子
注入輸送層の各層の成分を溶媒に分散させる場合には、
分散方法として、例えば、ボールミル、サンドミル、ペ
イントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等
を使用して微粒子状に分散する方法を使用することができ
る。

【0091】また、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層に使用しうるバインダー樹脂としては、
ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリーレート、ポ
リスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチ
ルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエー
50

テル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリフルオレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの高分子化合物を挙げることができる。バインダー樹脂は単独で使用してもよく、また、複数併用してもよい。塗布液の濃度は、特に限定されるものではないが、実施する塗布法により所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、通常、0.1～50重量%、好ましくは、1～30重量%に設定する。バインダー樹脂を使用する場合、その使用量は特に限定されるものではないが、通常、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層を形成する成分とバインダー樹脂の総量に対してバインダー樹脂の含有率が(一層型の素子を形成する場合には各成分の総量に対して)、5～99.9重量%、好ましくは、10～99重量%となるように使用する。

【0092】正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の各層の膜圧は、特に限定されるものではないが、通常、5nm～5μmとする。

【0093】また、上記の条件で作製した本発明の有機電界発光素子は、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層(封止層)を設けたり、また、素子を不活性物質中(例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油)に封入して保護することができる。保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料(例えば、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド)、無機材料(例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物)、さらには、光硬化性樹脂を挙げることができる。保護層に使用する材料は単独で使用してもよく、また複数併用してもよい。保護層は一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

【0094】また、本発明の有機電界発光素子は、電極に保護膜として金属酸化物膜(例えば、酸化アルミニウム膜)、金属フッ化膜を設けることもできる。

【0095】本発明の有機電界発光素子は、陽極の表面に界面層(中間層)を設けることもできる。界面層の材質としては、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体等を挙げることができる。さらに、電極、例えば、陽極はその表面を、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0096】本発明の有機電界発光素子は、通常、直流駆動型の素子として使用することができるが、交流駆動型の素子としても使用することができる。また、本発明の有機電界発光素子は、セグメント型、単純マトリック駆動型等のパッシブ駆動型であってもよく、TFT(薄膜トランジスタ)型、MIM(メタル-インスレーター-メタル)型等のアクティブ駆動型であってもよい。駆動電圧は通常、2～30Vである。本発明の有機電界発光素子は、パネル型光源(例えば、時計、液晶パネル等のバックライト)、各種の発光素子(例えば、LED等の発光素子の代替)、各種の表示素子(例えば、情報表示素子(パソコンモニター、携帯電話・携帯端末用表示素子))、各種の標識、各種のセンサーなどに使用することができる。

【0097】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0098】実施例1：例示化合物20(N,N-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ビフェニル)の製造

4-クロロ-N-フェノチアジニル-4'-アミノビフェニルの製造

4-クロロ-4'-ヨードビフェニル15.73g(0.05mol)、塩化銅0.30g、18-6-クラウンエーテル0.73g、炭酸カリウム9.66g(0.07mol)、フェノチアジン9.55g(0.048mol)およびo-ジクロロベンゼン60gよりなる混合物を、攪拌下、170℃に加熱し、トルエンを滴下しつつ発生する水を共沸脱水した。その後、同温度で9時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、さらに、不溶物をトルエンで洗浄した。ろ液よりo-ジクロロベンゼンおよびトルエンを減圧下(～150/20mmHg)に留去し、残渣をトルエン15gに60℃で溶解し、活性炭0.3gで処理した。活性炭をろ別し、さらにトルエン洗浄を行い、得られたろ液にn-ヘキサン15gを添加して晶析を行い、生じた結晶をろ別して4-クロロ-N-フェノチアジニル-4'-アミノビフェニル11.3gを得た。

N,N-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノビフェニルの製造

4-クロロ-N-フェノチアジニル-4'-アミノビフェニル5.01g(13mmol)、N,N-ジフェニルアミン2.2g(13mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.72g(17.8mmol)、酢酸パラジウム14.5mgおよびキシレン80gよりなる混合物に30分間窒素を吹き込み、その後、ジ-tert-ブチル-o-ビフェニルホスフィン38.7mgを添加して、攪拌下、110℃に加熱した。同温度で3時間攪拌し、反

応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、水10gを添加し、水洗分液を行い、さらに水10gを添加して水洗分液を行った。有機相から減圧下(～80 / 25 mmHg)にキシレンを留去し、残渣をトルエン10gに溶解し、n-ヘキサン15gを添加して再結晶を行った。得られた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)にて精製し、トルエン/n-ヘキサンより再結晶を行い、目的とするN,N-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノビフェニルを淡黄色の結晶として4.78g得た。この化合物の液体クロマトグラフィーによる純度は99.9%であり、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ビフェニルの含有量は0.01%であり、N,N'-ビス(フェノチアジニル)ビフェニルは検出されなかった。

【0099】実施例2: 例示化合物33〔N,N-ジ(4'-メチルフェニル)-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレン〕の製造

7-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン160.0g(0.5mol)および1,2-ジクロロエタン400gよりなる溶液を5に冷却し、塩素39.3g(0.55mol)を毎時18gの供給速度で吹き込み、塩素化反応を実施した。その後、45まで昇温し、窒素ガスを反応溶液に吹き込み反応系より塩酸ガスを除去した。反応混合物を3まで冷却し、生成した結晶をろ取し、さらにイソプロパノールで洗浄し、2-クロロ-7-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレンを淡黄色の結晶として74.2g得た。さらにろ液を濃縮し、残渣を1,2-ジクロロエタン/イソプロパノールより再結晶し、の2-クロロ-7-ヨード-9,9-ジメチル-9Hフルオレンを淡黄色の結晶として37.7g得た。

: 2-クロロ-N-カルバゾリル-9,9-ジメチル-7-アミノ-9H-フルオレンの製造

2-クロロ-7-ヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレン85.1g(0.24mol)、塩化銅1.71g、18-6-クラウンエーテル3.5g、炭酸カリウム44.16g(0.32mol)、カルバゾール38.41g(0.23mol)およびo-ジクロロベンゼン270gよりなる混合物を攪拌下、170に加熱し、トルエンを滴下しつつ発生する水を共沸脱水した。その後同温度で8時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、さらに、不溶物をトルエンで洗浄した。ろ液よりo-ジクロロベンゼンおよびトルエンを減圧下(～150 / 20 mmHg)に留去し、残渣をトルエン60gに60で溶解し、活性炭1gで処理した。活性炭をろ別し、さらにトルエンで洗浄し、得られたろ液にn-ヘキサン60gを添加して晶析を行い、生じた結晶をろ別し、2-クロロ

-N-カルバゾリル-9,9-ジメチル-7-アミノ-9H-フルオレン67.7gを得た。

N,N-ジ(4'-メチルフェニル)-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ9H-フルオレンの製造

2-クロロ-N-カルバゾリル-9,9-ジメチル-7-アミノ-9H-フルオレン18.74g(47.5mmol)、N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミン9.36g(47.5mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド6.24g(65.0mmol)、酢酸パラジウム53mgおよびキシレン300gよりなる混合物に30分間窒素を吹き込み、その後、トリ-tert-ブチルホスフィン95.5mgを添加して、攪拌下、125に加熱した、同温度で2.5時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、水25gを添加し、水洗分液を行い、さらに水25gを添加して水洗分液を行った。有機相から減圧下(～80 / 25 mmHg)にキシレンを留去し、残渣をトルエン25gに溶解し、n-ヘキサン37.5gを添加して再結晶を行った。得られた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:トルエン)にて精製し、トルエン/n-ヘキサンより再結晶を行い、目的とするN,N-ジ(4'-メチルフェニル)-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレンを淡黄色の結晶として20.5g得た。

【0100】実施例3: 例示化合物35(N,N-ジフェニル-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレン)の製造

実施例2のにおいて、N,N-ジ(4-メチルフェニル)アミン9.36g(47.5mmol)を使用する代わりに、N,N-ジフェニルアミン8.03g(47.5mmol)を使用した以外は、実施例2と同様の操作に従い、N,N-ジフェニル-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレンを淡黄色の結晶として18.5g得た。

【0101】実施例4: 例示化合物36(N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-カルバゾリル-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレン)の製造

実施例2のにおいて、N,N-ジ(4-メチルフェニル)アミン9.36g(47.5mmol)およびトリ-tert-ブチルホスフィン95.5mgを使用する代わりに、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミン10.40g(47.5mmol)およびジ-tert-ブチル-o-ビフェニルホスフィン141mgを使用した以外は実施例2と同様の操作に従い、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-9,9-ジメチル-2,7-ジアミノ-9H-フルオレンを淡黄色の結晶として21.2g得た。

【0102】実施例5: 例示化合物45〔N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-ジベンゾ[b,f]アゼ

ピニル-3,6-ジアミノジベンゾチオフェン〕の製造
ジベンゾチオフェン 184 g (1.0 mol) をクロロホルム 900 g に溶解し、ここに、臭素 160 g およびクロロホルム 600 g よりなる溶液を 1 時間かけて滴下した。その後、室温で 10 時間攪拌し、反応混合物をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、その後水洗して、クロロホルム層よりクロロホルムを留去した。残渣を、イソプロパノール/トルエンより再結晶し、無色針状結晶として、3-ブロモジベンゾチオフェン 163 g を得た。次に、3-ブロモジベンゾチオフェン 131.5 g (0.5 mol) および 1,2-ジクロロエタン 400 g よりなる溶液を 5 に冷却し、塩素 39.3 g (0.55 mol) を毎時 18 g の供給速度で吹き込み、塩素化反応を実施した。その後、45 まで昇温し、窒素ガスを反応溶液に吹き込み反応系より塩酸ガスを除去した。反応混合物より、1,2-ジクロロエタンを減圧下に留去し、残渣をイソプロパノールより再結晶し、3-ブロモ-6-クロロジベンゾチオフェンを無色の結晶として 113 g 得た。

：N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-3-アミノ-6-クロロジベンゾチオフェンの製造

次に、3-ブロモ-6-クロロアミノジベンゾチオフェン 29.75 g (0.1 mol)、塩化銅 0.72 g、18-6-クラウンエーテル 1.46 g、炭酸カリウム 17.94 g (0.13 mol)、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)アミン 21.02 g (0.096 mol) および o-ジクロロベンゼン 112.5 g よりなる混合物を攪拌下、170 に過熱し、トルエンを滴下しつつ発生する水を共沸脱水した。その後、同温度で 8 時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、不溶物を別し、さらに、不溶物をトルエンで洗浄した。ろ液より o-ジクロロベンゼンおよびトルエンを減圧下に留去し、残渣をトルエン 25 g に溶解し、活性炭 0.3 g で処理した。活性炭をろ別し、さらにトルエンで洗浄し、得られたろ液にメタノール 30 g を添加して晶析を行い、生じた結晶をろ別し、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-3-アミノ-6-クロロジベンゾチオフェン 36.83 g 得た。

：N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-ジベンゾ[b,f]アゼピニル-3,6-ジアミノジベンゾチオフェンの製造

N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-3-アミノ-6-クロロジベンゾチオフェン 21.78 g (50 mmol)、ジベンゾ[b,f]アゼピン 9.65 g (50 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 6.24 g (65 mmol)、酢酸パラジウム 53 mg およびキシレン 300 g よりなる混合物に 30 分間窒素を吹き込み、その後、ジ-tert-ブチル-o-ピフェニルホスフィン 142 mg を添加して、攪拌下、90 に加熱した。同温度で 9 時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで

冷却し、水 25 g を添加し、水洗分液を行い、さらに水 25 g を添加して水洗分液を行った。有機相から減圧下 (~80 / 25 mmHg) にキシレンを留去し、残渣をトルエン 25 g に溶解し、n-ヘキサン 37.5 g を添加して再結晶を行った。得られた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：トルエン) にて精製し、メチルセロソルブより再結晶を行い、目的とする N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-ジベンゾ[b,f]アゼピニル-3,6-ジアミノベンゾチオフェンを淡黄色の結晶として 18.51 g 得た。

【0103】実施例 6：例示化合物 47 [N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-カルバゾリル-3,6-ジアミノジベンゾチオフェン] の製造

実施例 5 の において、ジベンゾ[b,f]アゼピン 9.65 g および酢酸パラジウム 53 mg を使用する代わりにカルバゾール 8.35 g およびトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 114 mg を使用した以外は、実施例 5 に記載の操作に従い、N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-カルバゾリル-3,6-ジアミノベンゾチオフェンを淡黄色の結晶として 17.43 g 得た。この化合物の液体クロマトグラフィーによる純度は 99.7% であり、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1'-ナフチル)-3,6-ジベンゾチオフェンは検出されず、N,N'-ビス(カルバゾリル)ジベンゾチオフェンの含有量は 0.01% であった。

【0104】比較例 1：N,N'-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノビフェニルの製造
比較のため、4,4'-ジヨードビフェニルから、N,N'-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノビフェニルを製造した。

4-ヨード-N-フェノチアジニル-4'-アミノビフェニルの製造

4,4'-ジヨードビフェニル 20.3 g (0.05 mol)、塩化銅 0.30 g、18-6-クラウンエーテル 0.73 g、炭酸カリウム 9.66 g (0.07 mol)、フェノチアジン 9.54 g (0.048 mol) および o-ジクロロベンゼン 60 g よりなる混合物を、攪拌下、170 に加熱し、トルエンを滴下しつつ発生する水を共沸脱水した。その後、同温度で 9 時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、さらに、不溶物をトルエンで洗浄した。ろ液より o-ジクロロベンゼンおよびトルエンを減圧下 (~150 / 20 mmHg) に留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：トルエン/ヘキサン = 1:1 vol/vol) により精製し、さらに、メチルセロソルブより再結晶を行い、4-ヨード-N-フェノチアジニル-4'-アミノビフェニル 10.5 g を得た。

N,N'-ジフェニル-N'-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノビフェニルの製造

4 - ヨード - N - フェノチアジニル - 4' - アミノビフェニル 6.2 g (13 mmol)、N, N - ジフェニルアミン 2.2 g (13 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 1.72 g (17.8 mmol)、酢酸パラジウム 14.5 mg およびキシレン 80 g よりなる混合物に 30 分間窒素を吹き込み、その後、ジ-tert-ブチル-o-ビフェニルホスフィン 38.7 mg を添加して、攪拌下、110 に加熱した。同温度で 3 時間攪拌し、反応を終了させた。反応混合物を室温まで冷却し、水 10 g を添加し、水洗分液を行い、さらに水 10 g を添加して水洗分液を行った。有機相から減圧下 (~ 80 / 25 mmHg) にキシレンを留去し、残渣をトルエン 10 g に溶解し、n - ヘキサン 15 g を添加して再結晶を行った。得られた結晶をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: トルエン) にて精製し、トルエン / n - ヘキサンより再結晶を行い、目的とする N, N - ジフェニル - N' - フェノチアジニル - 4, 4' - ジアミノビフェニルを淡黄色の結晶として 4.56 g 得た。この化合物の液体クロマトグラフィーによる純度は 99.5 % であり、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ビフェニルおよび N, N' - ビス (フェノチアジニル) ビフェニルの含有量は、それぞれ、0.02 %、0.3 % であった。また、これらの不純物は得られた N, N - ジフェニル - N' - フェノチアジニル - 4, 4' - ジアミノビフェニルをさらにトルエン / n - ヘキサンより再結晶により 2 回精製しても、完全に除去することは不可能であった。

【0105】比較例 2: N - フェニル - N - (1' - ナフチル) - N' - カルバゾリル - 3, 6 - ジアミノジベンゾチオフェンの製造

ジベンゾチオフェン 36.8 g (0.2 mol) をクロロホルム 600 g に溶解し、ここに、臭素 64.0 g およびクロロホルム 200 g よりなる溶液を 1 時間かけて滴下した。その後、室温で 10 時間攪拌し、析出した固体をろ別した。ろ液をチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、その後水洗して、クロロホルム層よりクロロホルムを留去した。また、ろ別した固体をチオ硫酸ナトリウム水溶液中でスラッジした後、水洗した。ろ液よりクロロホルムを留去した残渣と、固体を合わせ、イソプロパノール / トルエンより再結晶し、無色針状結晶として、3, 6 - ブロモジベンゾチオフェン 34.3 g を得た。3, 6 - ジブロモジベンゾチオフェン 6.84 g (0.02 mol)、N - フェニル - N - (1 - ナフチル) アミン 4.38 g (0.02 mol)、炭酸カリウム 3.86 g (0.028 mol)、塩化銅 0.15 g、18 - 6 - クラウンエーテル 0.5 g およびスルホラン 70 g よりなる混合物を 200 に加熱し、窒素気流下で 24 時間加熱攪拌した。その後、スルホランを留去し、トルエン 100 g を挿入し、不溶物をろ別した。トルエン相を中性になるまで水洗し、トルエン相よりトルエンを減

圧下に留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、6 - ブロモ - N - フェニル - N - (1' - ナフチル) ジベンゾチオフェン - 3 - アミン 4.9 g を得た。次に、得られた 6 - ブロモ - N - フェニル - N - (1' - ナフチル) ジベンゾチオフェン - 3 - アミン 4.8 g (0.01 mol)、カルバゾール 1.67 g (0.01 mol)、ナトリウム - tert-ブトキシド 2.38 g、トリ-tert-ブチルホスフィン 81 mg、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 90 mg およびトルエン 40 g よりなる混合物をアルゴン気流下、80 に加熱し、2 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、不溶物をろ別し、トルエン相を水洗した。トルエン相よりトルエンを減圧下に留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: トルエン / ヘキサン = 6 / 4) により精製し、さらに、メチルセロソルブから 2 回再結晶し、N - フェニル - N - (1' - ナフチル) - N' - カルバゾリル - 3, 6 - ジアミノジベンゾチオフェンを無色の結晶として 1.8 g 得た。この化合物の液体クロマトグラフィーによる純度は 99.4 % であり、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (1' - ナフチル) - 3, 6 - ジベンゾチオフェンおよび N, N' - ビス (カルバゾリル) ジベンゾチオフェンの含有量は、それぞれ、0.4 %、0.01 % であった。

【0106】実施例 7: 有機電界発光素子の作製

本発明の製造方法で製造された非対称アリールアミン化合物の有機電界発光素子材料としての特性調べるため、有機電界発光素子を作成した。尚、実施例 1 ~ 6、比較例 1 および比較例 2 で製造した非対称アリールアミン化合物はそれぞれ、有機電界発光素子作成に使用する前に昇華精製を実施した。厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、セミコクリーン (フルウチ化学製)、超純水、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。こ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、蒸着槽を 3×10^{-6} Torr に減圧した。まず、ITO 透明電極上に、実施例 2 で製造した例示化合物 33 の化合物を蒸着速度 0.2 nm / sec で 75 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層を形成した。次に、正孔注入輸送層の上にトリス (8 - キノリノラート) アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm / sec で 50 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層を兼ね備えた発光層を形成した。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 0.2 nm / sec で 200 nm 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、10 mA / cm² の定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.3 V、輝度 480 cd / m² の緑色の発光が確認さ

れた。輝度の半減期は600時間であった。

【0107】実施例8～11：有機電界発光素子の作製
実施例7において、正孔注入輸送層の形成に際して、実施例2で製造した例示化合物33の化合物を使用する代わりに、例示化合物20の化合物（実施例8）、例示化合物35の化合物（実施例9）、例示化合物36の化合物（実施例10）、例示化合物45の化合物（実施例11）、例示化合物47の化合物（実施例12）を使用した以外は、実施例7に記載の操作に従い、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）（表1）に示した。

【0108】比較例3：実施例7において、正孔注入輸送層の形成に際して、実施例2で製造した例示化合物33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〕ピフェニルを使用した以外は実施例7に記載の操作に従い、有機電界発光素子を作製した。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）（表1）に示した。

【0109】比較例4：実施例7において、正孔注入輸送層の形成に際して、実施例2で製造した例示化合物33の化合物を使用する代わりに、比較例1で製造した非対称アリールアミン化合物（N,N-ジフェニル-N-フェノチアジニル-4,4'-ジアミノピフェニル）を使用した以外は実施例7に記載の操作に従い、有機電界*
第1表

*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）（表1）に示した。比較例4で作成した素子と、実施例8で作成した素子は、同じ非対称アリールアミン化合物を使用しているが、その製造方法が異なるのみである。（表1）より明らかなように、本発明の製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物は従来の製造方法により製造された非対称アミン化合物と比較して、発光寿命が長いことが判る。

10 【0110】比較例5：実施例7において、正孔注入輸送層の形成に際して、実施例2で製造した例示化合物33の化合物を使用する代わりに、比較例2で製造した非対称アリールアミン化合物〔N-フェニル-N-(1'-ナフチル)-N'-カルバゾリル-3,6-ジアミノジベンゾチオフェン〕を使用した以外は実施例7に記載の操作に従い、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）（表1）に示した。比較例5で作成した素子と、実施例12で作成した素子は、同じ非対称アリールアミン化合物を使用しているが、その製造方法が異なるのみである。（表1）より明らかなように、本発明の製造方法により製造された非対称アリールアミン化合物は従来の製造方法により製造された非対称アミン化合物と比較して、発光寿命が長いことが判る。

【0111】

【表1】

有機電界発光素子	初期特性(50℃)		半減期(50℃) (hr)
	輝度 (cd/cm ²)	電圧 (V)	
実施例8	560	5.4	700
実施例9	570	5.6	650
実施例10	580	5.4	700
実施例11	590	5.2	720
実施例12	540	5.5	680
比較例3	300	6.6	5
比較例4	520	6.4	440
比較例5	510	6.5	350

【0112】

【発明の効果】本発明により不純物含有量の少ない非対称アリールアミン化合物を、カラムクロマトグラフィー等の煩雑な工程を多段に含まずに製造することが可能になり、さらに、本発明の非対称アリールアミン化合物を使用することで、発光寿命が長く、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図2】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図3】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図4】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図6】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図7】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【図8】有機電界発光素子の一例の断面概略図である。

【符号の説明】

1：基板

2：陽極

3：正孔注入輸送層

3a：正孔注入輸送成分

4：発光層

4a：発光成分

5：電子注入輸送層

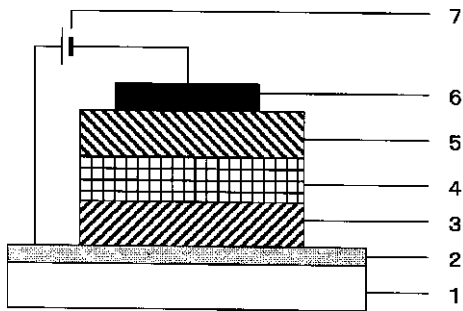
5"：電子注入輸送層

5a：電子注入輸送成分

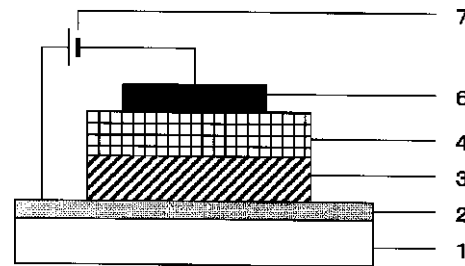
6 : 陰極

* * 7 : 電源

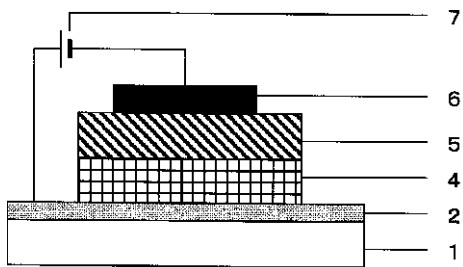
【図1】



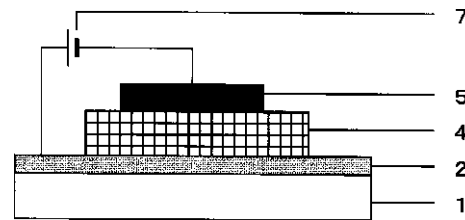
【図2】



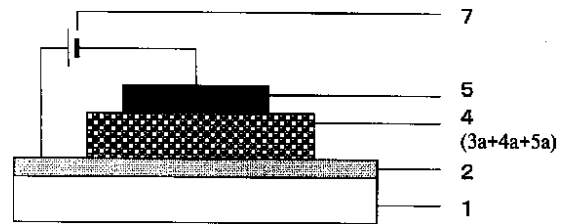
【図3】



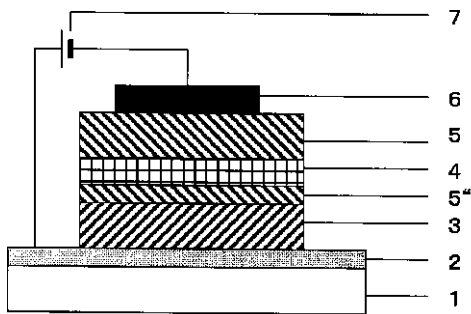
【図4】



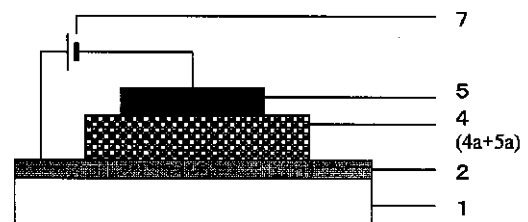
【図6】



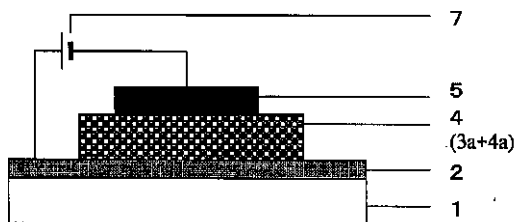
【図5】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷			識別記号			F I			テ-マ-コ-ト ⁸ (参考)		
C 0 9 K	11/06		6 5 5			C 0 9 K	11/06		6 5 5		
			6 9 0						6 9 0		
H 0 5 B	33/14					H 0 5 B	33/14			B	
	33/22						33/22			D	
// C 0 7 B	61/00		3 0 0			C 0 7 B	61/00		3 0 0		
(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	石田 努										
	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										
						(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					
						F タ-ム (参考)					
						3K007 AB11 AB18 BB06 CA01 CA02					
						CA05 CA06 DB03 FA00					
						4C036 AA02 AA11 AA17 AA18					
						4C063 AA01 BB09 CC94 DD08 DD19					
						EE05					
						4C204 AB01 BB05 BB09 CB25 EB01					
						FB06 GB01					
						4H039 CA71 CD20					

专利名称(译)	制备不对称芳基胺化合物的方法，通过该制备方法制备的不对称芳基胺化合物，和使用该不对称芳基胺化合物的有机电致发光器件。		
公开(公告)号	JP2003171366A	公开(公告)日	2003-06-20
申请号	JP2001375488	申请日	2001-12-10
[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	吉富ゆきこ 和田勝 島村武彦 田辺良満 石田努 戸谷由之 中塚正勝		
发明人	吉富ゆきこ 和田 勝 島村 武彦 田辺 良満 石田 努 戸谷 由之 中塚 正勝		
IPC分类号	H01L51/50 C07B61/00 C07D209/86 C07D279/22 C07D409/12 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D209/86 C07D279/22 C07D409/12 C09K11/06.620 C09K11/06.645 C09K11/06.655 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.D C07B61/00.300 C07D279/26 C07D409/04		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/BB06 3K007/CA01 3K007/CA02 3K007/CA05 3K007/CA06 3K007/DB03 3K007/FA00 4C036/AA02 4C036/AA11 4C036/AA17 4C036/AA18 4C063/AA01 4C063/BB09 4C063/CC94 4C063/DD08 4C063/DD19 4C063/EE05 4C204/AB01 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB06 4C204/GB01 4H039/CA71 4H039/CD20 3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78		
其他公开文献	JP4276398B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种不涉及复杂的步骤而高纯度地制造用于有机电致发光元件等的不对称芳基胺化合物的方法。 解决方案：在铜催化剂的存在下，将通式（1）表示的卤代芳族化合物与二芳基胺反应生成二芳基氨基取代的卤代芳族化合物，然后（X1）nZ - （X2）m（1）（式中，X1和X2表示不同的卤原子，n和m表示1〜4的整数，Z表示n + m价的芳香族基团）一种制备不对称芳基胺化合物的方法，该方法包括在钯催化剂和磷配体的存在下，使步骤（1）中制备的二芳基氨基取代的卤代芳族化合物与不同于步骤（2）中使用的二芳基胺的二芳基胺反应。 。

有機電界発光素子	初期特性(50℃)		半減期(50℃) (hr)
	輝度 (cd/cm ²)	電圧 (V)	
実施例8	560	5.4	700
実施例9	570	5.6	650
実施例10	580	5.4	700
実施例11	590	5.2	720
実施例12	540	5.5	680
比較例3	300	6.6	5
比較例4	520	6.4	440
比較例5	510	6.5	350