

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-320277

(P2005-320277A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)	
C07C 211/54	C07C 211/54	CSP	3K007
C07D 209/86	C07D 209/86		4C204
C09K 11/06	C09K 11/06	620	4H006
H05B 33/14	C09K 11/06	635	
	C09K 11/06	640	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 110 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2004-139202 (P2004-139202)	(71) 出願人	394013644 ケミプロ化成株式会社 兵庫県神戸市中央区京町83番地
(22) 出願日	平成16年5月7日(2004.5.7)	(74) 代理人	100094466 弁理士 友松 英爾
(出願人による申告) 国などの委託成果に係る特許出願 (平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「 高効率有機デバイスの開発」委託研究、産業活力再生特 別措置法第30条の適応を受けるもの)		(74) 代理人	100116481 弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	城戸 淳二 山形県米沢市林泉寺3丁目12番16号
		(72) 発明者	清水 一志 兵庫県神戸市中央区京町83番地 ケミプ ロ化成株式会社内
最終頁に続く			

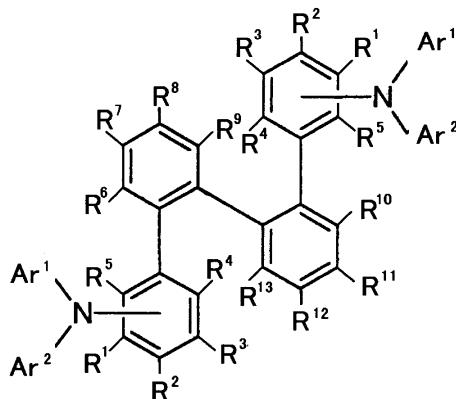
(54) 【発明の名称】 新規クォーターフェニレン誘導体、それよりなるホスト材料、ホール輸送材料およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 燐光素子において高効率化を実現するため、広いエネルギーギャップを有するホスト材料およびホール輸送材料を開発し、それを用いた高性能の有機EL素子の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



10

(式中、R¹ ~ R¹³ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリーール基およびハロゲンよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であるが、R¹ ~ R⁵ のいずれか1つは

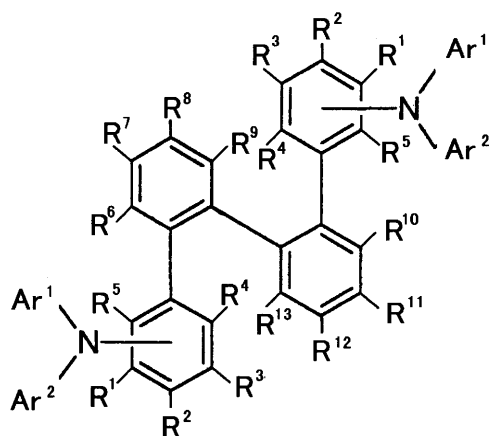
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)

【化 1】



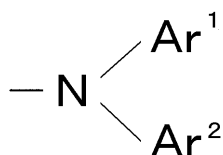
... (1)

10

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロアリーロキシカルボニル基およびハロゲンよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であるが、 $R^1 \sim R^5$ のいずれか 1 つは

20

【化 2】



であり、 Ar^1 と Ar^2 はアリール基およびヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Ar^1 と Ar^2 はそれぞれ一体になってヘテロアリール基を形成していてもよい。)

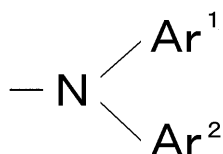
30

で示されるクォーターフェニレン誘導体。

【請求項 2】

前記

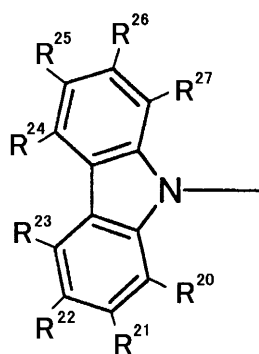
【化 3】



40

が下記式

【化 4】



... (2)

10

(式中、 $R^{20} \sim R^{27}$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーロキシ基およびハロゲンよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示されるカルバゾリル基である請求項 1 記載のクオーターフェニレン誘導体。

【請求項 3】

3.0 eV よりも広いエネルギーギャップを有するものである請求項 1 または 2 記載のクオーターフェニレン誘導体。

20

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクオーターフェニレン誘導体よりなることを特徴とするホスト材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクオーターフェニレン誘導体よりなることを特徴とするホール輸送材料。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクオーターフェニレン誘導体を用いたことを特徴とする有機 EL 素子。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクオーターフェニレン誘導体を発光層またはホール輸送層に用いたことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 8】

発光材料として燐光材料を用いた請求項 7 記載の有機 EL 素子。

【請求項 9】

その発光ピーク波長が 480 nm よりも短波長の青色発光を示す燐光材料を発光材料として用いた請求項 8 記載の有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、新規なクオーターフェニレン誘導体、それよりなるホスト材料、ホール輸送材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 EL において従来の検討は、蛍光材料を用いて行われてきた。その先駆けになったものが 1987 年、Kodak の C. W. Tang らが Appl. Phys. Lett で発表したトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq_3)を用いた素子であり、これはこの当時 1.0 V 以下の直流電流で、およそ 1000 cd/m^2 以上の明るさを示すもので有機 EL が注目される大きな技術革新であった。

50

その後多くの研究機関、企業等が研究に参加し、駆動電圧の低下や輝度、寿命の向上と言った高効率化についての研究が積極的に行われるようになった。

蛍光材料の発光については、電極から注入されたホールと電子の再結合によって生成した一重項励起子が関与しており、その生成率は25%と見積もられている。また光の取り出し効率を考えると、その割合は20%となるので外部量子効率は最大でも5%となり高効率化には限界があった。

それに対して、1999年Princeton大学のS. R. Forrestらは非特許文献1においてリン光材料が有機ELに使用できることを初めて発見し報告した。これによればリン光材料の場合、再結合で生成する一重項励起子のほかこの時同時に生成する三重項励起子も発光に寄与することで、蛍光材料に比べてより効率の高い素子の作成が可能になる。すなわち再結合で生成した励起子が100%発光に関係するため、取り出し効率を考えても外部量子効率が最大で20%になり有機ELのメリットが最大に発揮できる。実際にこの時の素子では、311m/Wの電力効率で8%の外部量子効率を示す緑色の発光を与えた。

10

前記素子の特徴は、リン光物質をゲスト材料としこれにエネルギーを与えるホスト材料を組み合わせたものである。この時使用されたホスト材料は、アミン系の材料の4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)であった。その後、この材料をホスト材料に使用し多くのリン光材料が開発された。ホスト材料に重要なことはリン光材料に十分なエネルギーを与えることができる能力を持つかでありこの割合を見積もるために、ホスト材料のもつHOMOとLUMOの間のバンドギャップ値が目安にされる。

20

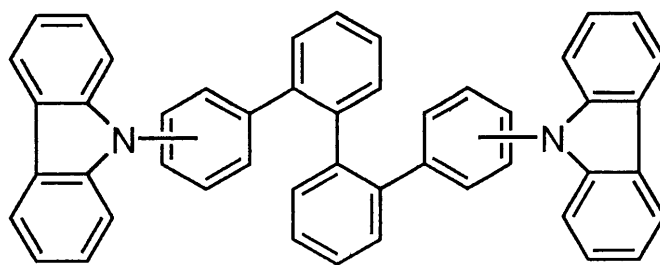
この値によると、4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)では比較的長波長の緑から赤にかけては十分な機能をするが、エネルギーレベルの高い青色系のリン光材料にとってはこれを機能させるには十分なエネルギーは持ち合わせておらず、ホスト材料のワイド(バンド)ギャップ化が重要であった。リン光材料でフルカラー化するには、これに対応できるホスト材料の開発が重要である。

ところが従来、リン光材料に用いるエネルギーギャップの大きいホスト材料はほとんど知られておらず、このようなホスト材料の提供が強く求められているのが実情である。

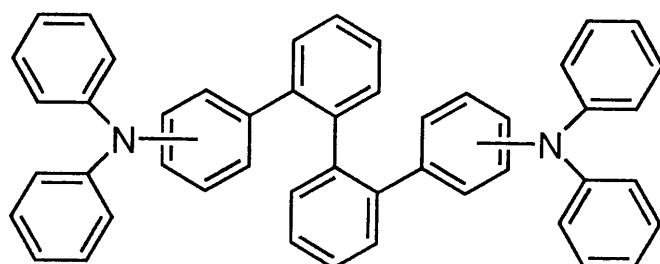
そこで、本発明者らは、化学構造式上、ねじれ構造をもつ化合物が前記目的にかなう化合物となる可能性を考え、請求項1の化合物を開発したが、この基本的構造またはそれに近い化合物である下記2つの化合物について、ケミカルアブストラクト検索を行なったが、該当化合物に関する文献は発見できなかった。

30

【化5】



10



20

【0003】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 75(1)4(1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、燐光素子において高効率化を実現するため、広いエネルギーギャップを有するホスト材料およびホール輸送材料を開発し、それを用いて高性能の有機EL素子を提供する点にある。

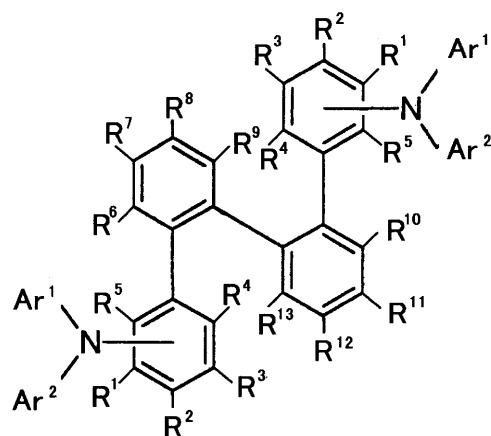
30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第1は、下記一般式(1)

【化6】



40

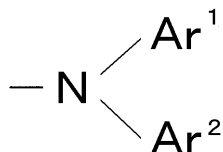
... (1)

(式中、 $R^1 \sim R^{13}$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーロキシ基、アルコシカルボニル基、アリーロキシカ

50

ルボニル基、ヘテロアリーロキシカルボニル基およびハロゲンよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であるが、 $R^1 \sim R^5$ のいずれか 1 つは

【化 7】



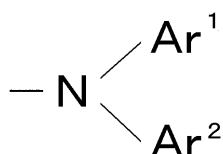
10

であり、 Ar^1 と Ar^2 はアリアル基およびヘテロアリアル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Ar^1 と Ar^2 はそれぞれ一体になってヘテロアリアル基を形成していてもよい。

で示されるクォーターフェニレン誘導体に関する。

本発明の第 2 は、前記

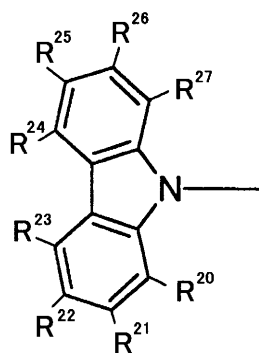
【化 8】



20

が下記式

【化 9】



30

... (2)

(式中、 $R^{20} \sim R^{27}$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリーロキシ基、ヘテロアリアル基、ヘテロアリーロキシ基およびハロゲンよりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

40

で示されるカルbazolリル基である請求項 1 記載のクォーターフェニレン誘導体に関する。

本発明の第 3 は、 3.0 eV よりも広いエネルギーギャップを有するものである請求項 1 または 2 記載のクォーターフェニレン誘導体に関する。

本発明の第 4 は、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクォーターフェニレン誘導体よりなることを特徴とするホスト材料に関する。

本発明の第 5 は、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクォーターフェニレン誘導体よりなることを特徴とするホール輸送材料に関する。

本発明の第 6 は、請求項 1 ~ 3 いずれか記載のクォーターフェニレン誘導体を用いたことを特徴とする有機 EL 素子に関する。

50

本発明の第7は、請求項1～3いずれか記載のクオーターフェニレン誘導体を発光層またはホール輸送層に用いたことを特徴とする有機EL素子に関する。

本発明の第8は、発光材料として燐光材料を用いた請求項7記載の有機EL素子に関する。

本発明の第9は、その発光ピーク波長が480nmよりも短波長の青色発光を示す燐光材料を発光材料として用いた請求項8記載の有機EL素子に関する。

【0006】

前記、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^{13}$ および $R^{20} \sim R^{27}$ におけるアリール基としては、置換基を有することもある1環または多環構造のいずれのものであってもよい。具体例を挙げるとフェニル、ピフェニル、ターフェニル、クオーターフェニル、クウィンクフェニル、セスキフェニル、セプチフェニル、オクチフェニル、ノビフェニル、デシフェニル、ナフチル、アズレニル、アントラニル、フェナンソレニル、ナフタセニル、クリセニル、ペントレニル、インデニル、アズレニル、ヘプタデニル、ピフェニル、*a*s-インダセニル、*s*-インダセニル、アセナフチレニル、フルオレニル、フェナレニル、フルオラセニル、アセフェナンソラレニル、アセアンソリレニル、トリフェニル、ピレニル、ブレイアデニル、ピセニル、ペリレニル、ペンタフェニル、ペンタセニル、テトラフェニル、ヘキサフェニル、ヘキサアセニル、ルビセニル、コロネリル、トリナフチレニル、ヘキサフェニル、ヘキサアセニル、ルビセニル、コロネリル、トリナフチレニル、ヘプタフェニル、ヘプタセニル、ピランセニル、オバレニルなどを挙げるができる。

10

【0007】

前記、 Ar^1 、 Ar^2 、 $R^1 \sim R^{13}$ および $R^{20} \sim R^{27}$ におけるヘテロアリール基としては、置換基を有することもある各種ヘテロアリール基であり、1環または多環構造のいずれのものであってもよい。具体例を挙げると、フラニル、ピロロニル、3-ピロロニル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、1,2,3-オキサジアゾリル、トリアゾリル、ピラニル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1,3,5-トリアジニル、ベンゾフラニル、インドリル、ベンゾ[b]チオフェニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、プリニル、キノリニル、イソキノリニル、シンノリニル、キノキサリニル、カルバゾリル、アクリジニル、1,10-フェントレニルなどを挙げるができる。

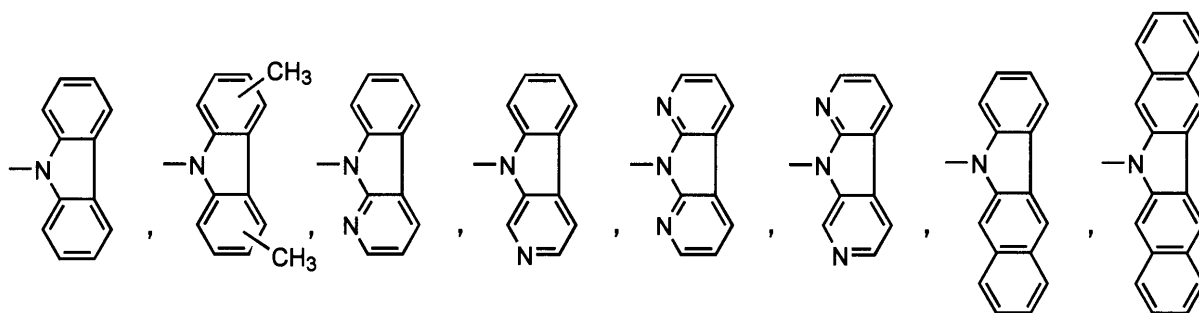
20

【0008】

また、 Ar^1 と Ar^2 が結合した場合の形としては Ar^1 と Ar^2 が結合しているN原子も含めてその構造例を示すと

30

【化10】



40

などを挙げるができる。

勿論これらの環構造においても必要に応じて置換基を有する場合も含んでいる。

【0009】

前記 $R^1 \sim R^{13}$ および $R^{20} \sim R^{27}$ におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデ

50

シル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシルなどを挙げることができる。これらについては直鎖でも枝分かれでも構わない。

【0010】

前記 $R^1 \sim R^{13}$ および $R^{20} \sim R^{27}$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシロキシ、ヘプチロキシ、オクトキシ、ノニロキシ、デシロキシ、フンデシロキシ、ドデシロキシ、トリデシロキシ、テトラデシロキシ、ペンタデシロキシ、ヘキサデシロキシ、ヘプタデシロキシ、オクタデシロキシ、ノナデシロキシ、エイコシロキシなどを挙げることができる。これらについては直鎖でも枝分かれでも構わない。アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ部分は前記アルコキシ基と同様である。

10

【0011】

前記 $R^1 \sim R^{13}$ および $R^{20} \sim R^{27}$ におけるハロゲンとしては、いずれのハロゲンでもよい。

【0012】

前記アリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基におけるアリール部分は前記アリール基と同様であり、ヘテロアリーロキシ基、ヘテロアリーロキシカルボニル基におけるヘテロアリール部分はヘテロアリール基と同様であり、アリール基、アリーロキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基、ヘテロアリーロキシカルボニル基における置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基およびハロゲンをあげることができ、アルキル基やアルコキシ基としては前述のものを例示することができ、アルコキシカルボニル基につくアルキルグループやアリーロキシカルボニル基につくアリールグループについても同様に前述のものを例示することができる。

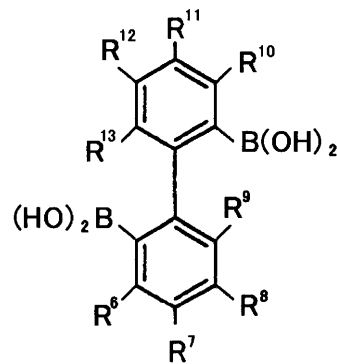
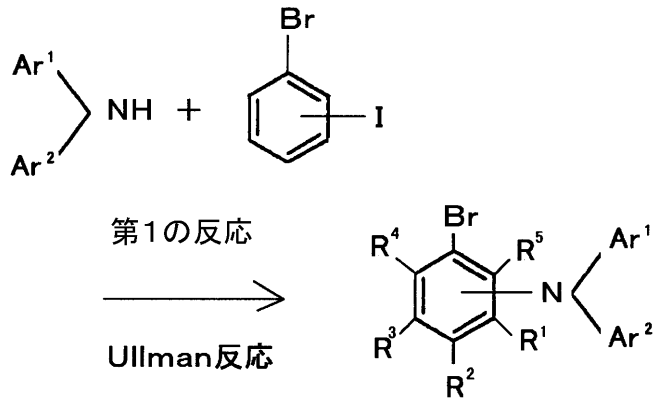
20

また、アルキル基やアルコキシ基における置換基としては、エステル基やハロゲンを挙げることができる。

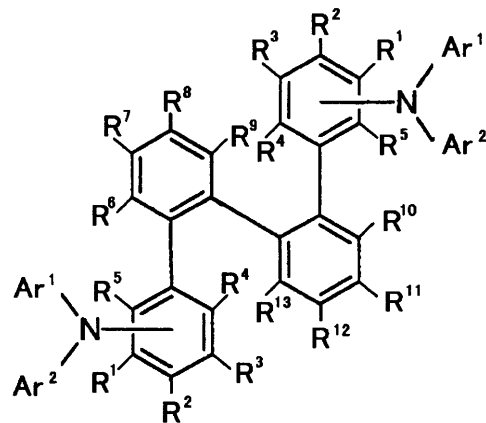
【0013】

本発明化合物の代表的な合成方法の1例を下記に示す。 $R^1 \sim R^{13}$ および Ar^1 、 Ar^2 は前記のとおりである。

【化 1 1】



第2の反応
(鈴木カップリング反応*)



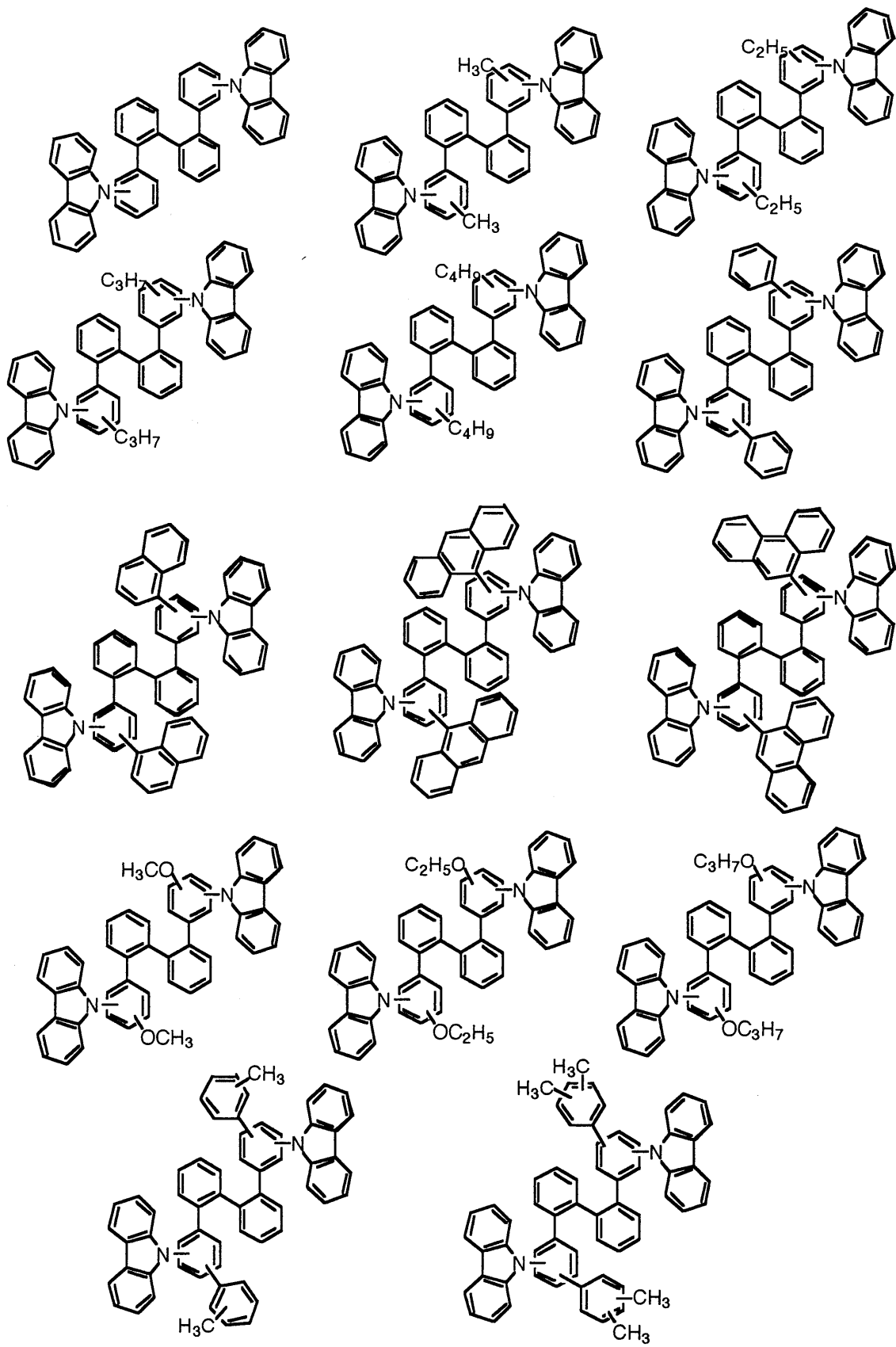
*Chem.Rev. 1995,95,2457~ 2483

【 0 0 1 4 】

本発明の具体的化合物を以下に列記する。

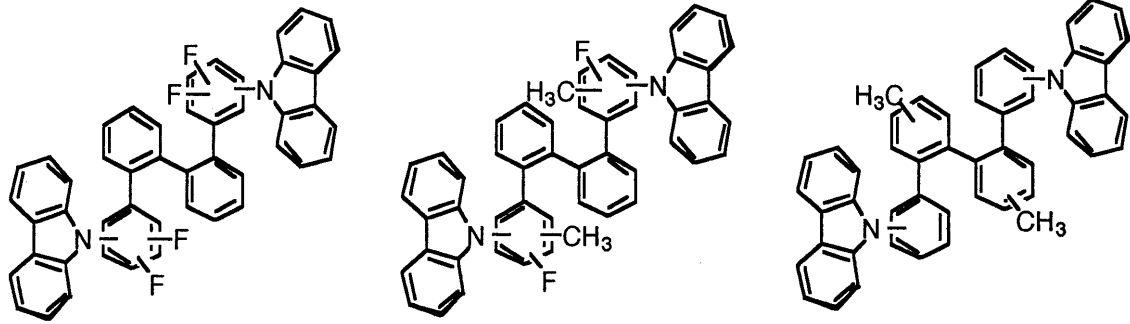
40

【化 1.2】

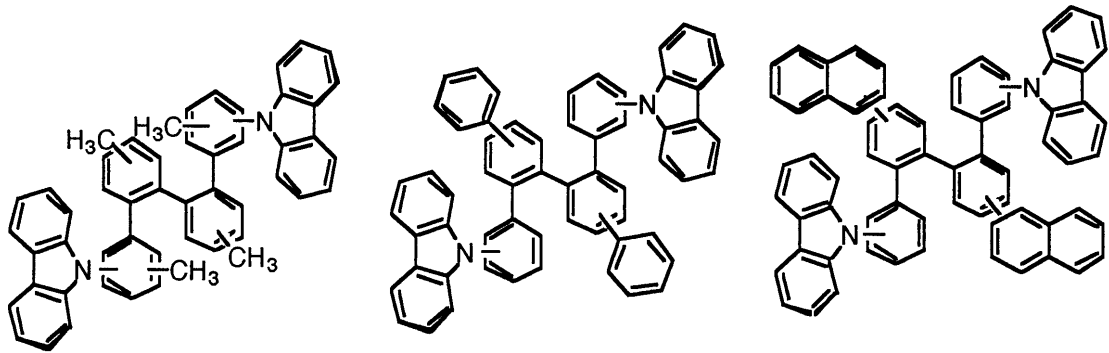


【 0 0 1 5 】

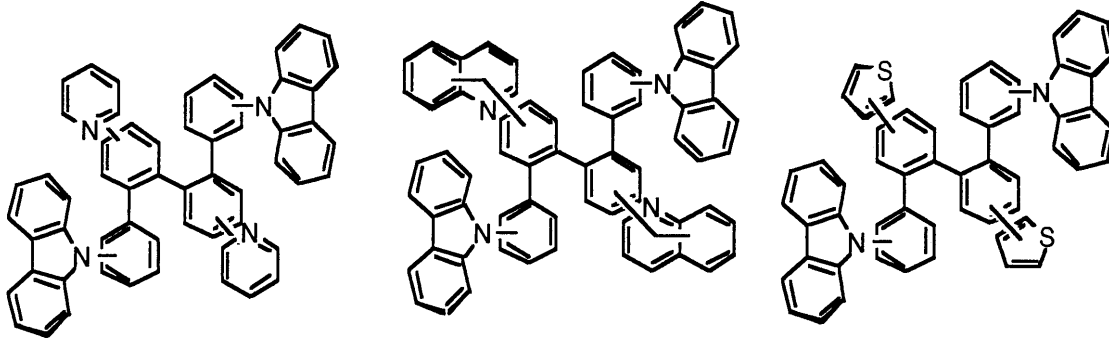
【化 1 4】



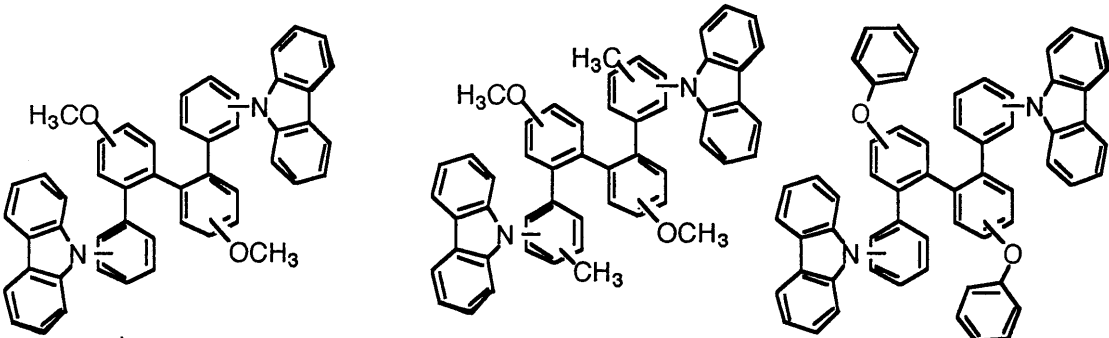
10



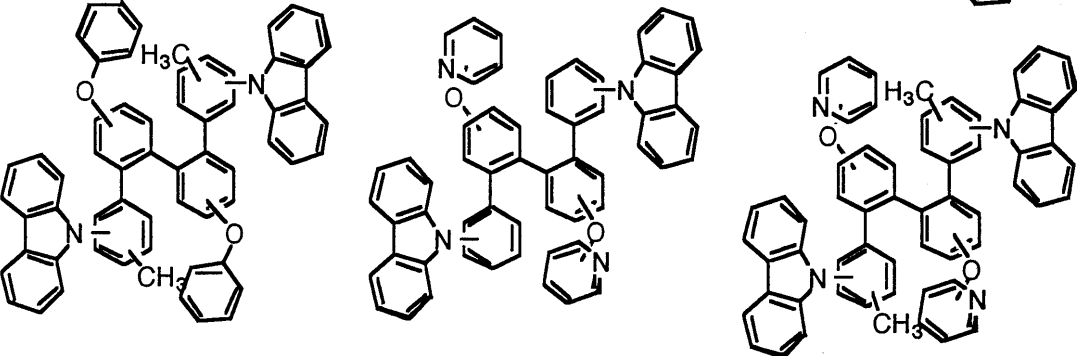
20



30

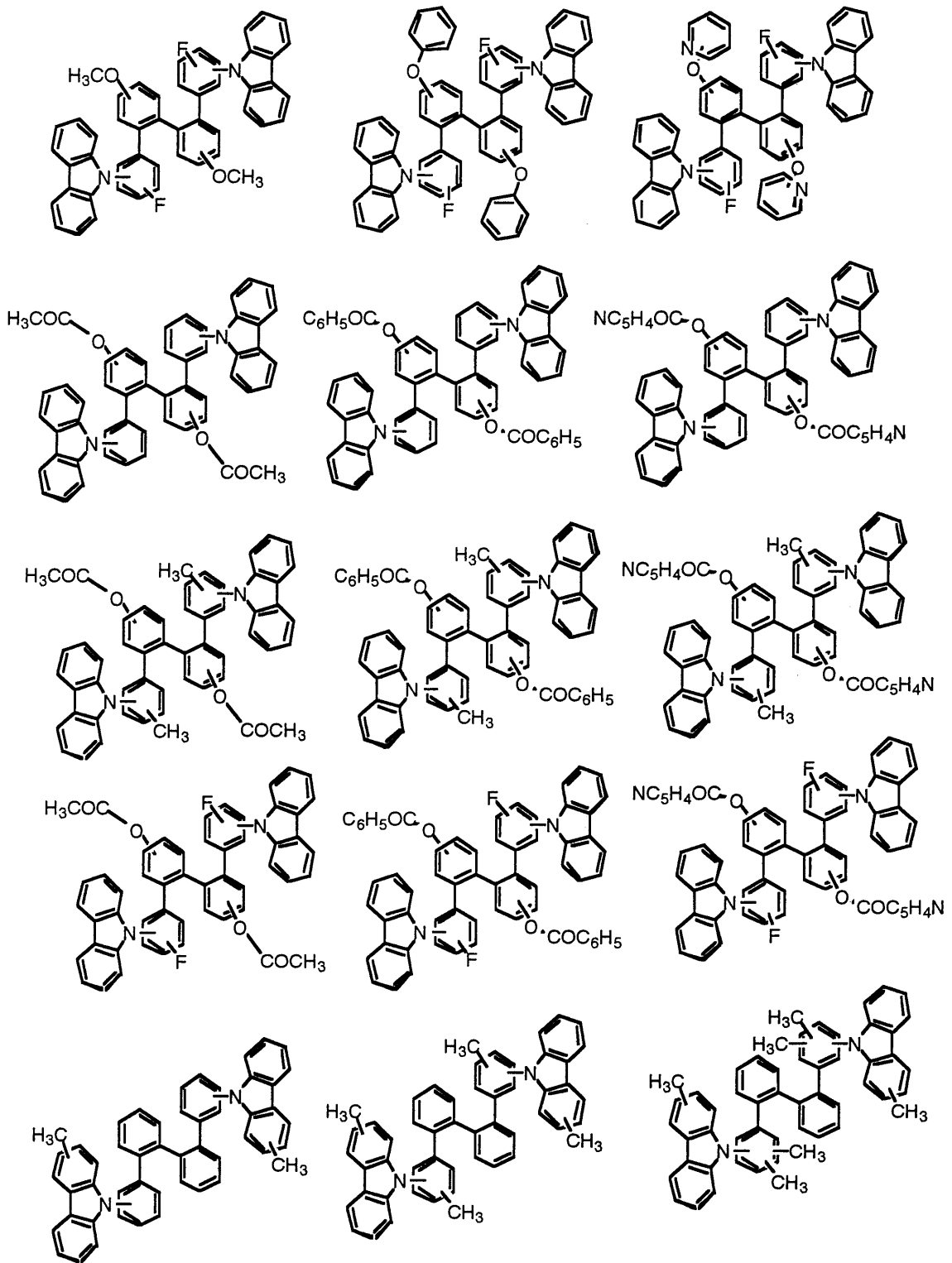


40



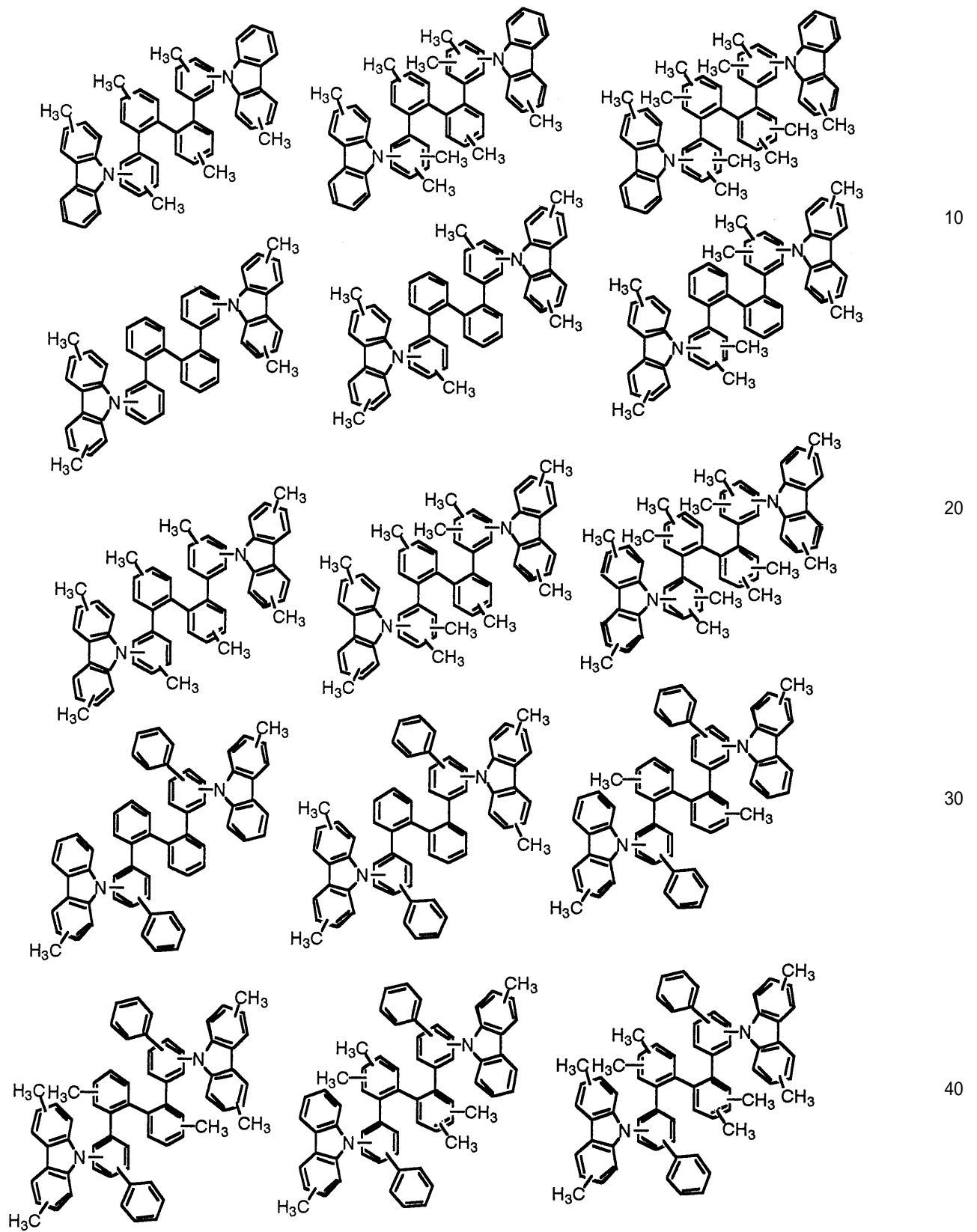
【 0 0 1 7 】

【化 15】



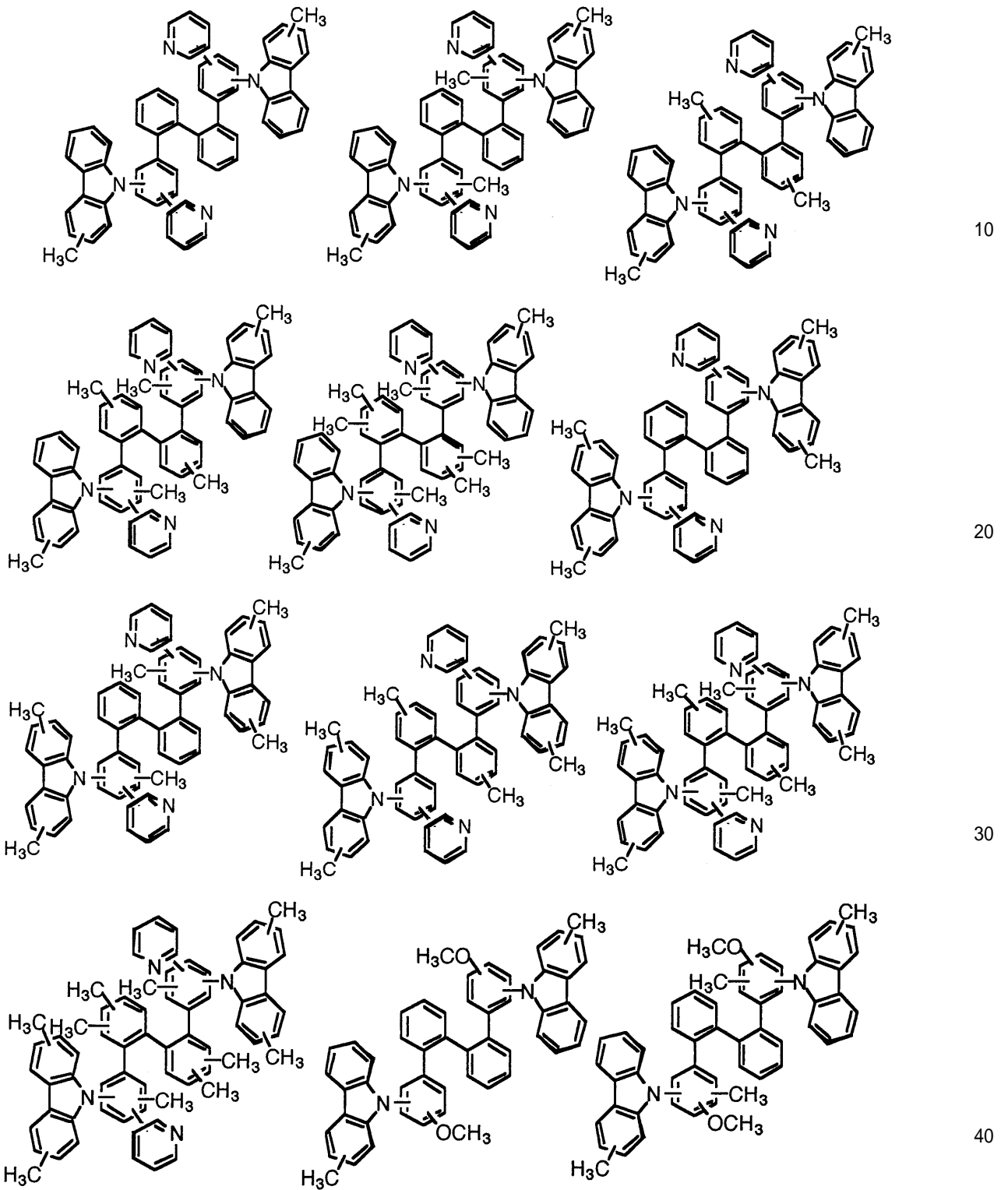
【0018】

【化 16】



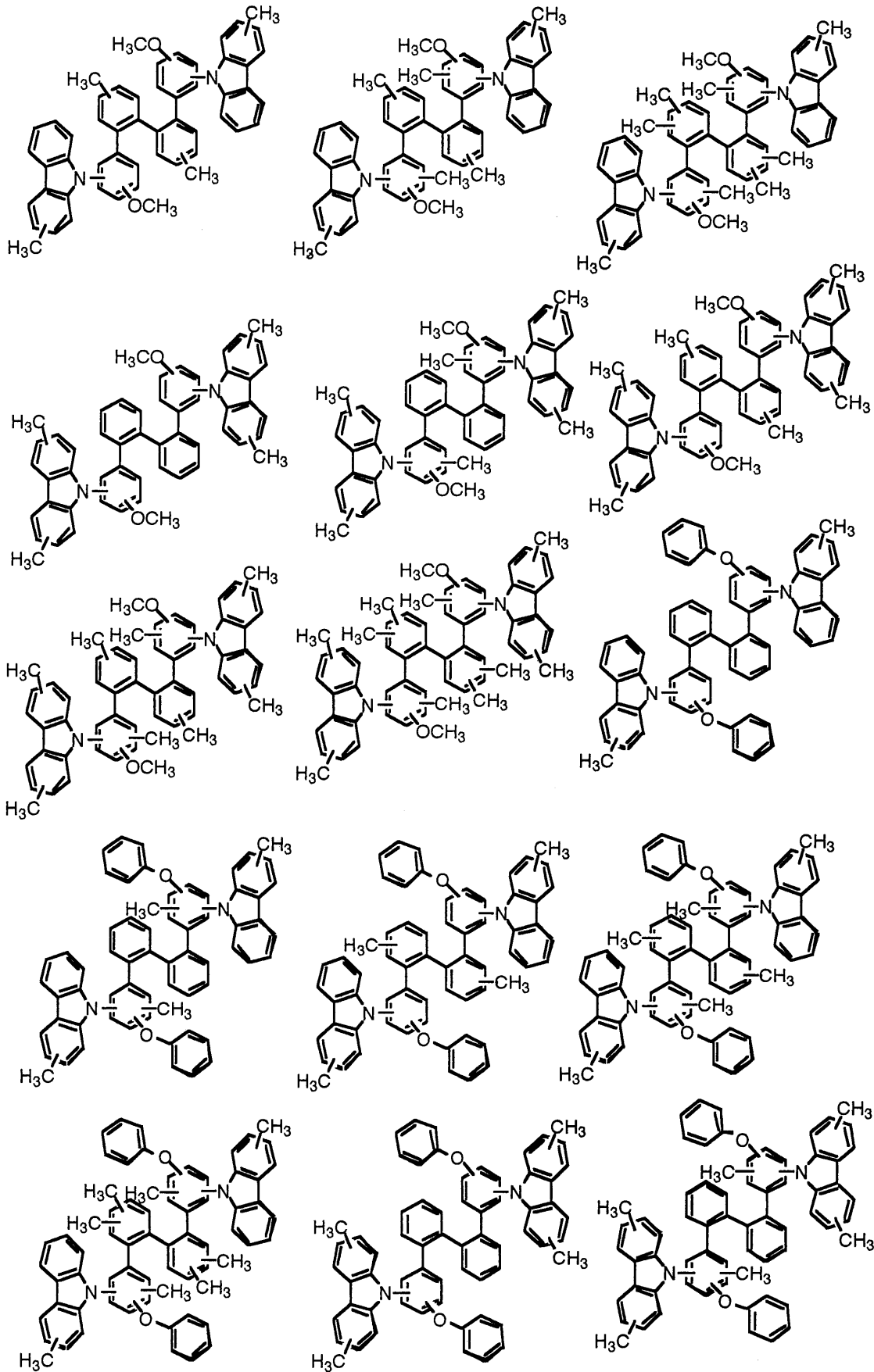
【0019】

【化 17】



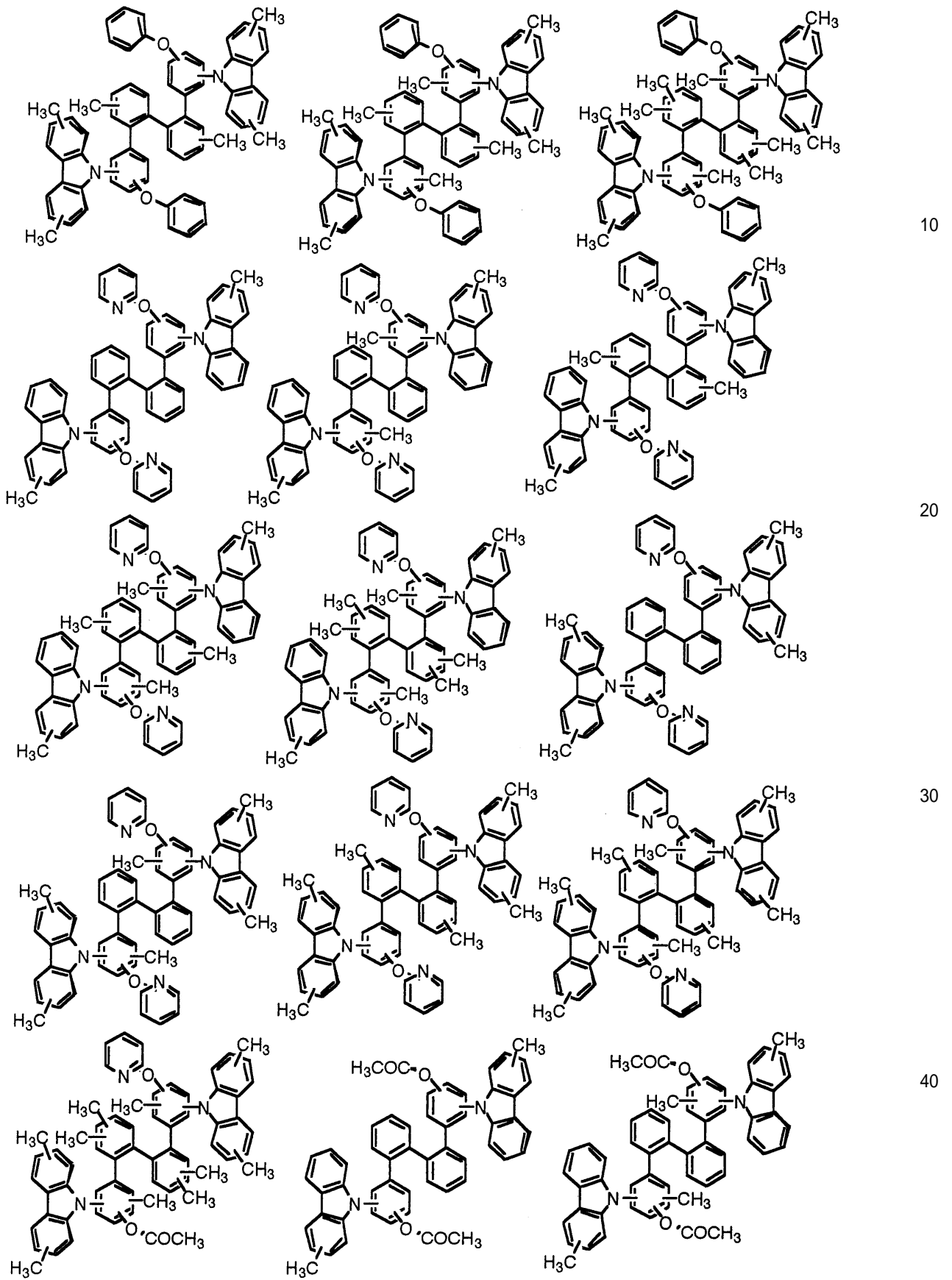
【0020】

【化 18】



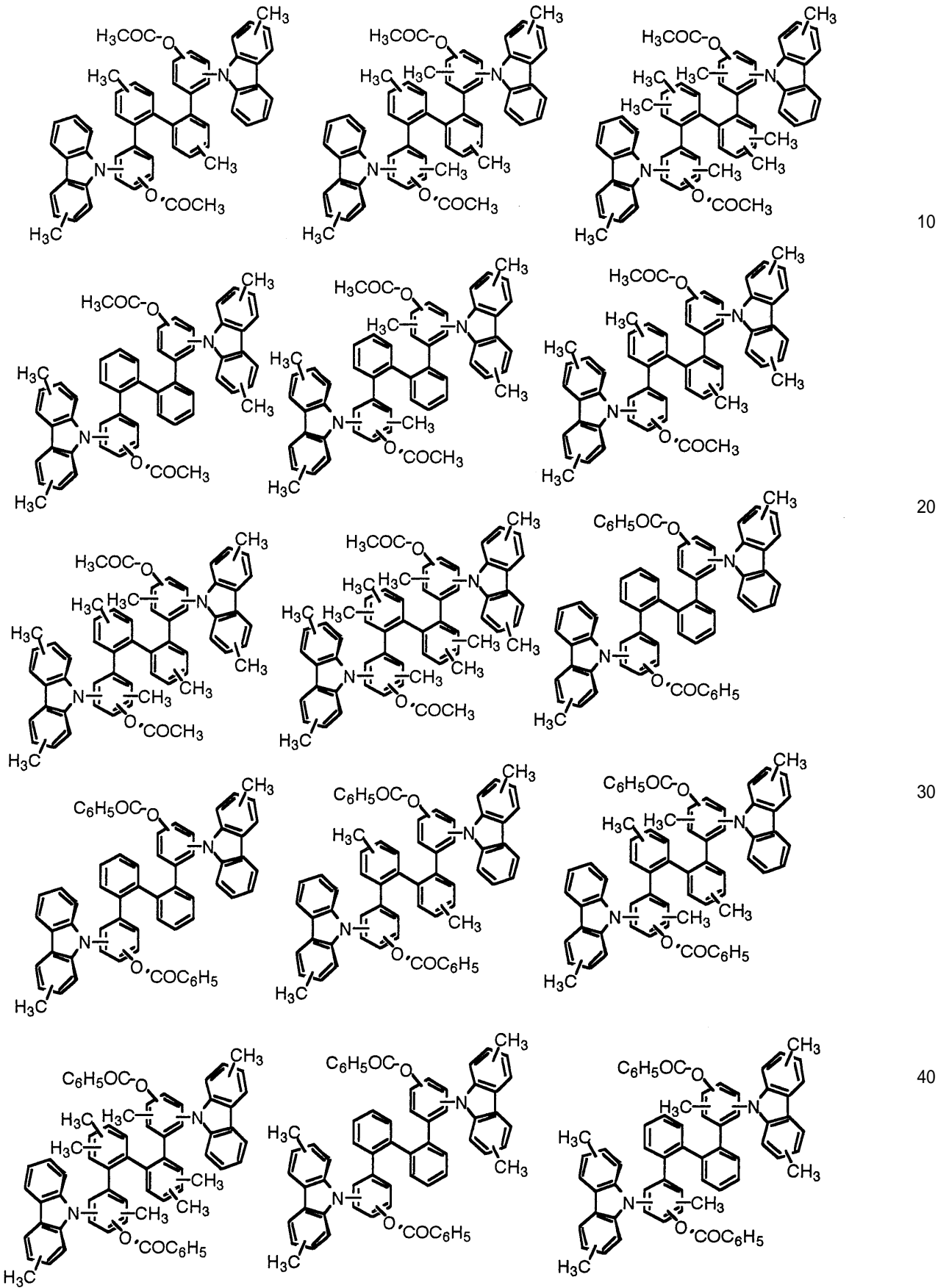
【0021】

【化 19】



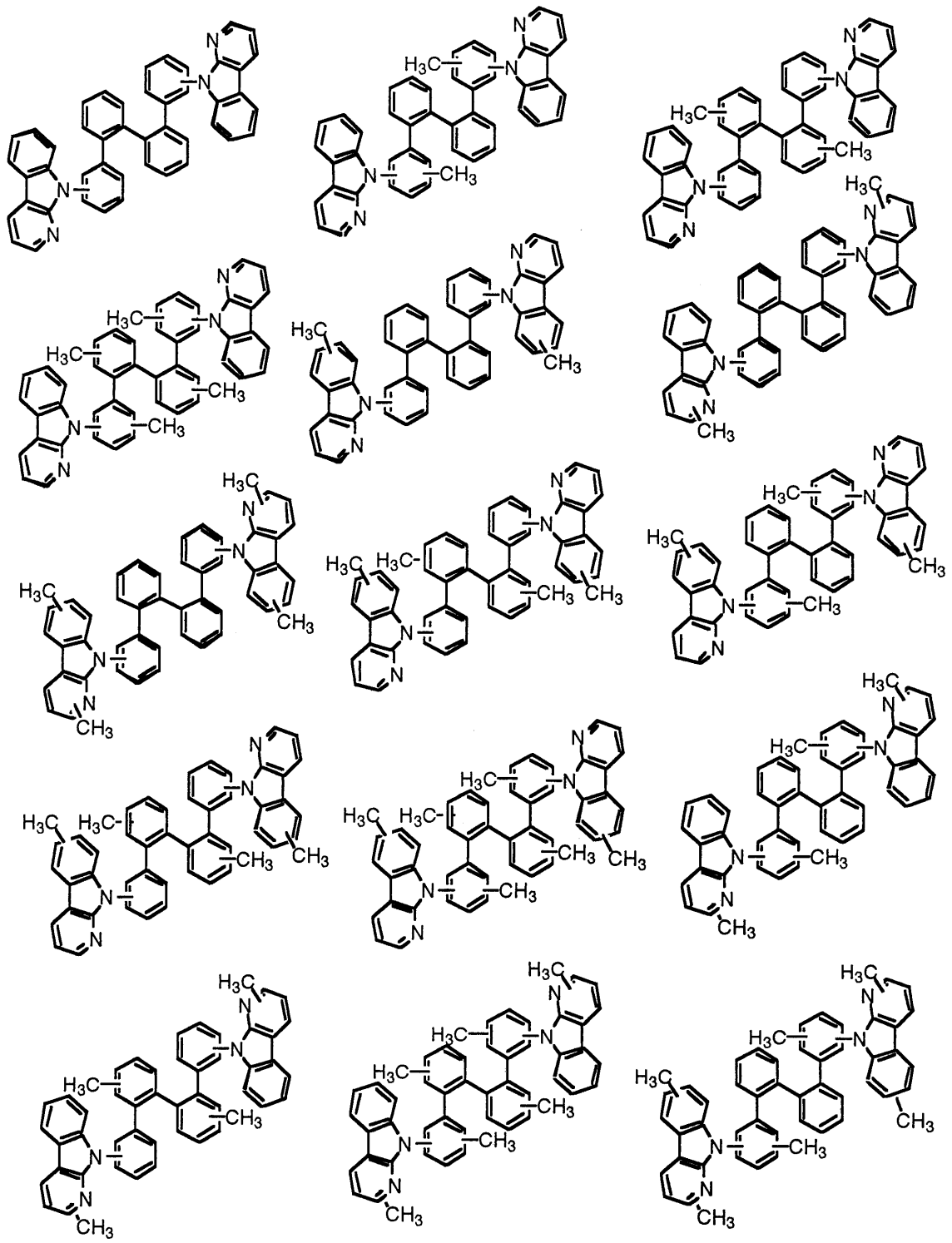
【0022】

【化 2 0】



【 0 0 2 3】

【化 2 2】



10

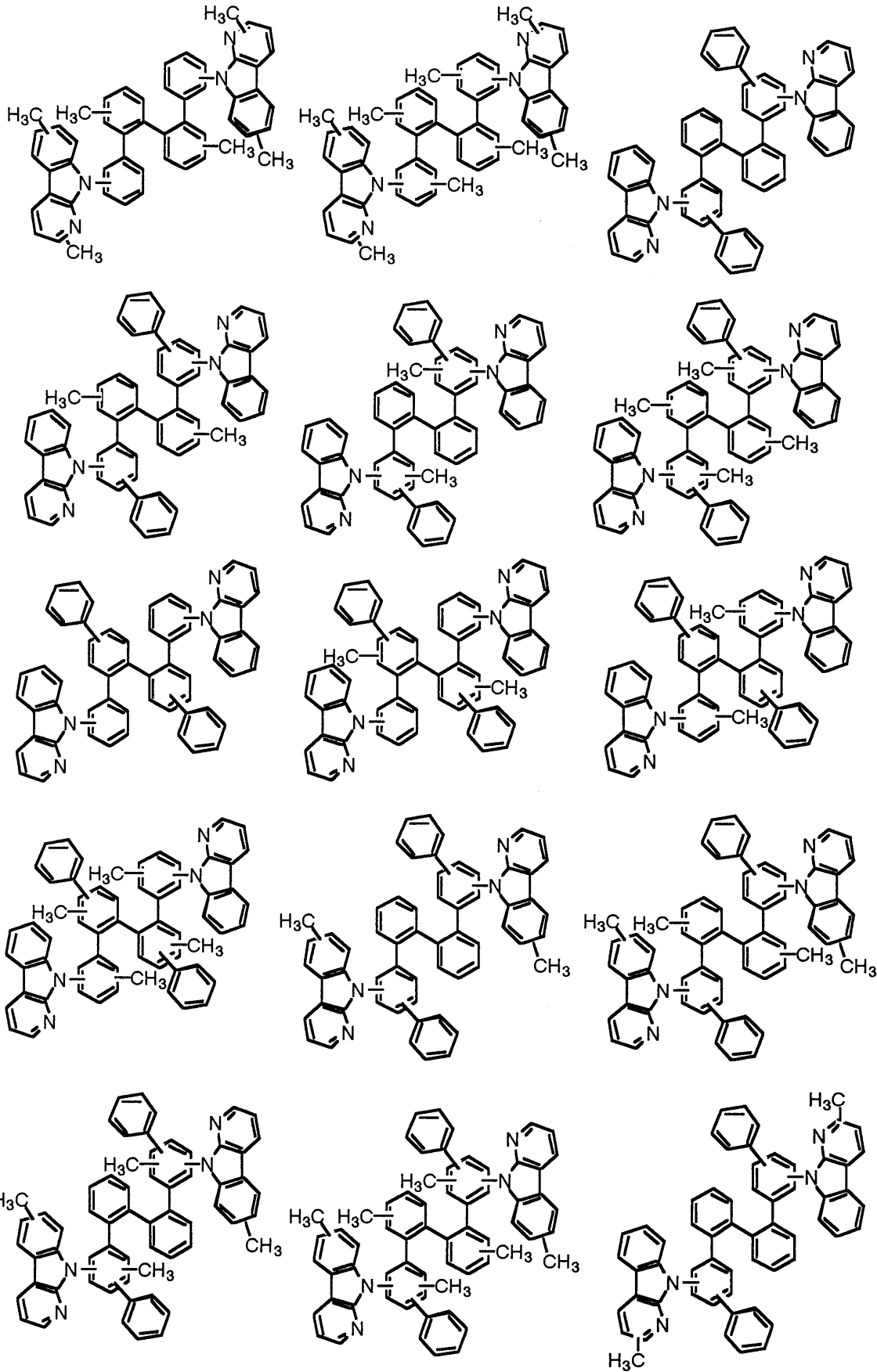
20

30

40

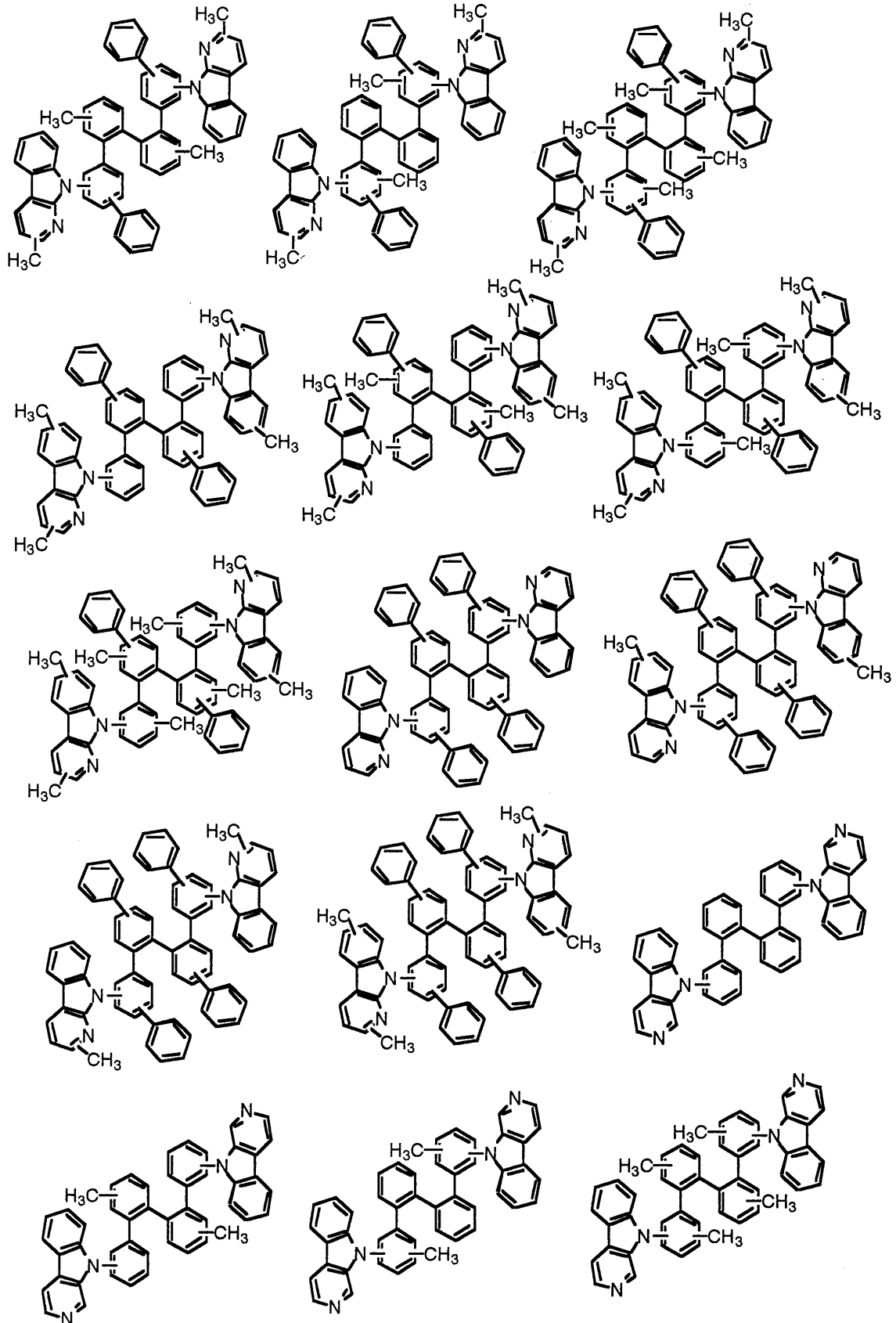
【 0 0 2 5 】

【化 2 3】



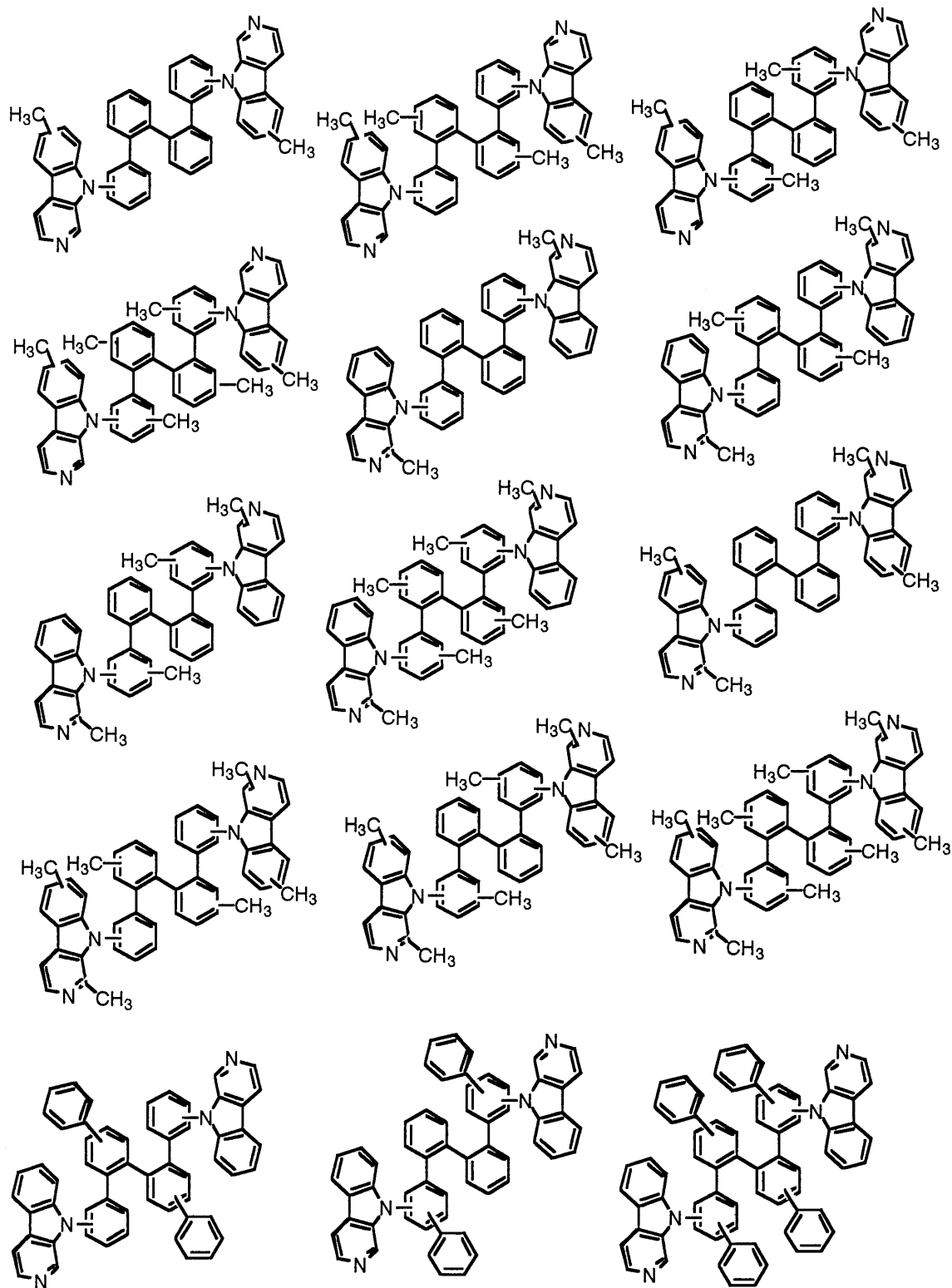
【0026】

【化 2 4】



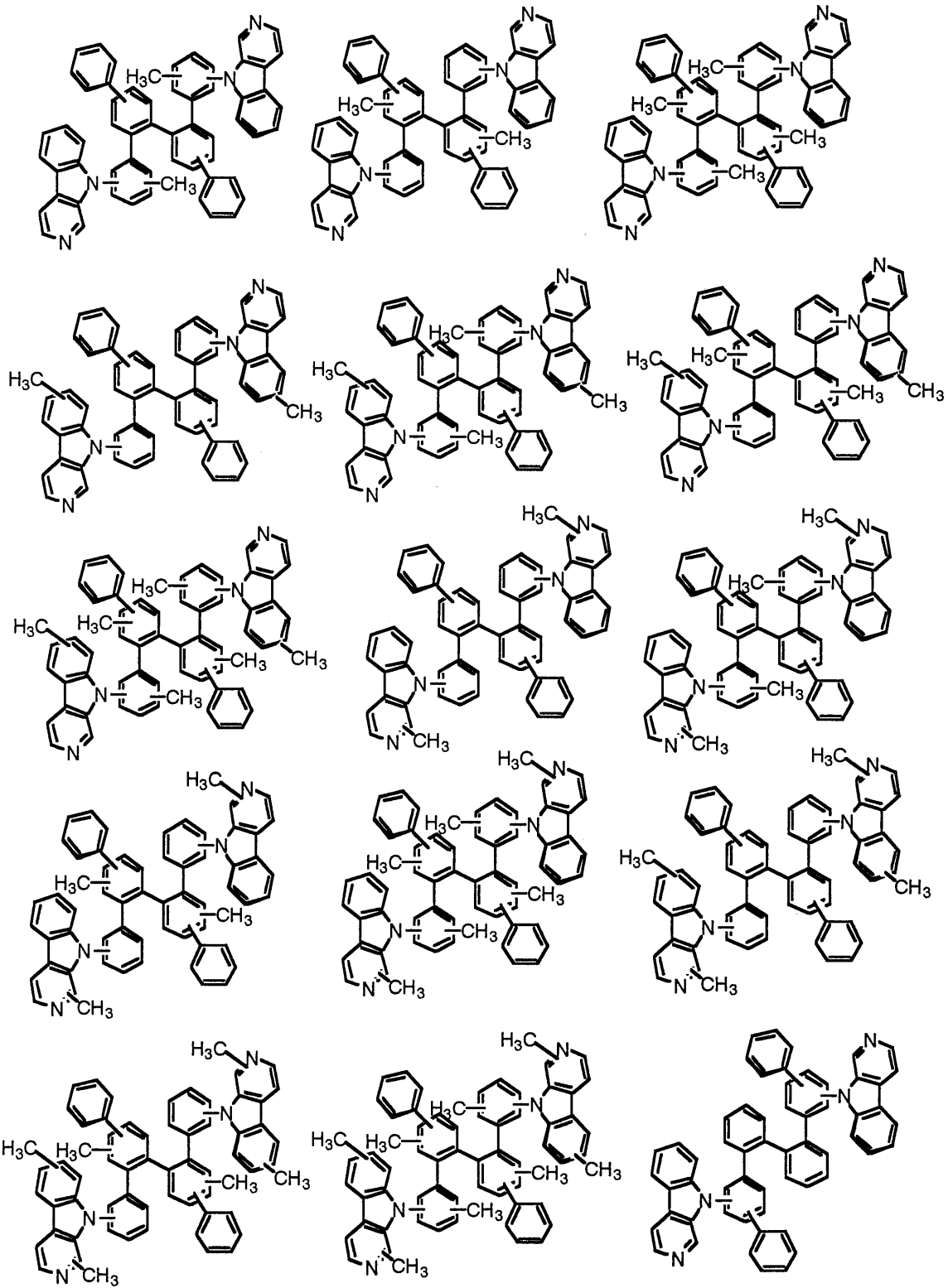
【 0 0 2 7 】

【化 2 5】



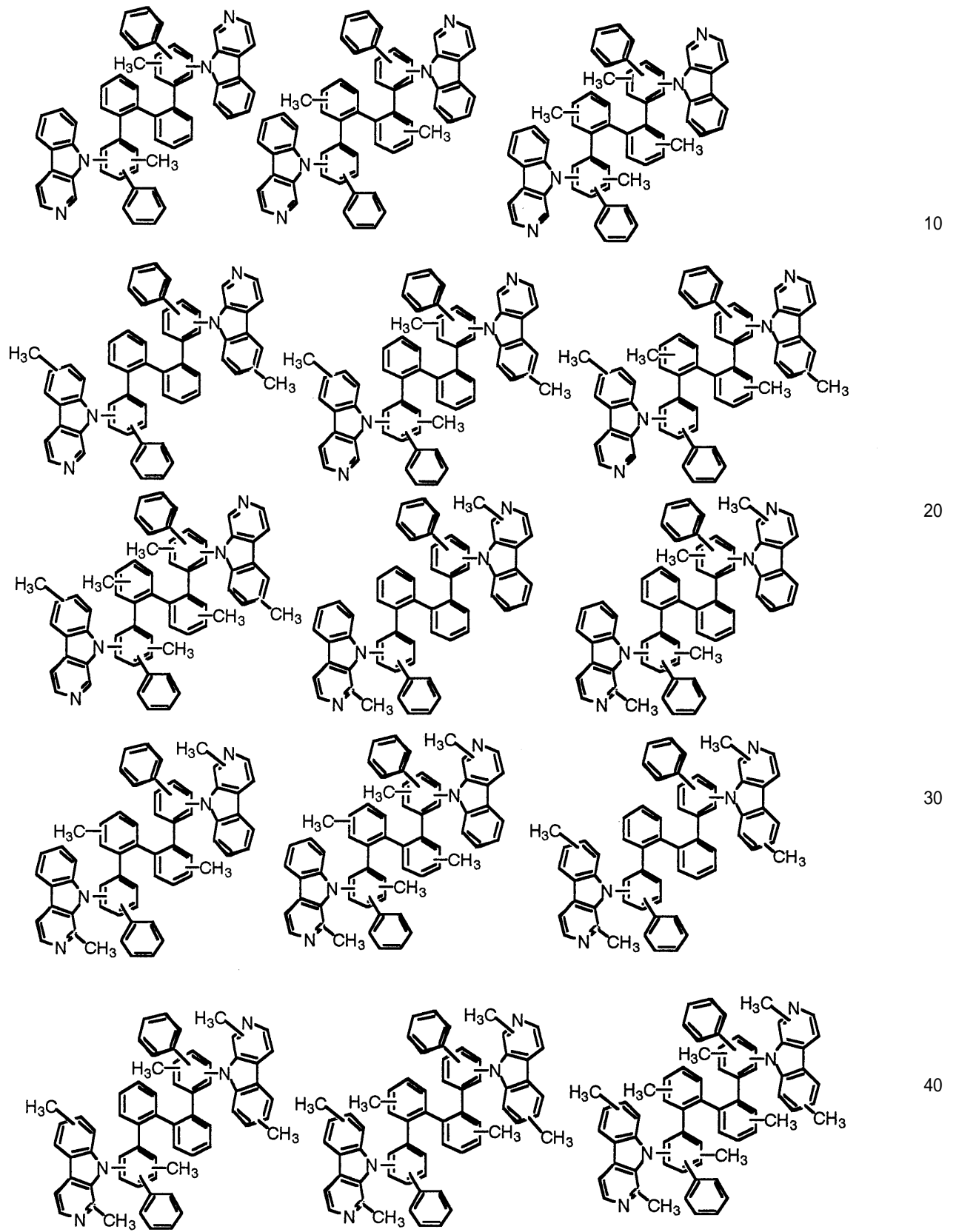
【 0 0 2 8 】

【化 2 6】



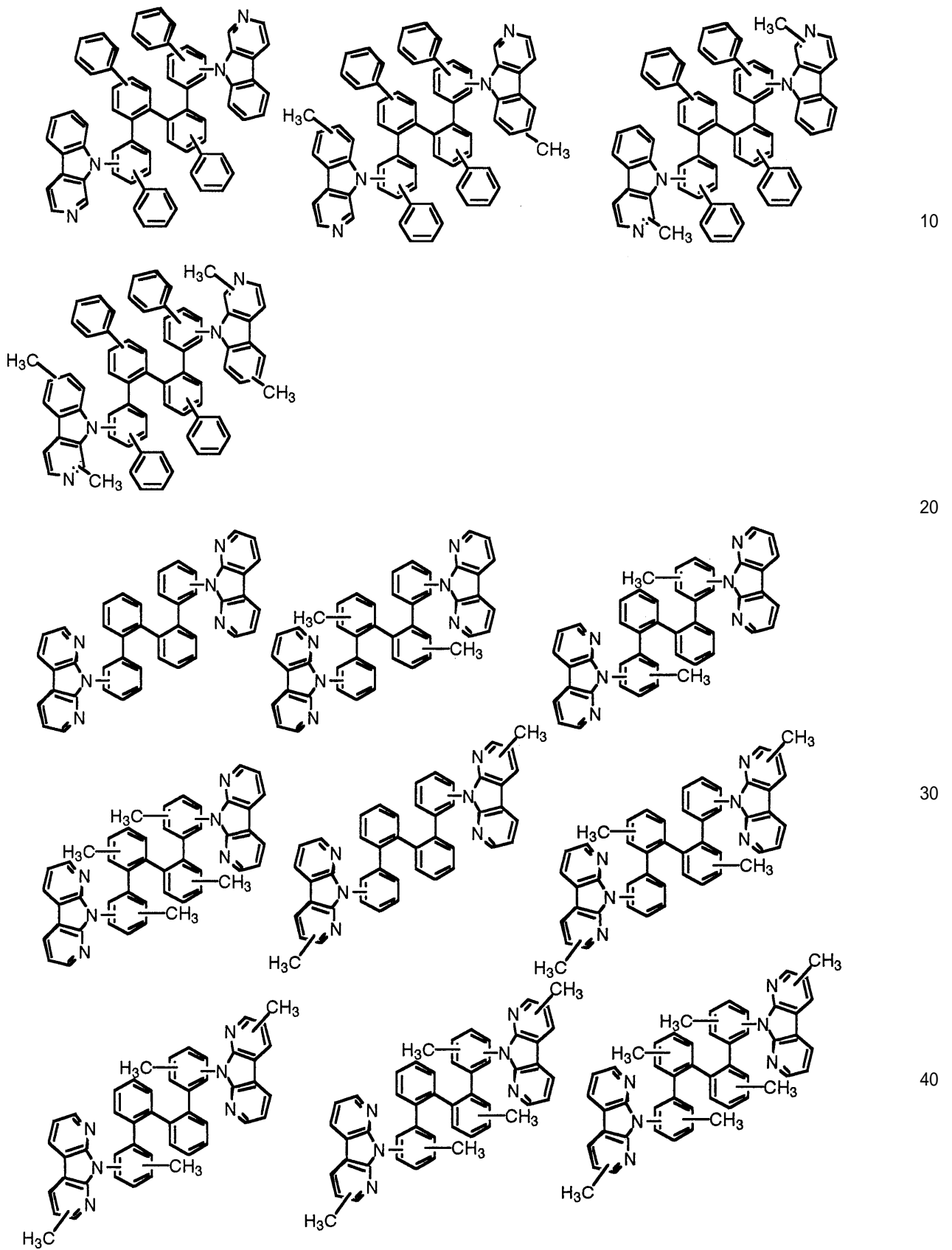
【 0 0 2 9 】

【化 27】



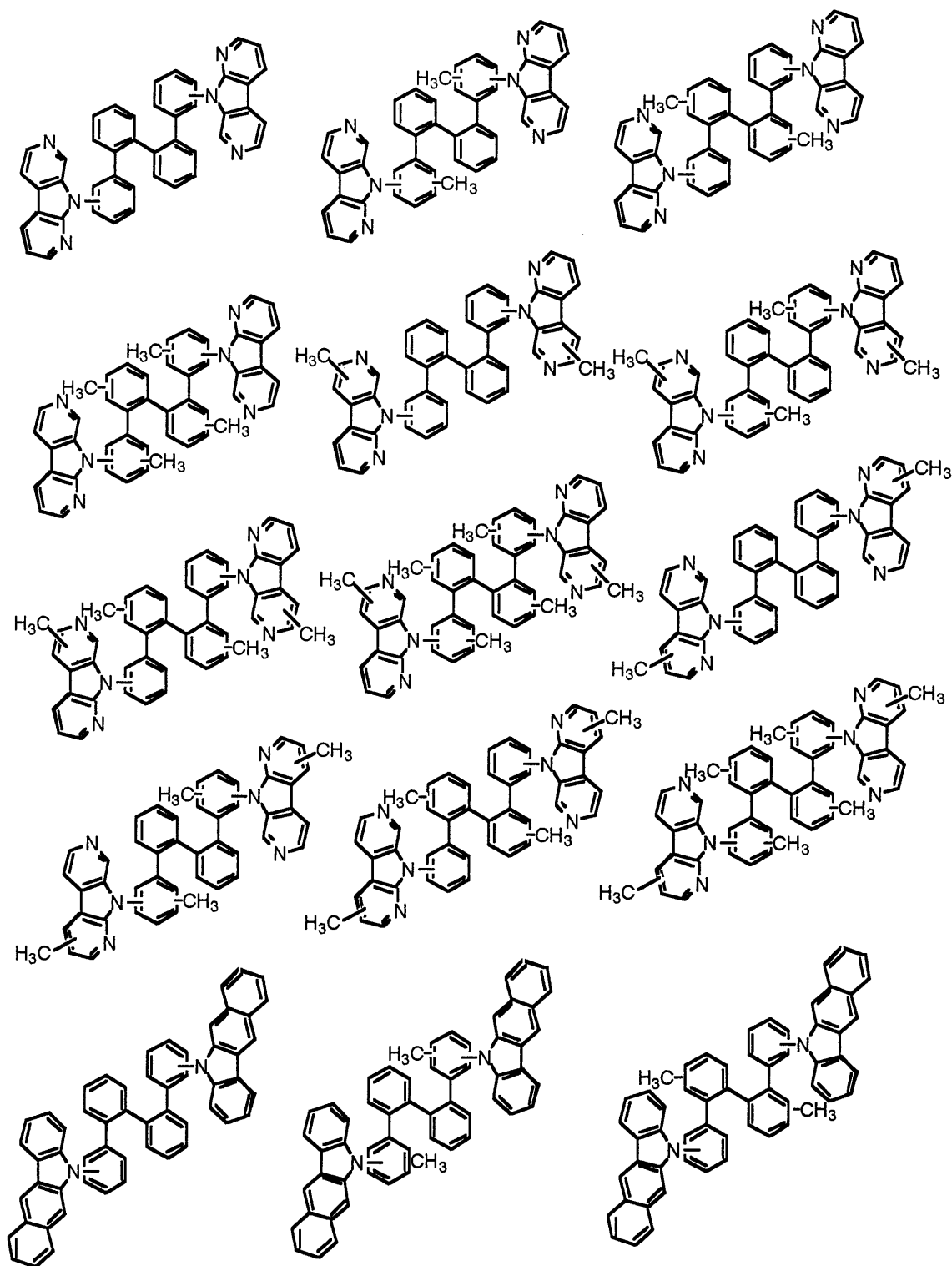
【0030】

【化 2 8】



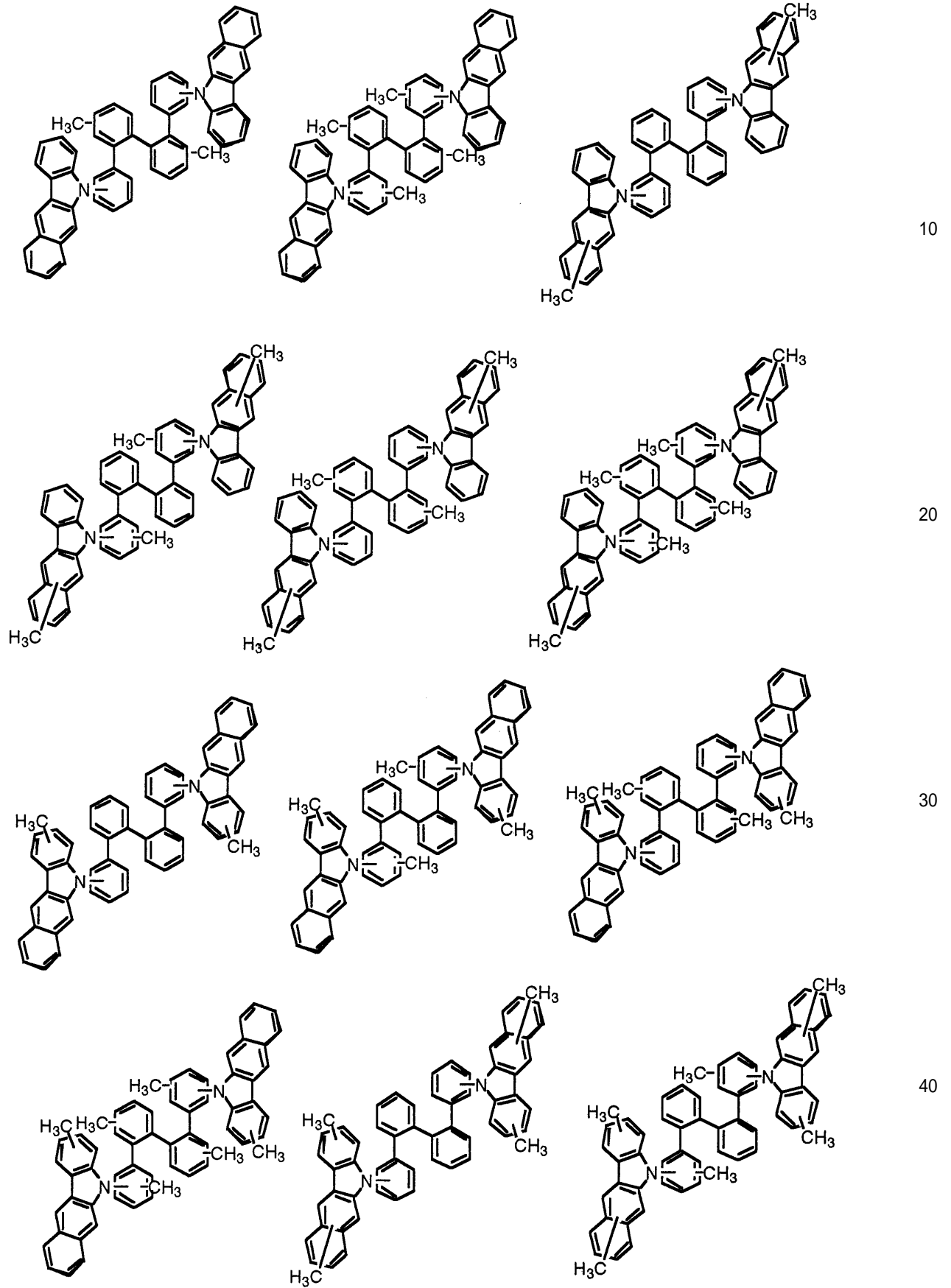
【 0 0 3 1 】

【化 2 9】



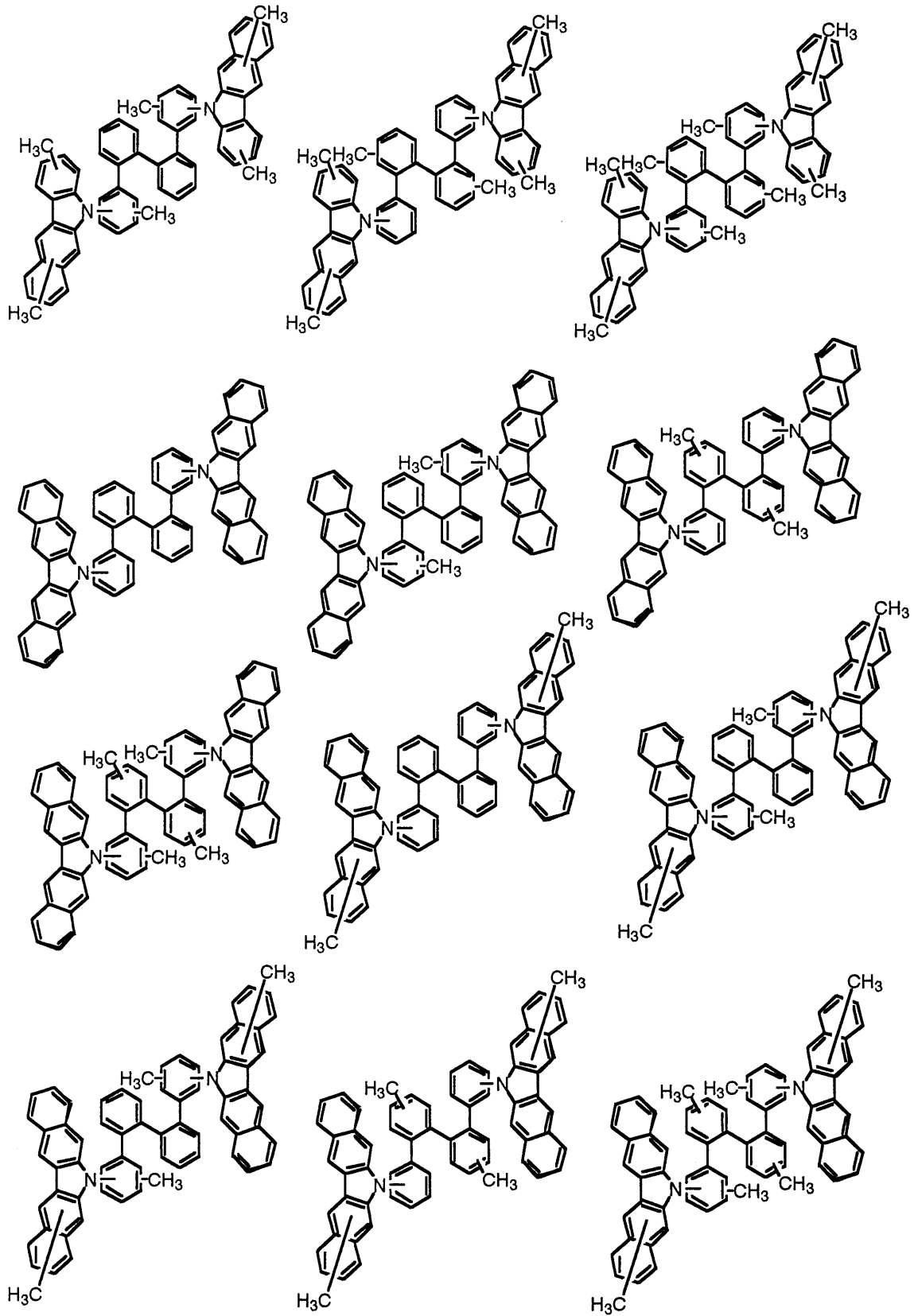
【 0 0 3 2 】

【化 3 0】



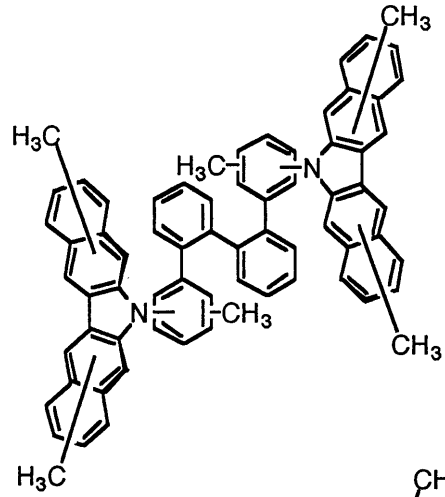
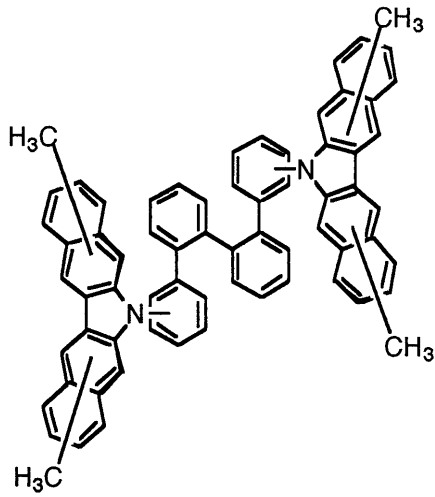
【 0 0 3 3 】

【化 3 1】

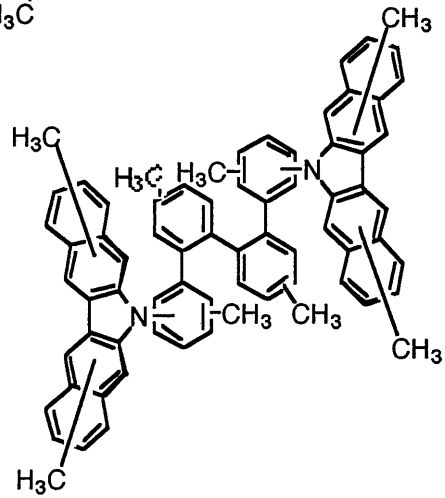
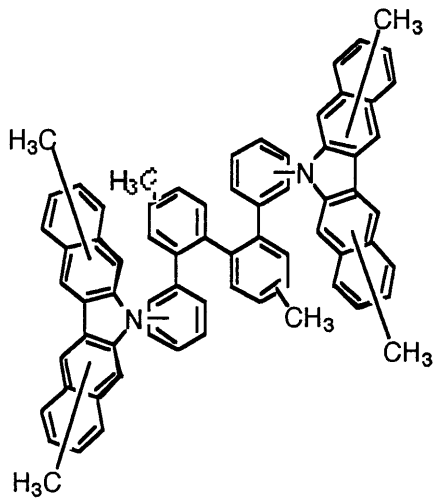


【 0 0 3 4 】

【化 3 2】



10

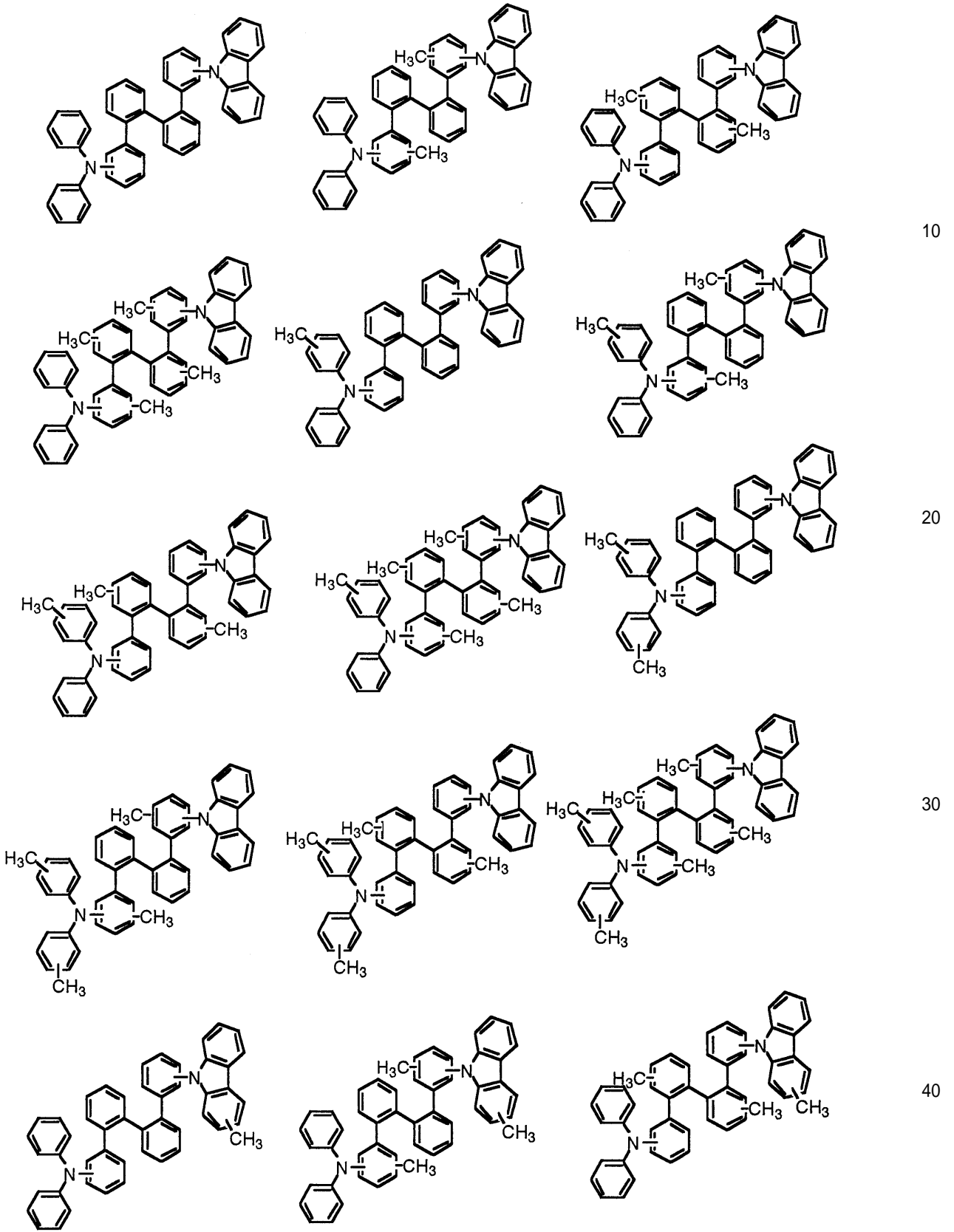


20

【 0 0 3 5 】

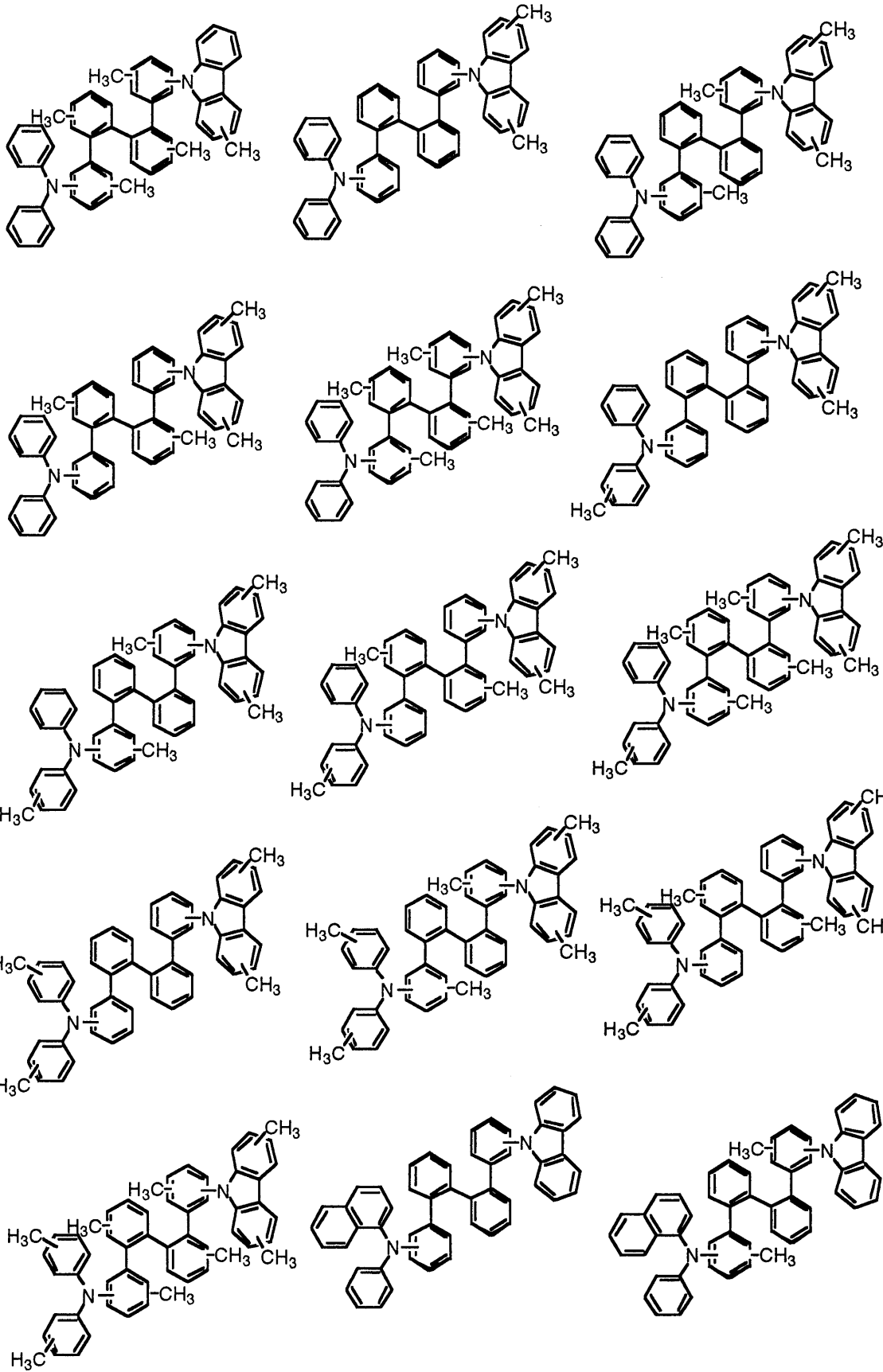
30

【化 3 3】



【 0 0 3 6 】

【化 3 4】



10

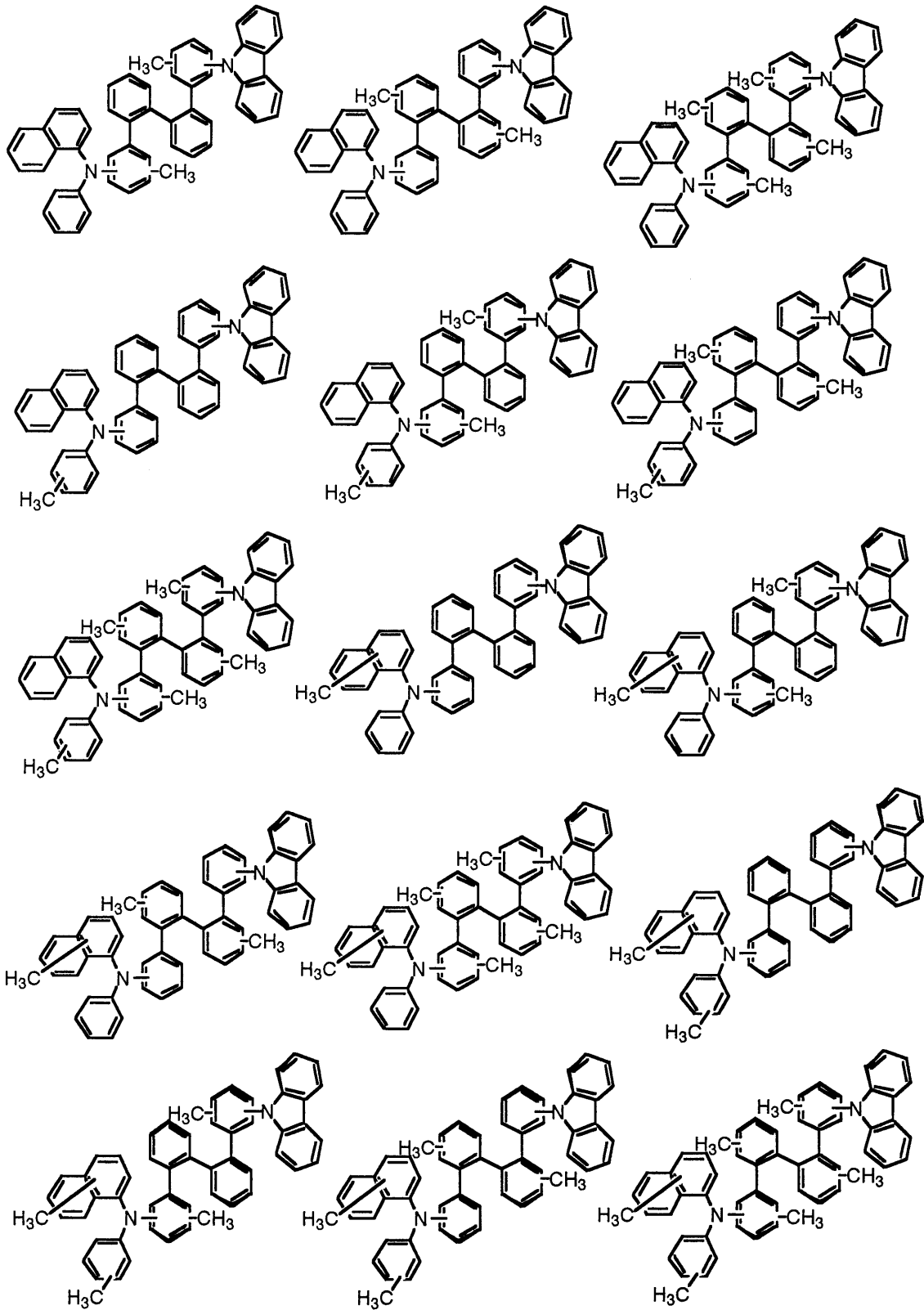
20

30

40

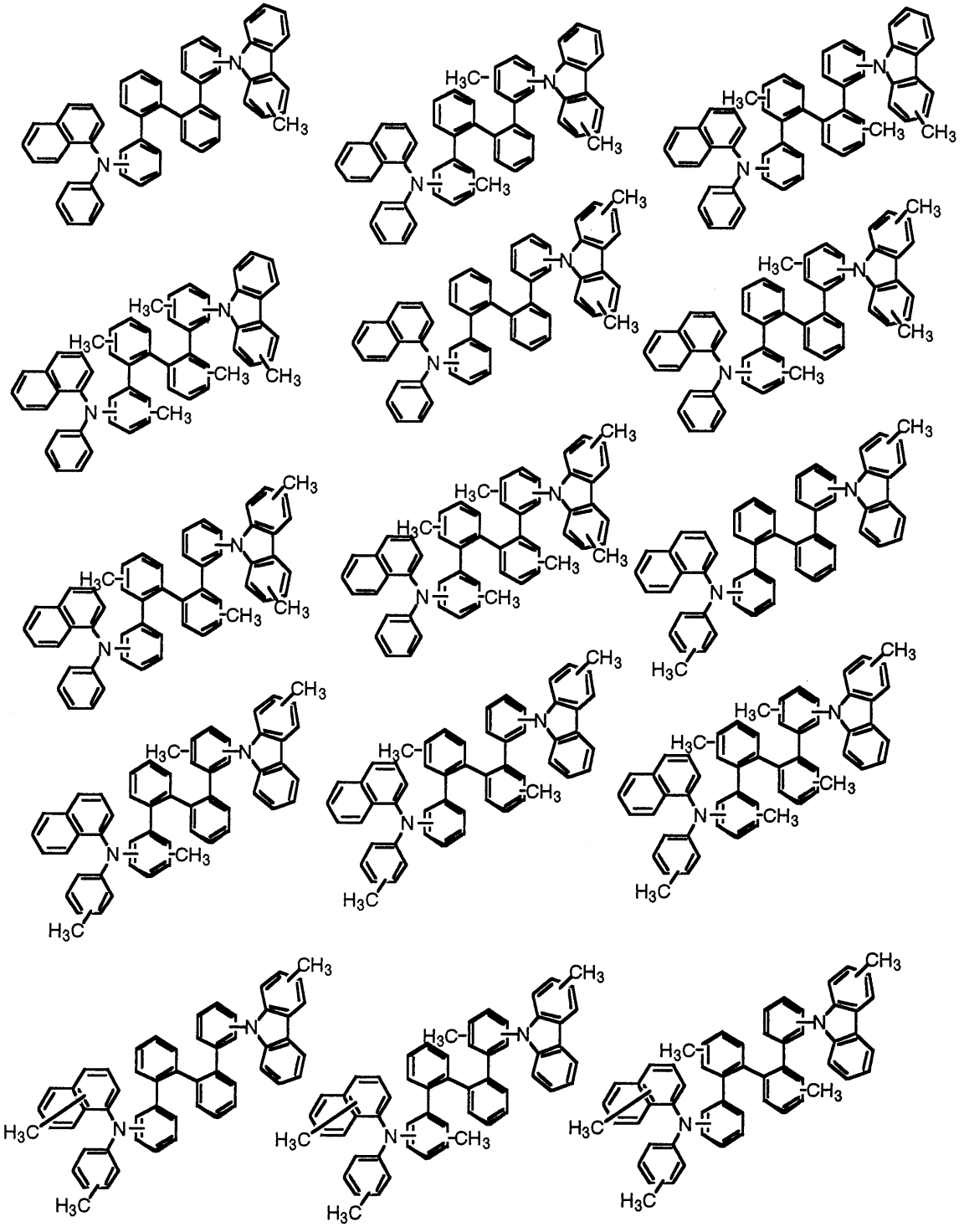
【 0 0 3 7 】

【化 3 5】



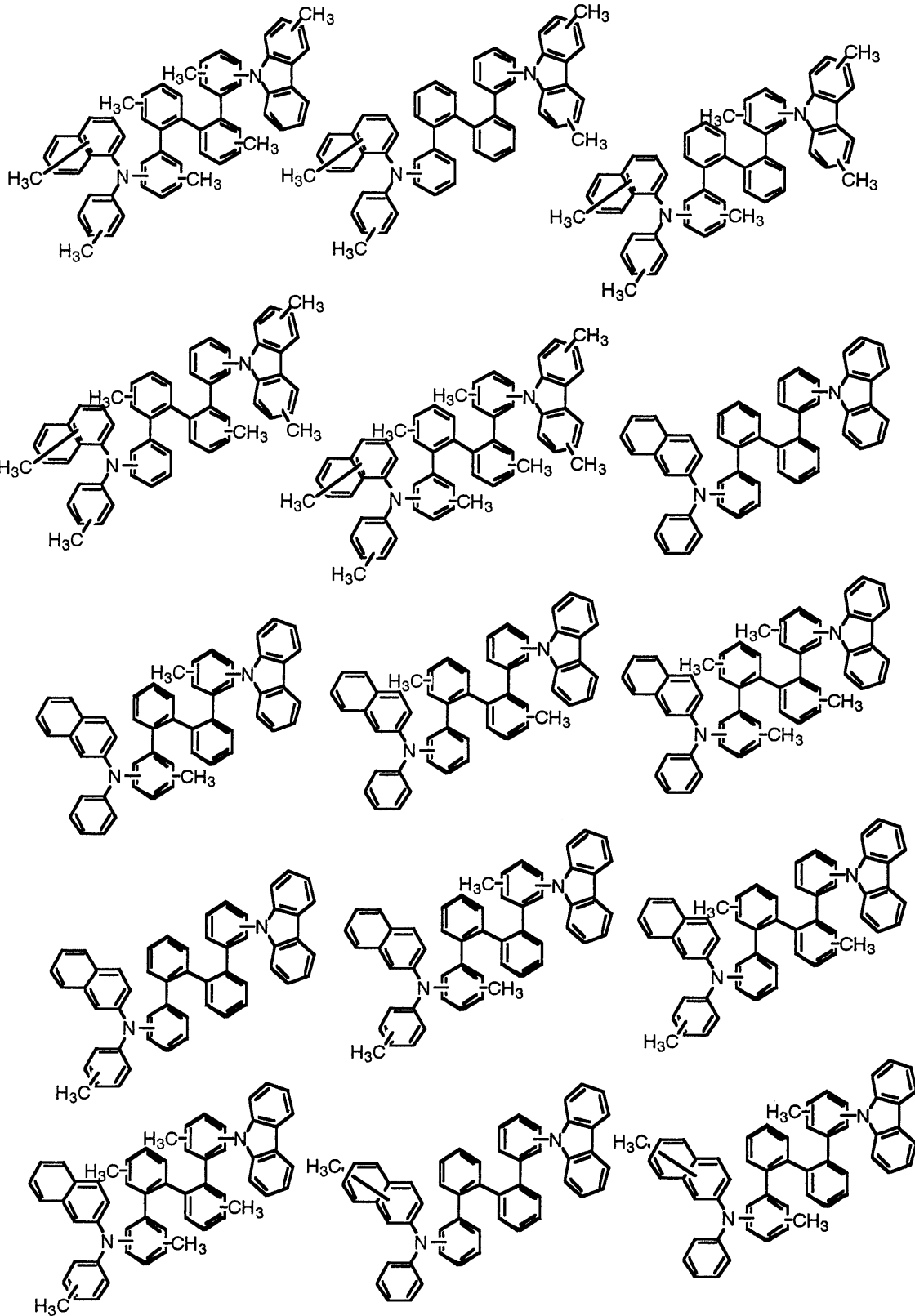
【 0 0 3 8 】

【化 3 6】



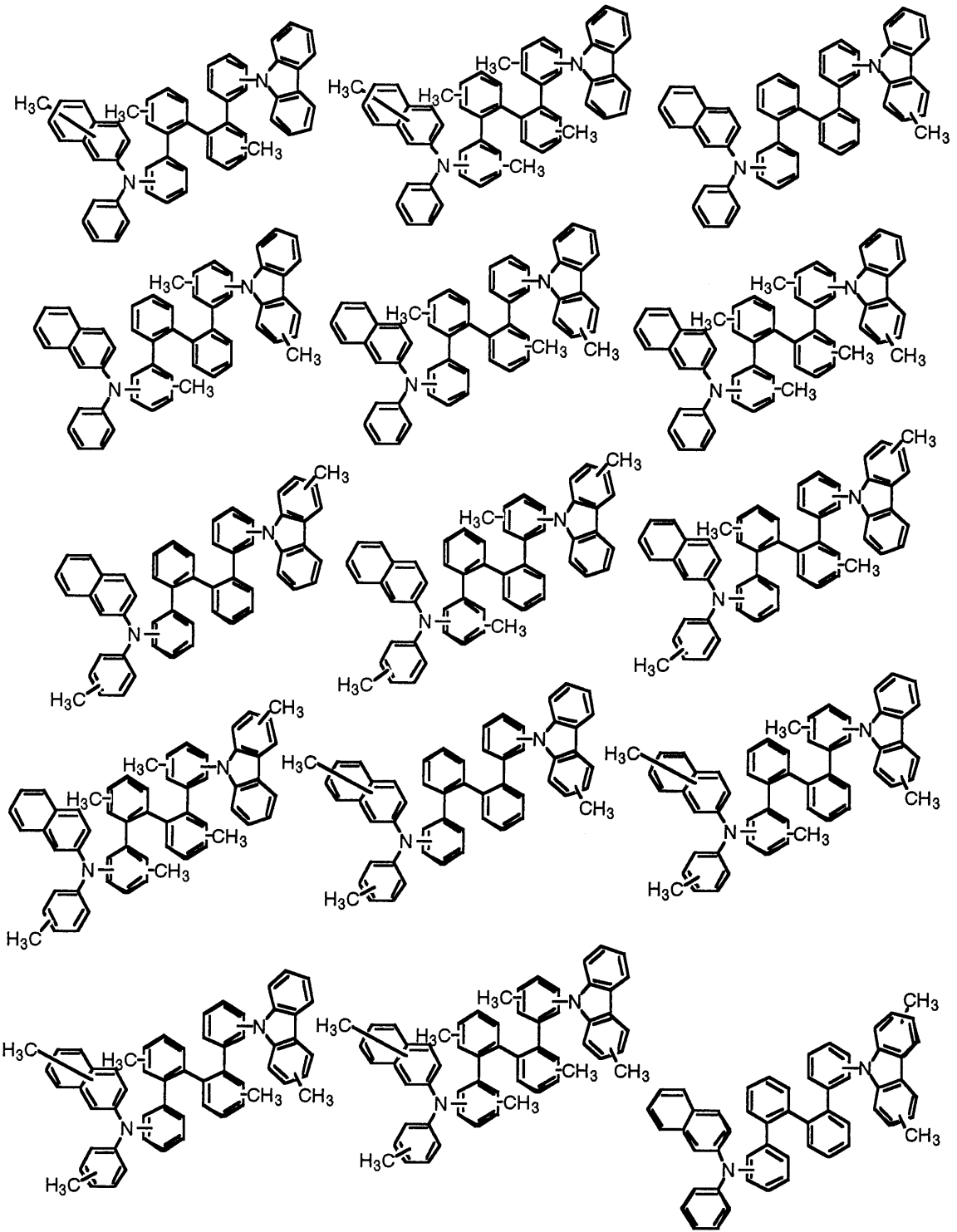
【 0 0 3 9 】

【化 3 7】



【 0 0 4 0 】

【化 3 8】



10

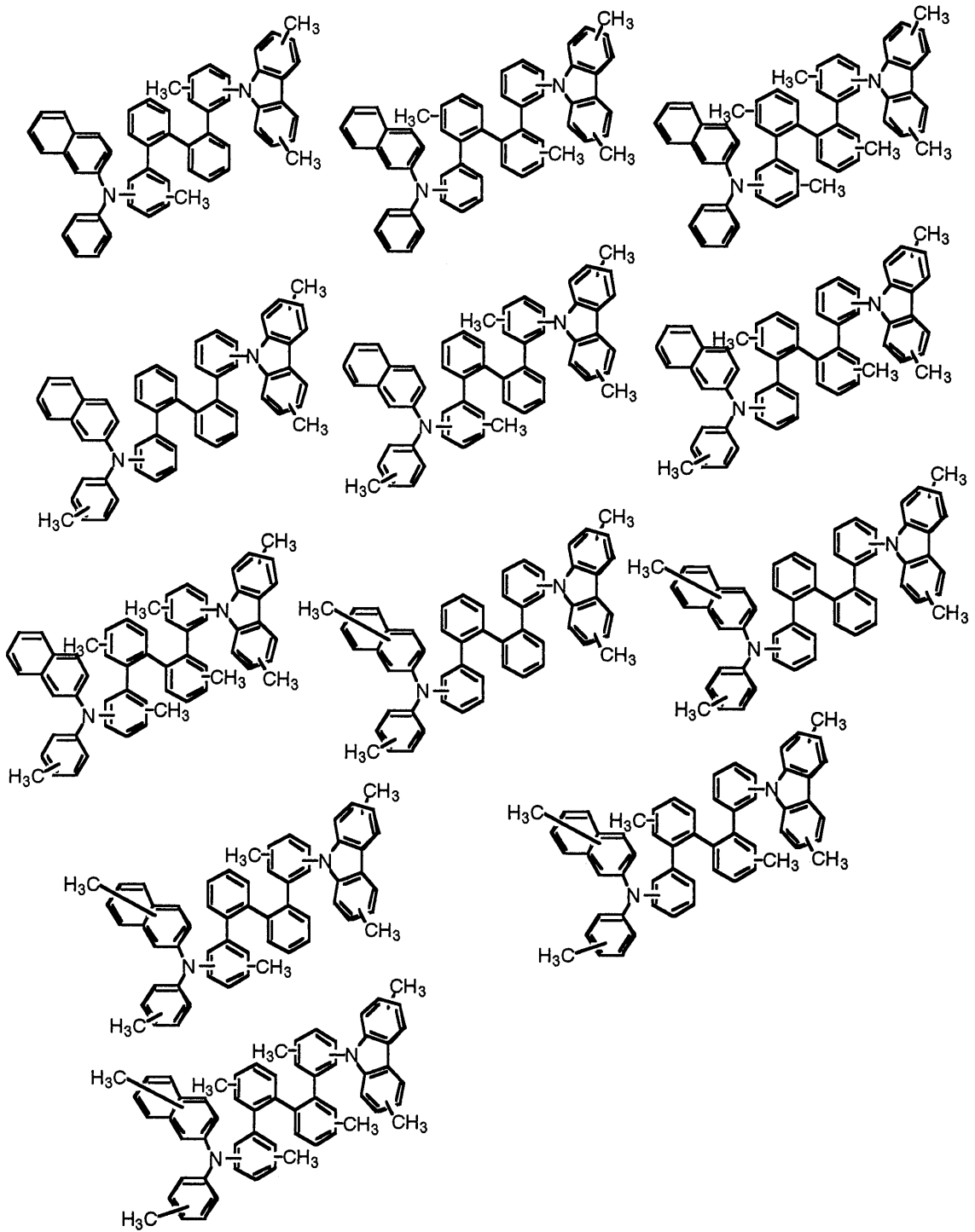
20

30

40

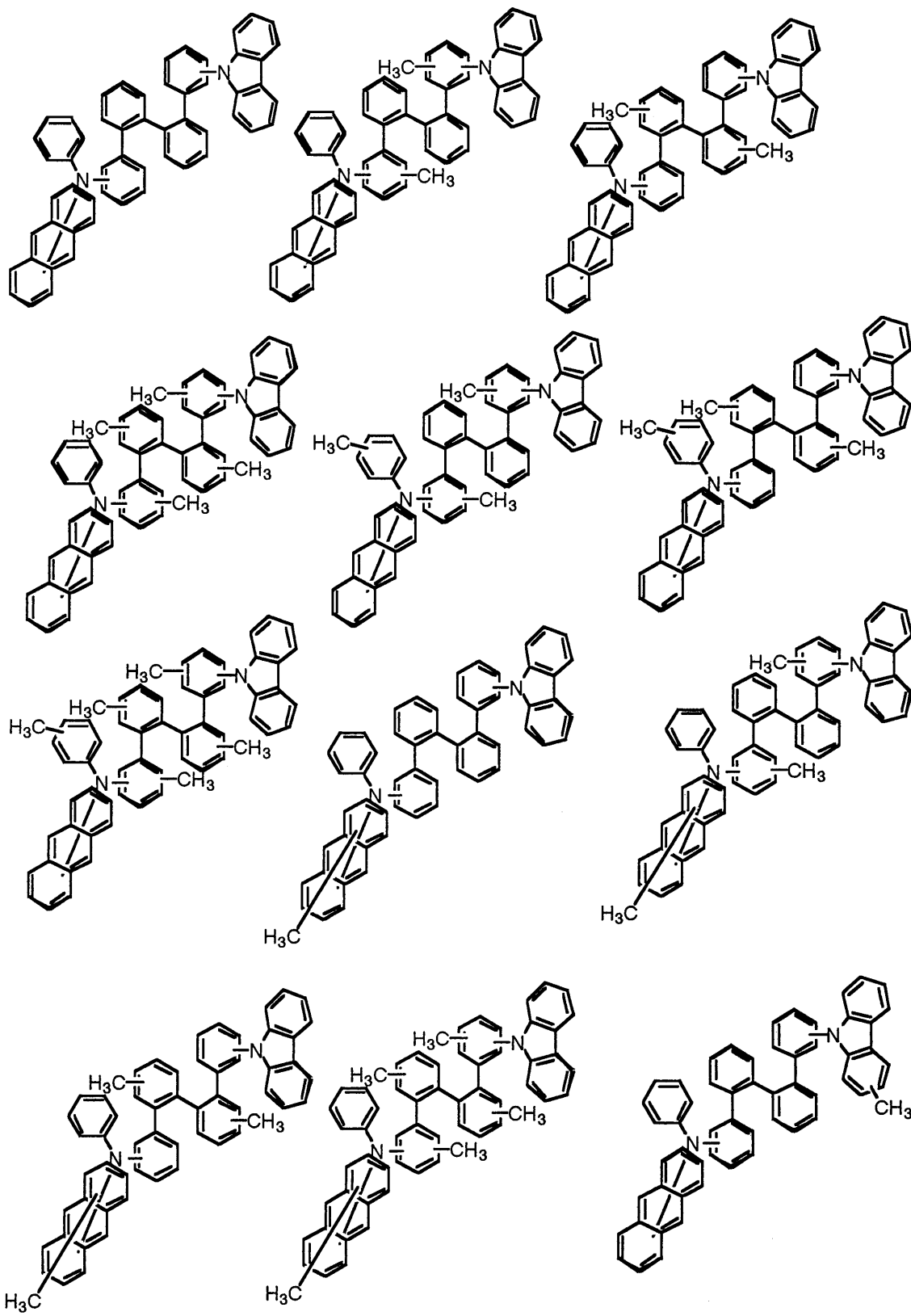
【 0 0 4 1 】

【化 3 9】



【 0 0 4 2 】

【化 4 0】



10

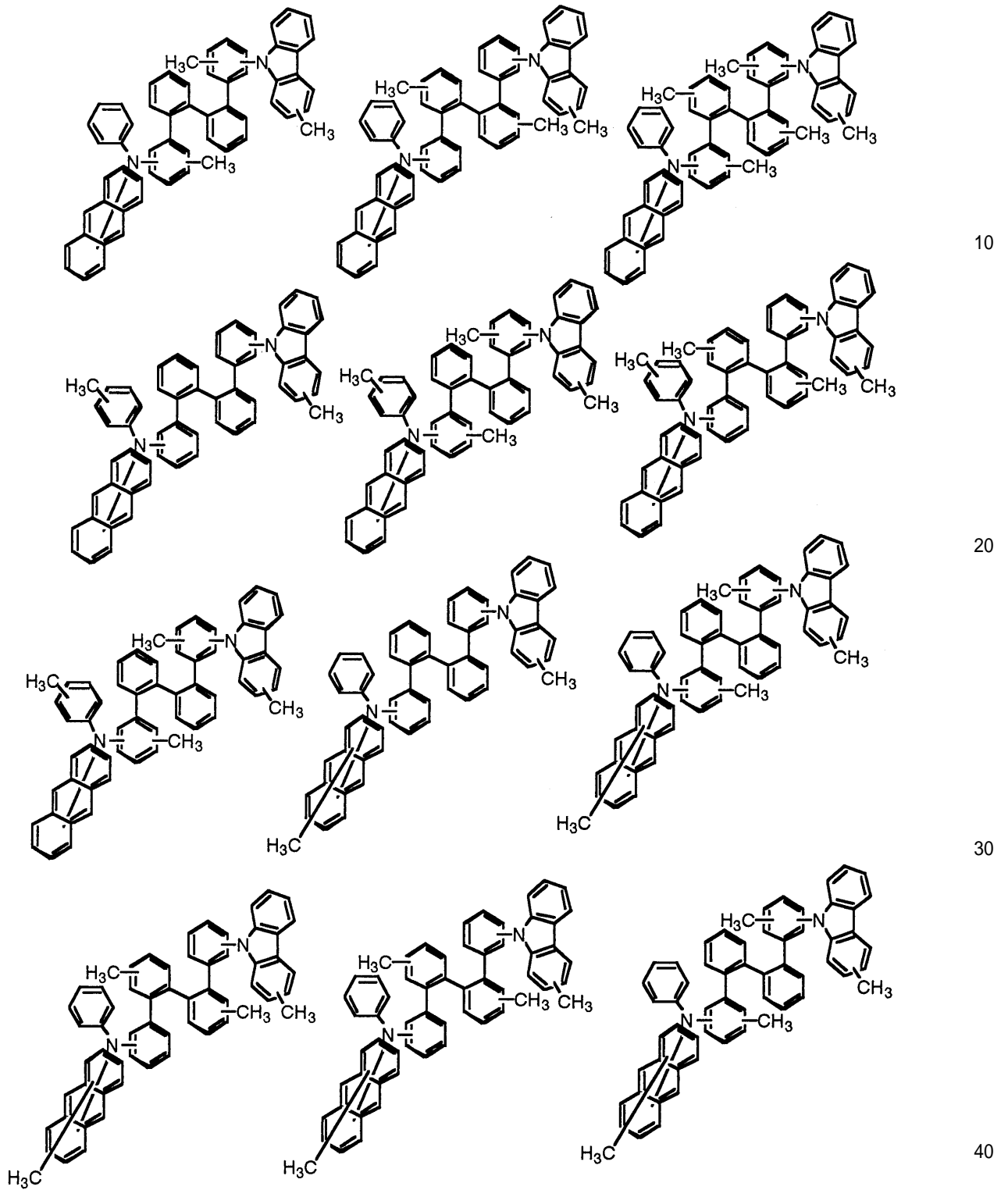
20

30

40

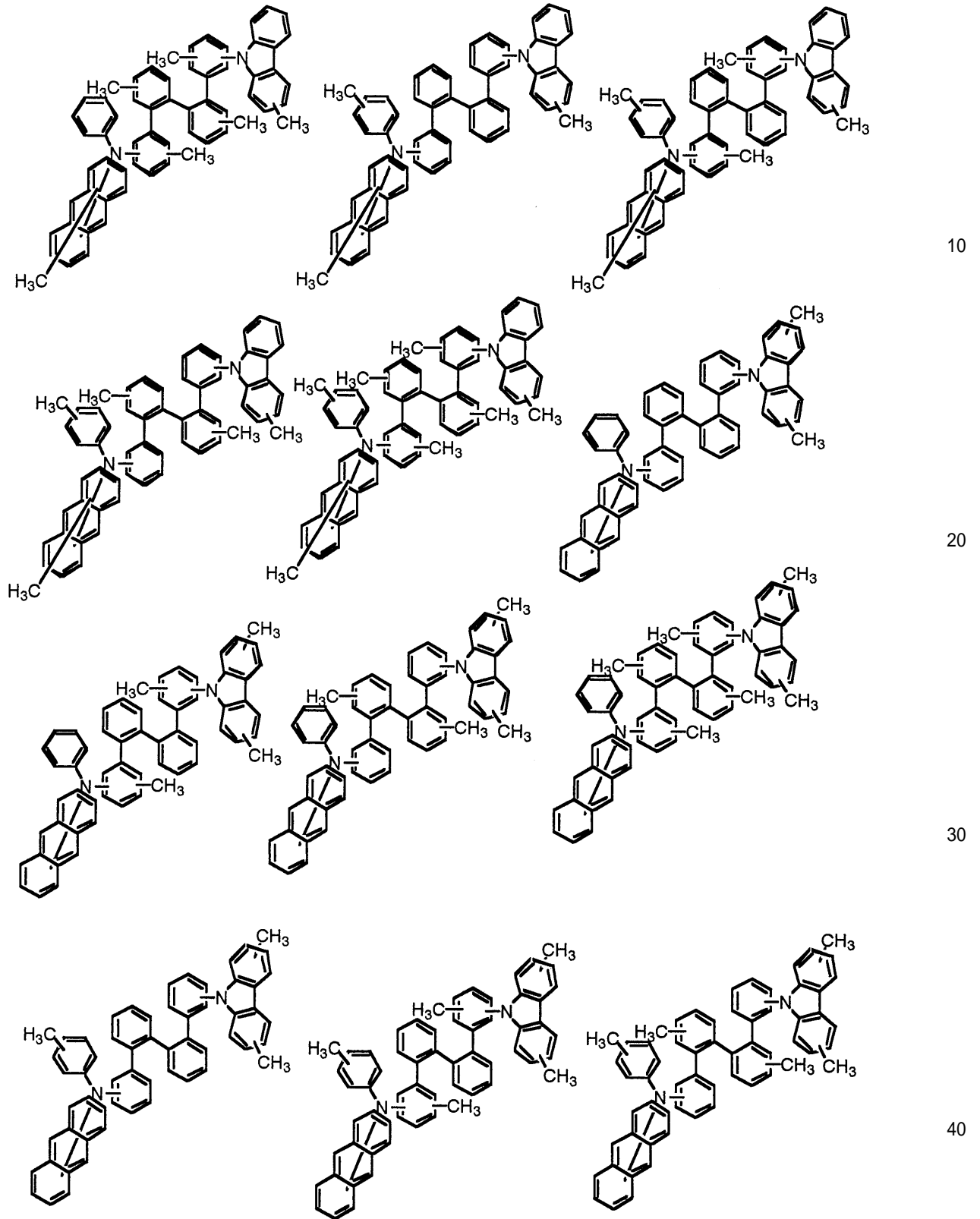
【 0 0 4 3 】

【化 4 1】



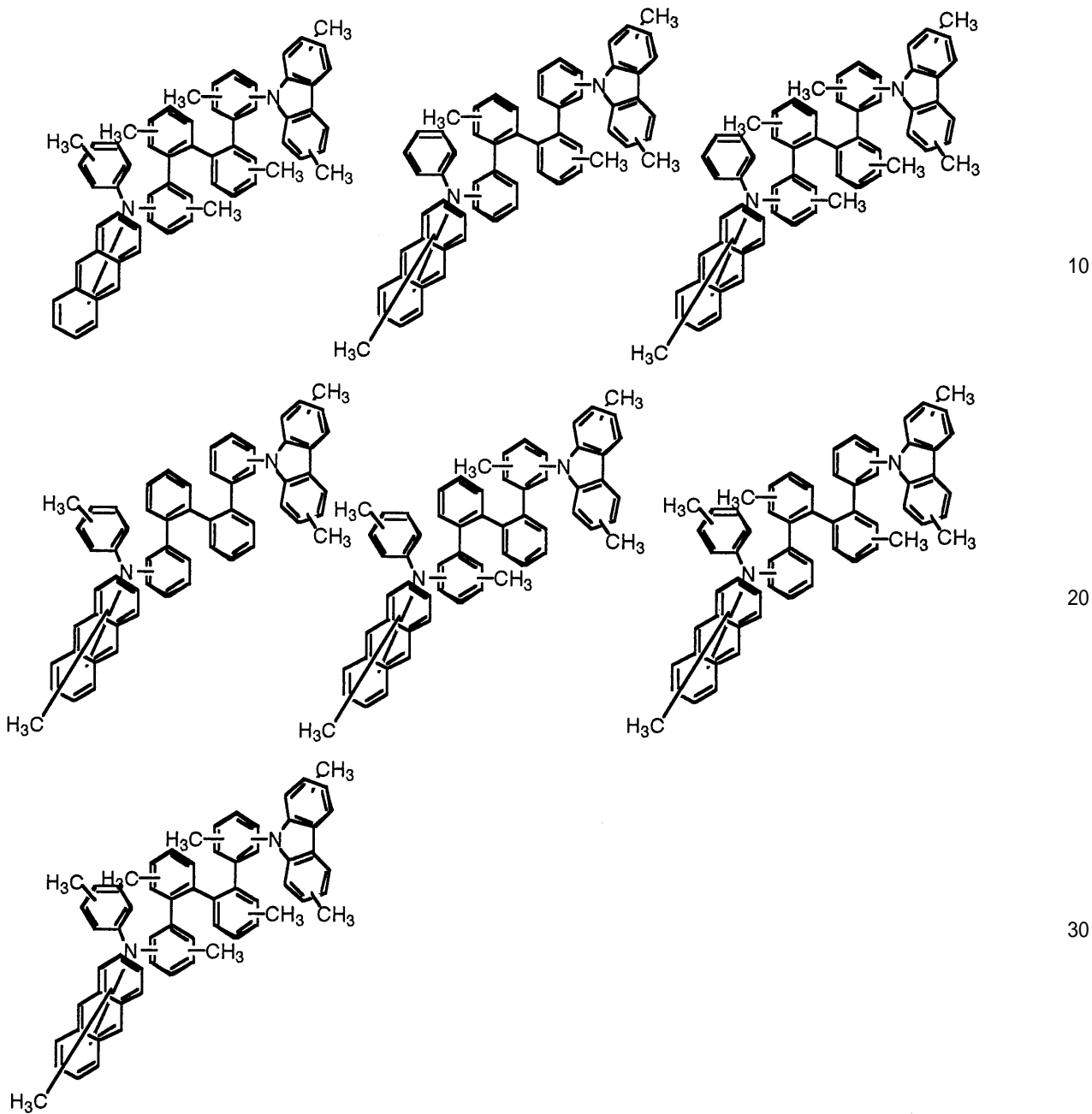
【 0 0 4 4 】

【化 4 2】



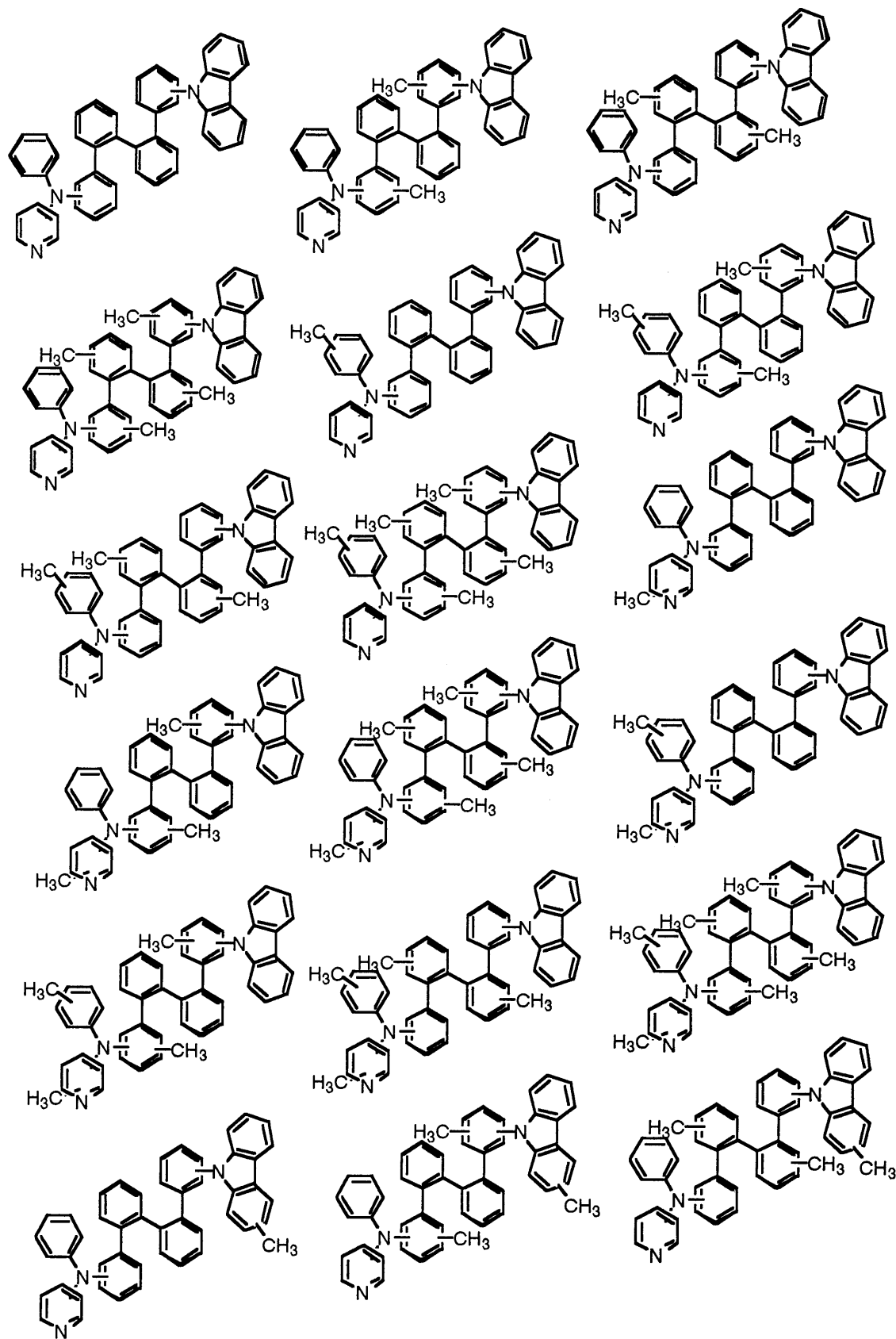
【 0 0 4 5 】

【化 4 3】



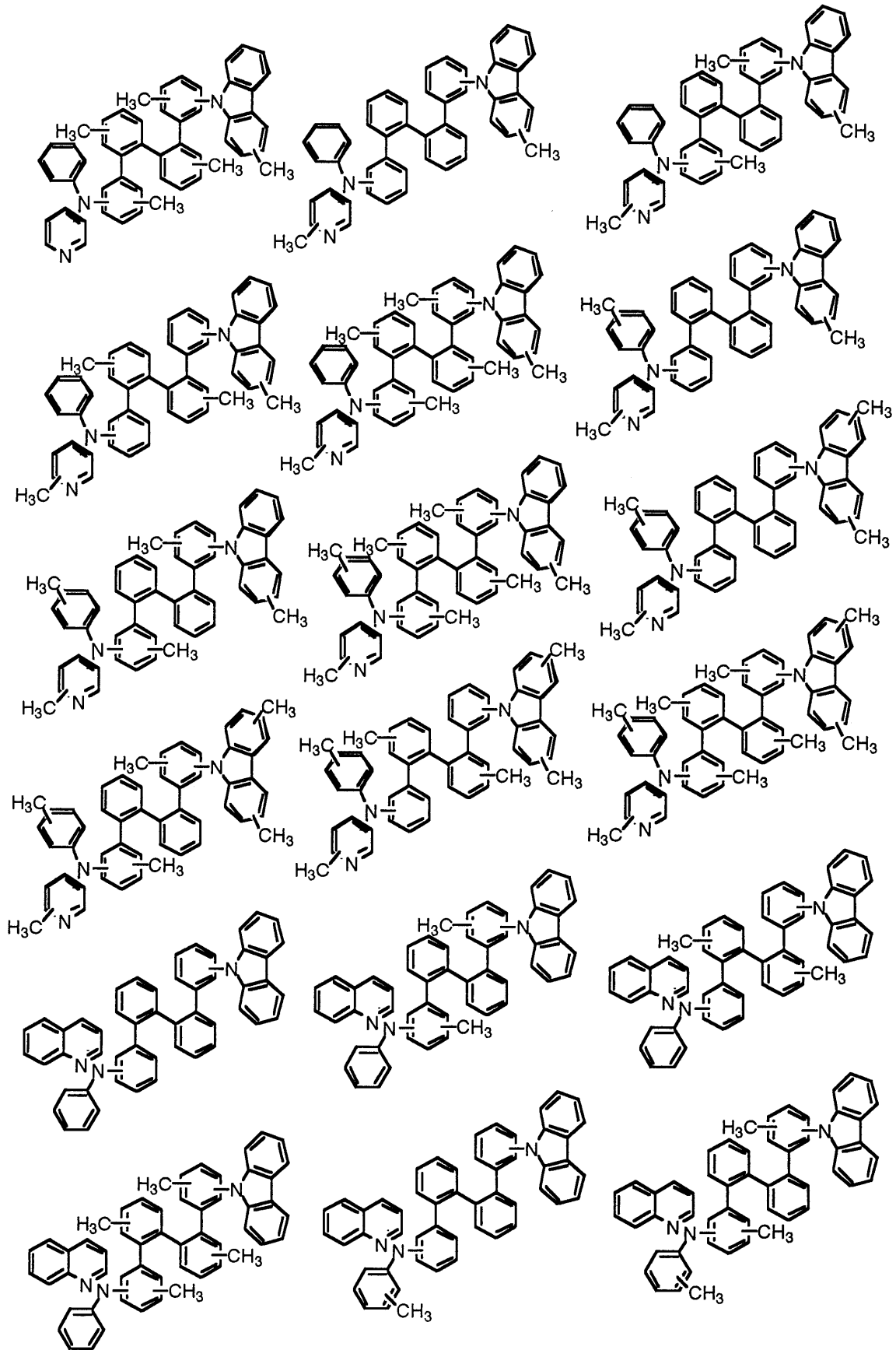
【 0 0 4 6 】

【化 4 4】



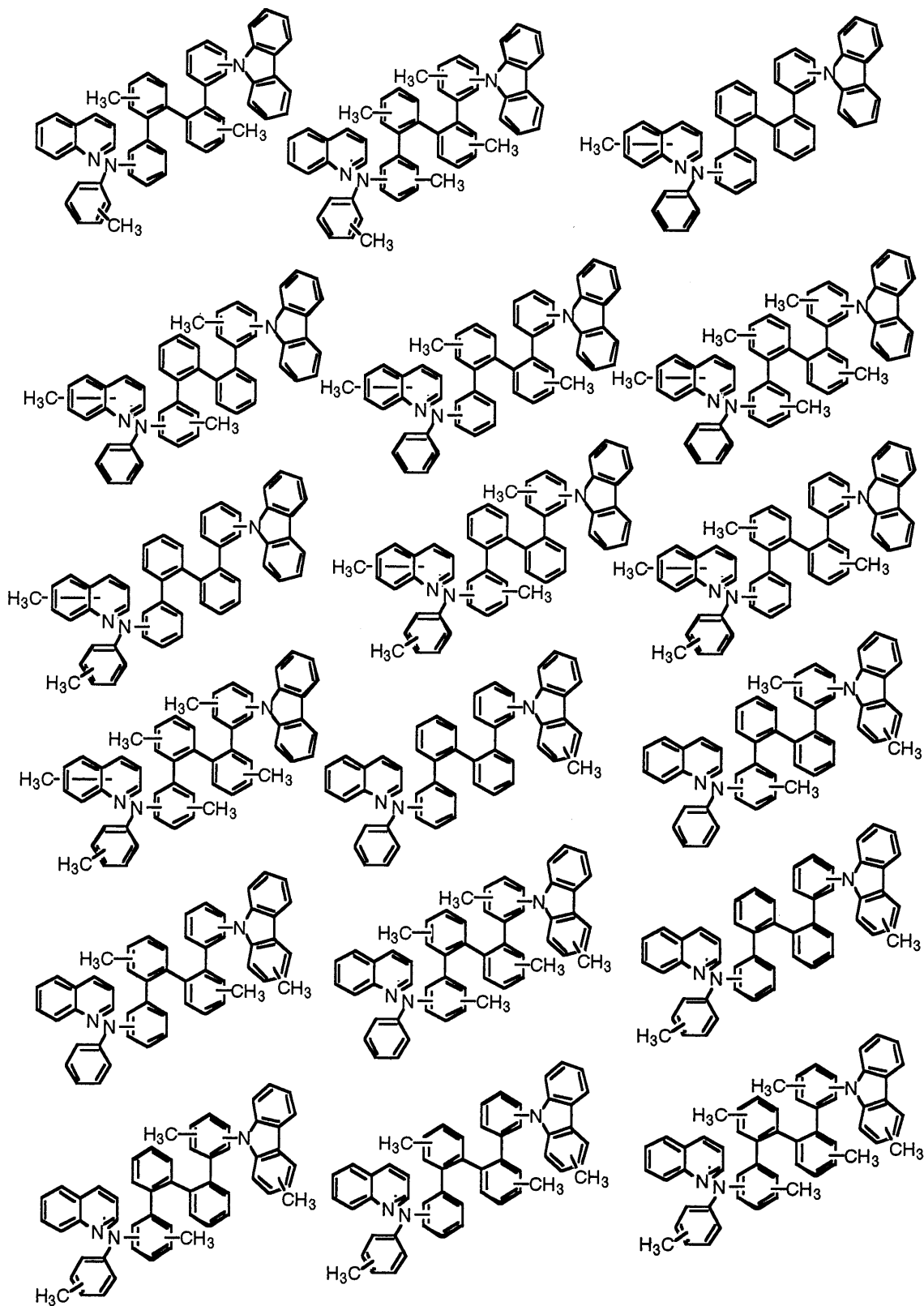
【 0 0 4 7 】

【化 4 5】



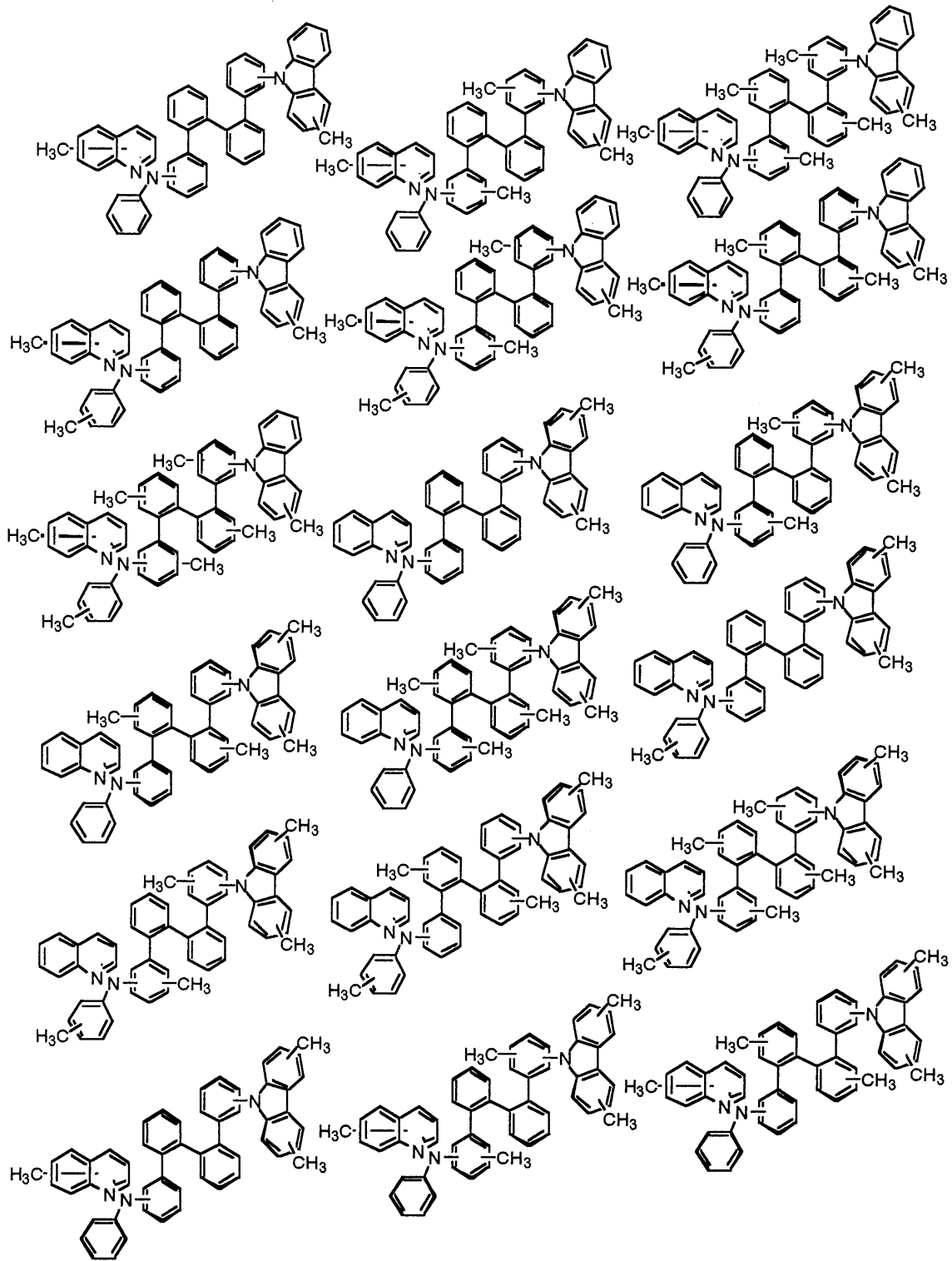
【0048】

【化 4 6】



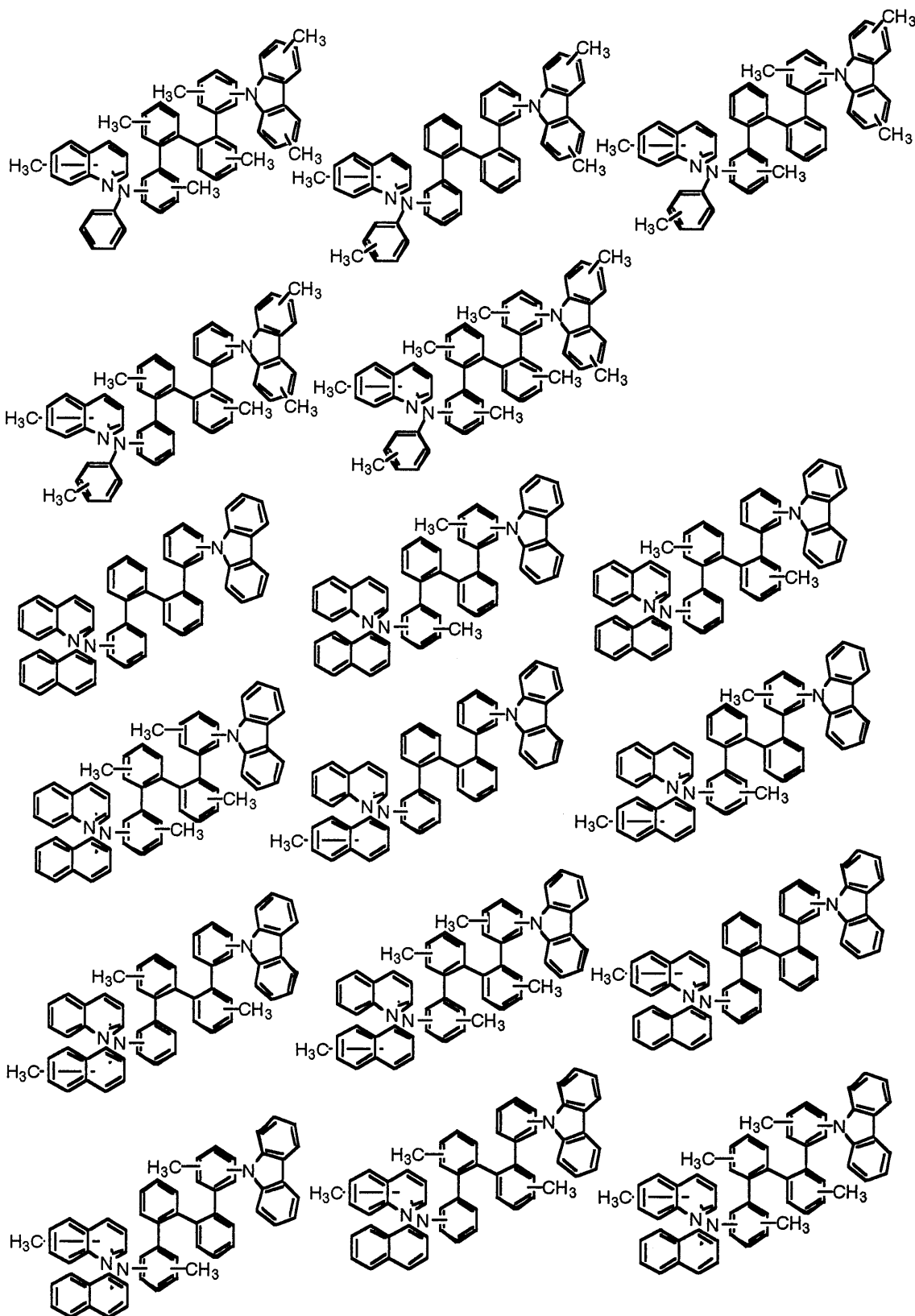
【 0 0 4 9 】

【化 47】



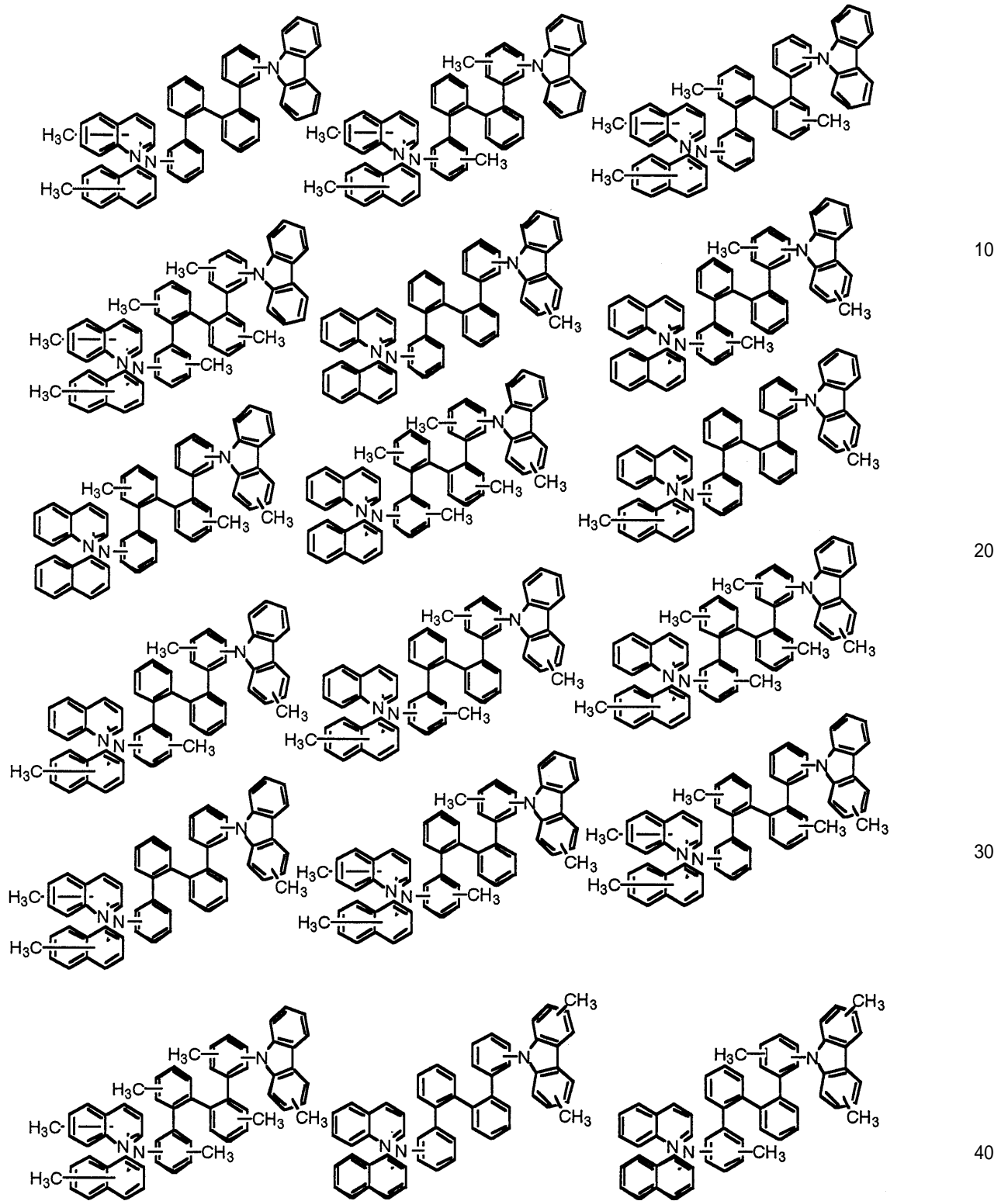
【0050】

【化 4 8】



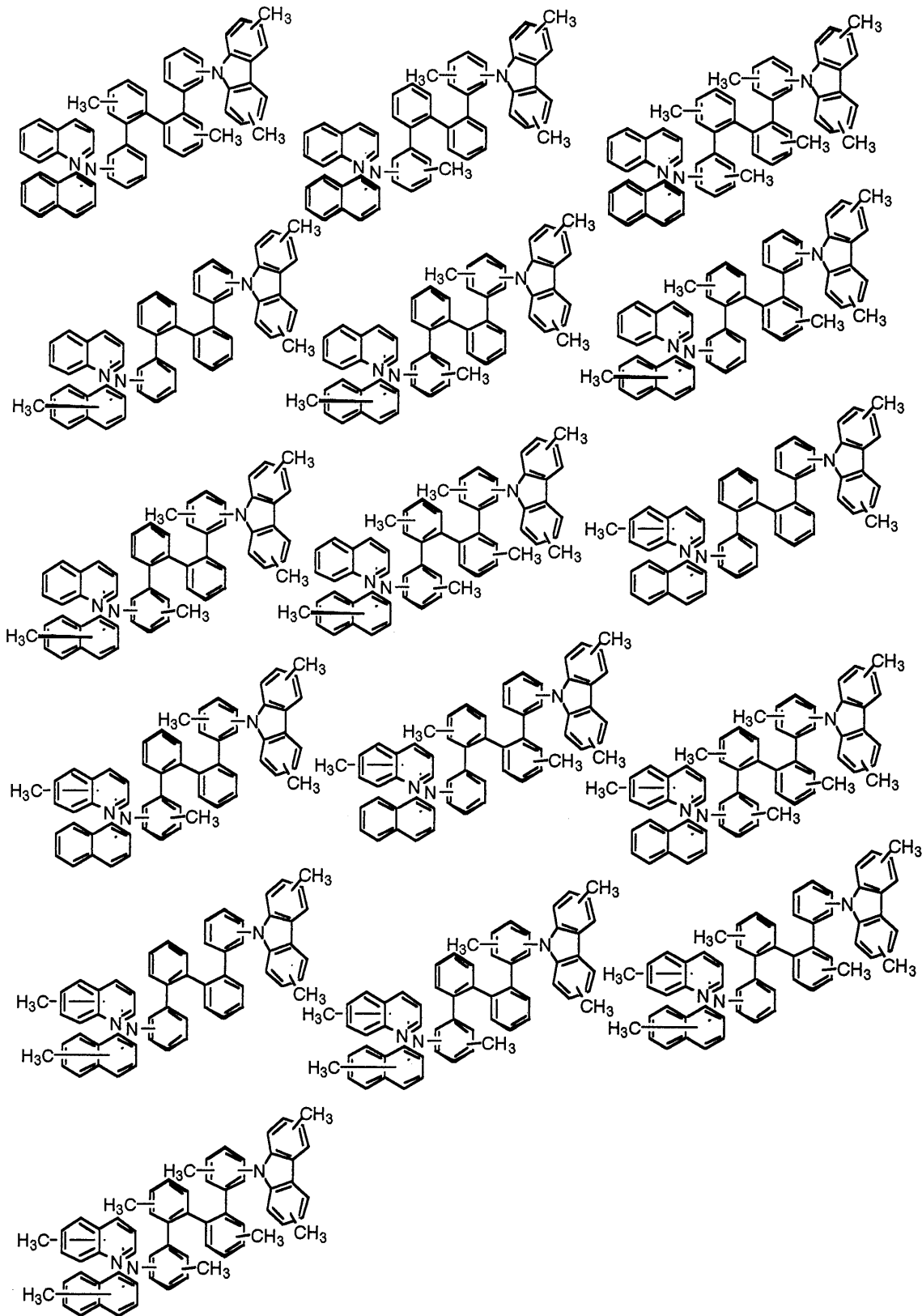
【 0 0 5 1 】

【化 49】



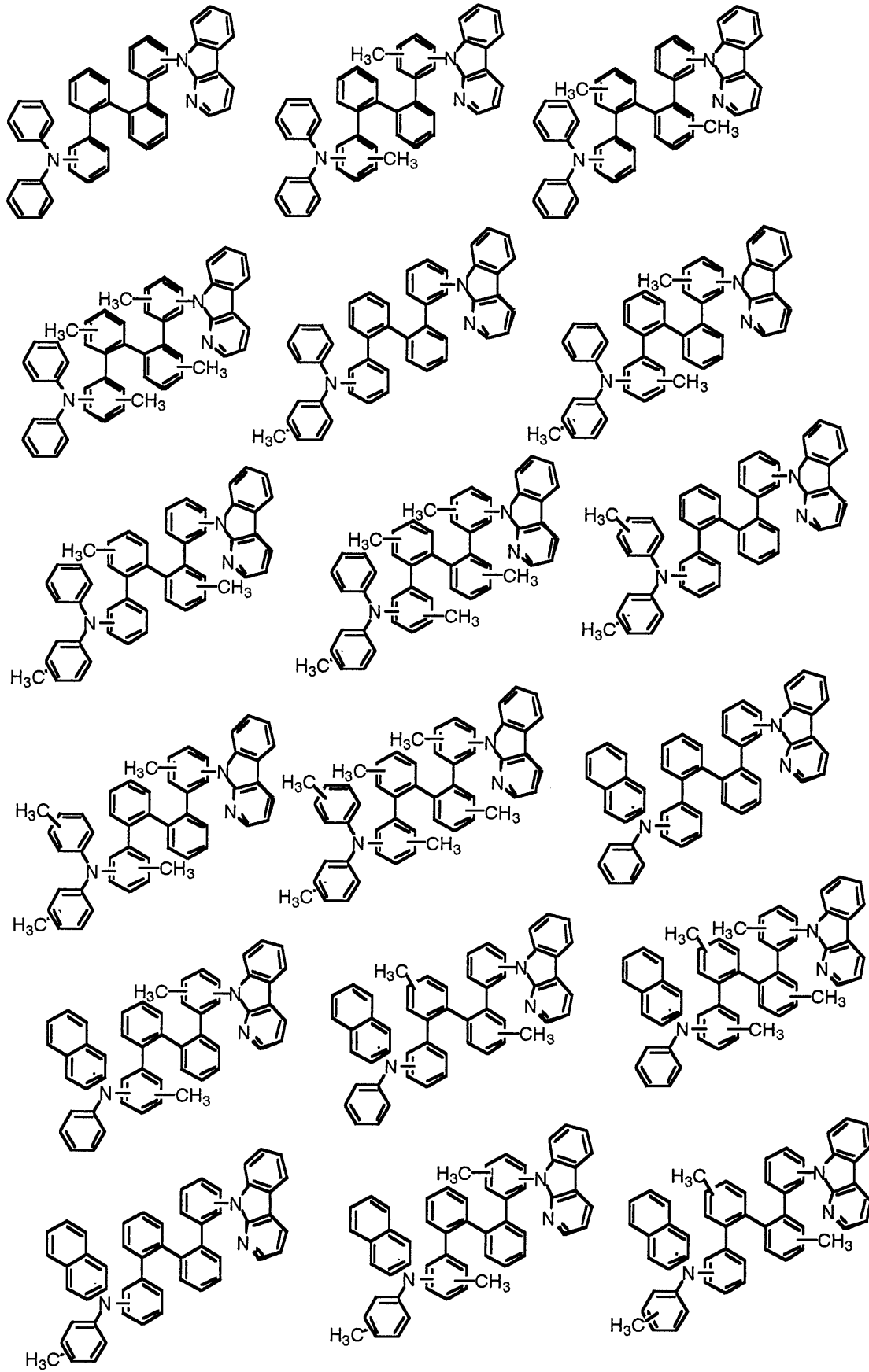
【0052】

【化 5 0】



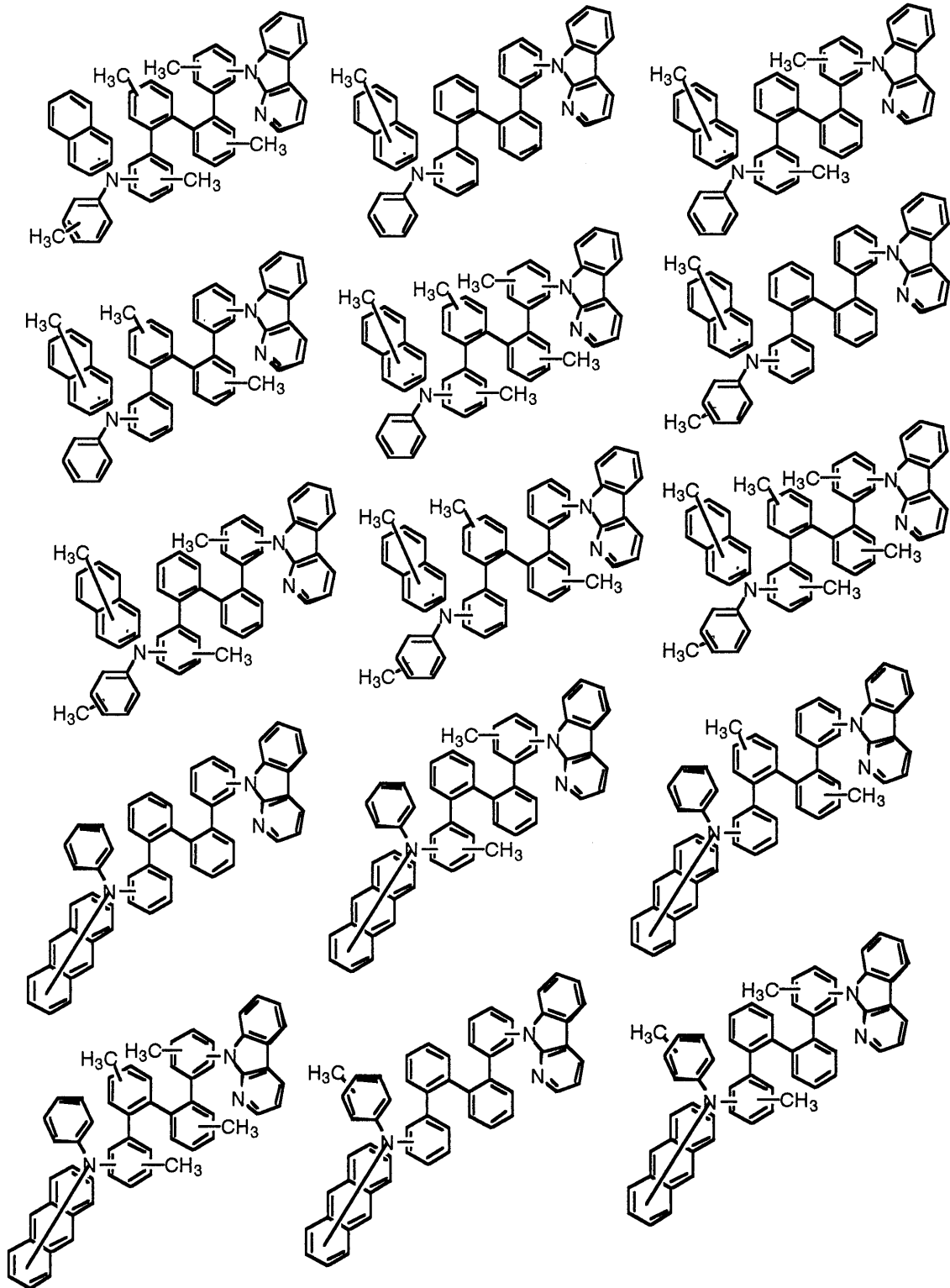
【0 0 5 3】

【化 5 1】



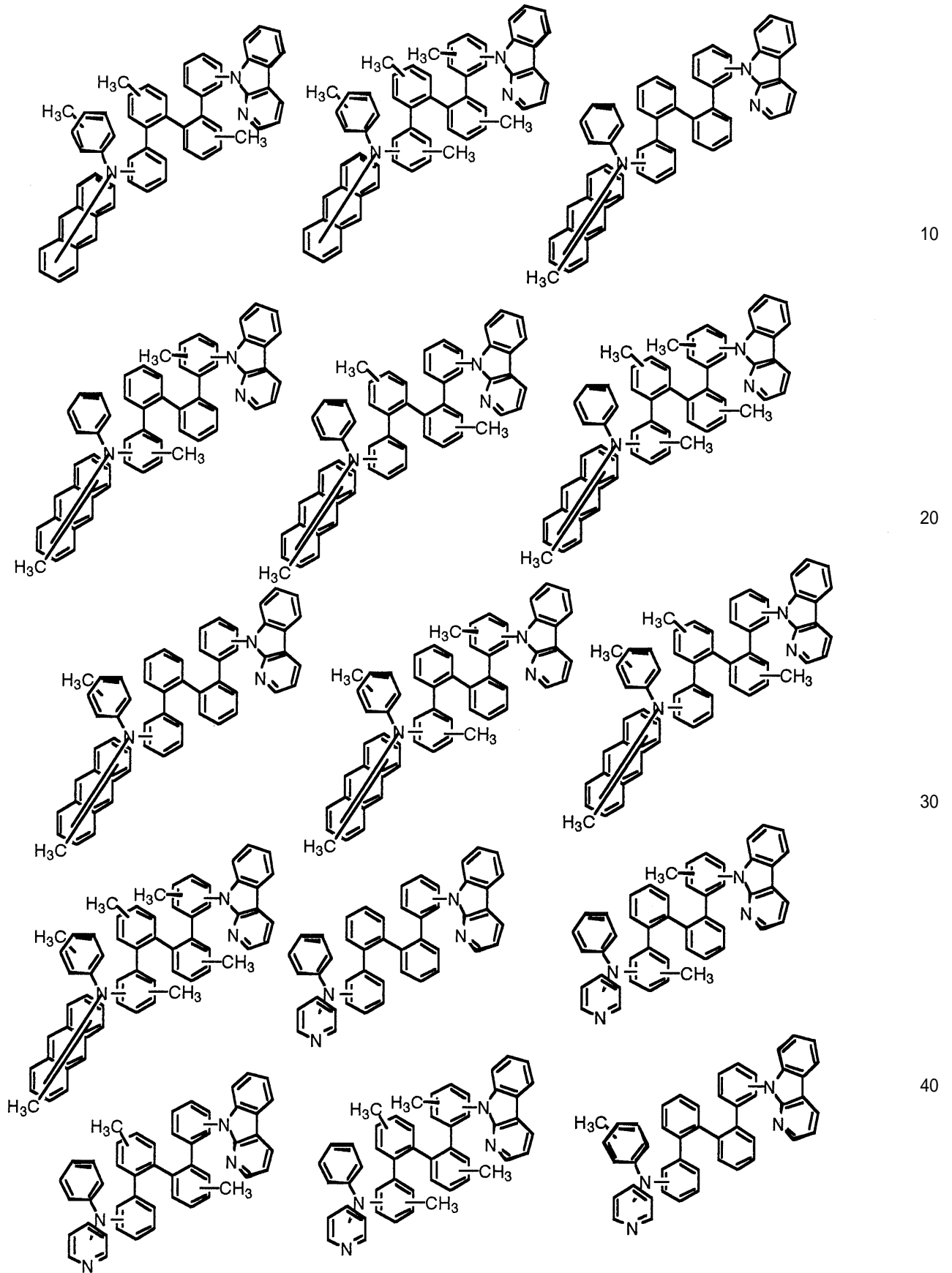
【 0 0 5 4 】

【化 5 2】



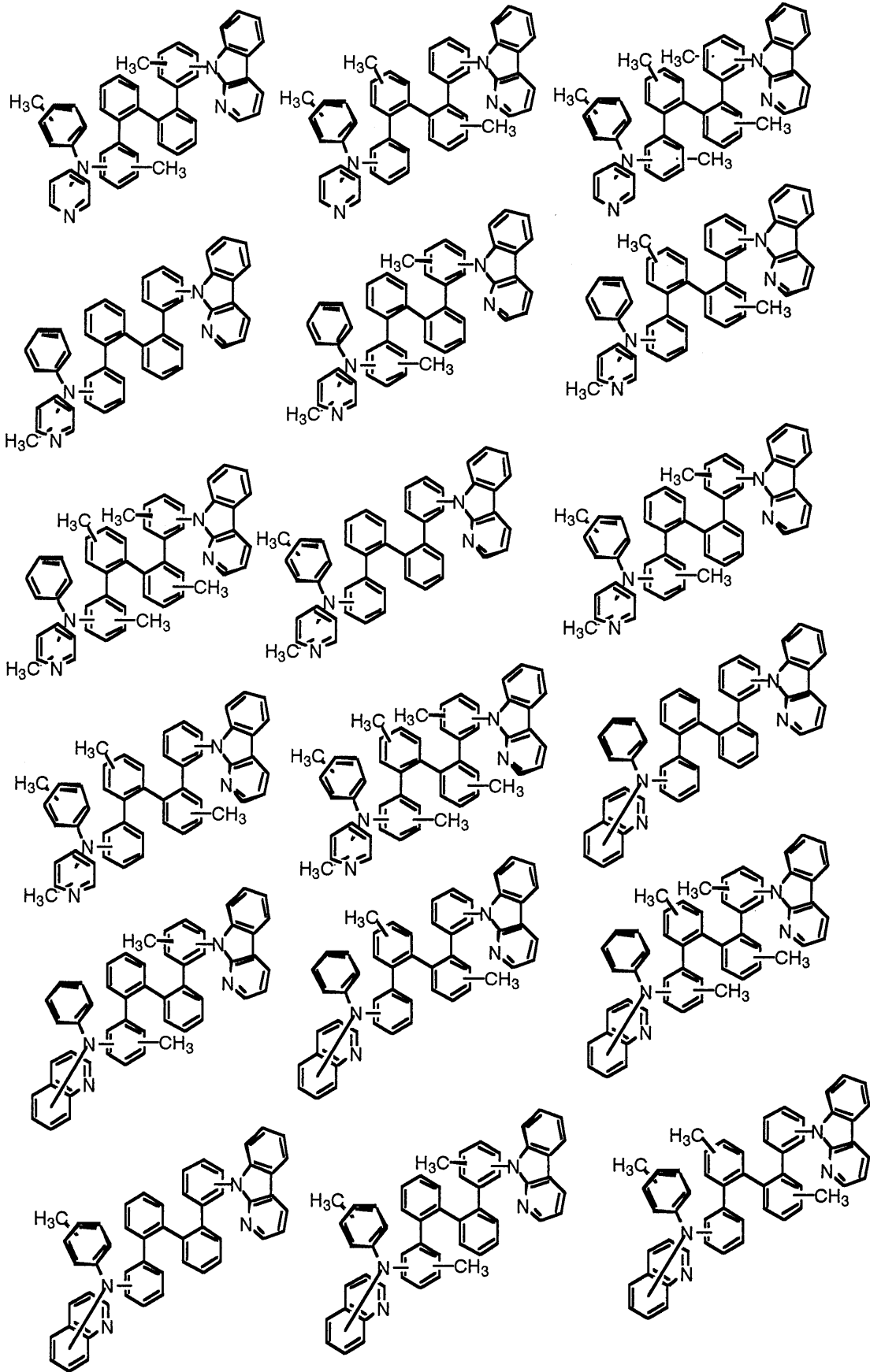
【 0 0 5 5 】

【化 5 3】



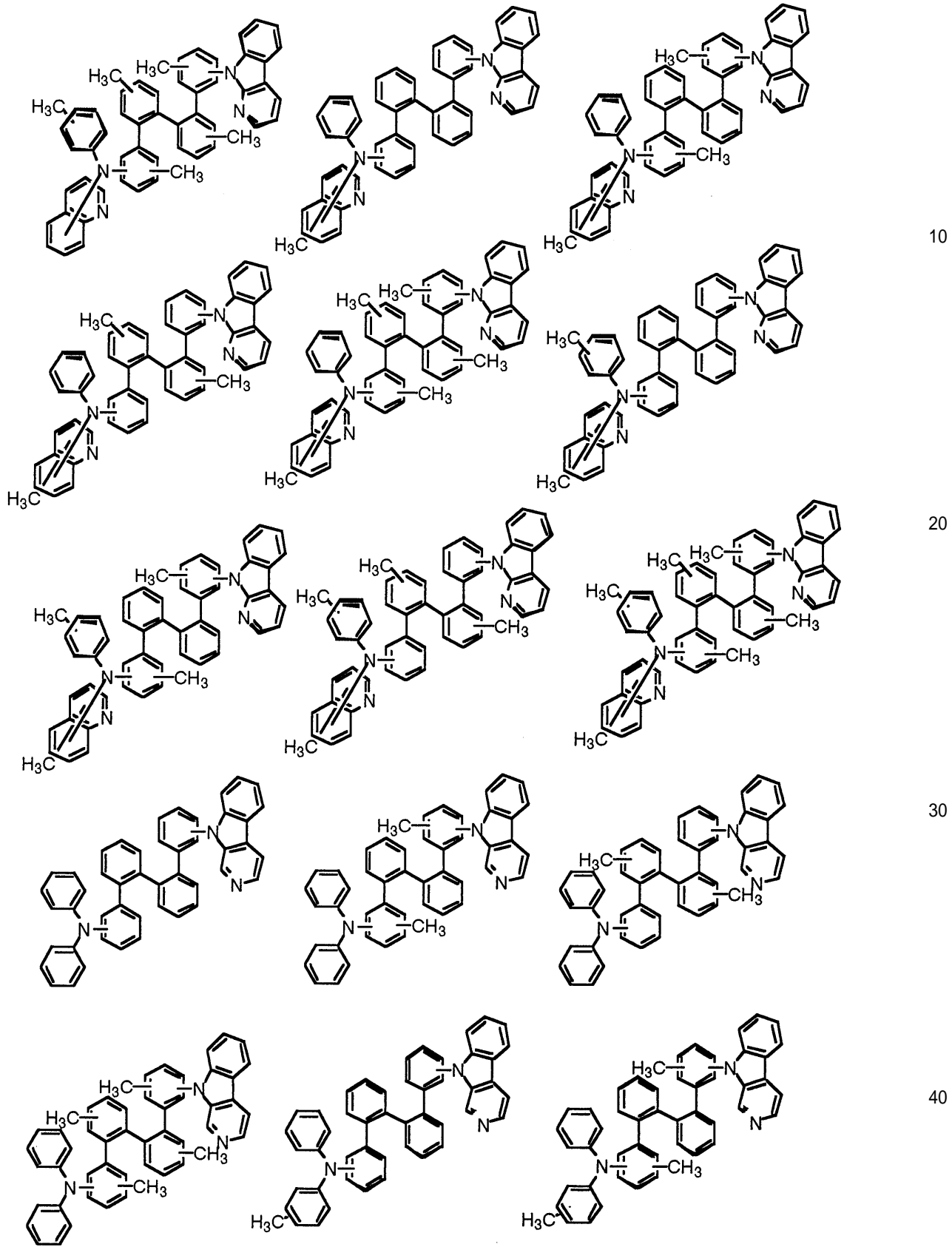
【 0 0 5 6 】

【化 5 4】



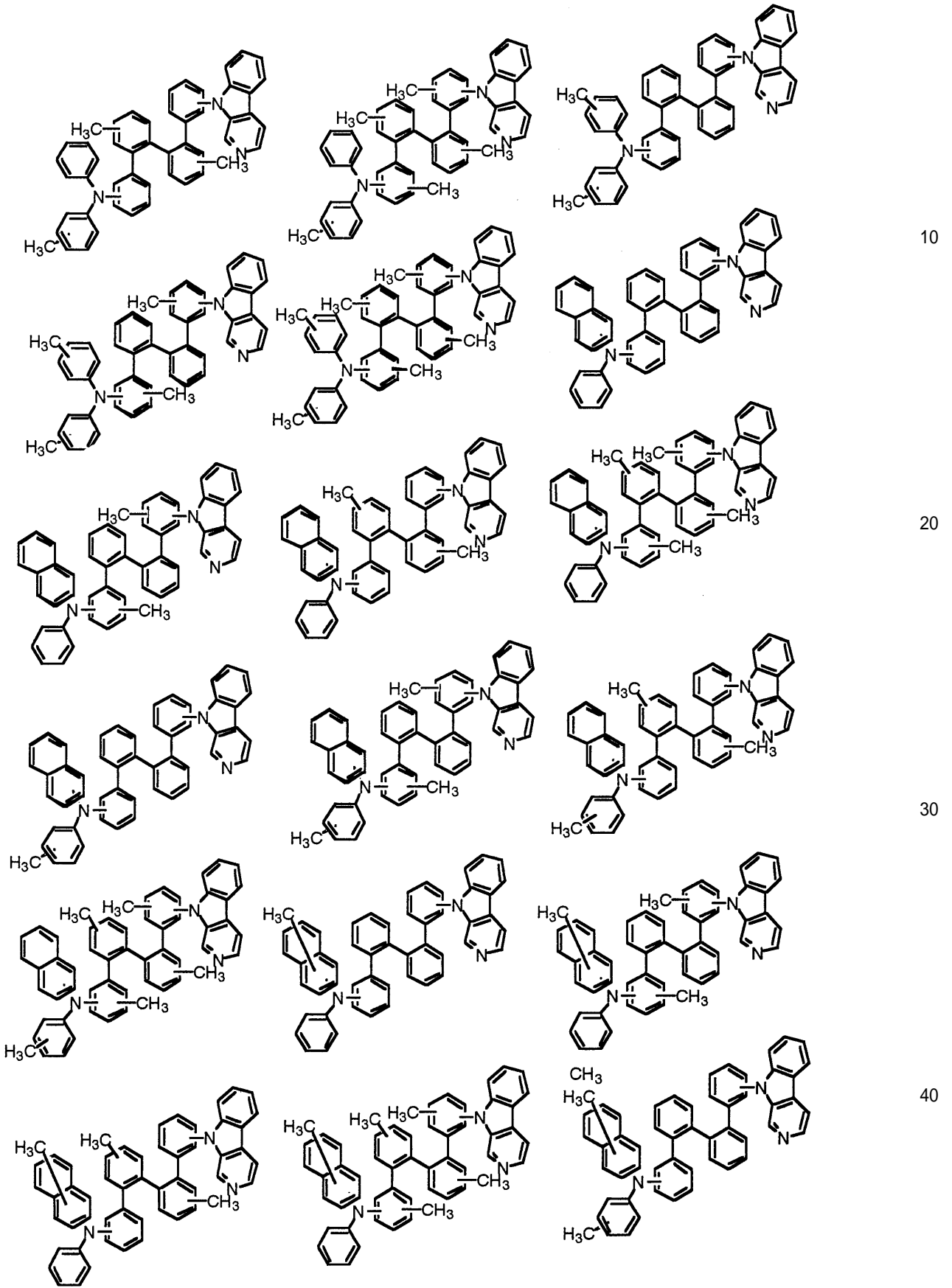
【0057】

【化 5 5】



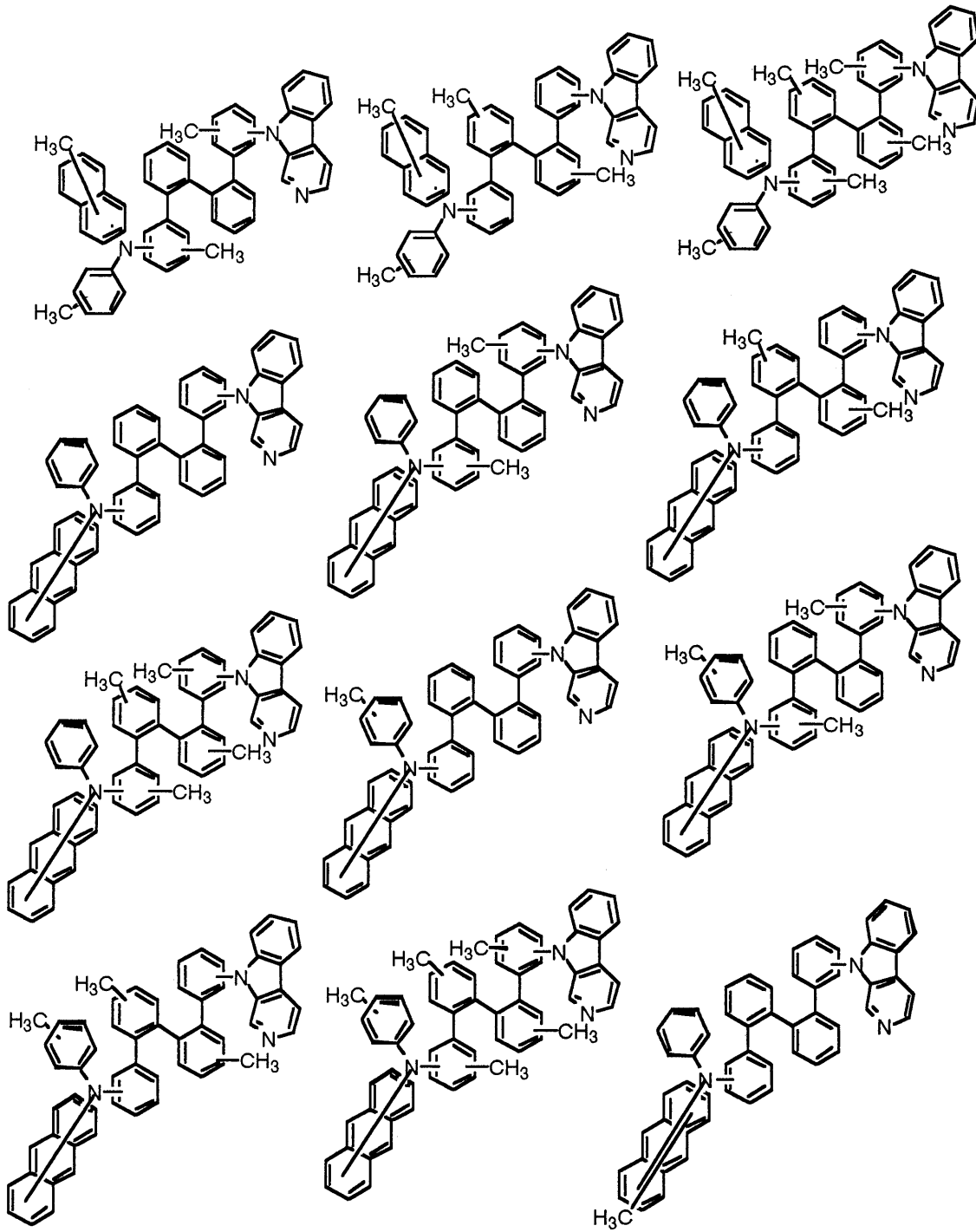
【0058】

【化 5 6】



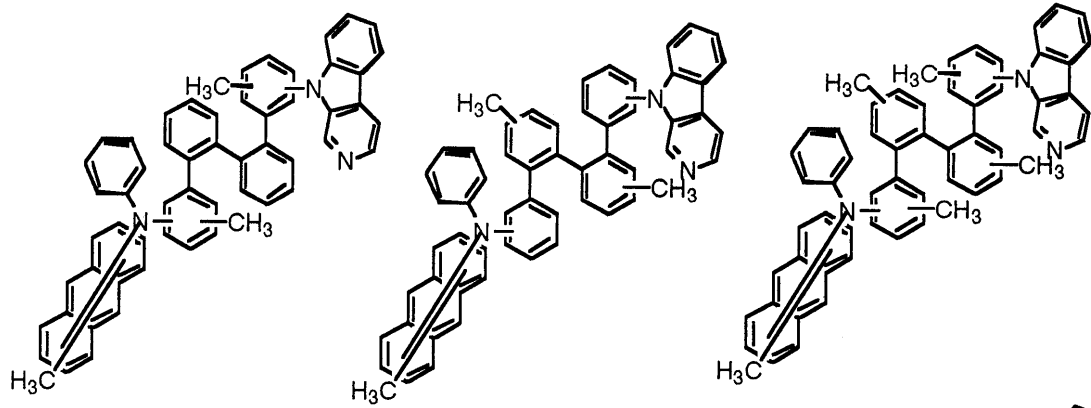
【0059】

【化 5 7】

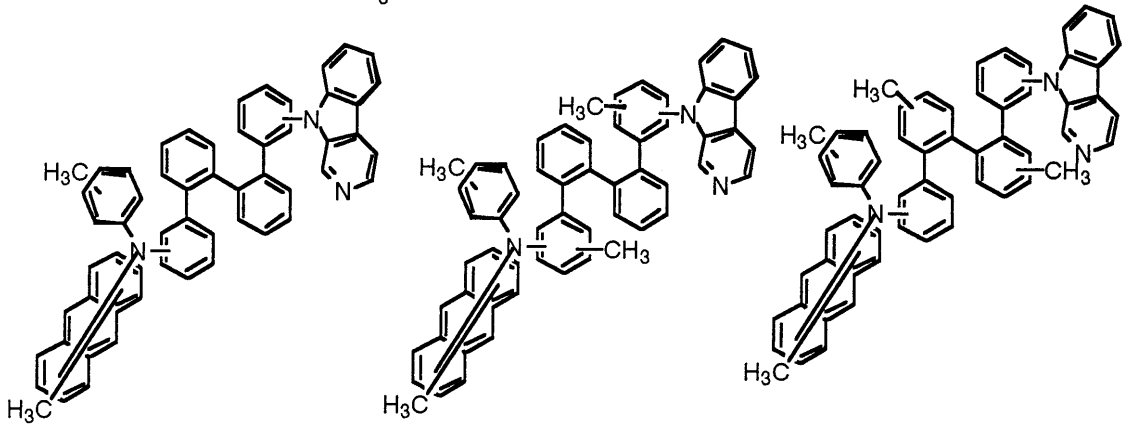


【 0 0 6 0 】

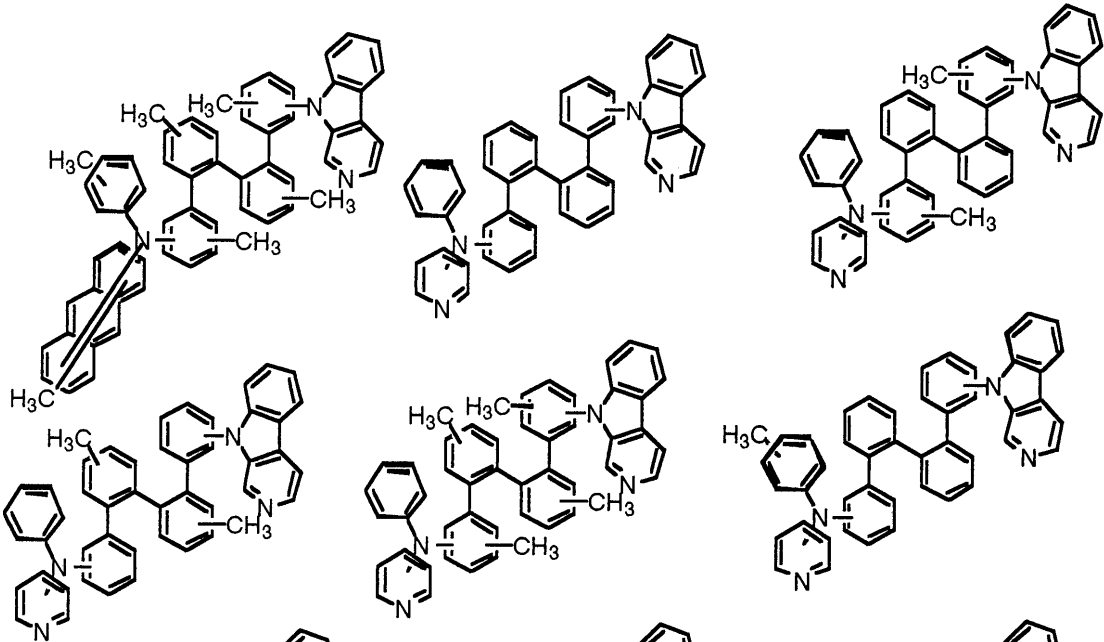
【化 5 8】



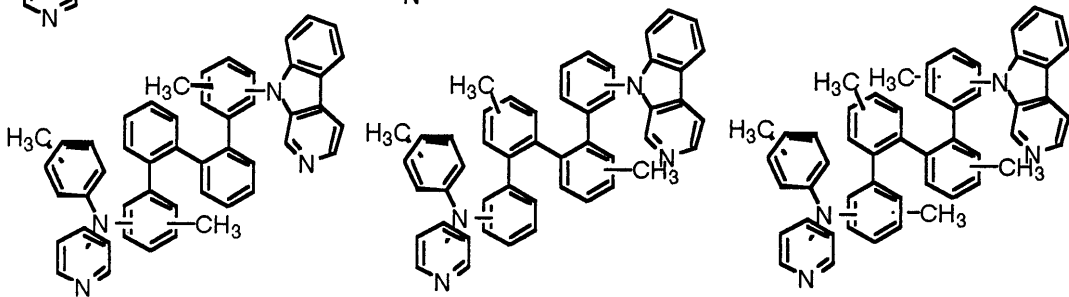
10



20



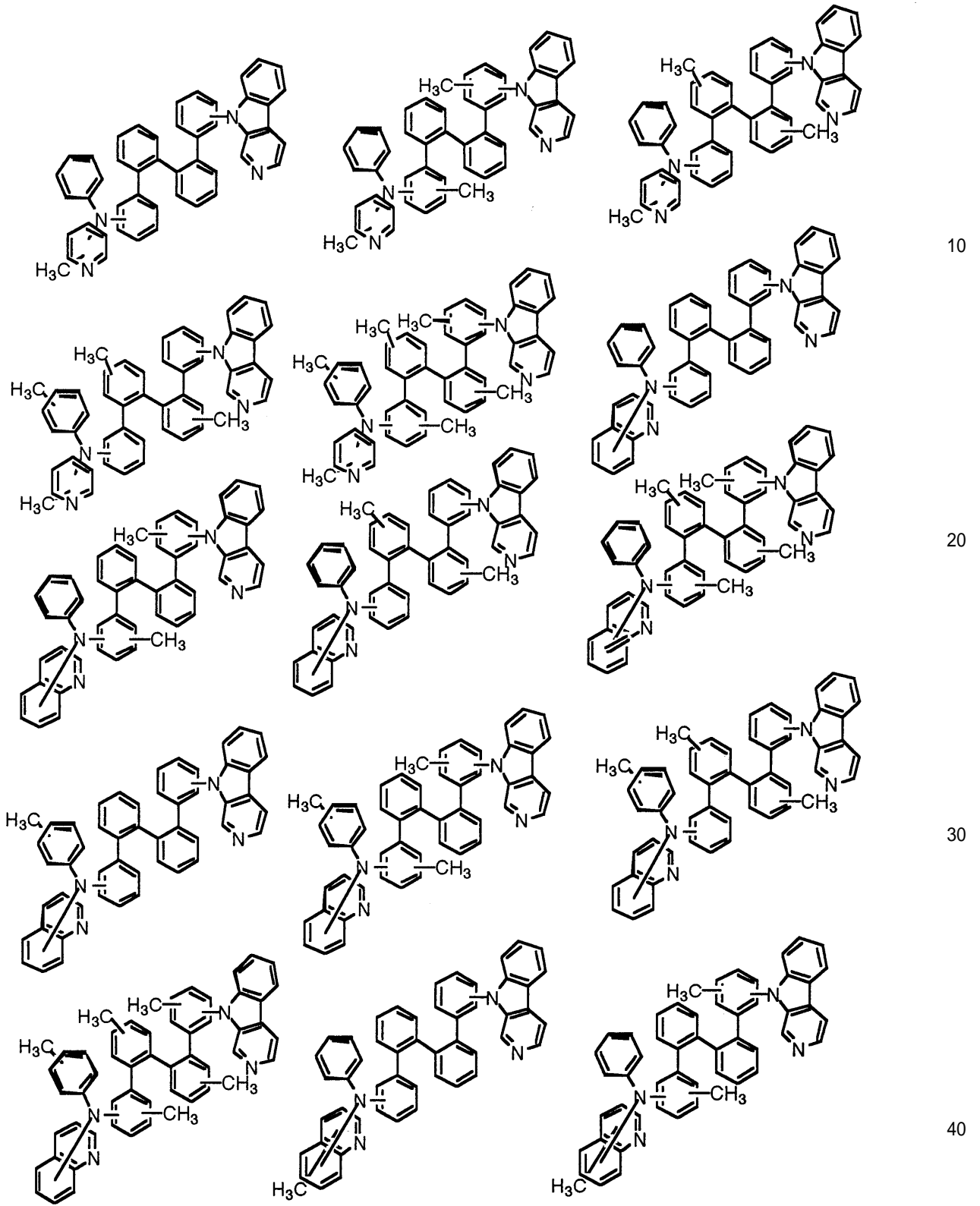
30



40

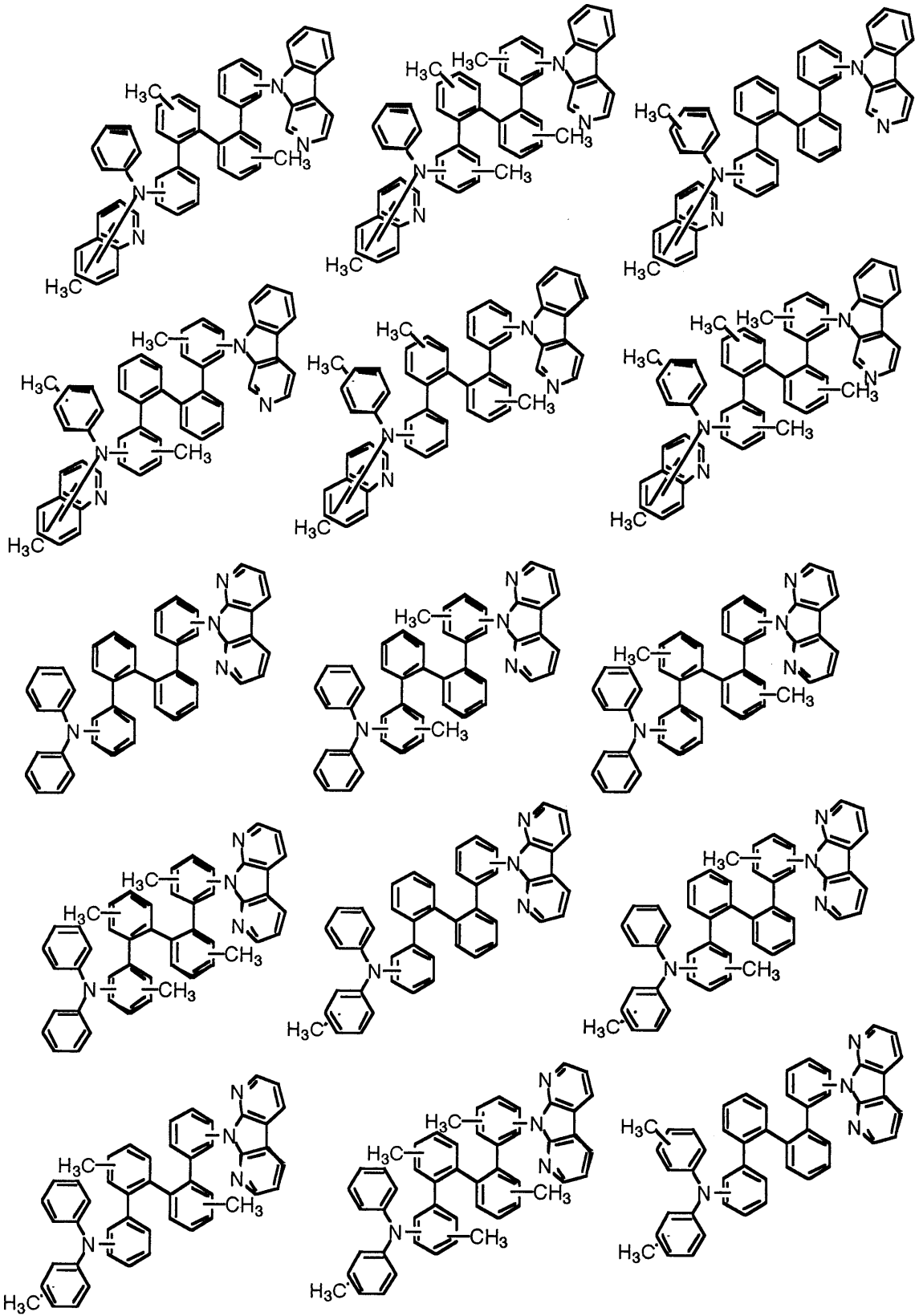
【 0 0 6 1 】

【化59】



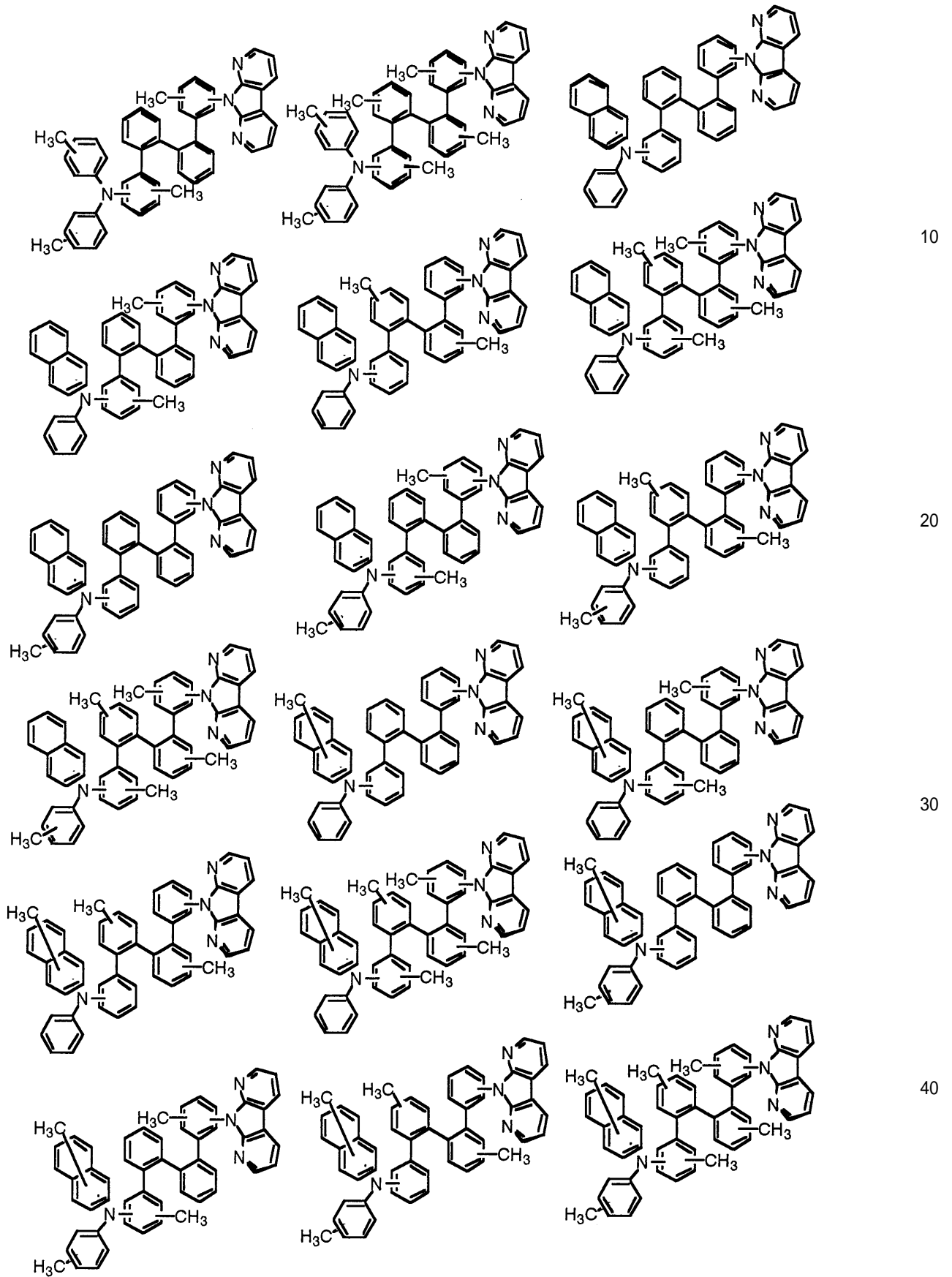
【0062】

【化 6 0】



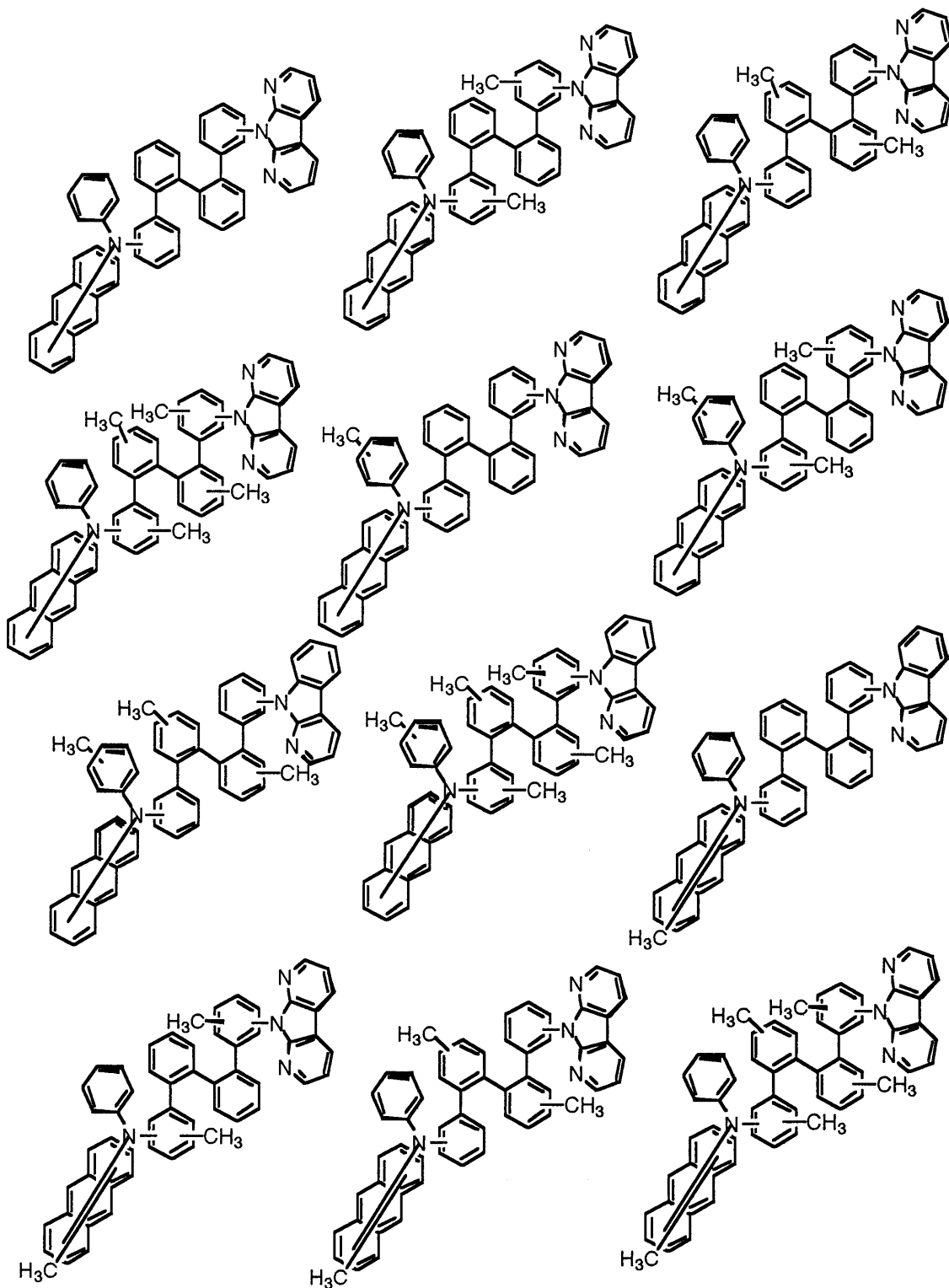
【 0 0 6 3 】

【化 6 1】



【 0 0 6 4 】

【化 6 2】



10

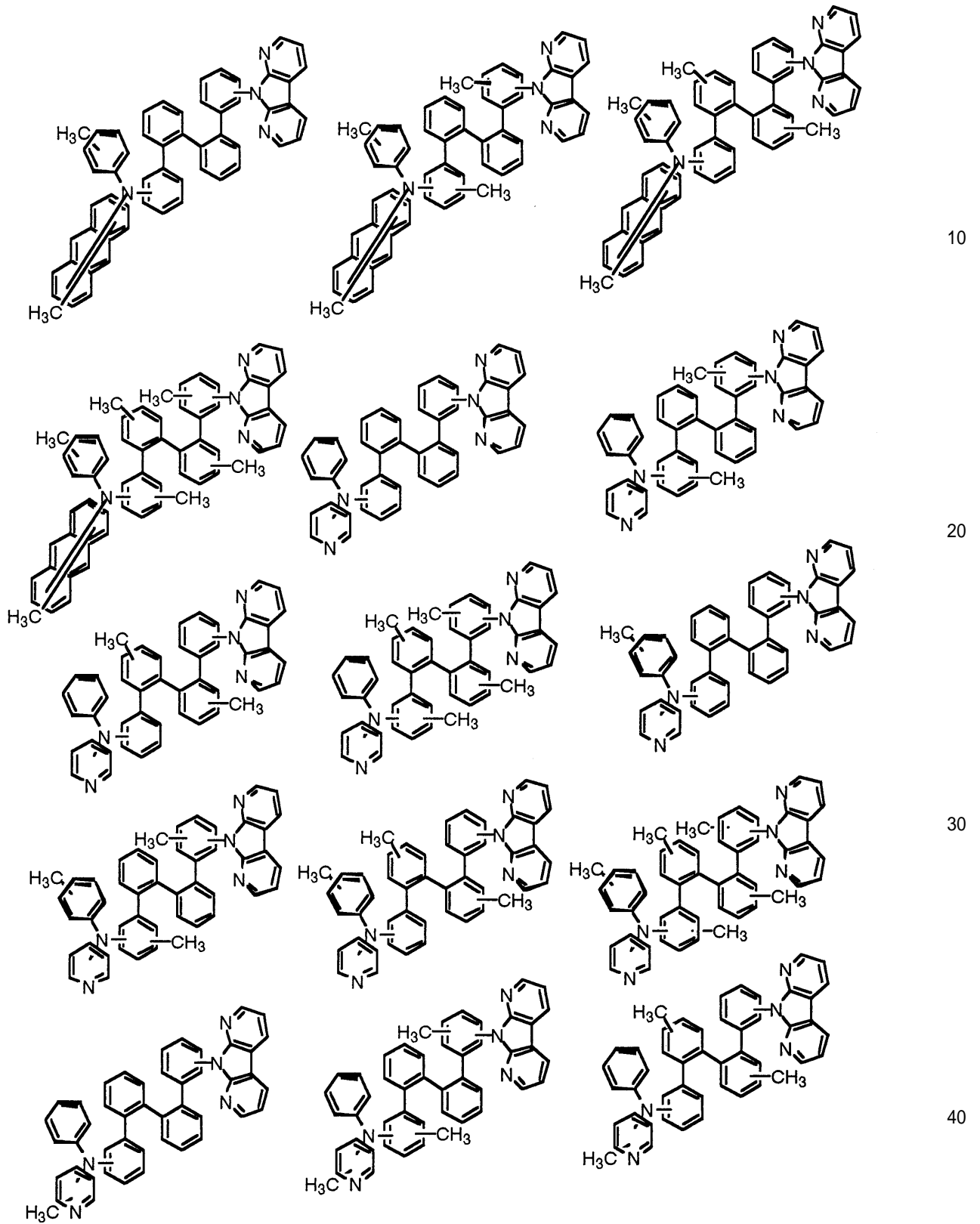
20

30

40

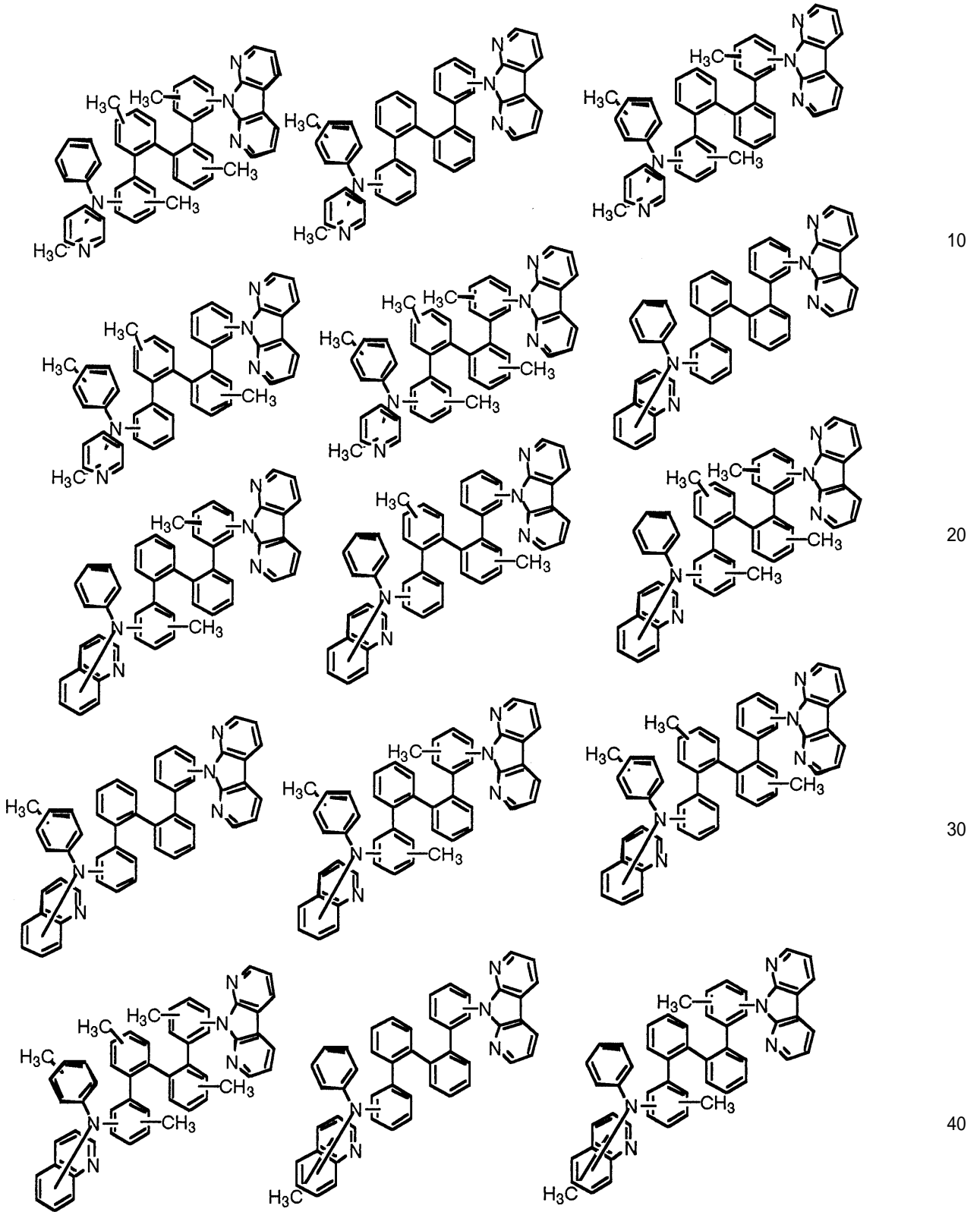
【 0 0 6 5 】

【化 6 3】



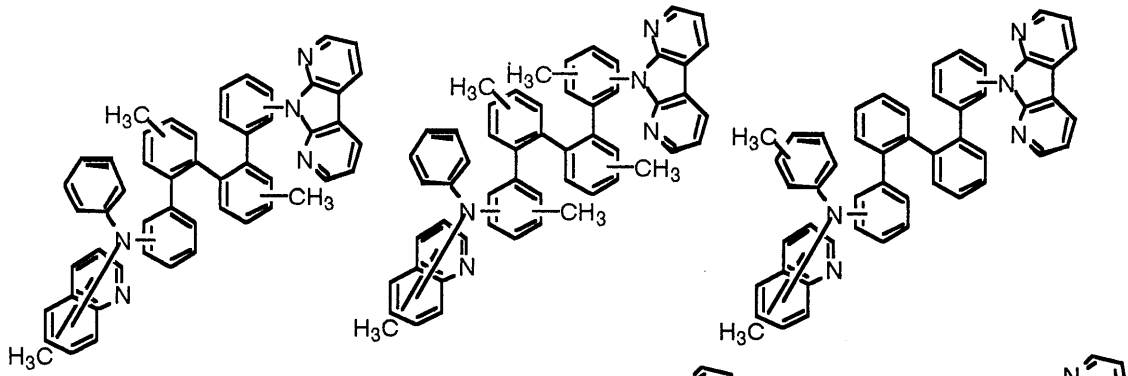
【 0 0 6 6 】

【化 6 4】

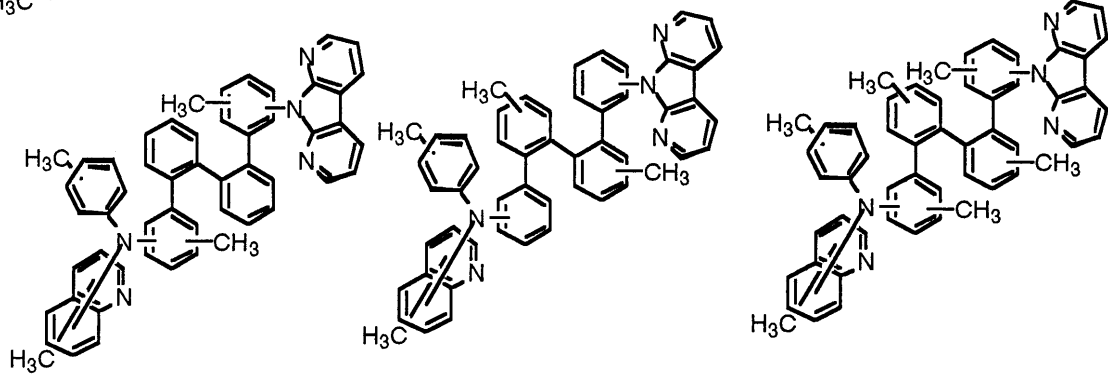


【0067】

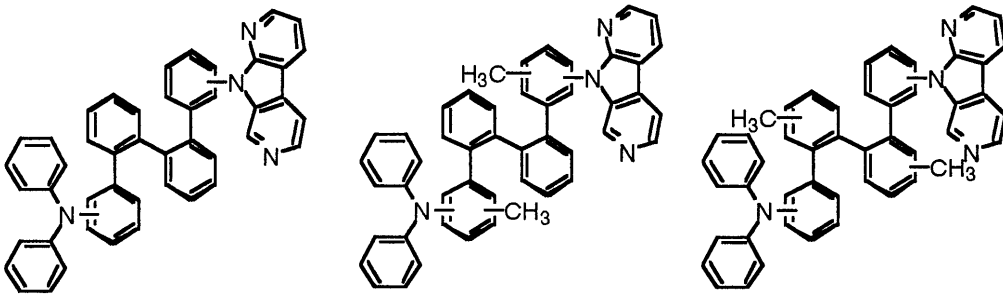
【化 6 5】



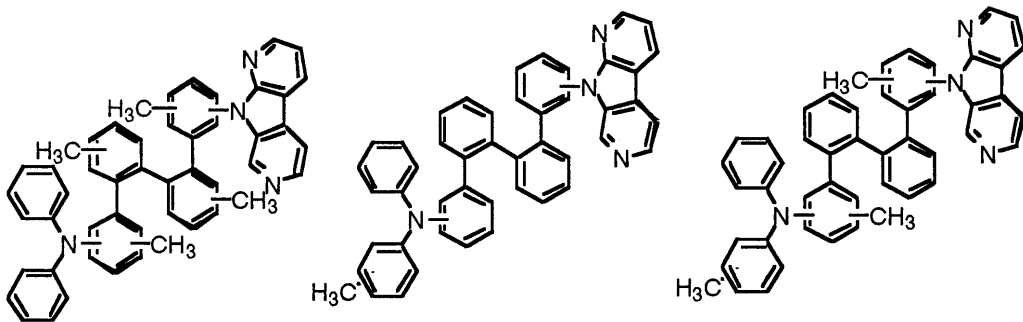
10



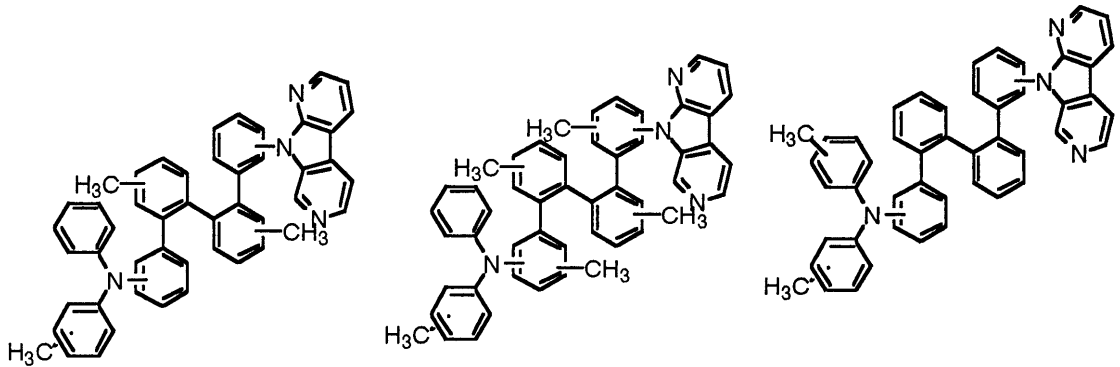
20



30

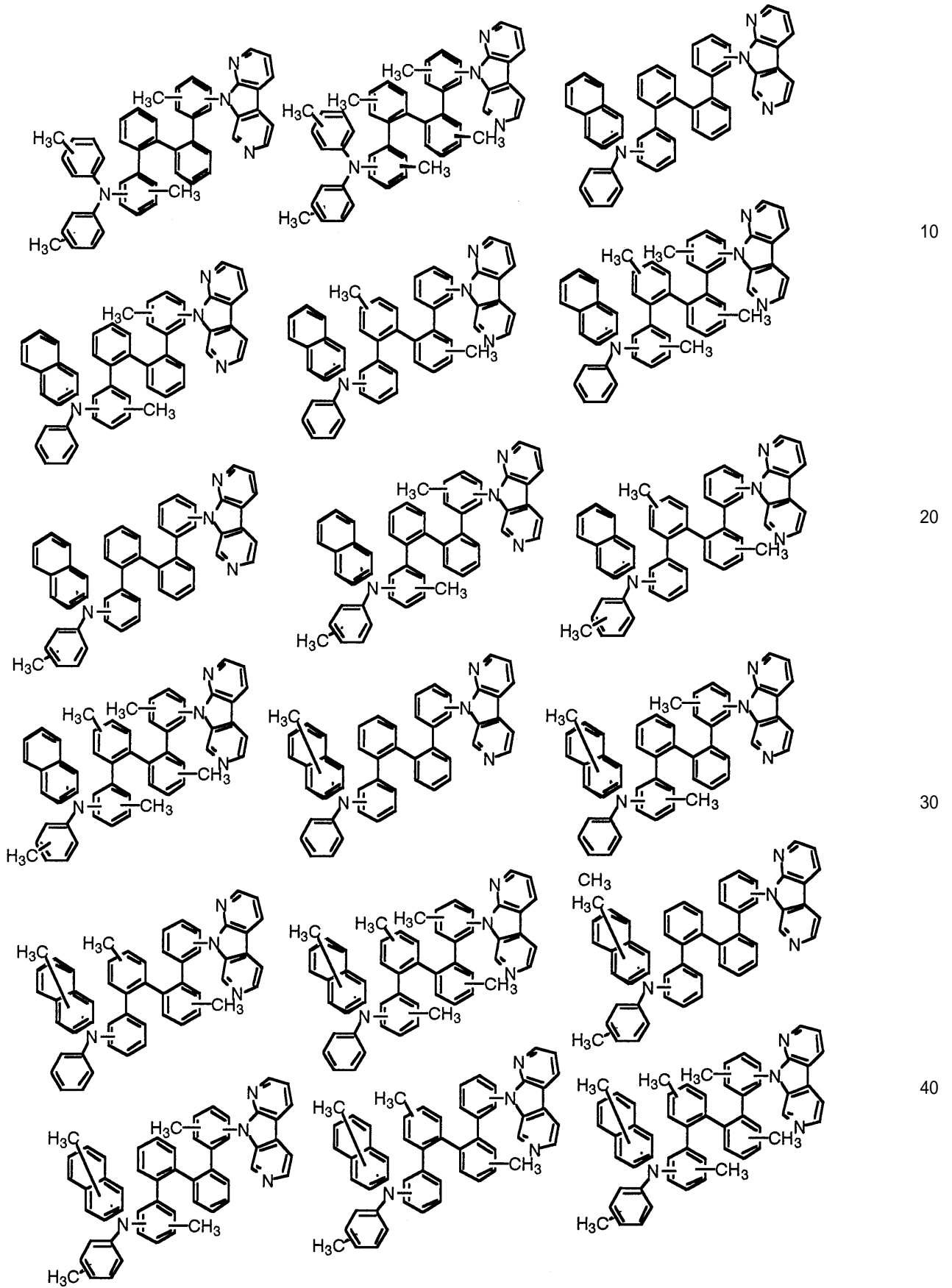


40



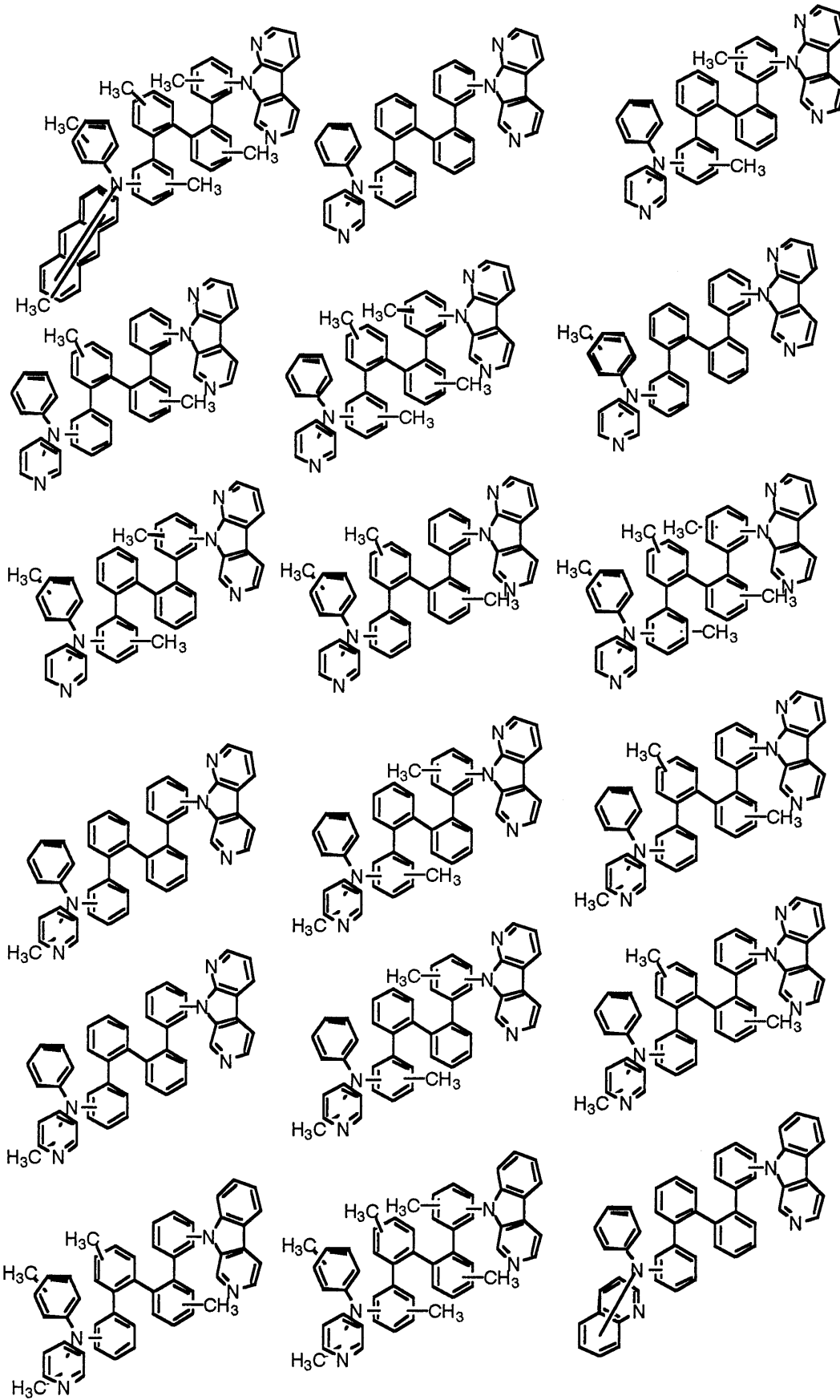
【 0 0 6 8 】

【化 6 6】



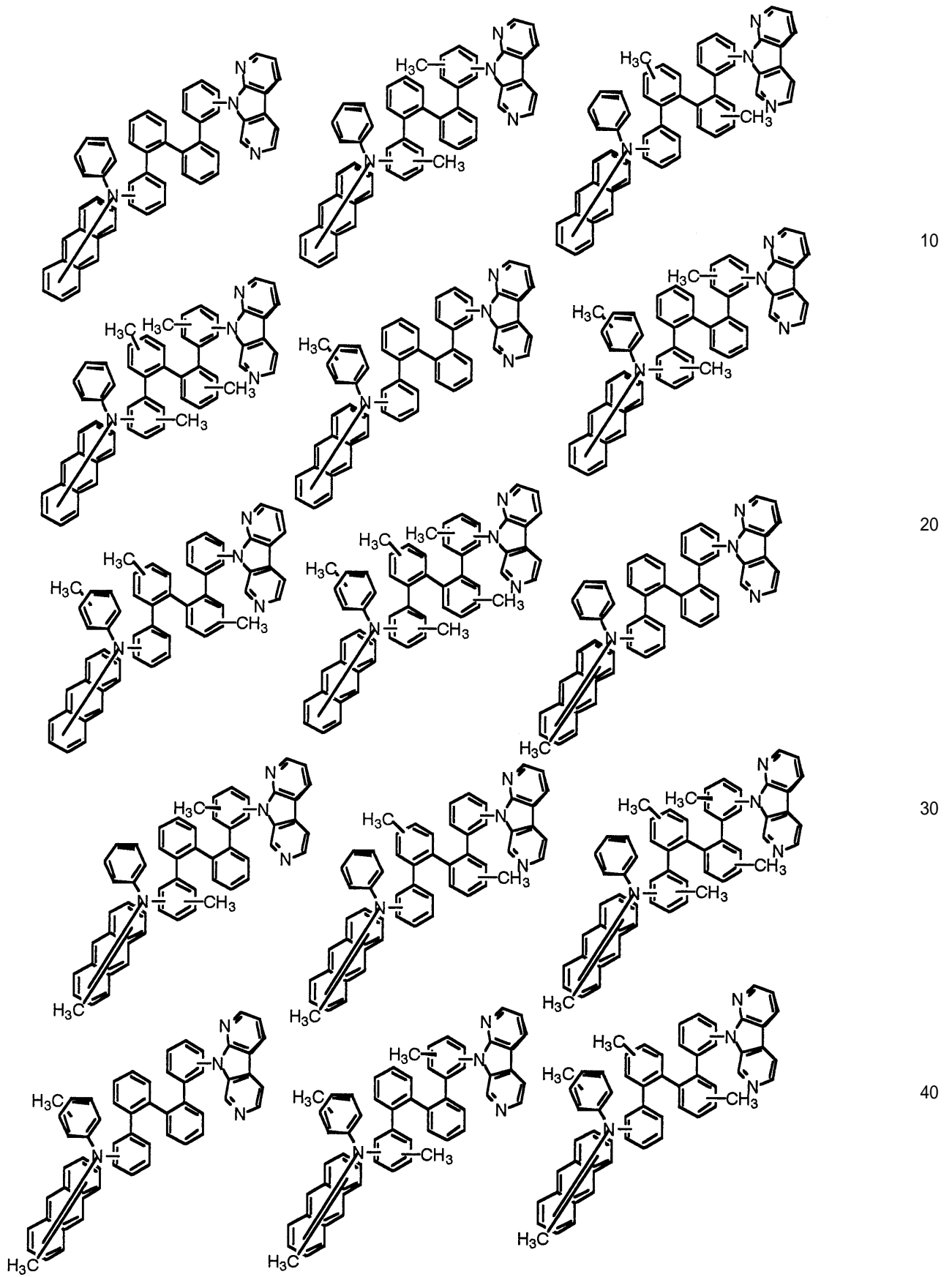
【 0 0 6 9】

【化 67】



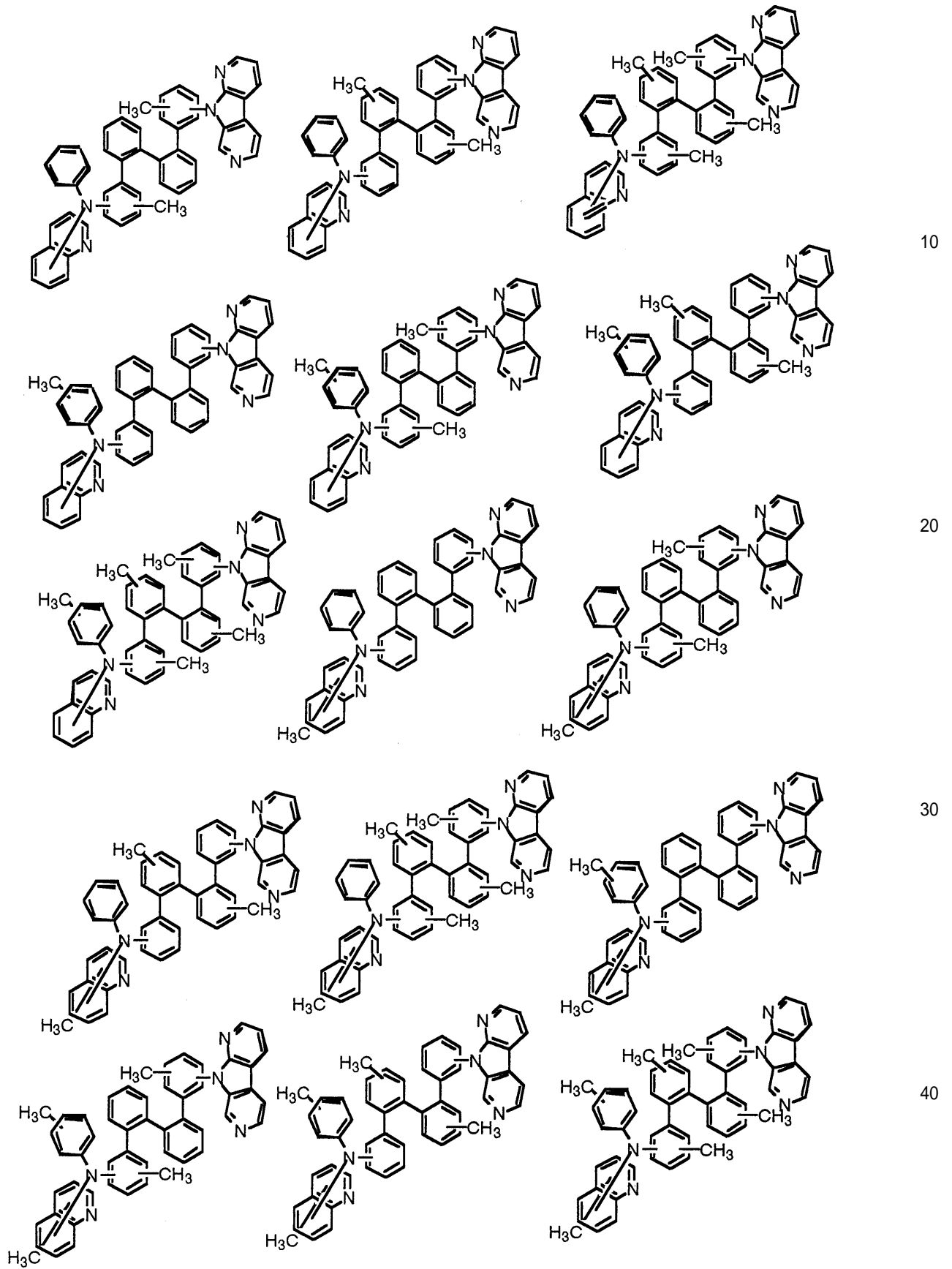
【0070】

【化 6 8】



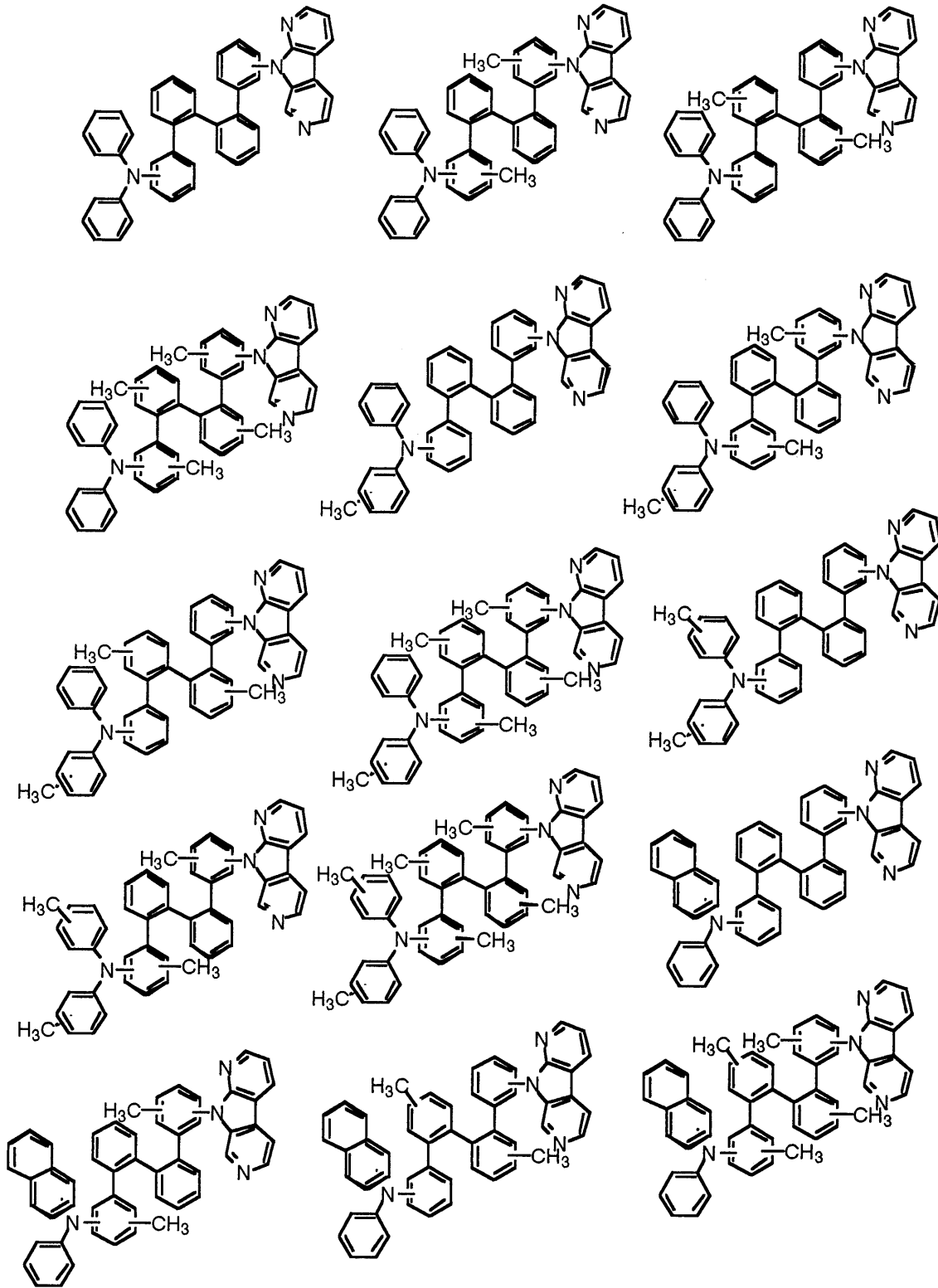
【0071】

【化69】



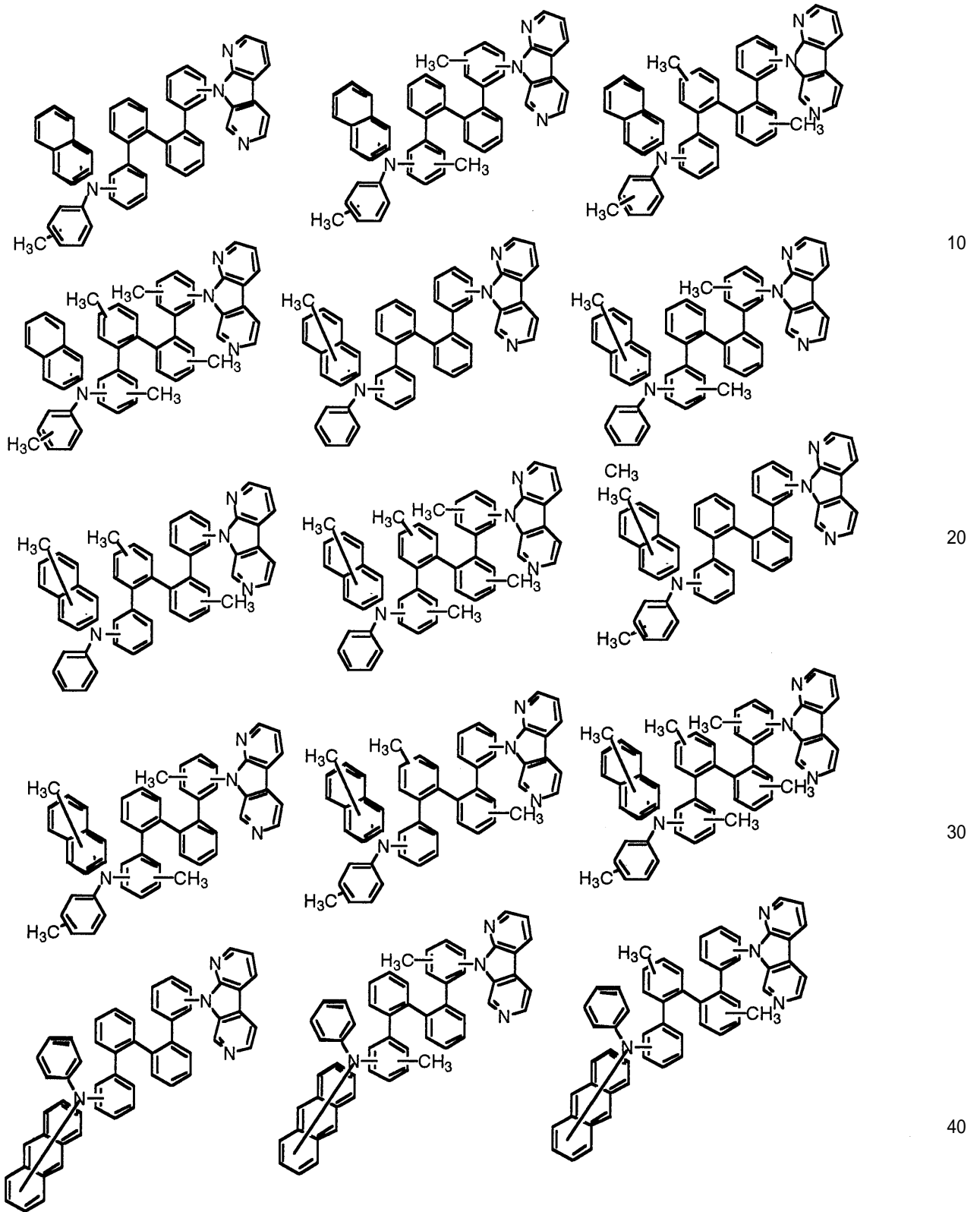
【0072】

【化 7 0】



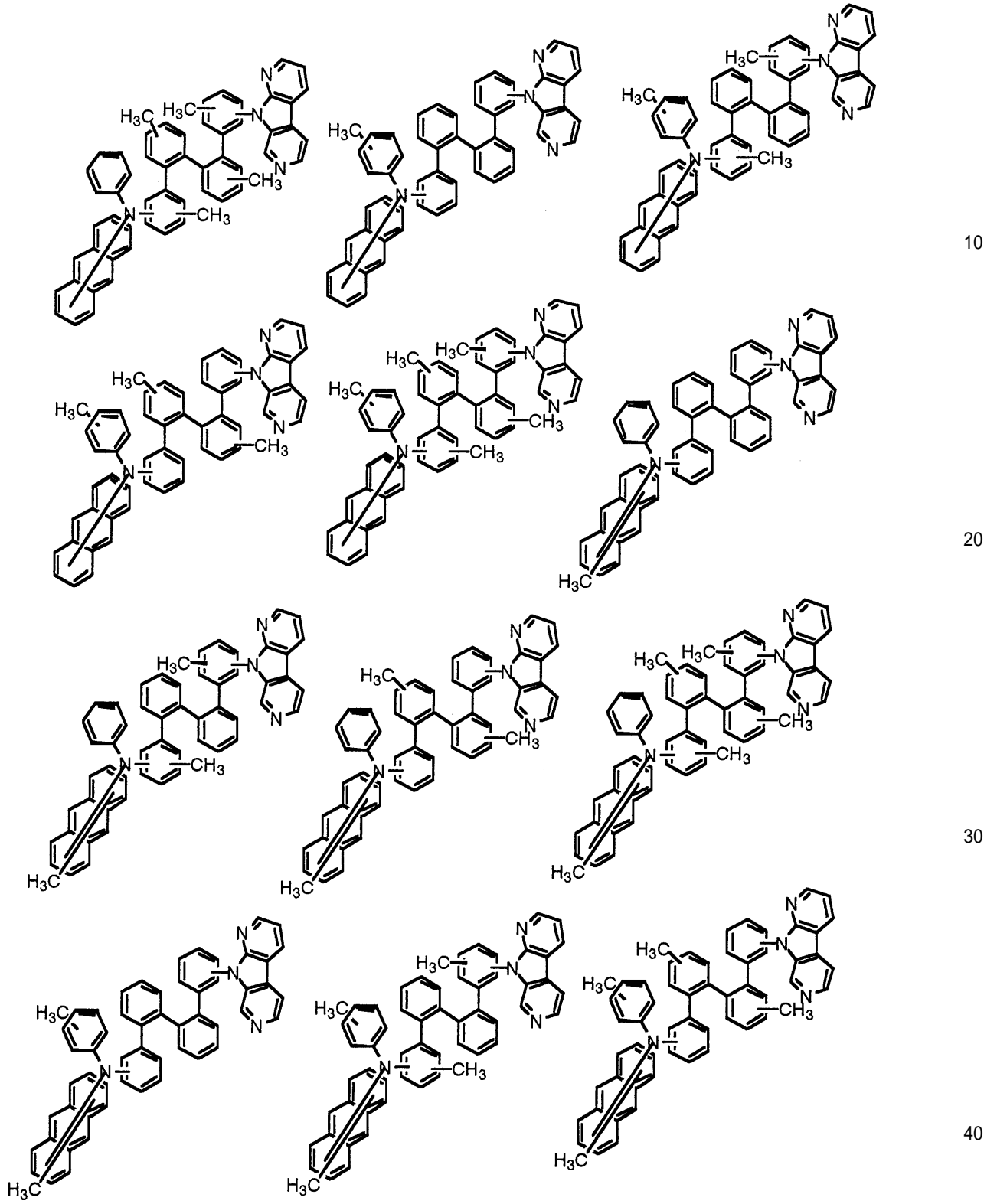
【 0 0 7 3】

【化 7 1】



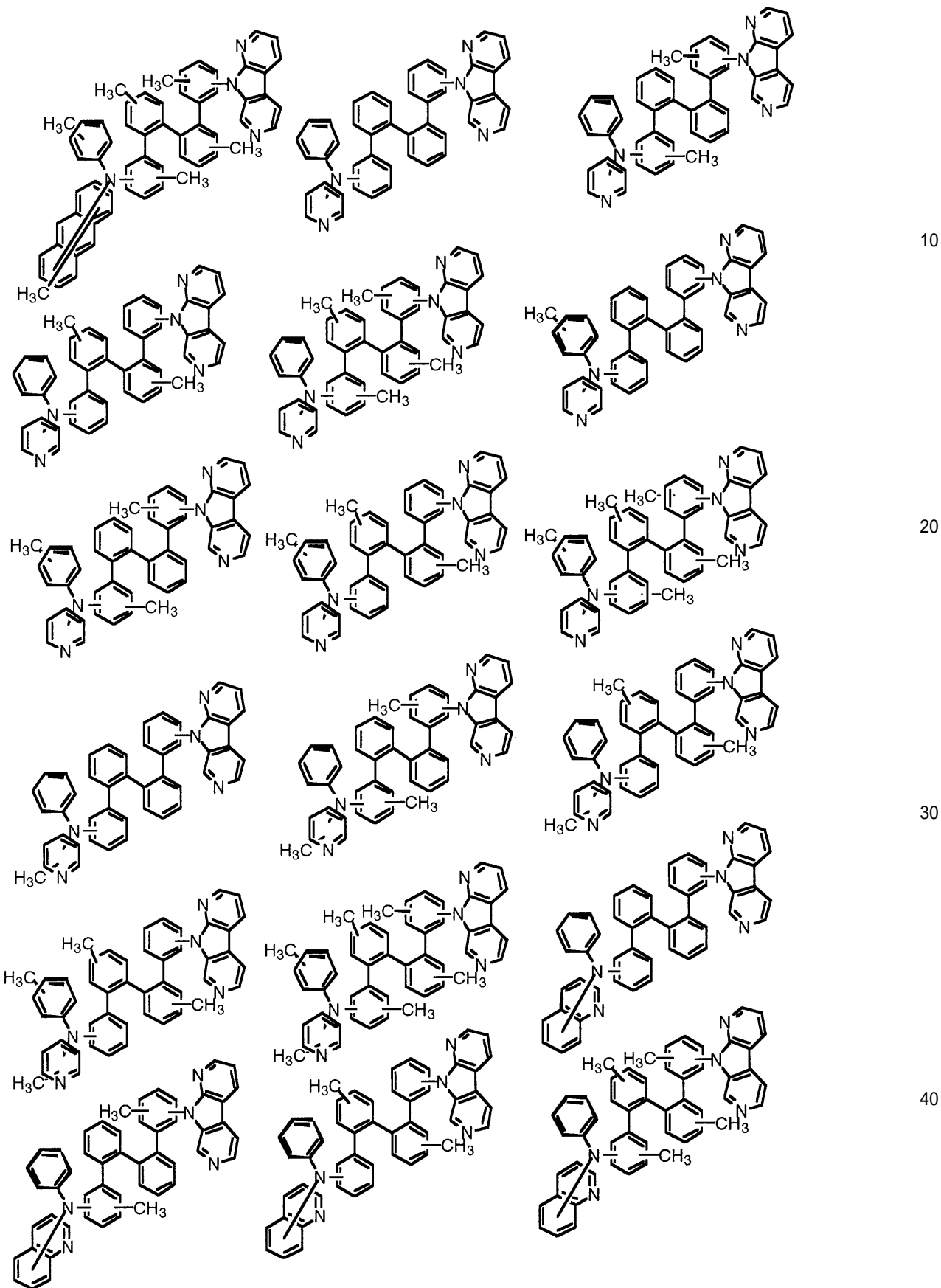
【0074】

【化 7 2】



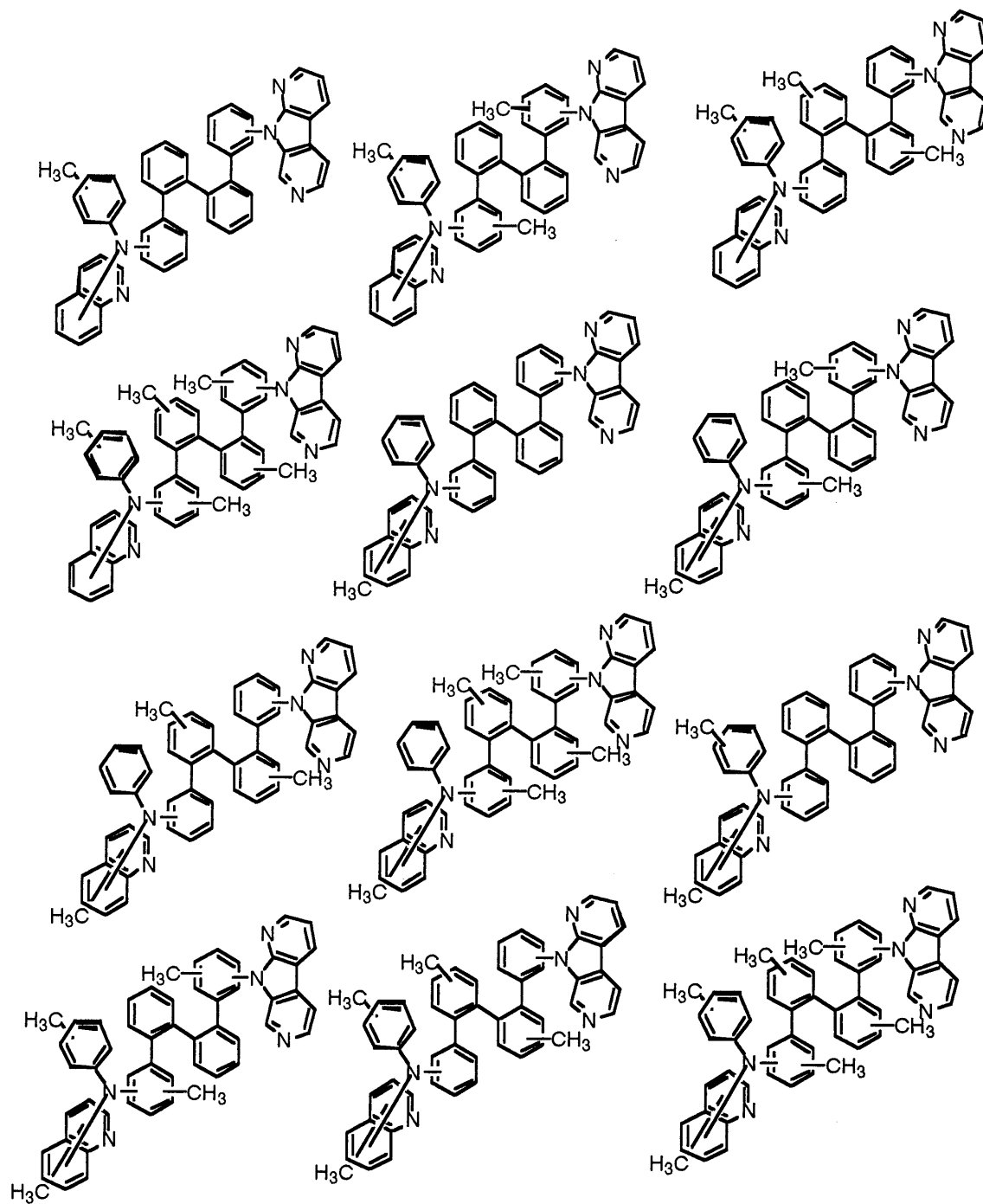
【 0 0 7 5 】

【化 7 3】



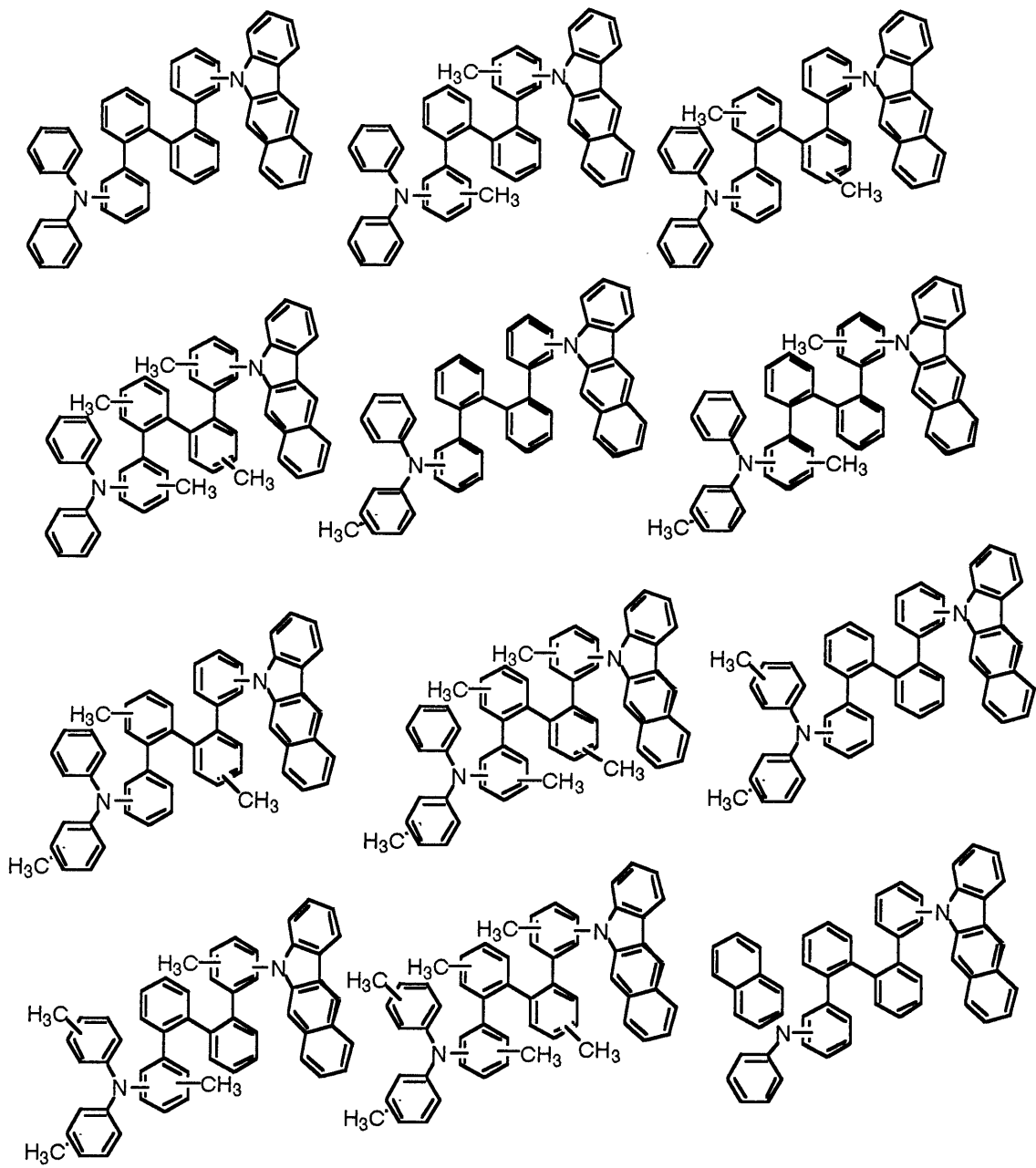
【0076】

【化 7 4】



【 0 0 7 7 】

【化 7 5】



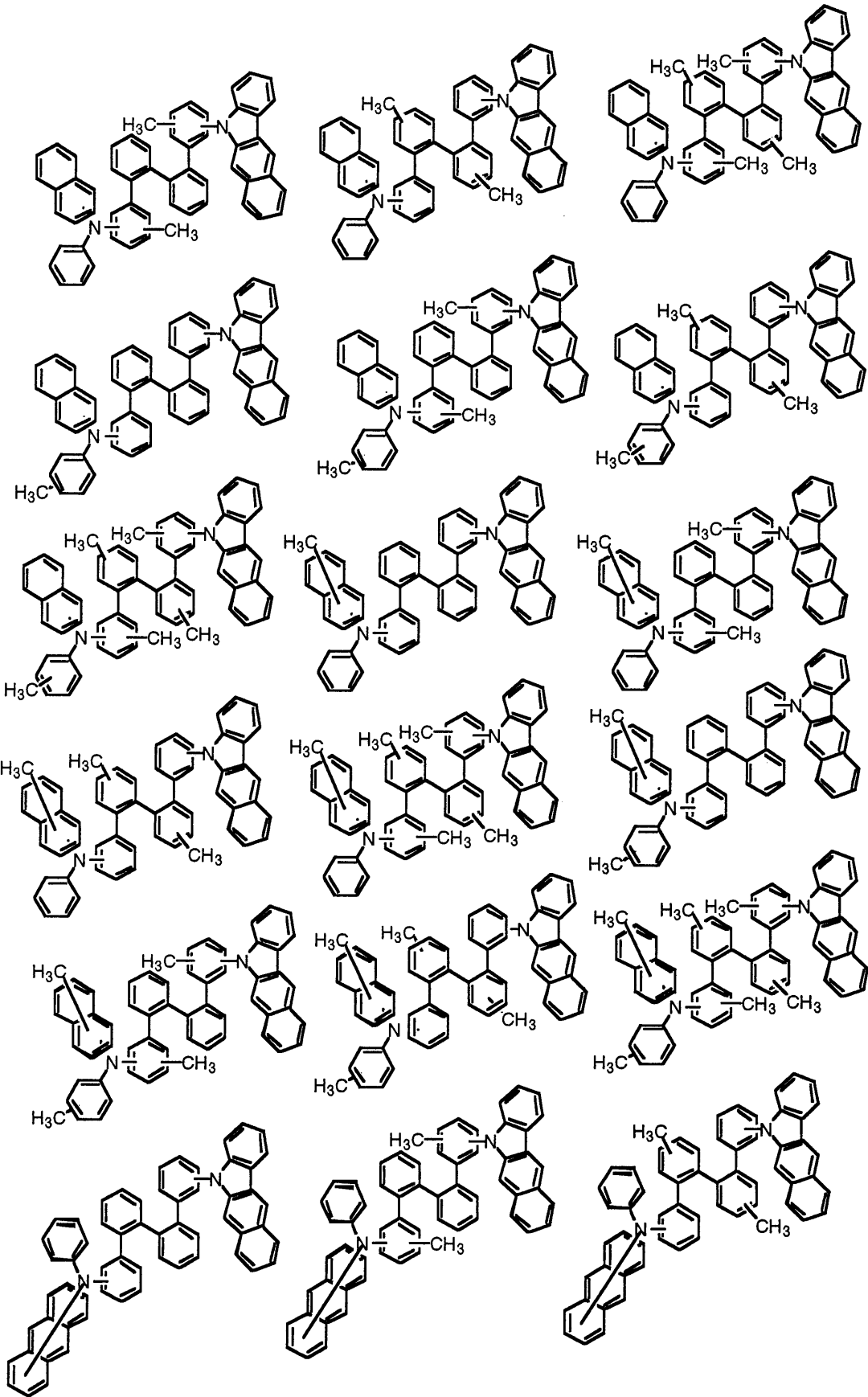
10

20

30

【 0 0 7 8 】

【化 7 6】



10

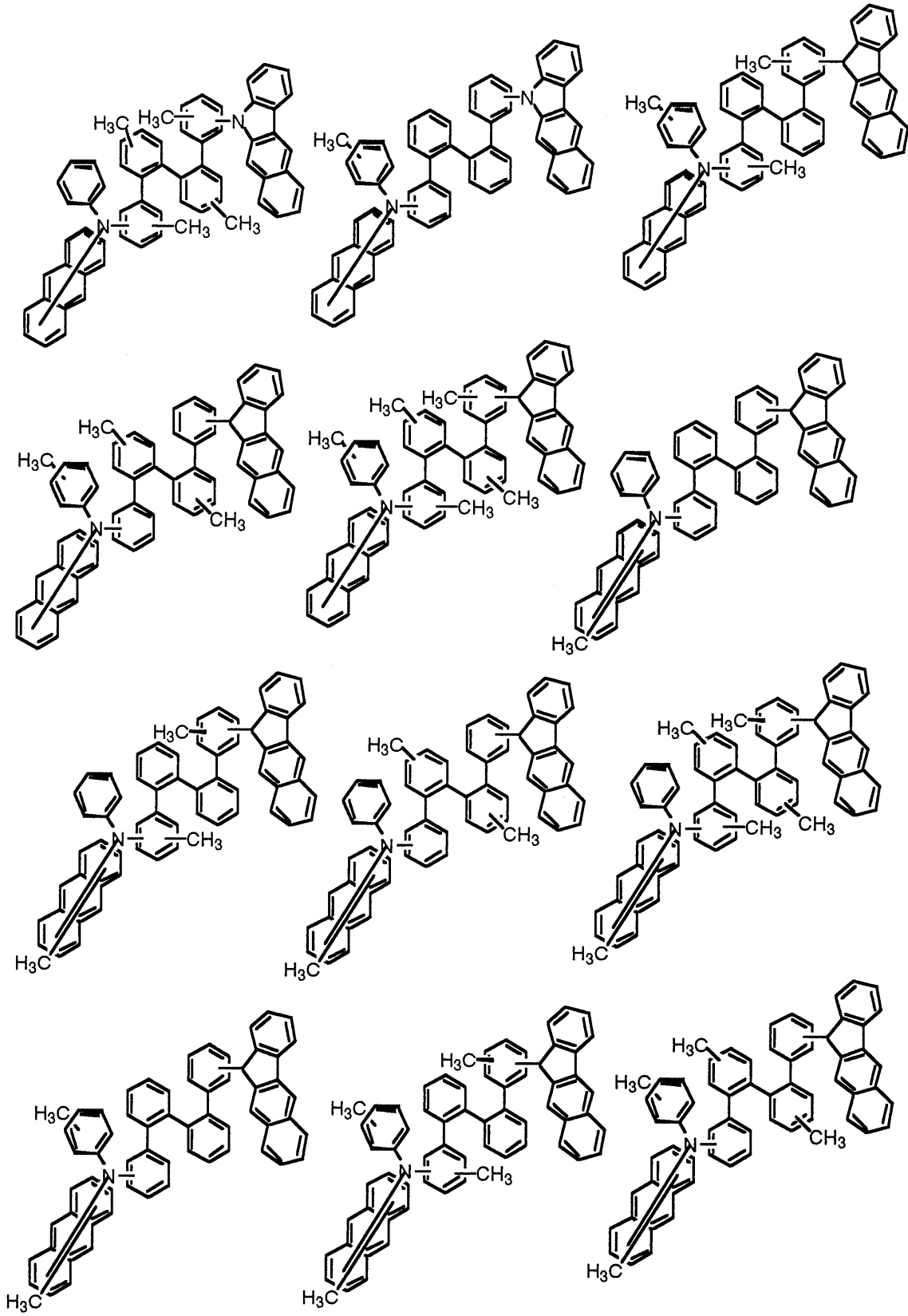
20

30

40

【 0 0 7 9 】

【化 7 7】



10

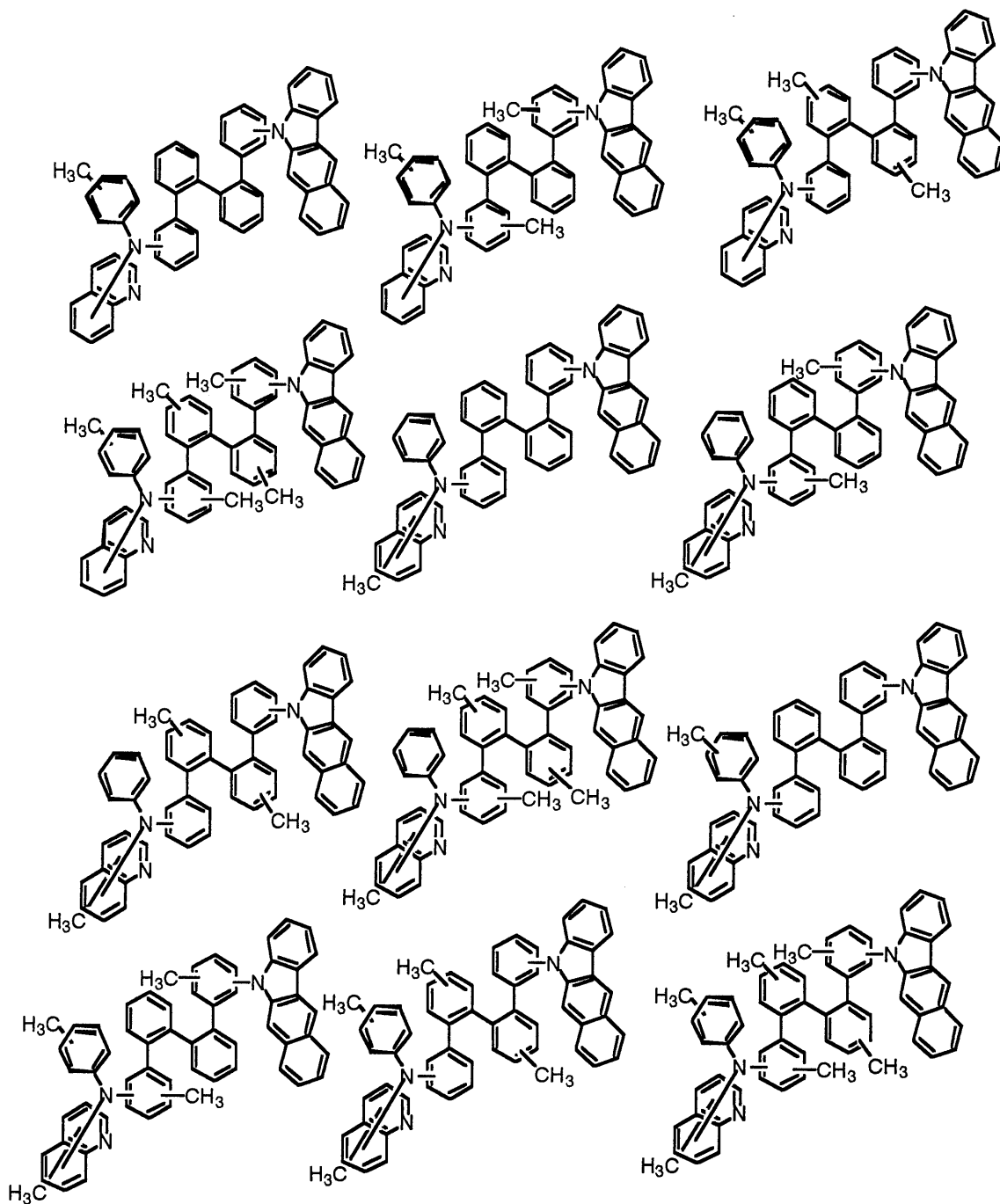
20

30

40

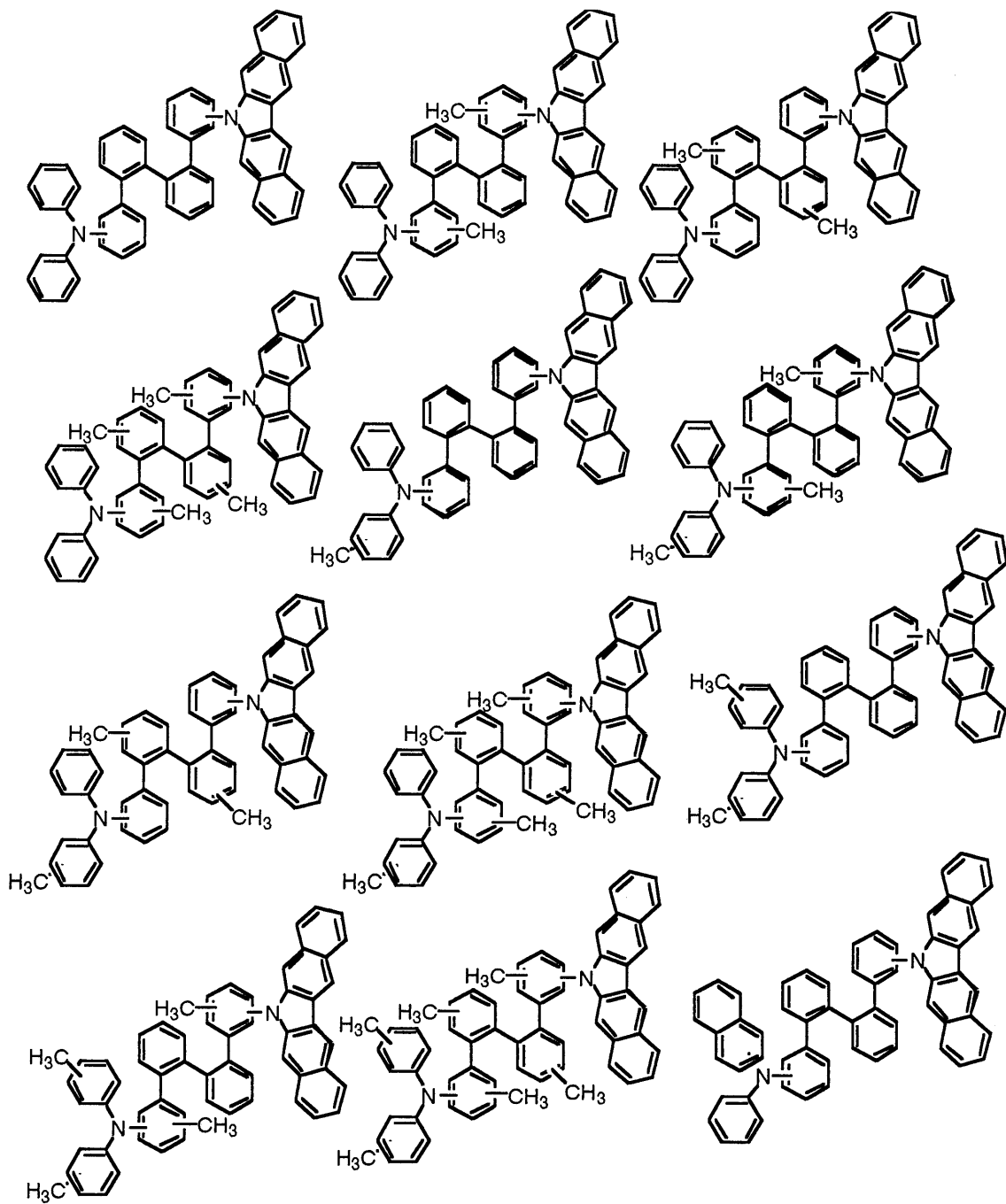
【 0 0 8 0 】

【化 7 9】



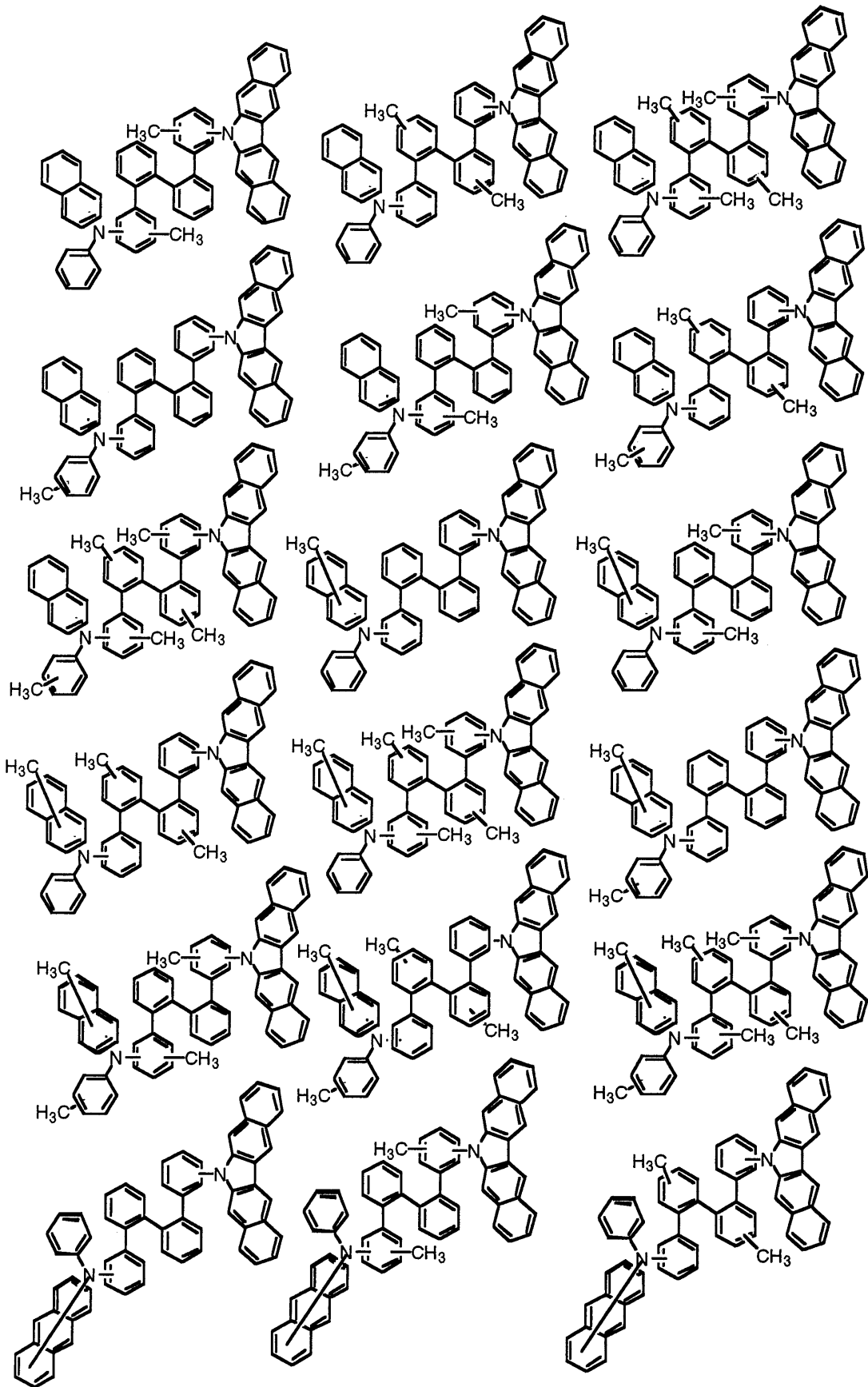
【 0 0 8 2 】

【化 8 0】



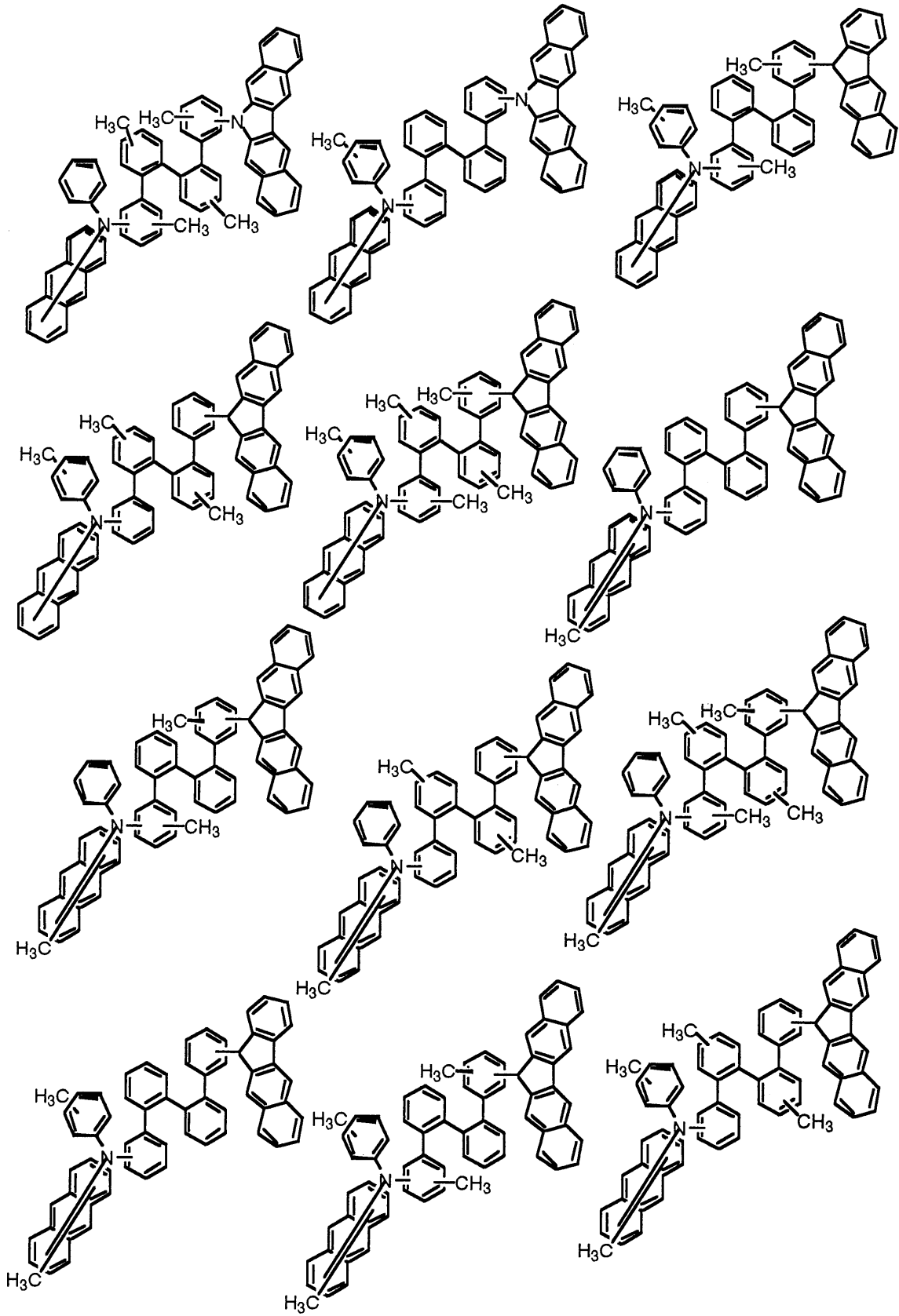
【 0 0 8 3 】

【化 8 1】



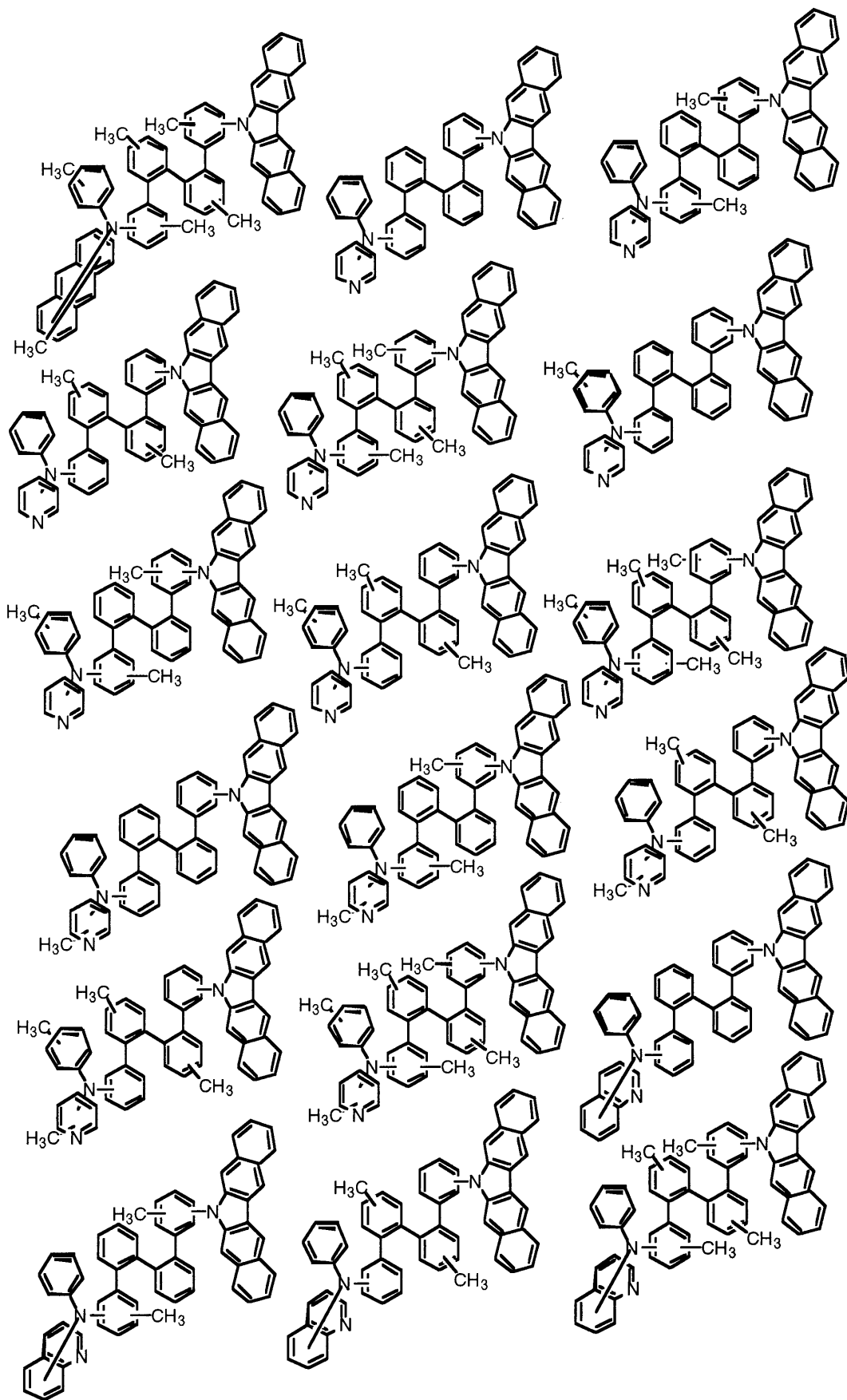
【 0 0 8 4 】

【化 8 2】



【 0 0 8 5 】

【化 8 3】



10

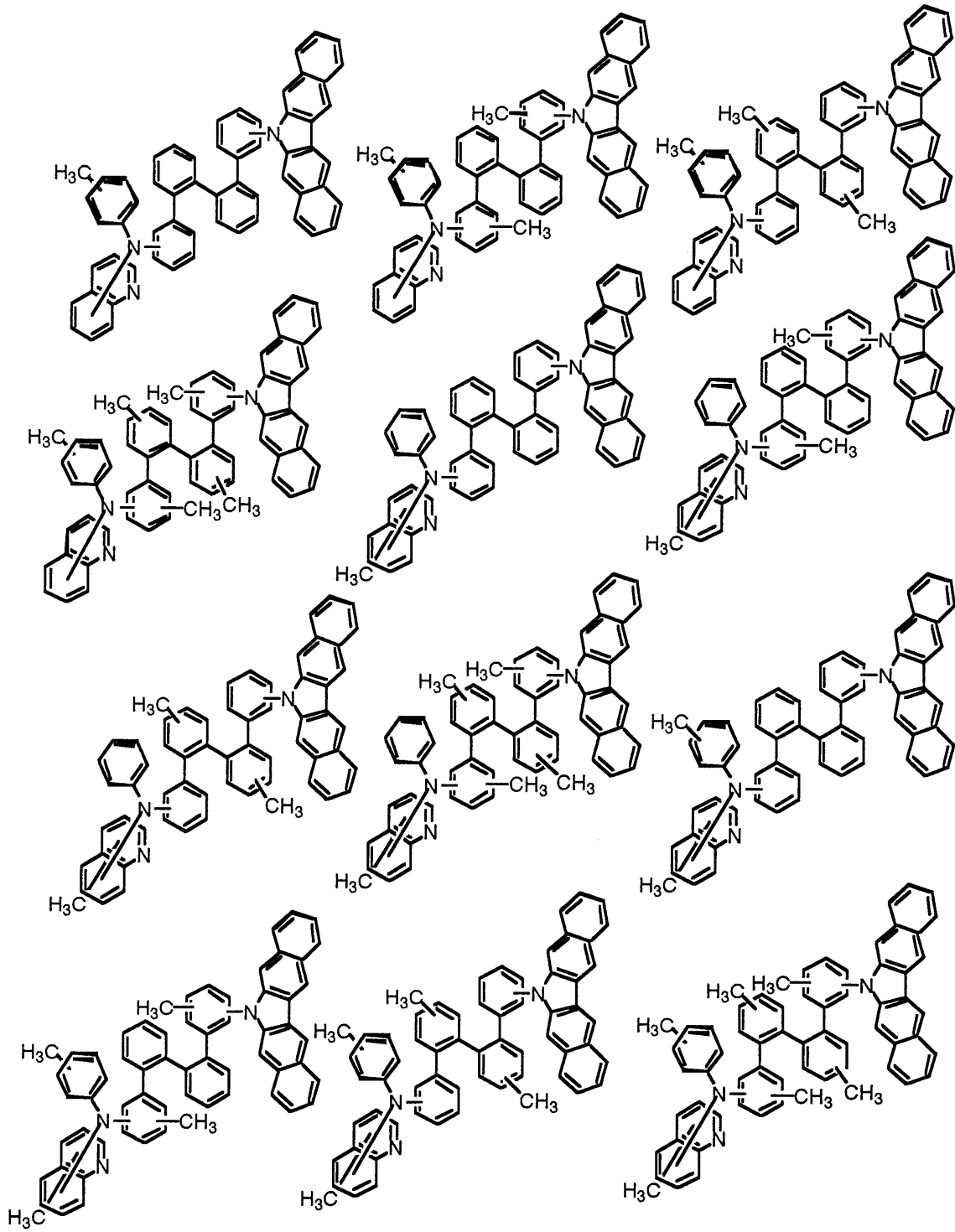
20

30

40

【 0 0 8 6 】

【化 8 4】



10

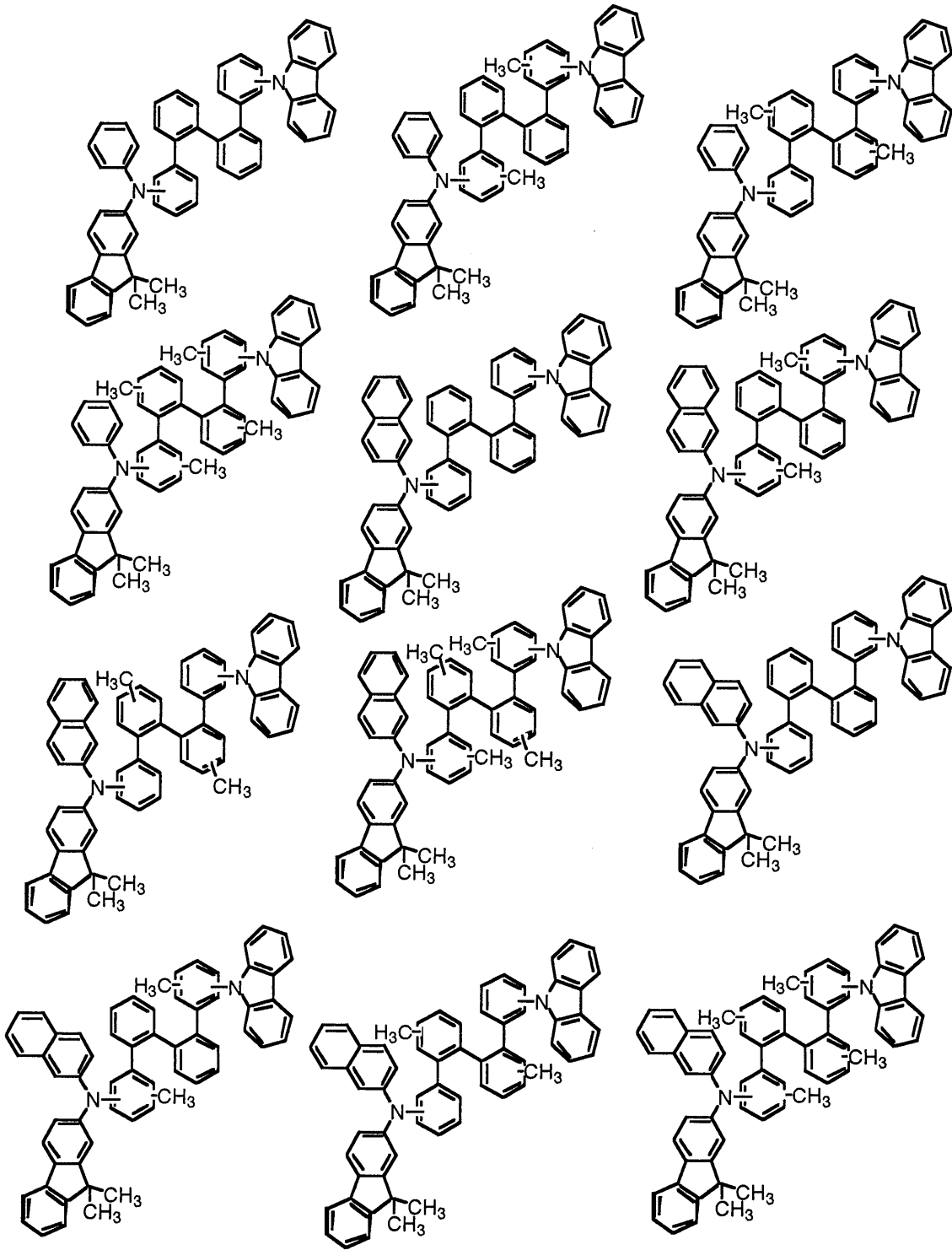
20

30

40

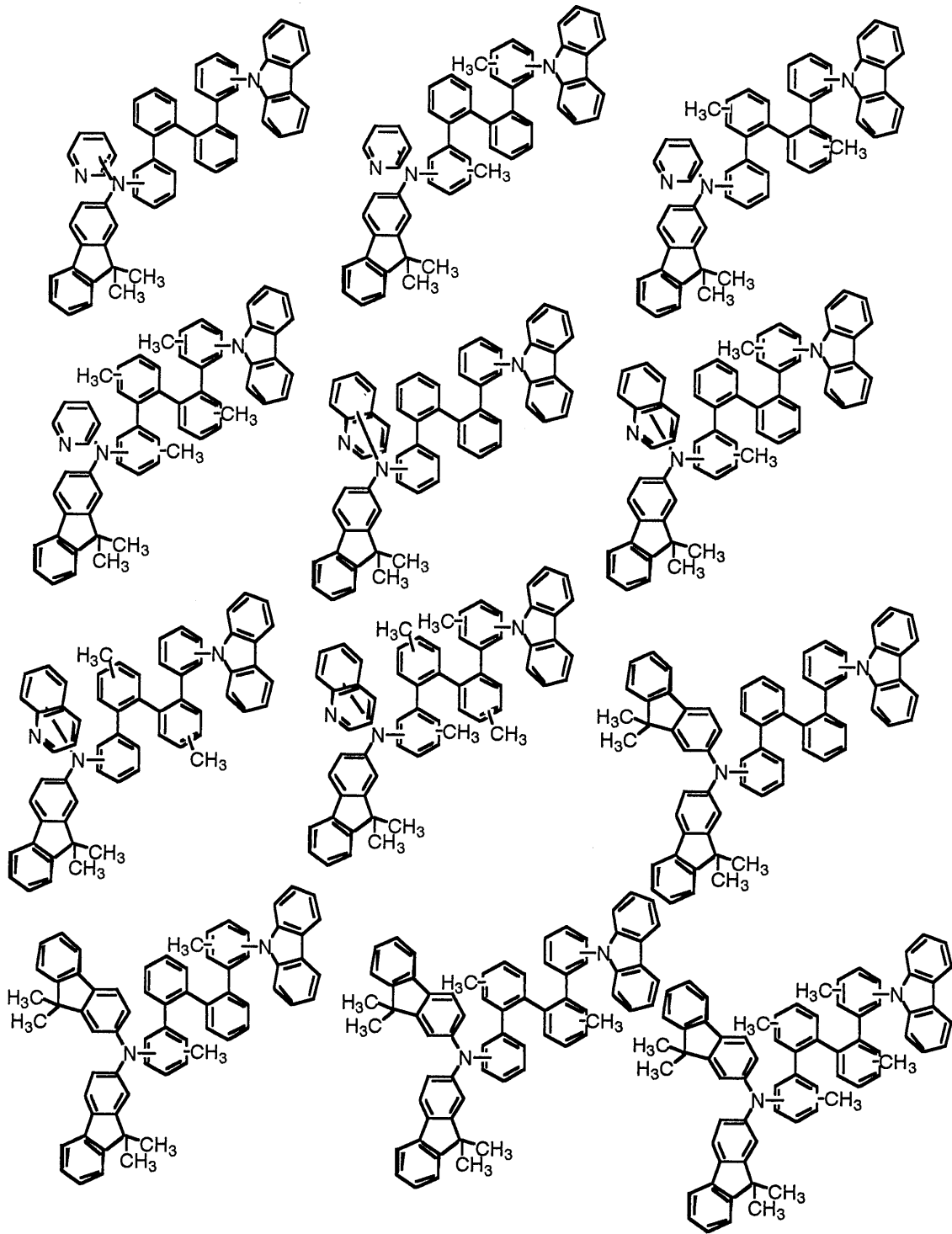
【 0 0 8 7 】

【化 8 5】



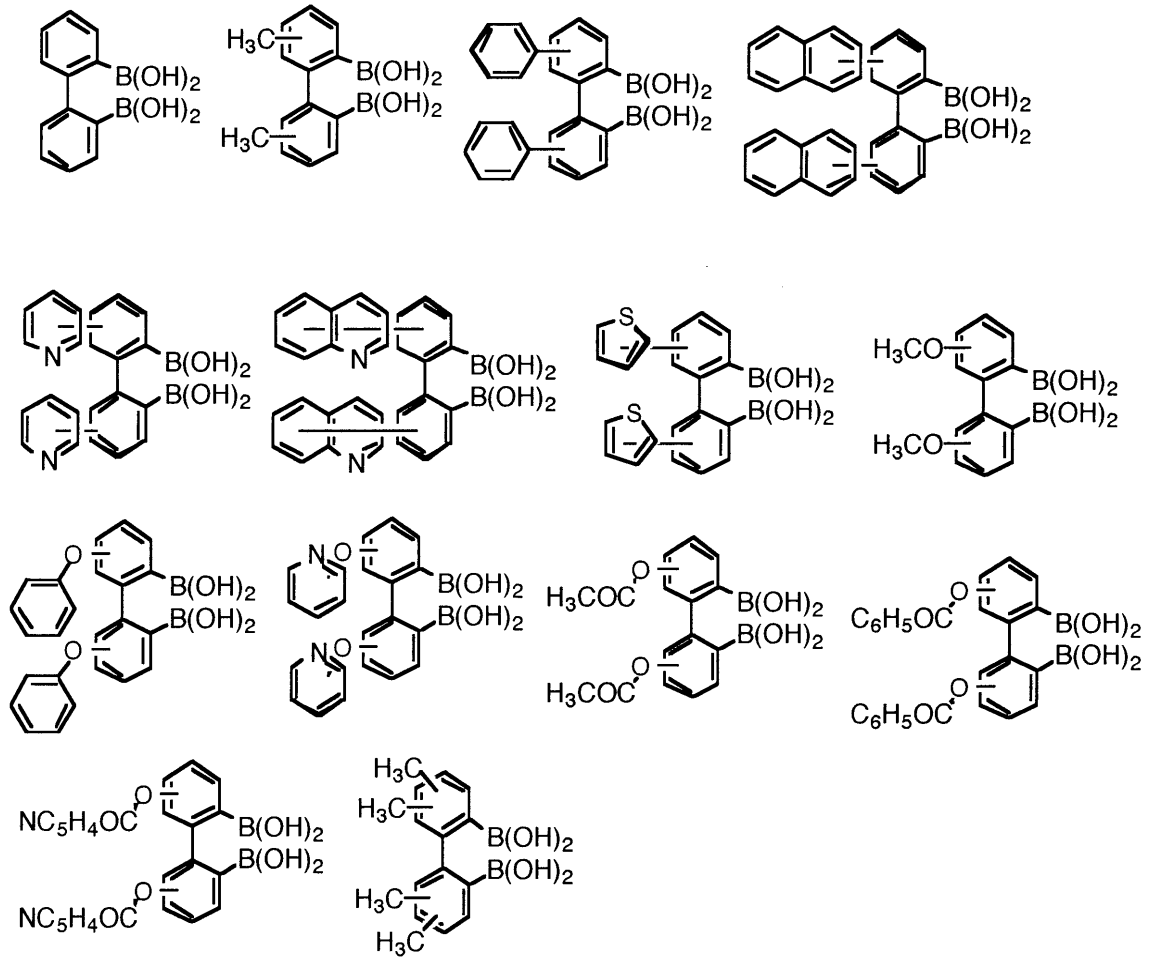
【 0 0 8 8 】

【化 8 6】



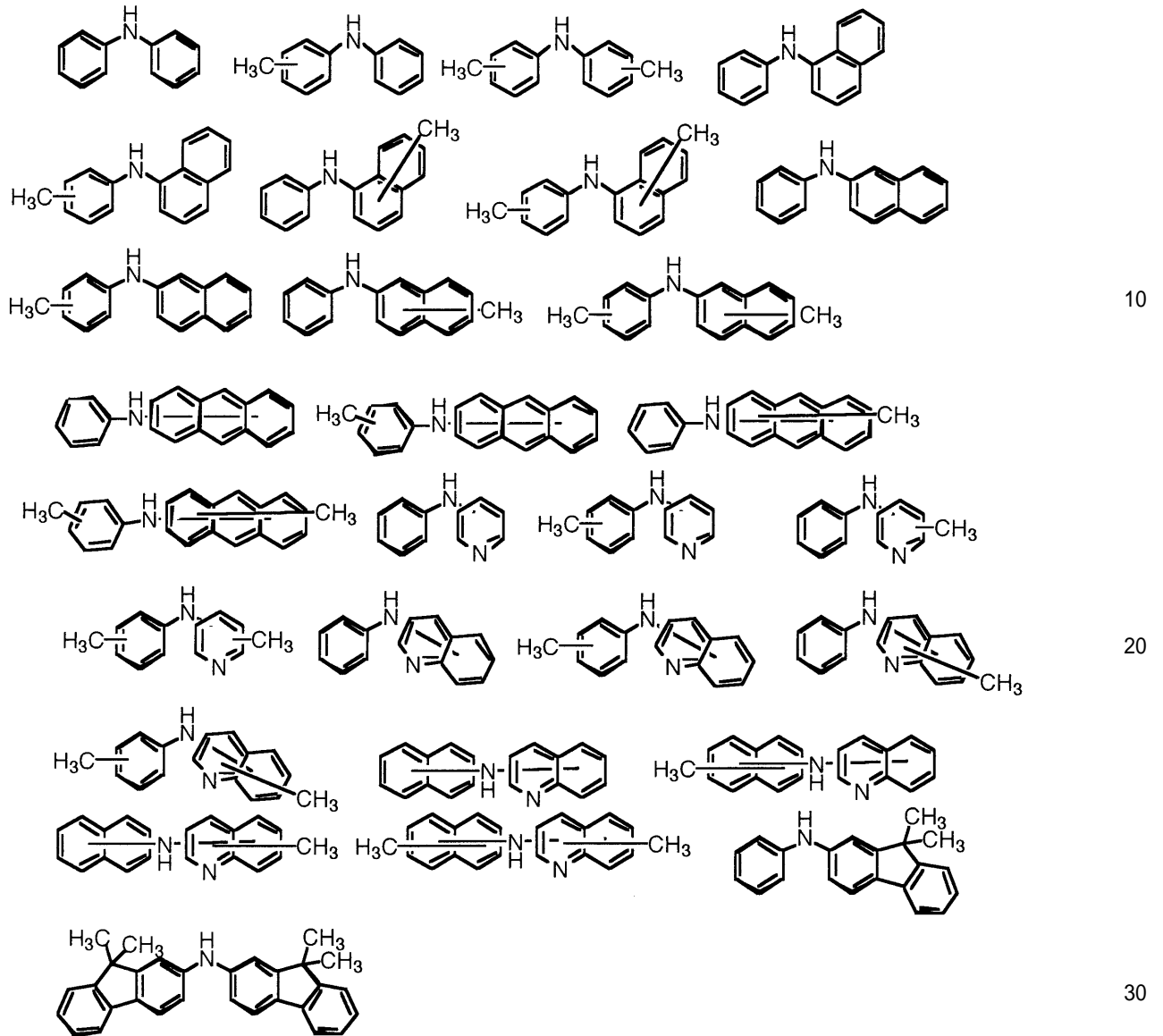
【0089】

【化 8 7】



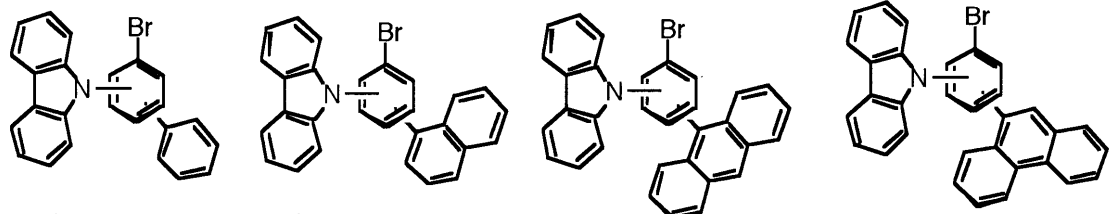
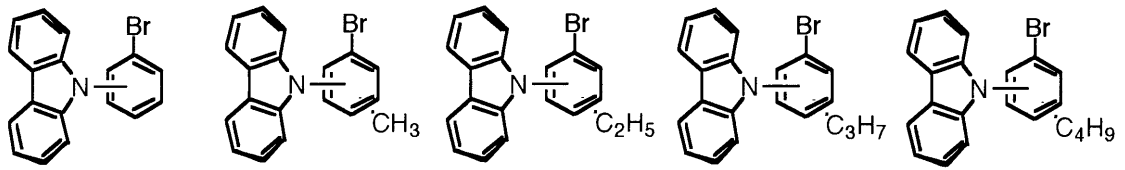
【 0 0 9 0 】

【化 8 8】

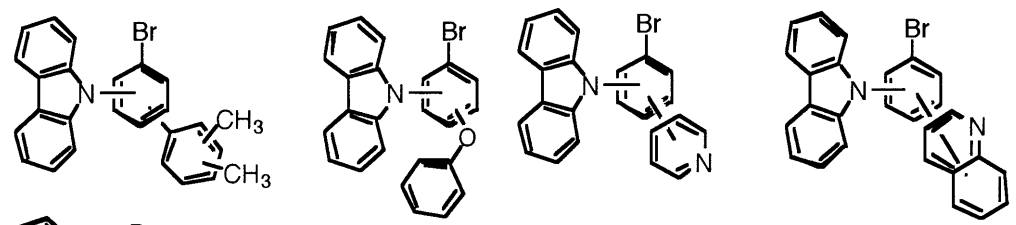
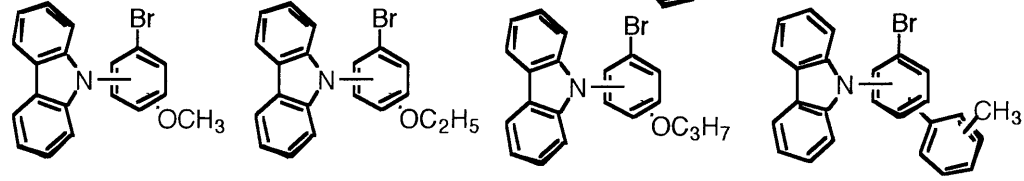


【0091】

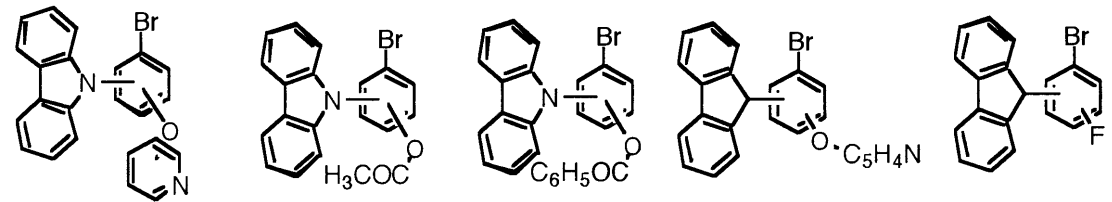
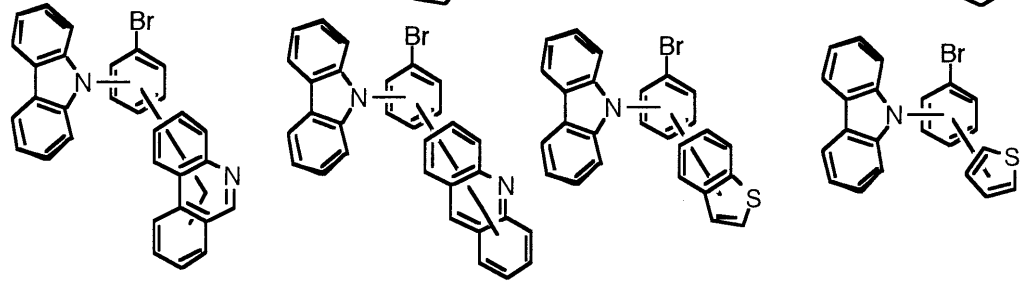
【化 8 9】



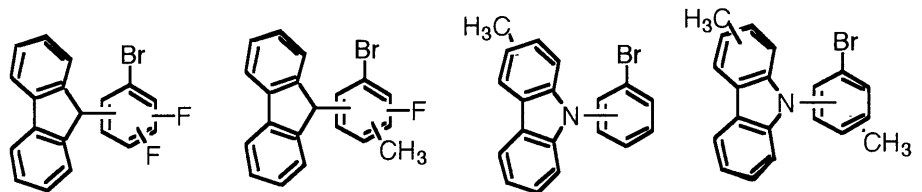
10



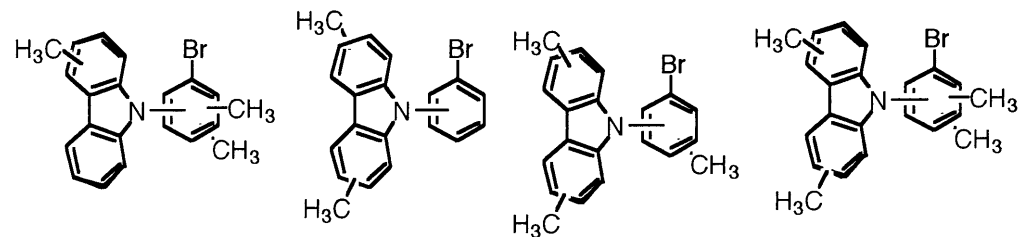
20



30

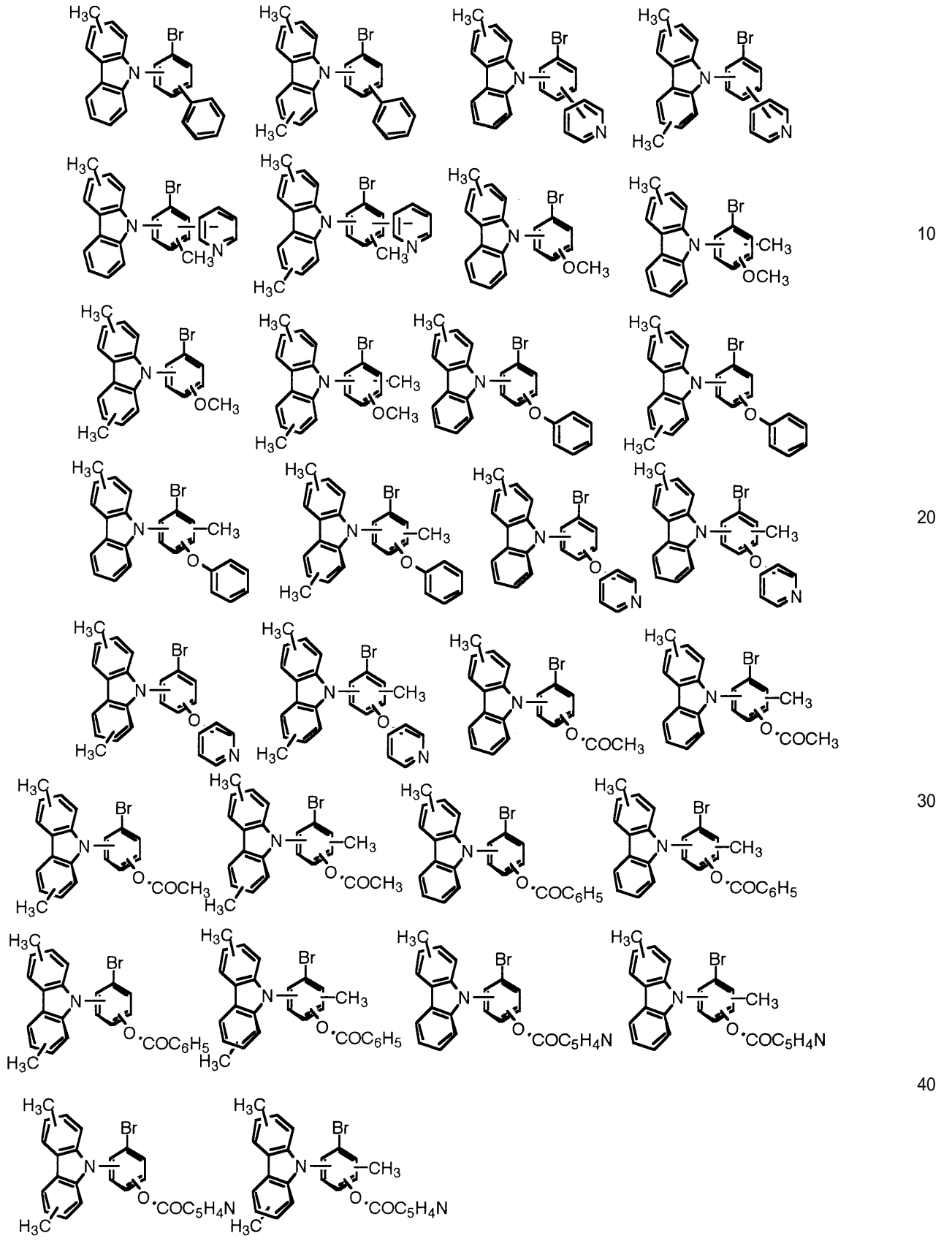


40



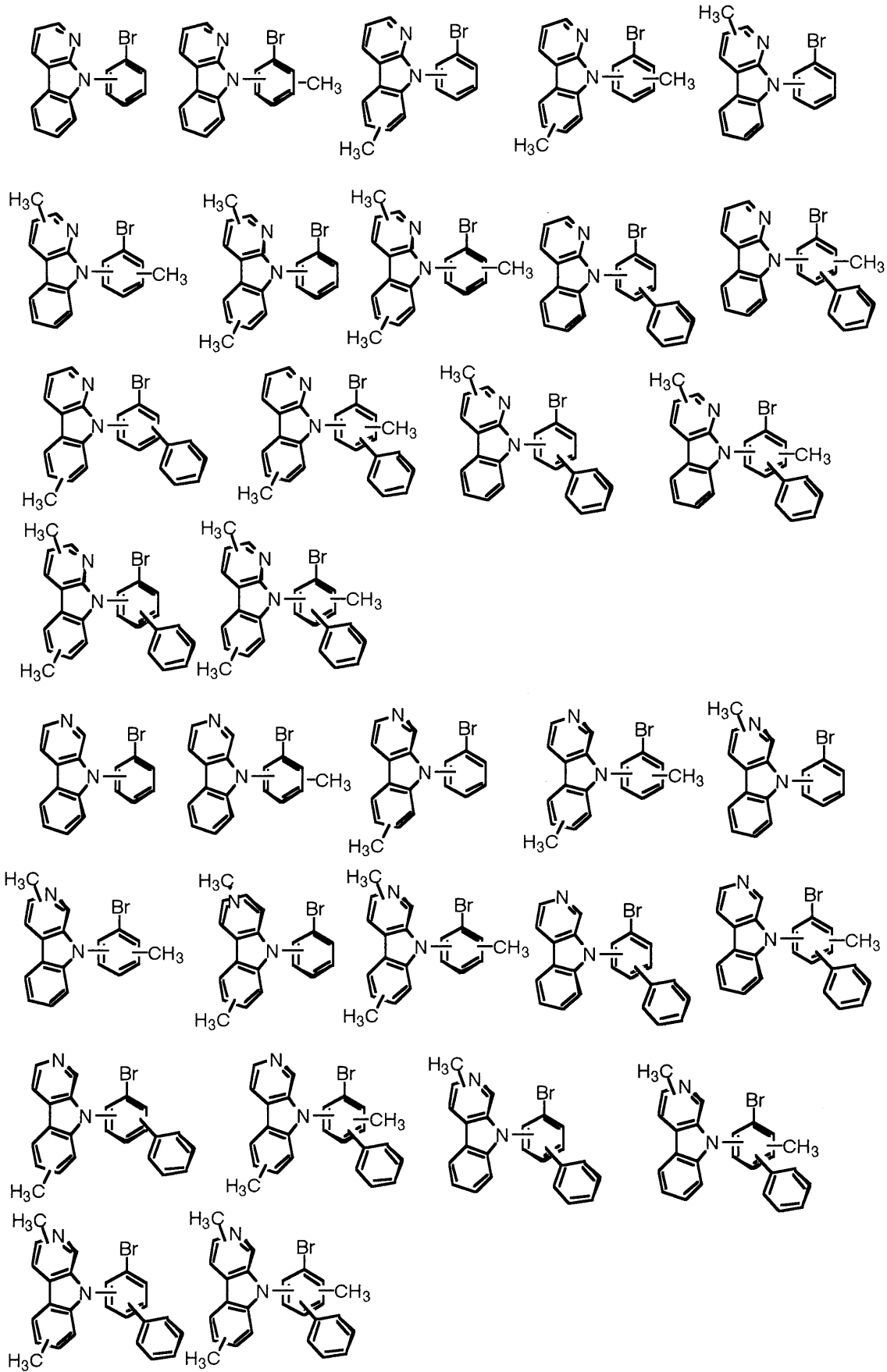
【 0 0 9 2 】

【化90】



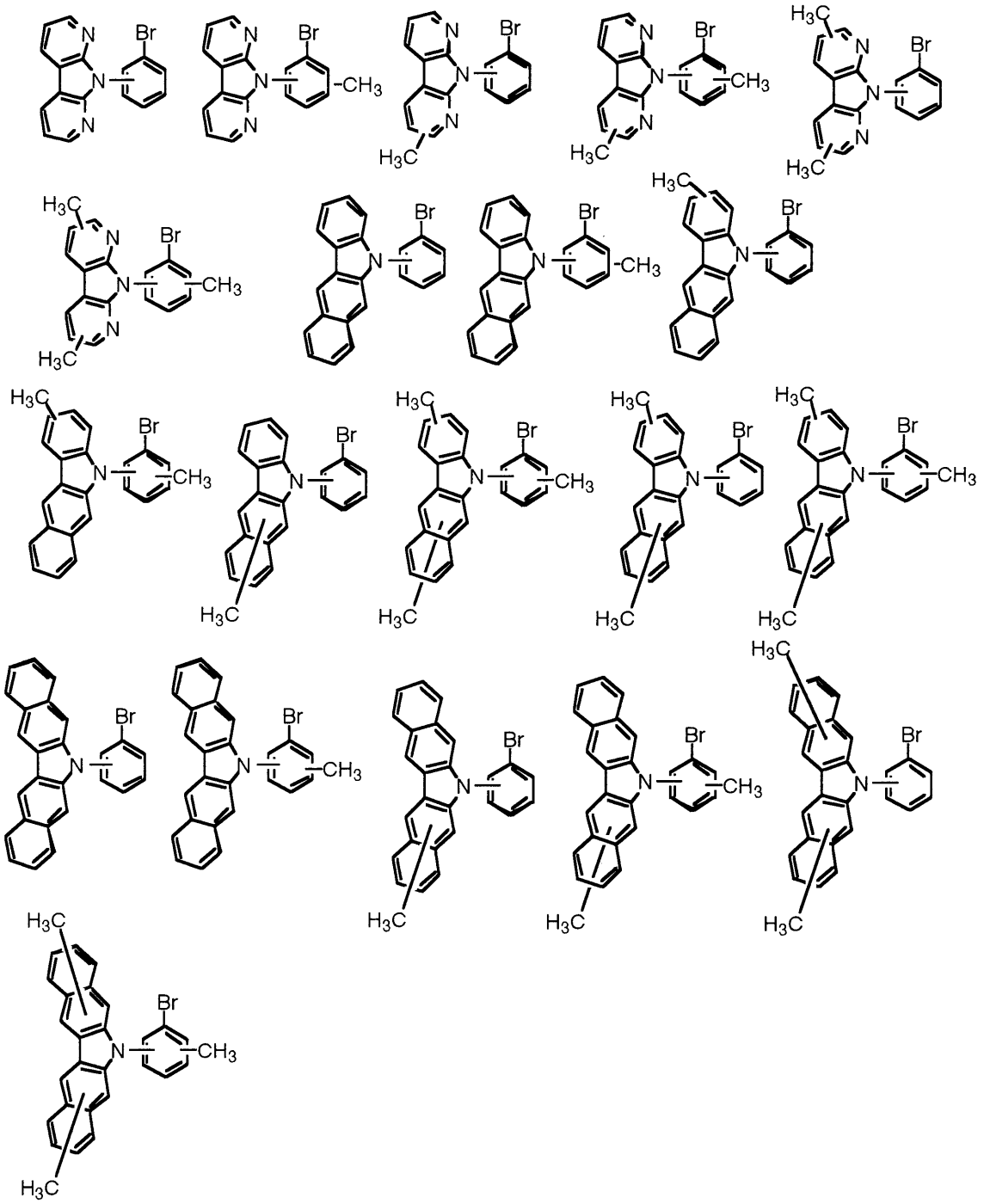
【0093】

【化 9 1】



【 0 0 9 4】

【化 9 2】



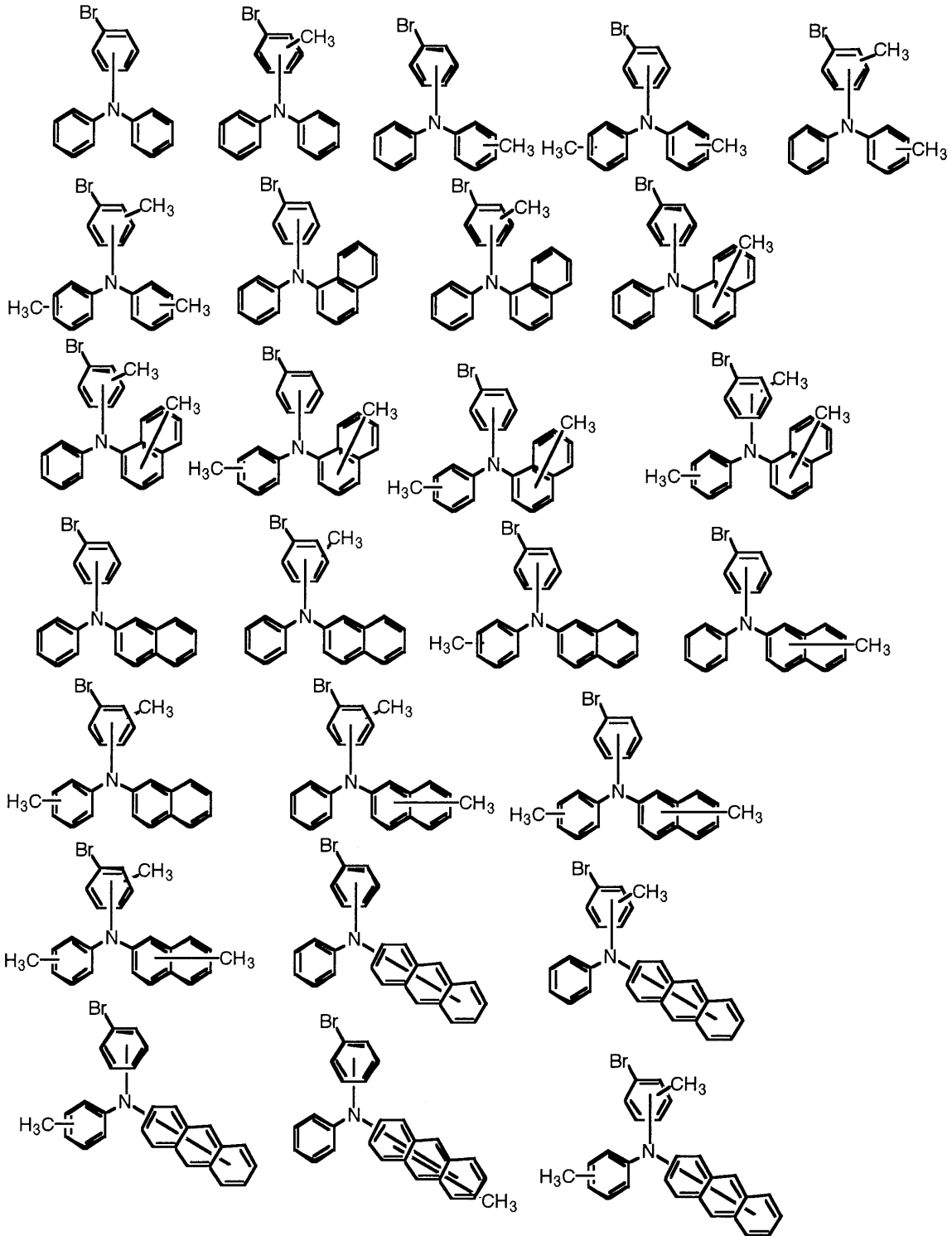
10

20

30

【 0 0 9 5 】

【化 9 3】



10

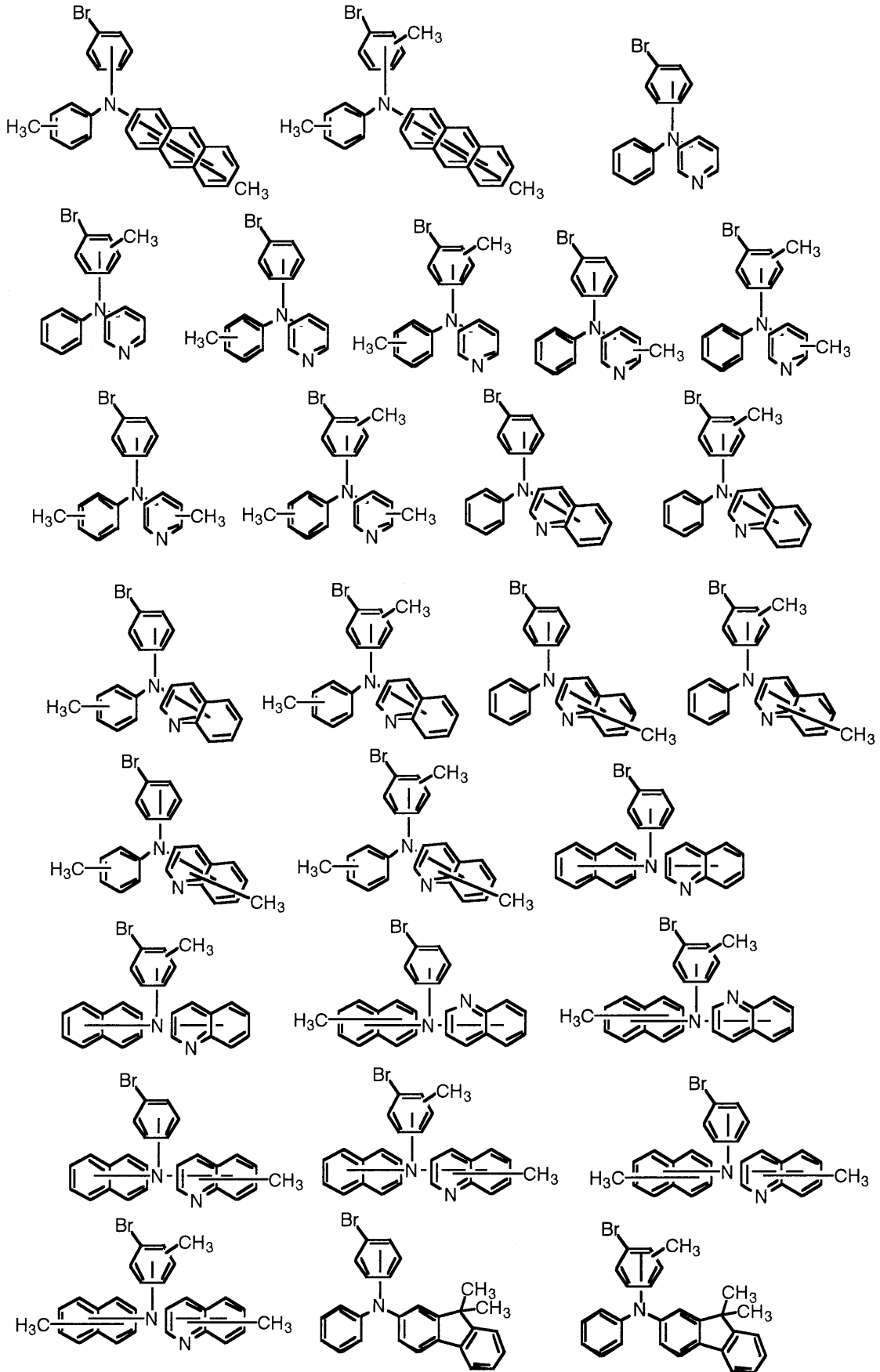
20

30

40

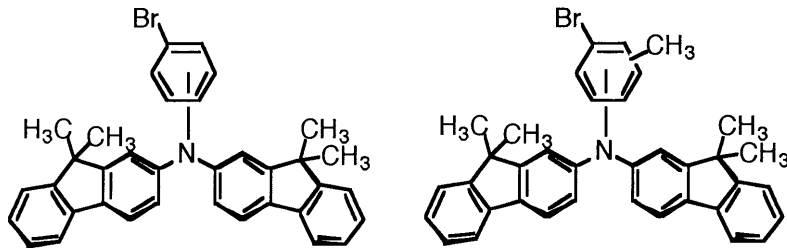
【 0 0 9 6 】

【化94】



【0097】

【化 9 5】



【0098】

本発明のクォーターフェニレン誘導体は、有機EL素子用の有機化合物として使用することが好ましい。本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、発光層のホスト材料が請求項1記載の一般式(1)で表せるクォーターフェニレン誘導体であることを特徴とするものである。

【0099】

本発明の有機EL素子における正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際、正孔注入層の場合、陽極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り、発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に電子注入層の場合、陰極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り、発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0100】

本発明の有機EL素子は、前記したように陽極と陰極間に一層または複数層の有機薄膜層を形成した素子である。一層型の場合、本発明のクォーターフェニレン誘導体を含む発光層を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を本発明のクォーターフェニレン誘導体を含む発光材料まで輸送させるために、正孔注入あるいは電子注入材料類を含んでいてもかまわない。またゲストに使用される発光材料は、極めて高い量子効率を示し、均一な薄膜形成をすることが好ましい。複数層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極)、(陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極)などの複数層構成で積層したものなどが挙げられる。

【0101】

本発明の有機EL素子におけるゲストの発光材料には、リン光を発するような公知の化合物を用いることができる。これらについては特に制限されることなく、公知の化合物の中から選ぶことができるが、例えば青色ではF Ir p i cなどが、緑ではトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム〔tris(2-phenylpyridine)iridium〕、イリジウム(III)ビス(2-フェニルピリジナト-N, C²)アセチルアセトン〔Iridium(III)bis(2-phenylpyridinato-N, C²)(acetyl acetone)〕などが、赤色ではトリス{2-(2-ベンゾ[b]チオフェニルピリジン)}イリジウム〔tris{2-(2-benzo[b]thiophenylpyridine)}iridium〕、(2,3,7,8,12,13,17,18-オクトエチルポルフィリン)プラチニウム〔(2,3,7,8,12,13,17,18-Octethylporphyrin)platinum〕などのイリジウム錯体や白金錯体などが使用できる。

【0102】

正孔注入材料または正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔輸送効果を有し、発光層で生じた励起子の電子輸送層又は電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合

10

20

30

40

50

物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等やこれらにルイス酸を組み合わせたもの、およびポリビニルカルバゾール、ポリシランあるいはポリアニリンのような導電性高分子等の高分子材料やこれらにルイス酸を組み合わせたものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】

これらの正孔注入材料または正孔輸送材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料または正孔輸送材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリジフェニルアミン、N, N - ジフェニル - N, N - (3 - メチルフェニル) - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4 - ジアミン、N, N, N, N - (4 - メチルフェニル) - 1, 1 - フェニル - 4, 4 - ジアミン、N, N, N, N - (4 - メチルフェニル) - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4 - ジアミン、N, N - ジフェニル - N, N - ジナフチル - 1, 1 - ビフェニル - 4, 4 - ジアミン、N, N - (メチルフェニル) - N, N - (4 - n - プチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体である。また、導電性高分子としては、ポリアニリン誘導体やポリチオフェン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0104】

電子輸送材料として用いる化合物は、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して、優れた電子輸送効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物が好ましい。電子輸送材料としては金属錯体化合物、含窒素化合物などが知られている。金属錯体化合物としてはトリス(8 - キノリナート)リチウム、トリス(8 - キノリナート)亜鉛、トリス(8 - キノリナート)銅、トリス(8 - キノリナート)マンガン、トリス(8 - キノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - キノリナート)アルミニウム、トリス(4 - メチル - 8 - キノリナート)アルミニウム、トリス(4 - プロピル - 8 - キノリナート)アルミニウムなどが挙げられる。含窒素化合物としては、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体及びフェナントロリン誘導体などが知られている。特に、フェナントロリン誘導体としては、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、4, 7 - ジ - m - トリル - 1, 10 - フェナントロリン、4, 7 - ジ - p - トリル - 1, 10 - フェナントロリン、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジ - p - トリル - 1, 10 - フェナントロリン、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジ - m - トリル - 1, 10 - フェナントロリン、2, 9 - ジエチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンなどが挙げられる。

【0105】

本発明においては電子輸送材料としては、フッ化リチウムのようなアルカリ金属のハロゲン化物や8 - ヒドロキシキノリン誘導体のアルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体やフェナントロリン誘導体のアルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0106】

10

20

30

40

50

有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e Vより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウムなど、およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化錫、酸化インジウムなどの酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロールなどの有機導電性樹脂が用いられる。陰極に用いられる導電性材料としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガンなどおよびこれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウムなどが代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度などにより、適切に制御することができる。陽極、陰極は必要に応じて二層以上の層に構成されてもよい。

10

【0107】

本発明の有機EL素子で用いる透明電極の支持基板は、効率よく発光させるために、十分透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を用いて、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保できるように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板や透明性樹脂のフィルムおよびシートが挙げられる。フィルムやシートに用いる透明性樹脂としては、ポリエチレン、ポリエチレン共重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレン共重合体、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、シンジオタクチックポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ナイロン、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリカーボネート、ポリカーボネート共重合体、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

20

【0108】

本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティングなどの乾式成膜法や、スピニング、ディッピング、フローコーティングなどの湿式成膜法、いずれの方法も用いることができる。陽極、陰極間に挟持される有機薄膜層の各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。通常膜厚は0.2 nmから500 nmの範囲で適宜選ぶのが好ましい。

30

【0109】

本発明のクォーターフェニレン誘導体を発光層のホストに含む有機EL素子を作成する場合、乾式成膜法、湿式成膜法のいずれも用いることができるが高性能の素子を作成するには真空蒸着、スパッタリングなどの乾式成膜法を用いることが望ましい。

【発明の効果】

【0110】

(1) 本発明により、新規なクォーターフェニレン誘導体を提供できた。
 (2) 本発明により、広いエネルギーギャップ(例えば3.5 e V)を有する新規なホスト材料やホール輸送材料を提供できた。
 (3) 本発明の化合物を有機EL素子に用いることによって、青色燐光素子や緑色燐光素子を提供できた。

40

【実施例】

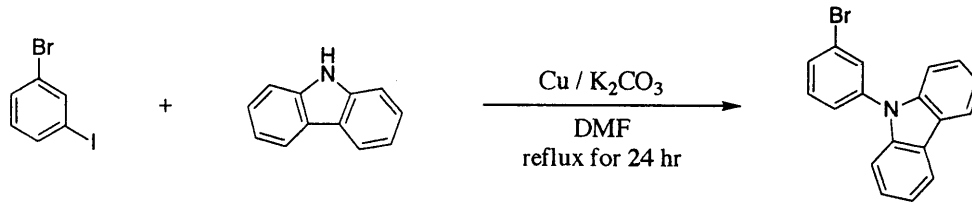
【0111】

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

【0112】

合成例1〔3-カルバゾリル-1-プロモベンゼン(3 Cz BB)の合成〕

【化96】

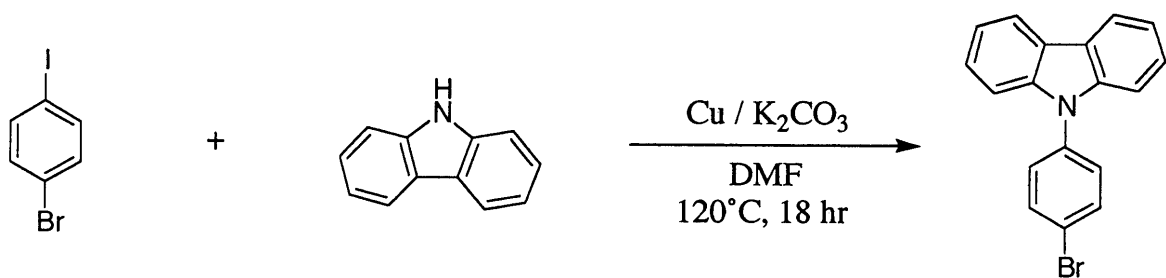


200 ml 四つ口フラスコに1-ブロモ-3-アイオド-ベンゼン 25.0 g (88.5 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 100 ml、N-カルバゾール 14.8 g (88.5 mmol)、Cu粉末 16.9 g (266 mmol)、炭酸カリウム 36.7 g (266 mmol)を加え、120 で24時間攪拌した。反応後、室温に戻して酢酸エチルで希釈して触媒をろ過し、ろ液を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去してシリカゲルクロマトグラフィー〔展開溶媒：クロロホルム/n-ヘキサン=1/3(v/v)〕を行い、赤褐色粘体の目的物を得た〔収量 15.1 g (51.3 mmol)、収率 52.8%〕。

【0113】

合成例2〔4-カルバゾリル-1-ブロモベンゼン(4CzBB)の合成〕

【化97】

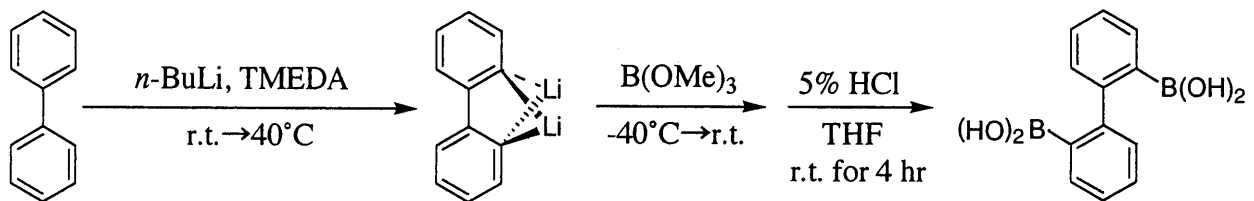


200 ml 四つ口フラスコに1-ブロモ-4-アイオド-ベンゼン 15.0 g (53.1 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 70 ml、N-カルバゾール 8.70 g (51.0 mmol)、Cu粉末 10.1 g (159 mmol)、炭酸カリウム 22.0 g (159 mmol)を加え、120 で18時間還流した。反応後、室温に戻して酢酸エチルで希釈して触媒をろ過し、ろ液を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去してエタノールで再結晶し、黄褐色の結晶を得た〔収量 11.3 g (34.7 mmol)、収率 68.1%〕。

【0114】

合成例3〔2,2-ピフェニルジホウ酸(2BPDBA)の合成例1〕

【化98】



300 ml 四つ口フラスコに窒素気流下、n-BuLiヘキサン溶液(1.6 M) 180 ml (296 mmol)を入れ、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)(テトラエチルエチレンジアミンのようなテトラアルキルエチレンジア

ミン類を溶媒として用いてもよい) 44 ml (296 mmol) を加えた。しばらく室温で攪拌した後、ピフェニル 18.8 g (122 mmol) を加え、4日間攪拌した。得られた赤褐色の溶液をアセトン/ドライアイスバスにて -20 に冷却し、析出した黄色結晶をデカンテーションにより単離し、ジエチルエーテル 200 ml を加えて懸濁液とした。これを -40 に冷却し、トリメトキシボラン (トリエトキシボランなどの他のアルコキシボランでもよい) 50 ml (440 mmol) をゆっくりと加えた。その後徐々に室温に戻して一晩攪拌後、スラリー状の析出物をテトラヒドロフラン (THF) 200 ml を加えて溶解させ、1時間攪拌した。反応液を 5% 塩酸 400 ml に加え 6時間攪拌後、有機溶媒を濃縮し、ジクロロメタンで抽出 (200 ml × 3)、乾燥、溶媒留去してトルエン/リグロインで再結晶し白色固体の目的物を得た [収量 1.50 g (6.20 mmol)、収率 5.1%]。 10

【0115】

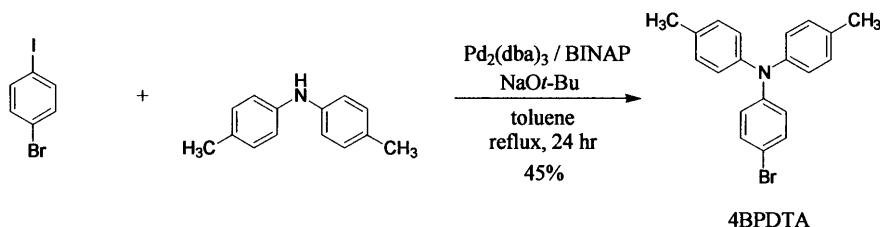
合成例 4 { 2, 2 - ピフェニルジホウ酸 (2BPDBA) の合成例 2 }

300 ml 四つ口フラスコに窒素気流下、n-BuLiヘキサン溶液 (1.6 M) 45 ml (74 mmol) を入れ、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 11 ml (74 mmol) を加えた。しばらく室温で攪拌した後、ピフェニル 4.7 g (30.5 mmol) を加え室温で 1時間、60 で 2時間攪拌した。生じた赤褐色の溶液をメタノール/ドライアイスバスにて -40 に冷却し、ジエチルエーテル 30 ml を加えて懸濁液とした。さらに -40 にてトリメトキシボラン 18 ml (141 mmol) をゆっくりと加えた。その後徐々に室温に戻して一晩攪拌後、スラリー状の析出物を THF 60 ml を加えて溶解させ 1時間攪拌した。反応液を 5% 塩酸 80 ml に加え 4時間攪拌後、有機溶媒を濃縮し、ジクロロメタンで抽出 (100 ml × 3)、乾燥、溶媒留去して n-ヘキサンにて再沈殿することにより白色固体の目的物を得た [収量 2.80 g (11.7 mmol)、収率 38%]。 20

【0116】

合成例 5 { 4 - ブロモフェニル - ジ - (p - トリル) - アミン (4BPDTA) の合成 }

【化 99】



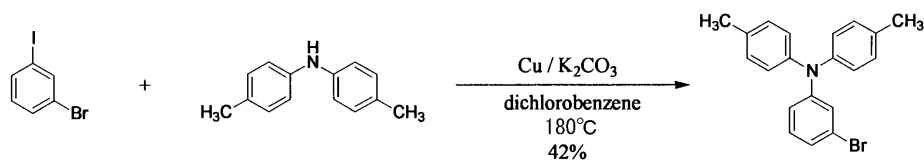
30

200 ml 四つ口フラスコに、1 - ブロモ - 4 - アイオドベンゼン 7.24 g (25.6 mmol)、p, p - ジ - p - トリルアミン 5.05 g (25.6 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 292 mg (0.32 mmol)、2, 2 - ビナフトール (BINAP) 0.80 g (1.28 mmol)、t - ブタン酸ナトリウム 4.92 g (51.2 mmol)、トルエン 100 ml を加え、窒素気流下、24時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮しクロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、ろ液を脱イオン水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム / n-ヘキサン = 1 : 3) にて精製し、薄褐色固体の目的物を得た [収量 4.08 g (11.6 mmol)、収率 45%]。 40

【0117】

合成例 6 { p, p - [N - (3 - ブロモフェニル)] ジトルイルアミン (3BPDTA) の合成 }

【化100】



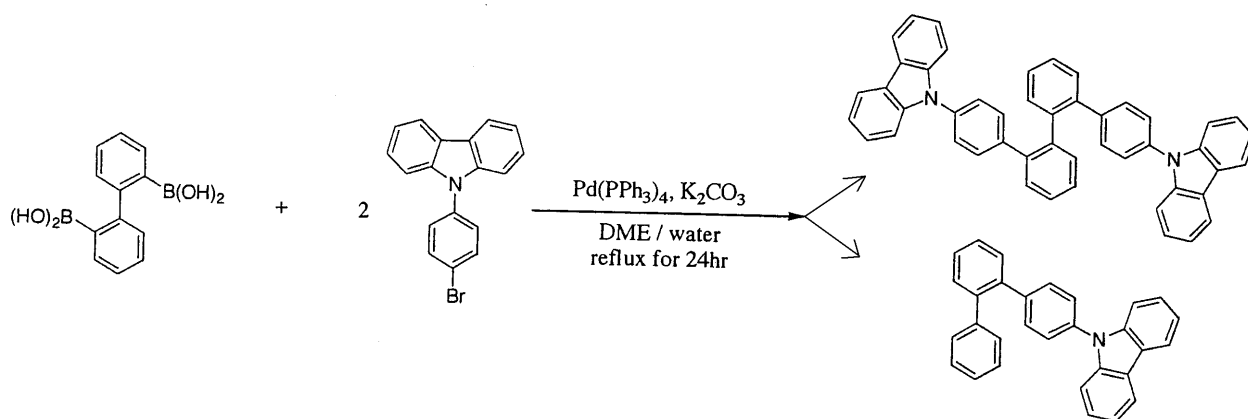
200 ml 四つ口フラスコに、1-ブロモ-3-アイオドベンゼン 8.00 g (28.3 mmol)、p,p'-ジ-p-トルイルアミン 7.26 g (36.8 mmol)、Cu粉末 6.0 g (9.4 mmol)、炭酸カリウム 11.7 g (84.9 mmol)、o-ジクロロベンゼン 30 ml を加え、窒素気流下 180 で 6 時間攪拌した。反応液を濾過し、ろ液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：n-ヘキサン）にて精製し、無色固体の目的物を得た〔収量 4.21 g (12.0 mmol)、収率 42%〕。

10

【0118】

実施例 1〔2,2'-ビス(4-カルバゾリルフェニル)ビフェニル(4CzBPB)の合成〕

【化101】



20

30

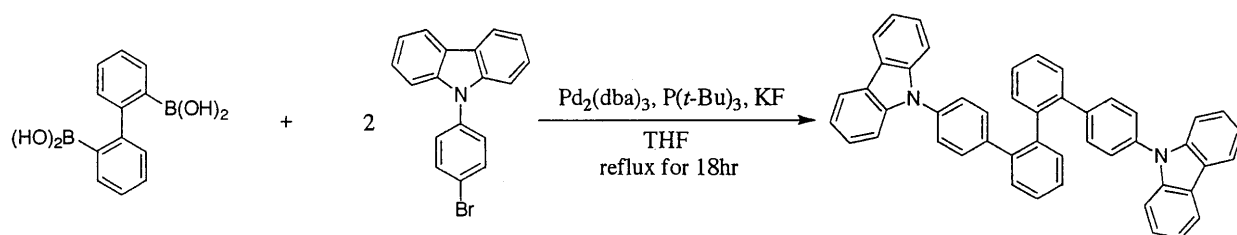
100 ml 四つ口フラスコに窒素気流下、ジメトキシエタン(DME) 40 ml、4CzBB 2.60 g (8.07 mmol)、2,2'-ビフェニルジホウ酸 0.86 g (3.56 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) Pd(PPh)₄ 0.16 g (0.14 mmol)、炭酸カリウム 0.8 g (5.79 mmol) 水溶液 20 ml をこの順番に加え、24 時間還流した。反応後 5% 塩酸 35 ml に投入してから DME を留去し、クロロホルムで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してシリカゲルクロマトグラフィー〔展開溶媒：クロロホルム/n-ヘキサン = 1/3 (v/v)〕を行い白色粉末の目的物を得た〔収量 0.44 g (0.69 mmol)、収率 19.4%〕。

40

【0119】

実施例 2〔2,2'-ビス(4-カルバゾリルフェニル)ビフェニル(4CzBPB)の合成〕

【化102】



10

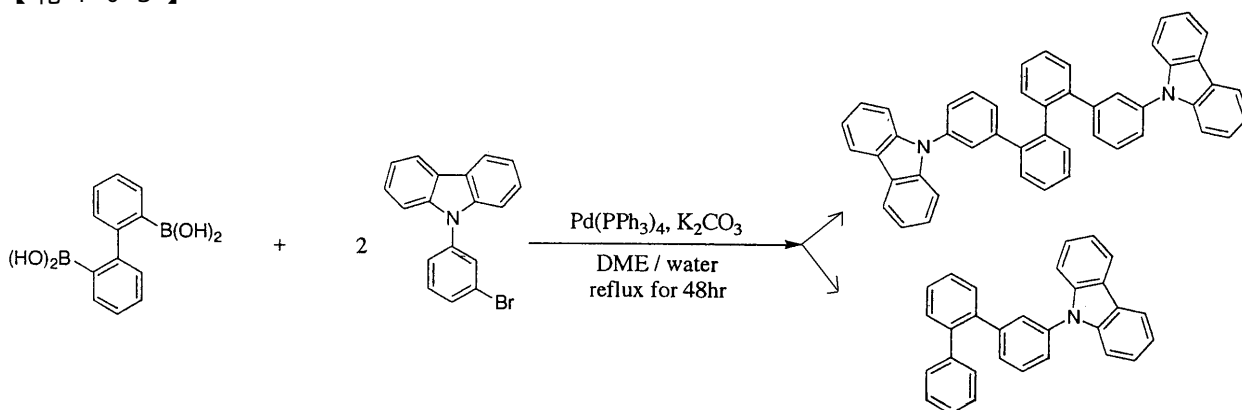
100ml 四つ口フラスコに窒素気流下、2,2 - ビフェニルジホウ酸 (2BPDBA) 0.5g (2.07mmol)、4CzBB 1.33g (0.02mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) [Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)] [Pd₂(dba)₃] 18.4mg (0.02mmol)、フッ化カリウム (Potassium fluoride) 0.72g (12.4mmol)、テトラヒドロフラン (THF) 20ml を入れ、最後にトリ - t - ブチル - ホスフィン (Tri - tert - butyl - phosphine) 12mg (0.06mmol) を加え、室温でしばらく攪拌後、18時間還流した。回収、精製した。

20

【0120】

実施例3 [2,2 - ビス(3 - カルバゾリルフェニル)ビフェニル(3CzPBP)の合成]

【化103】



30

100ml 四つ口フラスコに窒素気流下、ジメトキシエタン (DME) 40ml、3CzBB 2.60g (8.07mmol)、2,2 - ビフェニルジホウ酸 0.86g (3.56mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) Pd(PPh)₄ 0.16g (0.14mmol)、炭酸カリウム 0.8g (5.79mmol) 水溶液 20ml をこの順番に加え、48時間還流した。反応後5%塩酸35mlに投入してからDMEを留去し、クロロホルムで抽出した。抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してシリカゲルクロマトグラフィー [展開溶媒: クロロホルム / n - ヘキサン = 2 / 3 (v / v)] を行い白色粉末の目的物を得た [収量 0.40g (0.63mmol)、収率 17.6%]。

40

【0121】

実施例1で得られた2,2 - ビス(4 - カルバゾリルフェニル)ビフェニル(4CzPBP)と実施例3で得られた2,2 - ビス(3 - カルバゾリルフェニル)ビフェニル(3CzPBP)について、熱重量分析法 (Thermogravimetric Analysis, TGA) と示差熱量測定法 (Differential Scanning Calorimetry) DSCにより熱特性評価を行なった。その結果は下記表に

50

示す。

【 0 1 2 2 】

【 表 1 】

化合物	Tg/°C	Tm/°C	Td/°C
4CzPBP	120	277	472
3CzPBP	110	n.d.	460
CBP	—	273	380

Tg;ガラス転移温度, Tm;融点, Td;分解温度

10

得られた4CzPBP、3CzPBPおよび比較のためのCBPの紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行い、それぞれの結果を図5に示した。図中、ext.は励起光、emt.は蛍光である。また、それぞれの化合物の励起波長、発光波長、エネルギーギャップ(Eg)を下記表に示した。

【 表 2 】

化合物	λ_{ex}/nm	λ_{em}/nm	Eg/eV*
4CzPBP	327	367	3.5
3CzPBP	328	363	3.5
CBP	328	370	3.4

20

* 紫外可視吸収スペクトルより算出

λ_{ex}/nm は励起光スペクトルの波長を、

λ_{em}/nm は、蛍光スペクトルの波長を、

Eg/eVは、化合物のHOMO値とLUMO値との差を示す。

【 0 1 2 3 】

4CzPBPおよび3CzPBPの物性は下記表のとおりである。

30

【 表 3 】

	Eg/eV	Ip/eV	Ea/eV
4CzPBP	3.46	6.06	2.60
3CzPBP	3.48	6.04	2.56

Eg/eVは化合物のHOMO値とLUMO値の差である。

Ip/eVは化合物のHOMO値を示す

Ea/eVは化合物のLUMO値を示す

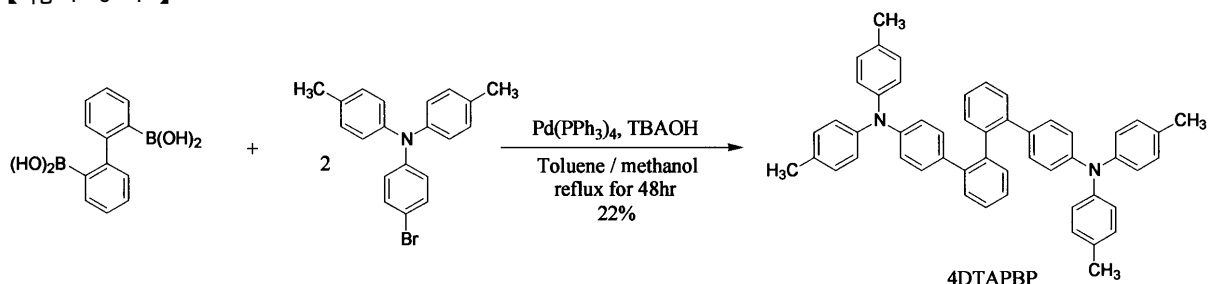
40

なお、HOMO値は分子に電子が飽和したときの値を示し、LUMO値は分子から電子が完全に離れたときの値を示すものである。

【 0 1 2 4 】

実施例4{2,2-ビス[4-(N,N-ジトリルアミノ)フェニル]ピフェニル(4DTAPBP)の合成}

【化104】

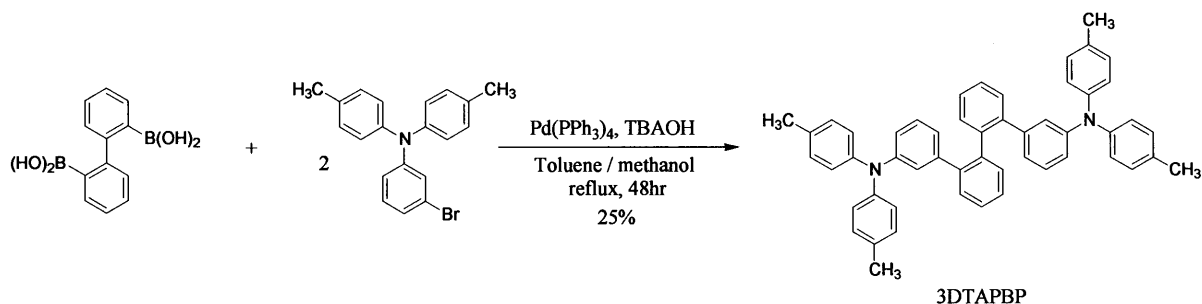


100ml 四つ口フラスコに 2, 2 - ビフェニルジホウ酸 (2 B P D B A) 1 . 5 0 g (6 . 2 0 m m o l)、4 - プロモフェニル - ジ - (p - トリル) - アミン (4 B P D T A) 4 . 0 0 g (1 1 . 4 m m o l)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 3 4 m g (0 . 0 2 9 m m o l)、トルエン 3 0 m l、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液 (1 . 0 M) 1 9 m l を加え、窒素気流下 4 8 時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮し、クロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、ろ液を 5 % 塩酸、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : クロロホルム / n - ヘキサン = 1 : 3) にて精製し白色固体の目的物を得た [収量 0 . 9 3 g (1 . 3 3 m m o l)、収率 2 2 %]。この熱特性および電気化学特性は表 4 に示す。

【0125】

実施例 5 { 2, 2 - ビス [3 - (N , N - ジトルイルアミノ) フェニル] ビフェニル (3 D T A P B P) の合成 }

【化105】

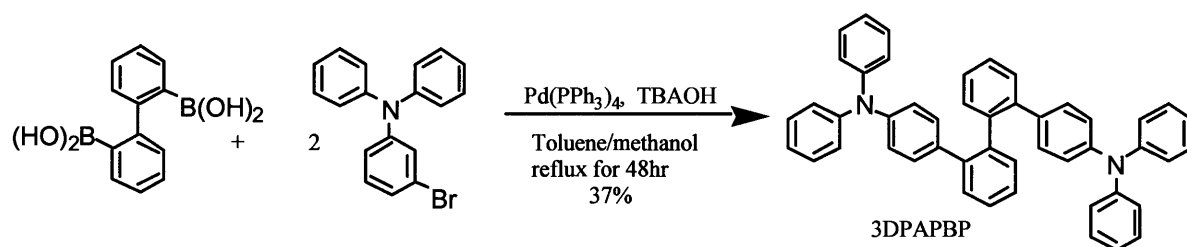


100ml 四つ口フラスコに 2, 2 - ビフェニルジホウ酸 (2 B P D B A) 2 . 0 0 g (8 . 3 0 m m o l)、3 - プロモフェニル - ジ - (p - トリル) - アミン (3 B P D T A) 5 . 3 2 g (1 5 . 1 m m o l)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 4 5 m g (0 . 0 4 m m o l)、トルエン 3 0 m l、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液 (1 . 0 M) 2 5 m l を加え、窒素気流下 4 8 時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮し、クロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、ろ液を 5 % 塩酸、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : クロロホルム / n - ヘキサン = 1 : 3) にて精製し白色固体の目的物を得た [収量 1 . 4 2 g (2 . 0 4 m m o l)、収率 2 5 %]。この熱特性および電気化学特性は表 4 に示す。

【0126】

実施例 6 { 2, 2 - ビス [3 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル] ビフェニル (3 D P A P B P) の合成 }

【化106】



10

100 ml 四つ口フラスコに 2,2 - ビフェニルジホウ酸 (2BPDBA) 2.00 g (8.3 mmol)、3 - ブロモフェニル - ジフェニル - アミン (3BTBA) 4.89 g (15.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) 45 mg (0.04 mmol)、トルエン 30 ml、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液 (1.0 M) 25 ml を加え、窒素気流下 48 時間還流した。室温に冷却後、反応液を濃縮し、クロロホルムに溶解させ不溶物を濾過、ろ液を 5% 塩酸、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム / n - ヘキサン = 1 : 3) にて精製し白色固体の目的物を得た [収量 1.97 g (3.07 mmol)、収率 37%]。この熱特性および電気化学特性は表 4 に示す。

20

【0127】

【表 4】

	Tg (°C)	Tm (°C)	Td (°C)	Ip (eV)	Ea (eV)	Eg (eV)
4DTAPBP	98	220	434	5.40	2.14	3.26
3DTAPBP	87	n. d. *	424	5.57	2.00	3.57
3DPAPBP	81	n. d.	438	5.79	2.27	3.52

* n. d. は no detection の略で「検知できない」の意

【0128】

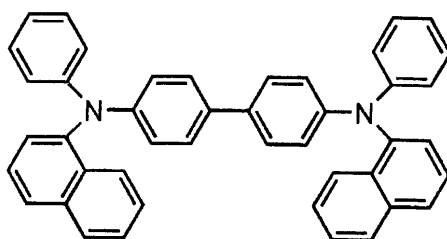
応用例 1 (本発明の 4CzPBP を用いた緑色発光 EL 素子)

EL 素子 (緑色発光) の構成:

ITO / -NPD (400) / Ir(ppy)₃ (7 wt%) doped 4CzPBP (300) / BCP (100) / Alq₃ (200) / LiF (5) / Al (1000)

-NPD [N,N - ジフェニル - N,N - ジ(1 - ナフチル)ベンジジン]

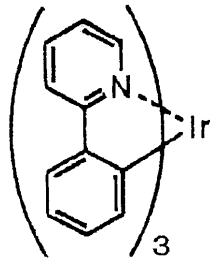
【化107】



40

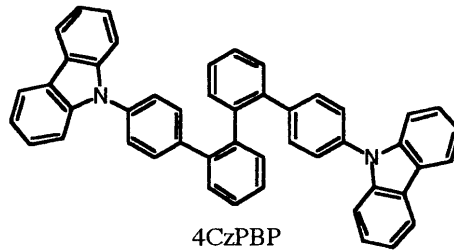
Ir(ppy)₃ [トリス(2 - フェニルピリジナト)イリジウム(III)]

【化108】



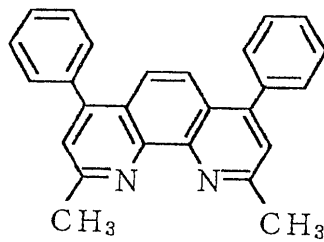
10

4CzPBP [2,2 -ビス(4-カルbazolイルフェニル)ピフェニル]
【化109】



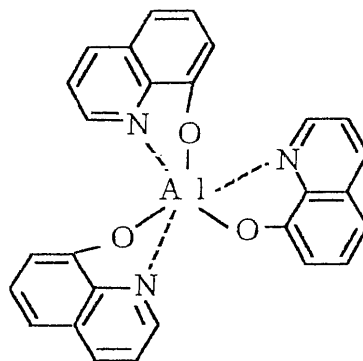
20

BCP [バソコプロイン]
【化110】



30

Alq₃ [トリス - (8 - キノリノラトアルミニウム)]
【化111】



40

応用例1の素子特性は下記表5および図1~2に示す。

50

【0129】

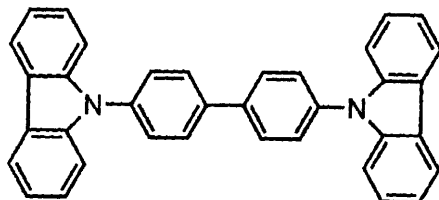
比較例1（本発明の4CzPBPの代わりにCBPを使用）

EL素子（緑色燐光）の構成：

ITO / - NPD (400) / Ir(ppy)₃ (7wt%) doped CBP (300) / BCP (100) / Alq₃ (200) / LiF (5) / Al (1000)

CBP [4,4'-ジカルバゾリルピフェニル]

【化112】



10

比較例1の素子特性は下記表5および図1～2に示す。

【0130】

【表5】

	Host	最高輝度		最大電力効率		最大外部量子効率	
		(cd/m ²)	(V)	(lm/W)	(V)	(%) η_{ex}	(V)
応用例1	4CzPBP	58800	15.0	36.2	4.0	14.2	4.0
比較例1	CBP	75900	11.0	20.7	5.0	9.30	5.0

20

比較例1の素子に較べて応用例1の素子は最高輝度、最高輝度効率および最大外部量子効率のいずれにおいても非常に優れた特性を示している。

【0131】

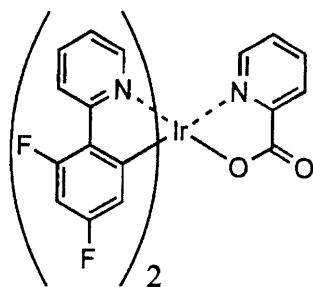
応用例2（本発明の4CzPBPを用いた青色発光EL素子）

EL素子（青色燐光）の構成：

ITO / - NPD (400) / FIrpic (7wt%) doped 4CzPBP (300) / BCP (100) / Alq₃ (200) / LiF (5) / Al (1000)

FIrpic {ビス〔2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト〕ピコリナトイリジウム(III)}

【化113】



40

応用例2の素子特性は下記表6および図3～4に示す。

【0132】

50

比較例 2 (本発明の 4CzPBP の代わりに CBP を使用)

EL 素子 (青色発光) の構成:

ITO / -NPD (400) / Firpic (7wt%) doped CBP (300) / BCP (100) / Alq₃ (200) / LiF (5) / Al (1000)

比較例 2 の素子特性は下記表 6 および図 3 ~ 4 に示す。

【0133】

【表 6】

	Host	最高輝度		最大電力効率		最大外部量子効率	
		(cd/m ²)	(V)	(lm/W)	(V)	(%)	(V)
応用例 2	4CzPBP	17000	15.0	7.27	5.0	5.86	6.5
比較例 2	CBP	11500	14.0	3.13	8.0	3.73	11.0

10

応用例 1 と比較例 1 の対比と同様に比較例 2 の素子に較べて応用例 2 の素子の優位性は明白である。

20

【0134】

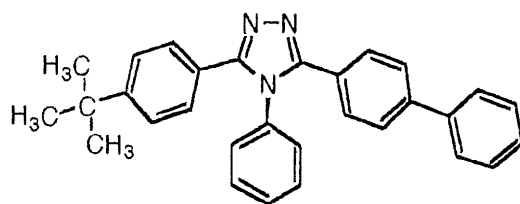
応用例 3 (ホール輸送材料として -NPD を使い、リン光材料である Firpic のホスト材料として 3CzPBP を用いた青白色発光 EL 素子)

EL 素子の構成:

ITO / -NPD (400) / 7wt% Firpic doped 3CzPBP (300) / t-BuTAZ (300) / LiF (5) / Al (1000)

素子の特性は表 7 および図 6 ~ 11 に示す。なお、t-BuTAZ は、下記式に示す化合物である。

【化 114】



30

【0135】

応用例 4 (ホール輸送材料として -NPD を使い、リン光材料である Firpic のホスト材料として 4CzPBP を用いた青白色発光 EL 素子)

40

EL 素子の構成:

ITO / -NPD (400) / 7wt% Firpic doped 4CzPBP (300) / t-BuTAZ (300) / LiF (5) / Al (1000)

素子の特性は表 7 および図 6 ~ 11 に示す。

【0136】

【表 7】

HOST	最高輝度		最大電力効率		電力効率*	最大量子効率	
	(cd/m ²)	(V)	(lm/W)	(V)		η_{ex} (%)	(V)
3CzPBP	14500	14.0	9.89	6.0	8.5	8.56	7.5
4CzPBP	14200	12.5	11.2	5.5	8.6	9.49	8.0

* at 100cd/m²

10

【0137】

応用例 5 (ホール輸送材料として 4DTAPBP を用い、リン光材料のホスト材料として 4CzPBP を用いた EL 素子)

EL 素子の構成:

ITO / 4DTAPBP (400) / 7wt% Firpic doped 4CzPBP (300) / t-BuTAZ (300) / LiF (5) / Al (1000)

素子の特性は表 8 および図 12 ~ 17 に示す。

【表 8】

HTL	最高輝度		最大電力効率		電力効率*	最大量子効率	
	(cd/m ²)	(V)	(lm/W)	(V)		η_{ex} (%)	(V)
応用例 5	18300	15.0	21.6	4.5	13.8	14.5	5.0
応用例 4	14200	12.5	11.2	5.5	8.6	9.49	8.0

* at 100cd/m²

20

本発明化合物である 4CzPBP をホストとするリン光素子において、ホール輸送材料として -NPD を用いるより、本発明の 4DTAPBP を用いた方が一層、各データが向上していることが判る。

30

【図面の簡単な説明】

【0138】

【図 1】 応用例 1 と比較例 1 が有する輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 2】 応用例 1 と比較例 1 が有する視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 3】 応用例 2 と比較例 2 が有する輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 4】 応用例 2 と比較例 2 が有する視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 5】 2, 2 - ビス(4-カルバゾリルフェニル)ピフェニル(4CzPBP)と 2, 2 - ビス(3-カルバゾリルフェニル)ピフェニル(3CzPBP)および 4, 4 - ジカルバゾリルピフェニル(CBP)のそれぞれの紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。

40

【図 6】 応用例 4 (4CzPBP) と応用例 3 (3CzPBP) に示す本発明 EL 素子の EL スペクトルを示すグラフである。

【図 7】 応用例 4 (4CzPBP) と応用例 3 (3CzPBP) に示す本発明 EL 素子の電流密度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 8】 応用例 4 (4CzPBP) と応用例 3 (3CzPBP) に示す本発明 EL 素子の輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 9】 応用例 4 (4CzPBP) と応用例 3 (3CzPBP) に示す本発明 EL 素子の輝度 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図 10】 応用例 4 (4CzPBP) と応用例 3 (3CzPBP) に示す本発明 EL 素子

50

の視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図 1 1】 応用例 4 (4 C z P B P) と 応用例 3 (3 C z P B P) に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 電 流 効 率 - 電 圧 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

【図 1 2】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の E L ス ペ ク ト ル を 示 す グ ラ フ である。

【図 1 3】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 電 流 密 度 - 電 圧 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

【図 1 4】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 輝 度 - 電 圧 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

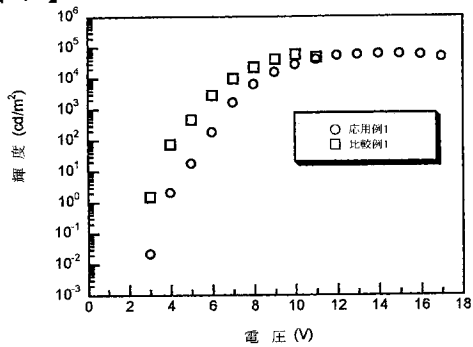
【図 1 5】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 輝 度 - 電 流 密 度 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

【図 1 6】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 視 感 効 率 - 電 圧 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

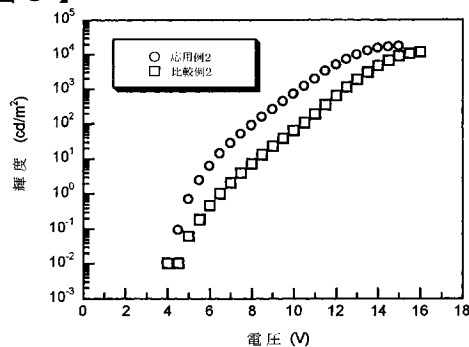
【図 1 7】 応用例 5 と 応用例 4 に 示す 本 発 明 E L 素 子 の 電 流 効 率 - 電 圧 特 性 を 示 す グ ラ フ である。

10

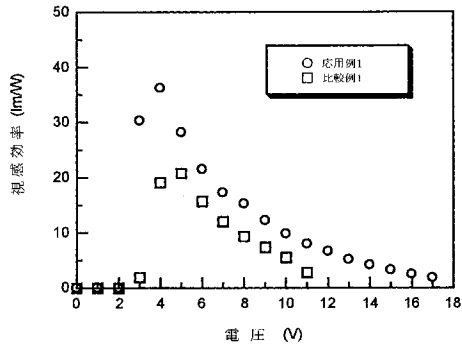
【 図 1 】



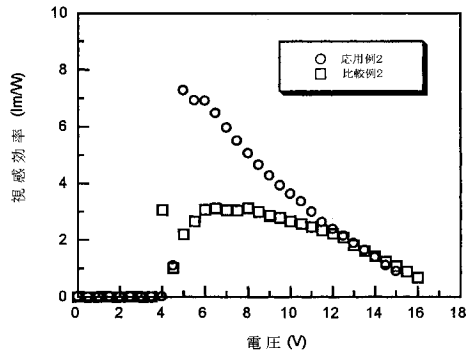
【 図 3 】



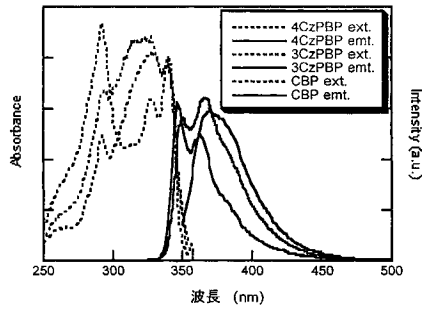
【 図 2 】



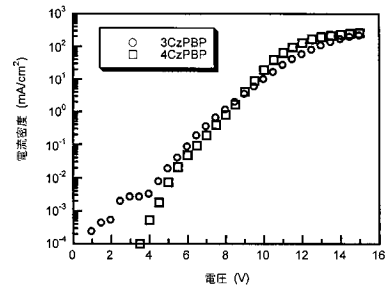
【 図 4 】



【 図 5 】

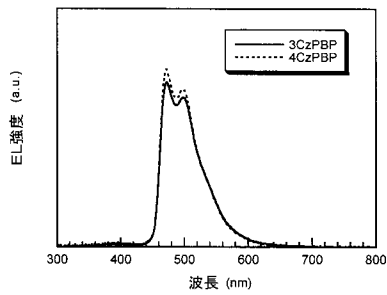


【 図 7 】

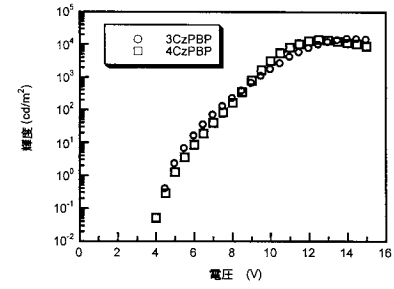


【 図 6 】

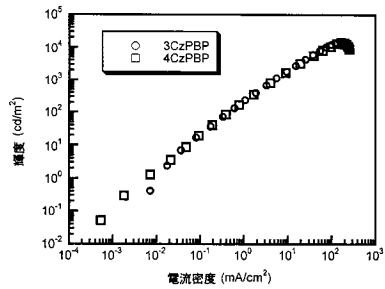
素子構造 : [ITO/ α -NPD/7wt% Flrpic doped 4CzPBP, 3CzPBP(300 Å)/t-Bu TAZ(300 Å)/LiF(5 Å)/Al(1000 Å)]



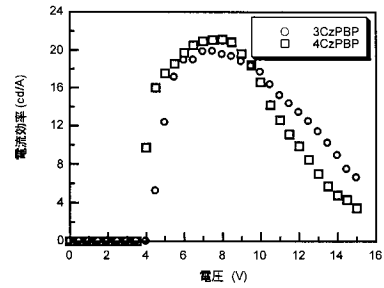
【 図 8 】



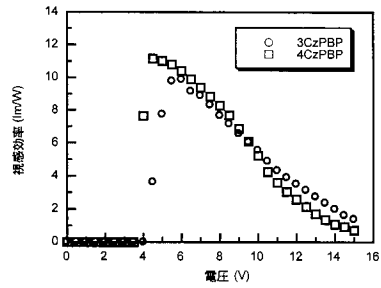
【 図 9 】



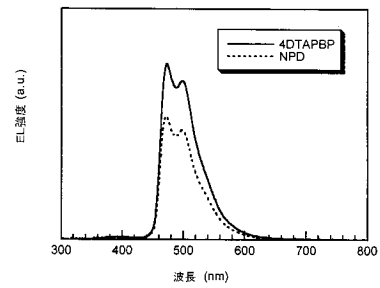
【 図 1 1 】



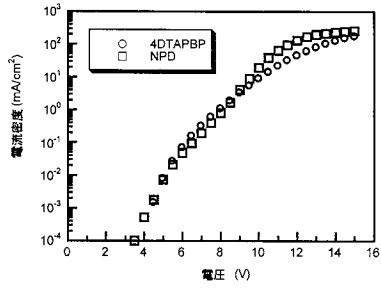
【 図 1 0 】



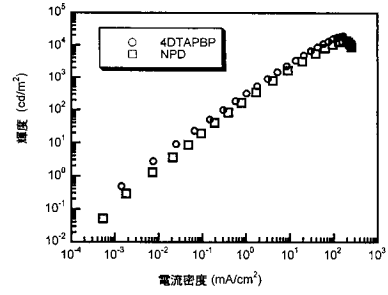
【 図 1 2 】



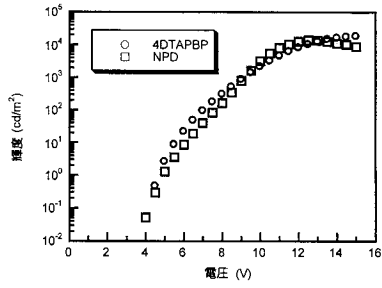
【 図 1 3 】



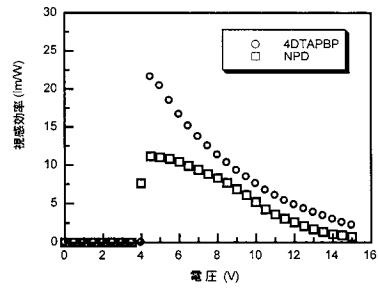
【 図 1 5 】



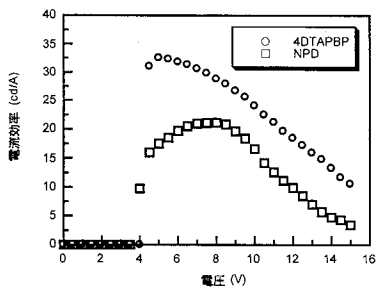
【 図 1 4 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 4 5
	C 0 9 K 11/06	6 5 0
	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	H 0 5 B 33/14	B

(72)発明者 阿形 裕也

東京都文京区関口1丁目20番地10号 住友江戸川橋駅前ビル 財団法人光産業技術振興協会内

(72)発明者 田中 大作

東京都文京区関口1丁目20番地10号 住友江戸川橋駅前ビル 財団法人光産業技術振興協会内

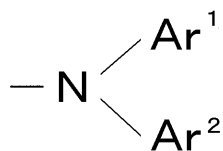
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03 FA01

4C204 BB05 BB09 BB10 CB25 DB01 EB01 FB07 FB16 GB01

4H006 AA01 AA03 AB92

【要約の続き】

【化2】



であり、Ar¹とAr²はアリーール基およびヘテロアリーール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Ar¹とAr²はそれぞれ一体になってヘテロアリーール基を形成していてもよい。))

で示されるクォーターフェニレン誘導体。

【選択図】 なし

专利名称(译)	新型四亚苯基衍生物，其主体材料，主体材料，空穴传输材料和使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2005320277A	公开(公告)日	2005-11-17
申请号	JP2004139202	申请日	2004-05-07
申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
[标]发明人	城戸 淳二 清水 一志 阿形 裕也 田中 大作		
发明人	城戸 淳二 清水 一志 阿形 裕也 田中 大作		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/54 C07D209/86 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07C211/54.CSP C07D209/86 C09K11/06.620 C09K11/06.635 C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/BB10 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB07 4C204/FB16 4C204/GB01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/FF19		
其他公开文献	JP4587703B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：开发具有宽能隙的主体材料和空穴传输材料，以通过使用它们在磷光元件和高性能有机EL元件中实现高效率。溶解度：该季度苯撑衍生物由通式(1)表示[其中，R^{SP1}至R¹³各自独立地选自H，烷基，烷氧基，芳基和卤素，并且R^{SP1}至R⁵中的任一个由通式(2)表示(其中Ar<其中Ar¹，SP²，SP¹，SP²，SP各自独立地选自芳基和杂芳基，Ar¹SP/可以通过键合在一起形成杂芳基)]。Ž

