

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4832017号
(P4832017)

(45) 発行日 平成23年12月7日(2011.12.7)

(24) 登録日 平成23年9月30日(2011.9.30)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C 217/94	(2006.01)	C07C 217/94	CSP
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
C09K 11/06	(2006.01)	H05B 33/22	D
		C09K 11/06	620

請求項の数 7 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2005-212187 (P2005-212187)	(73) 特許権者	394013644
(22) 出願日	平成17年7月22日(2005.7.22)		ケミプロ化成株式会社
(65) 公開番号	特開2006-328037 (P2006-328037A)		兵庫県神戸市中央区京町83番地
(43) 公開日	平成18年12月7日(2006.12.7)	(74) 代理人	100116481
審査請求日	平成20年7月1日(2008.7.1)		弁理士 岡本 利郎
(31) 優先権主張番号	特願2005-127142 (P2005-127142)	(74) 代理人	100094466
(32) 優先日	平成17年4月25日(2005.4.25)		弁理士 友松 英爾
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	城戸 淳二
			山形県米沢市林泉寺3丁目12-16
(出願人による申告) 国などの委託成果にかかる特許出願(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条の適用を受けるもの)		(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
		(72) 発明者	阿形 祐也
			東京都文京区関口1丁目20番10号 財団法人光産業技術振興協会内
			最終頁に続く

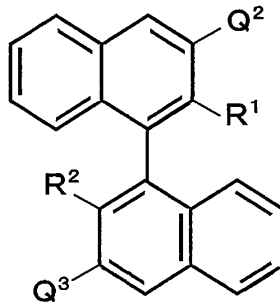
(54) 【発明の名称】ピナフチル誘導体、それよりなるホスト材料、ホール輸送材料およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるピナフチル誘導体。

【化1】

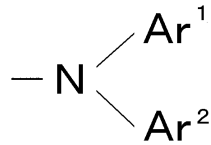


・ ・ ・ (1)

10

(式中、 Q^2 、 Q^3 は、下記式

【化 2】



であり、 Ar^1 と Ar^2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有することもあるアリアル基であり、 R^1 と R^2 はアルコキシ基である。) 10

【請求項 2】

請求項 1 記載のピナフチル誘導体よりなることを特徴とするホスト材料。

【請求項 3】

請求項 1 記載のピナフチル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 4】

請求項 1 記載のピナフチル誘導体を用いたことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 5】

請求項 1 記載のピナフチル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 6】 20

発光材料として燐光材料を用いた請求項 4 または 5 記載の有機 EL 素子。

【請求項 7】

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 6 記載の有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なピナフチル誘導体、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】 30

【0002】

有機 EL の実用化に向けた研究開発が、国内外の電気メーカーや材料メーカーなどが中心になって進められている。液晶表示素子や発光ダイオードなどの既に世間に知られているディスプレイなどと、互角に渡り歩いていくには消費電力の低減および素子の長寿命化が必須の課題としてあげられている。

そこで、この問題を解決する目的で、近年リン光材料による有機 EL 素子の検討が成されている。

リン光材料は従来の蛍光材料と異なり、三重項励起状態を使用することができるため量子効率が高く、エネルギー失活がほとんどなく内部発光量子収率でほぼ 100% に達する材料である。

しかしこのリン光材料は、濃度消光を起こしやすいため蛍光材料同様にホスト材料との併用が必要になってくる。

高効率発光を得るためには、輸送材料やホスト材料の最適化を図らないといけませんが、リン光材料は蛍光材料とは異なり三重項エネルギーを完全に閉じこめないと満足な効果が得られない。特に青色の材料に関してはエネルギーレベルが非常に高い。そのためこれまで使用していた NPD では十分なエネルギーの閉じこめができない。これまでこの青色リン光エネルギーを閉じ込めることができるワイドギャップ化された輸送材料やホスト材料が無く、青色リン光材料の開発を妨げる一つの要因になっていた。

【発明の開示】 40

【発明が解決しようとする課題】 50

【0003】

本発明の第1の目的は、新規なリン光材料に適したワイドギャップなホール輸送層を形成するための新規なピナフチル誘導体を提供する点にある。

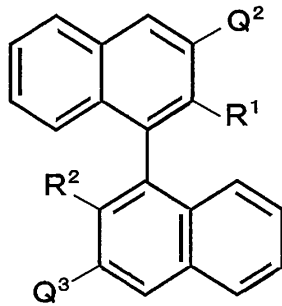
本発明の第2の目的は、新規なピナフチル誘導体よりなるホスト材料、ホール輸送材料、およびこれを用いた新規な有機EL素子を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の第1は、下記一般式(1)で示されるピナフチル誘導体に関する。

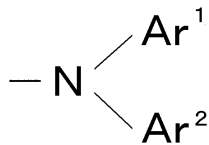
【化3】



・ ・ ・ (1)

(式中、 Q^2 、 Q^3 は、下記式

【化4】



であり、 Ar^1 と Ar^2 は炭素数1~4のアルキル基を有することもあるアリール基であり、 R^1 と R^2 はアルコキシ基である。) 30

本発明の第2は、請求項1記載のピナフチル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3は、請求項1記載のピナフチル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4は、請求項1記載のピナフチル誘導体を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5は、請求項1記載のピナフチル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6は、発光材料として燐光材料を用いた請求項4または5記載の有機EL素子に関する。 40

本発明の第7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6記載の有機EL素子に関する。

【0005】

前記、 Ar^1 、 Ar^2 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、ビフェニル、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фтаセニル、クリセニル、ペンタレニル、インデニル、アズレニル、ヘプタデニル、ピフェニレル、*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、 50

アセアンソリレニル、トリフェニル、ピレニル、プレリアデニル、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ことができる。

【0006】

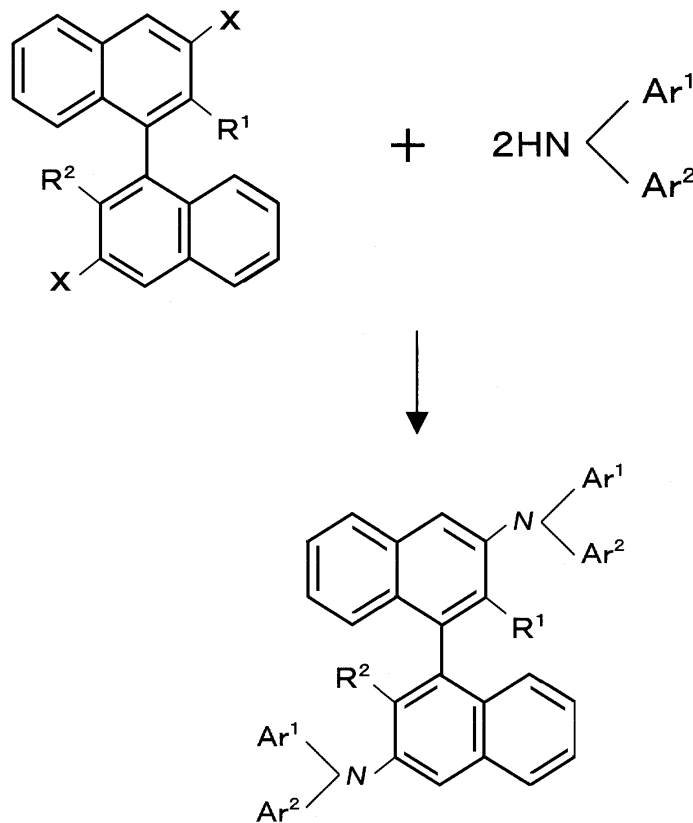
前記 $R^1 \sim R^2$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシロキシ、ヘプチロキシ、オクトキシ、ノニロキシ、デシロキシ、フンデシロキシ、ドデシロキシ、トリデシロキシ、テトラデシロキシ、ペンタデシロキシ、ヘキサデシロキシ、ヘプタデシロキシ、オクタデシロキシ、ノナデシロキシ、エイコシロキシなどを挙げることができる。これらについては直鎖でも枝分かれでも構わない。 $R^1 \sim R^2$ のアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ部分は前記アルコキシ基と同様である。

10

【0007】

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

【化5】



20

30

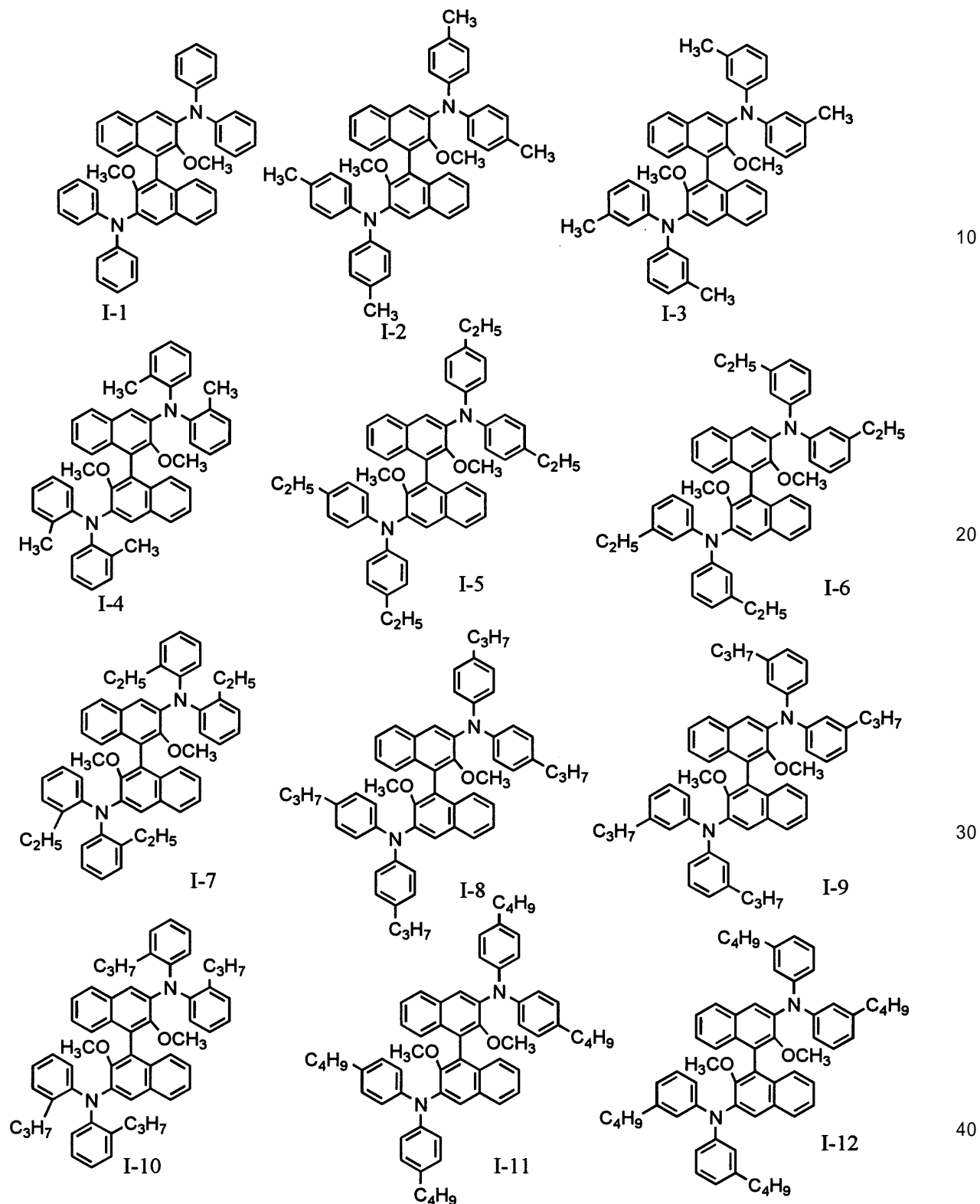
40

式中、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 は前記と同一であり、 X はハロゲンである。好ましくは臭素または塩素である。

【0008】

また、本発明の化合物の例を下記に示す。

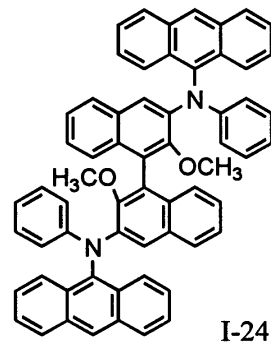
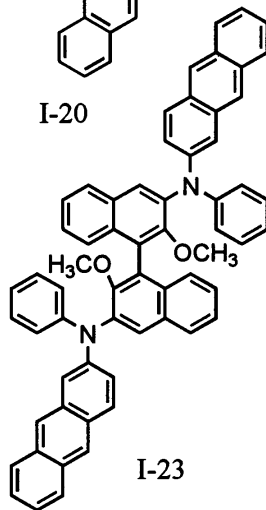
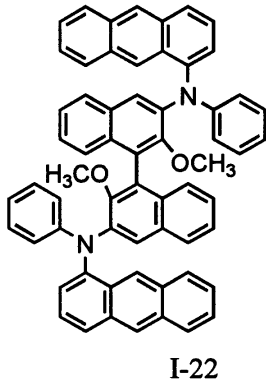
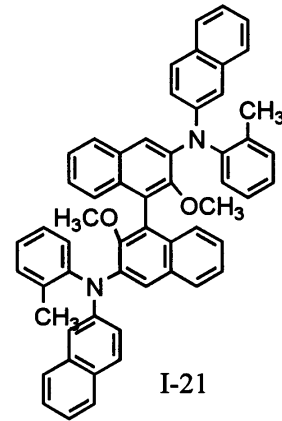
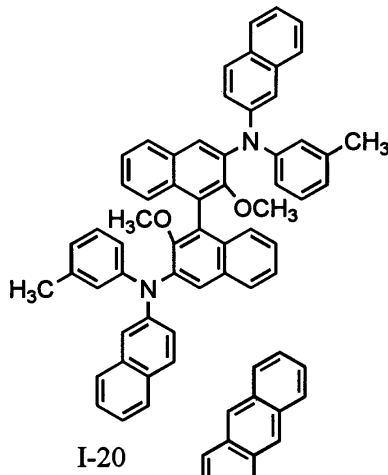
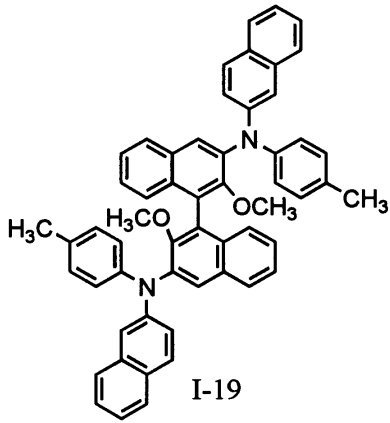
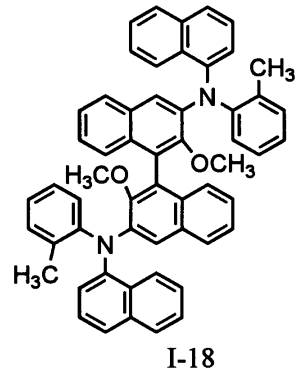
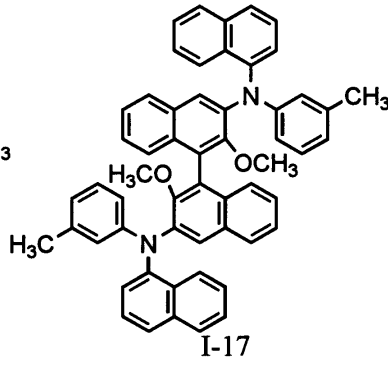
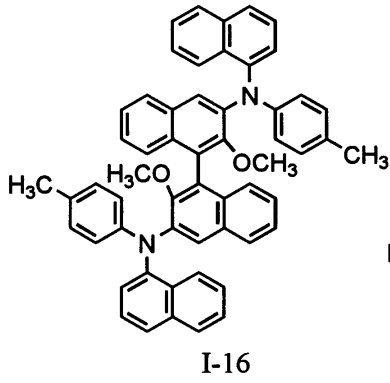
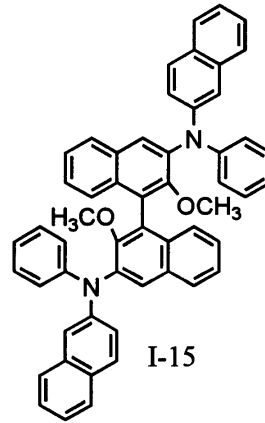
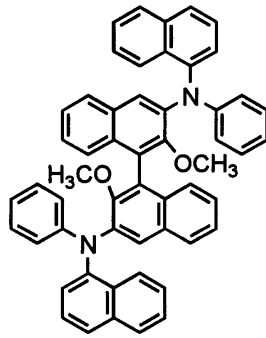
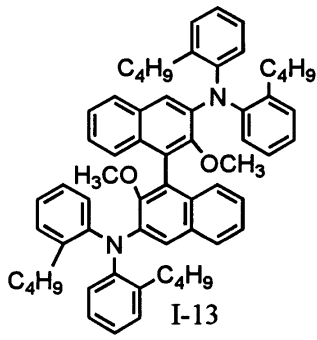
【化6】



以下、いずれの式においても C_3H_7 の場合 *n*-および/または *iso*-を含む。
 C_4H_9 の場合 *n*-、*iso*-および/または *tert*-を含む。

【0009】

【化 7】



10

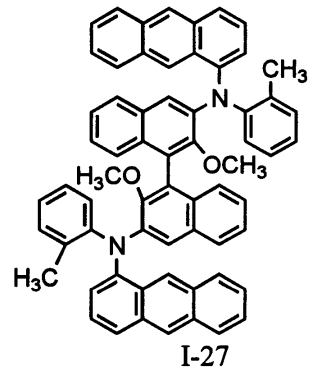
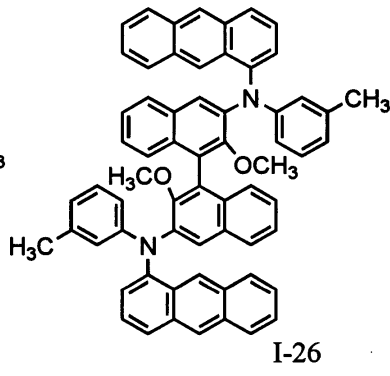
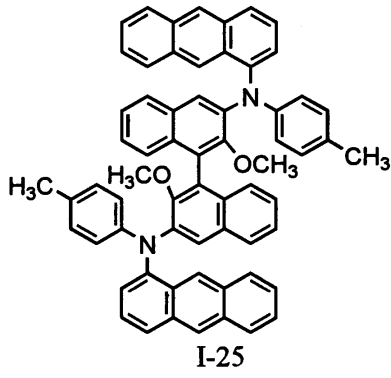
20

30

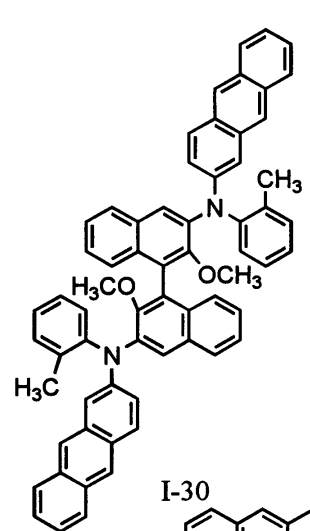
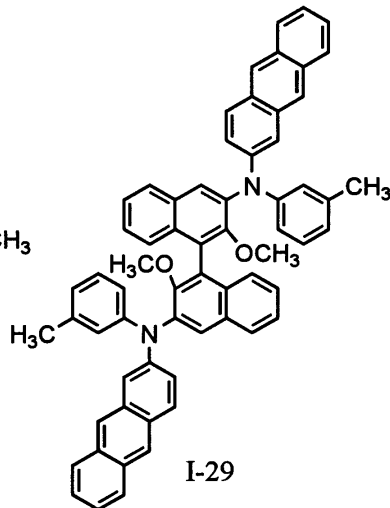
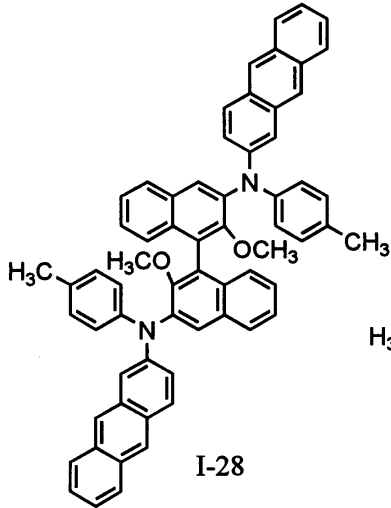
40

【 0 0 1 0 】

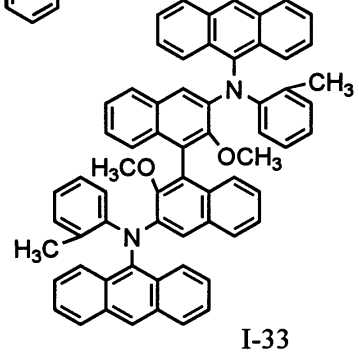
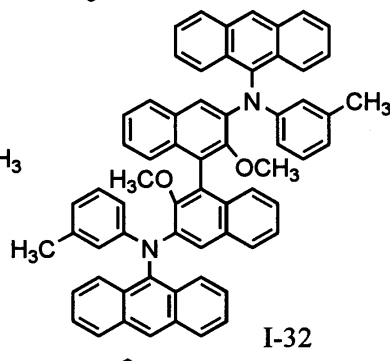
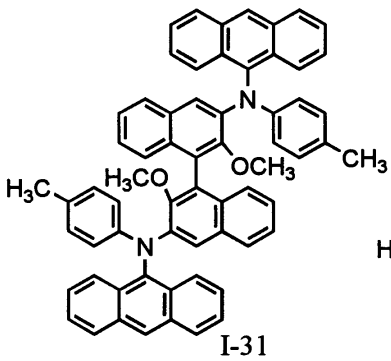
【化 8】



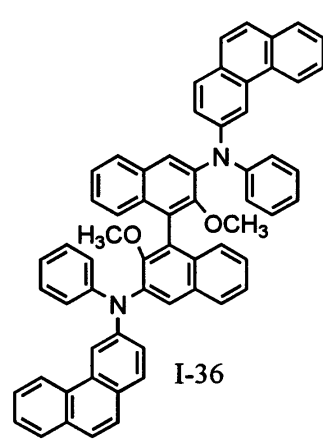
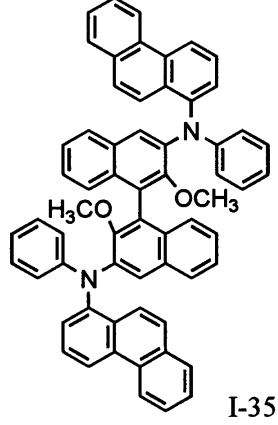
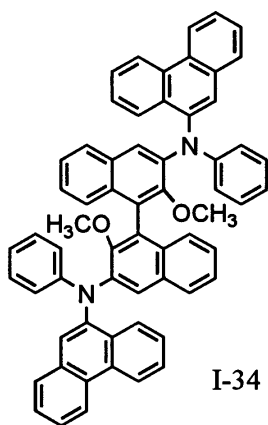
10



20



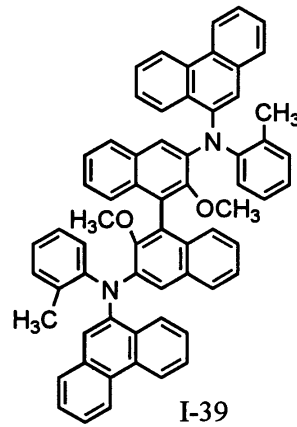
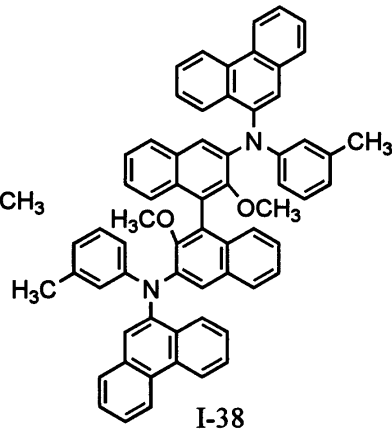
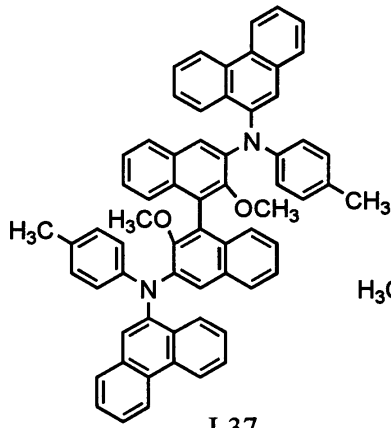
30



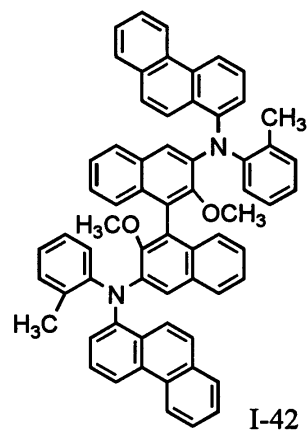
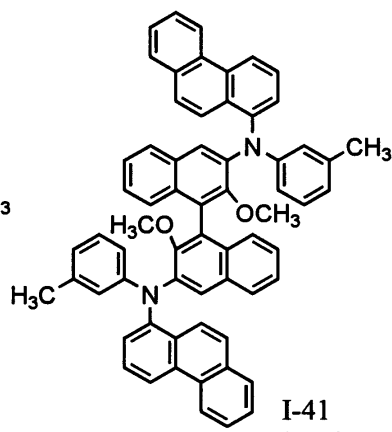
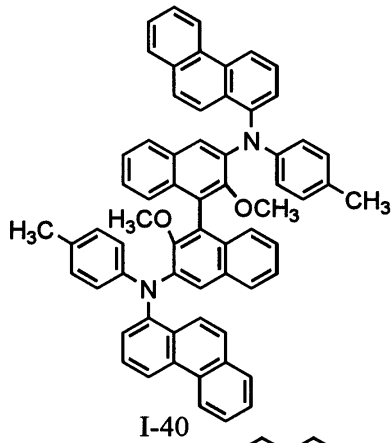
40

【 0 0 1 1 】

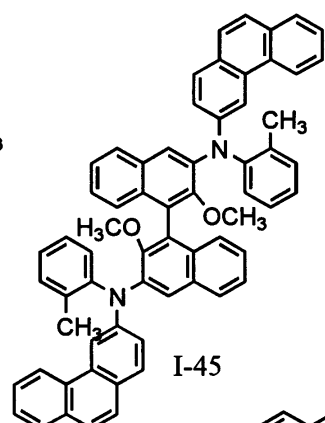
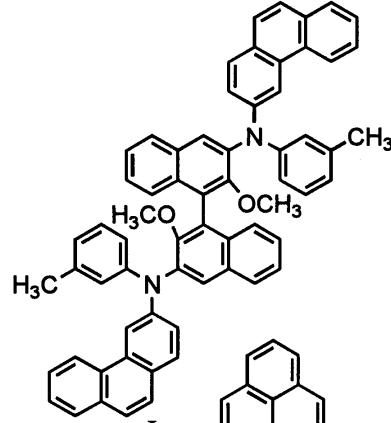
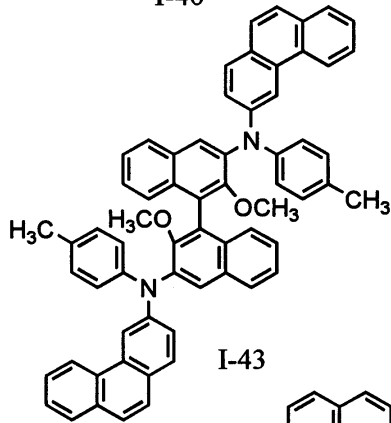
【化9】



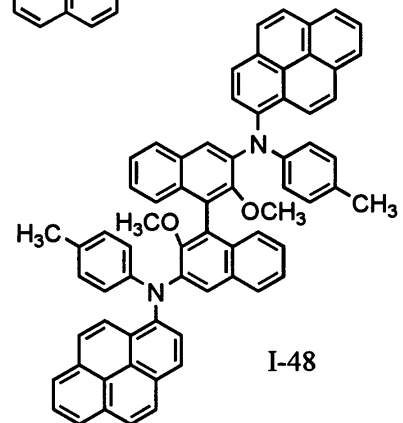
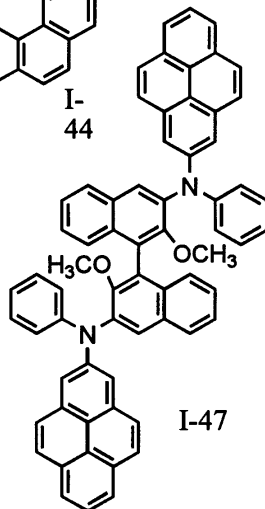
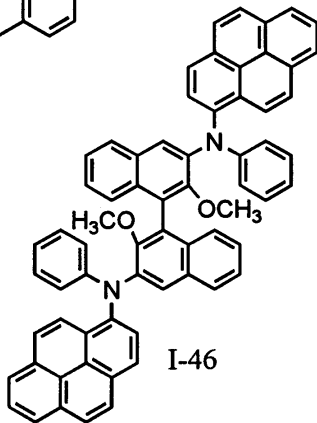
10



20



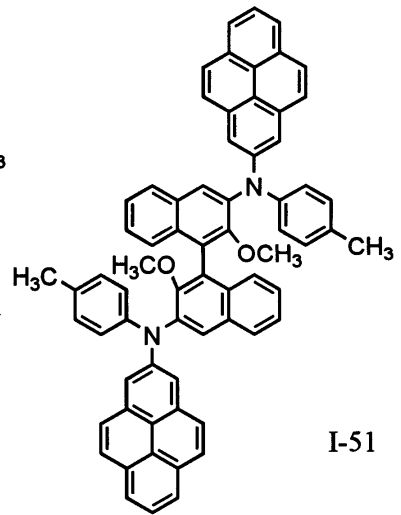
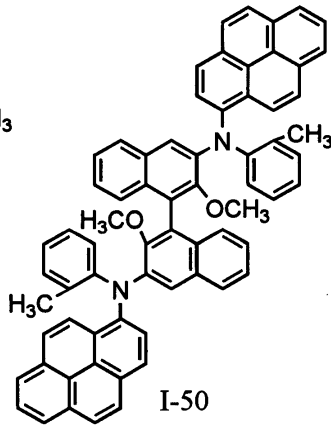
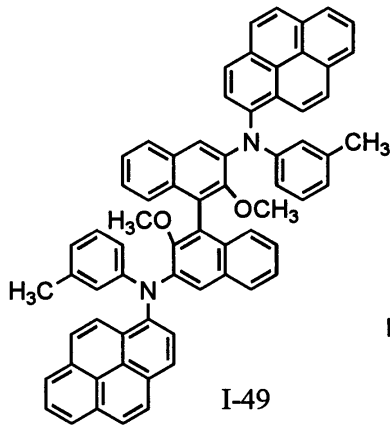
30



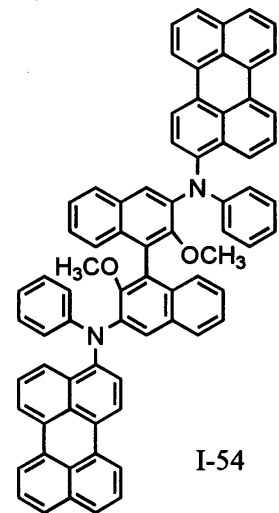
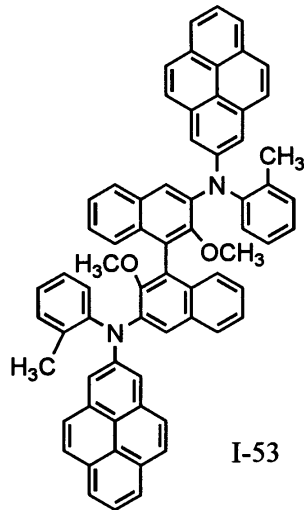
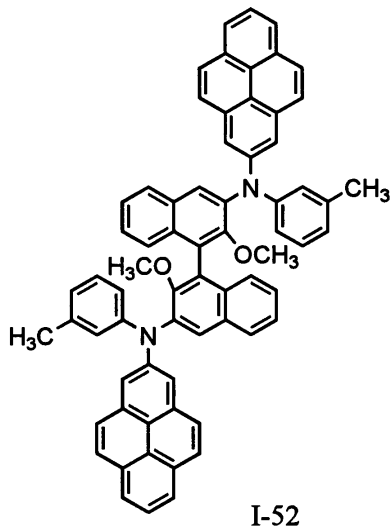
40

【0012】

【化 1 0】

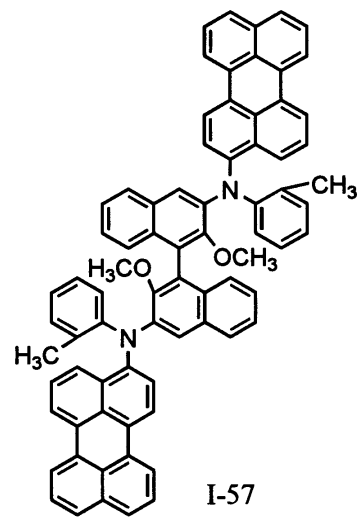
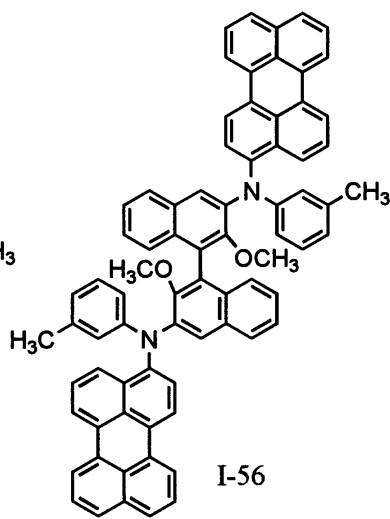
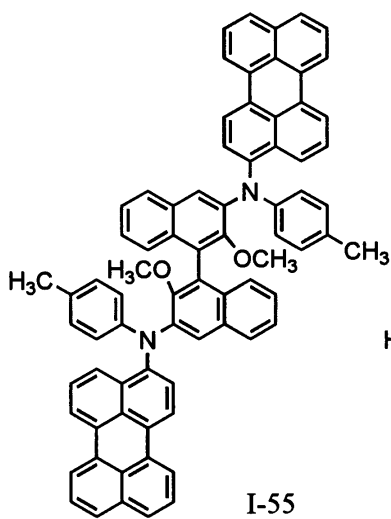


10



20

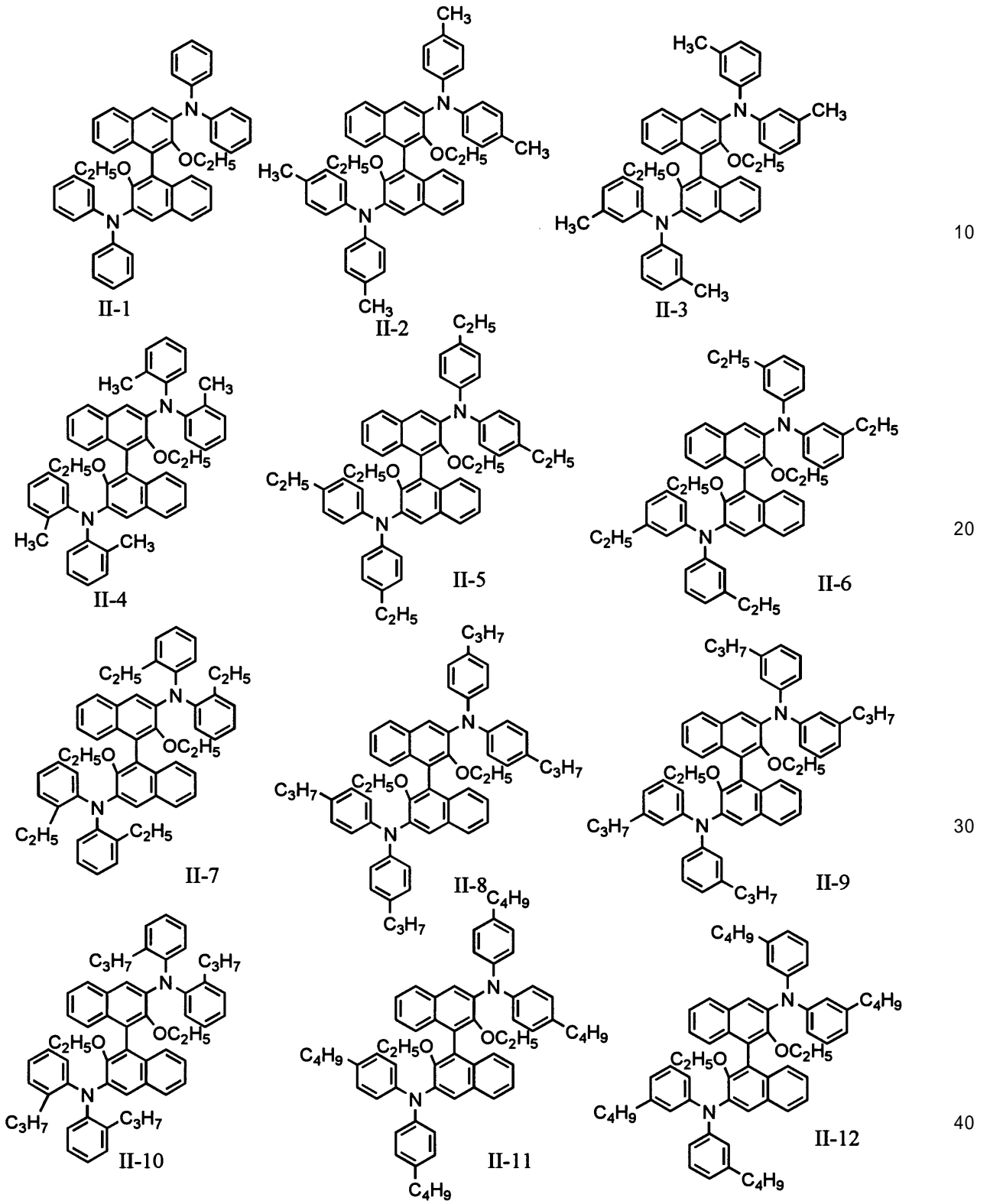
30



40

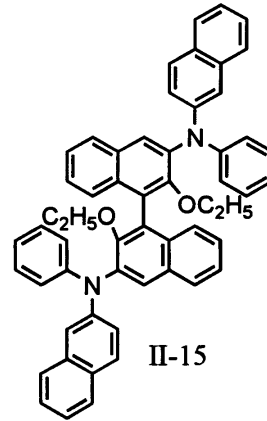
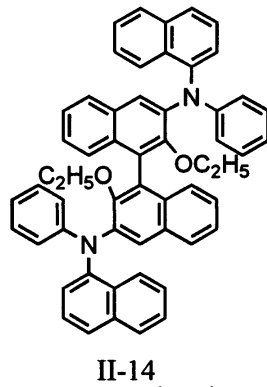
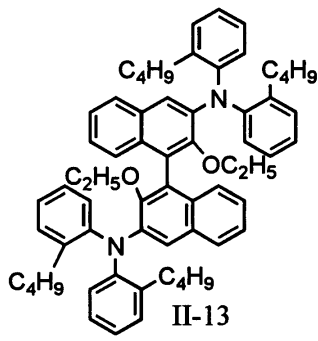
【 0 0 1 3】

【化 1 2】

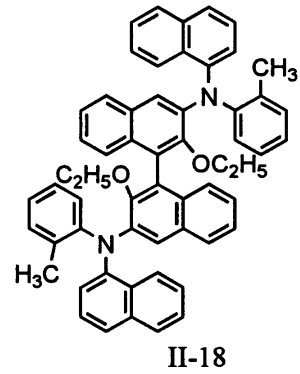
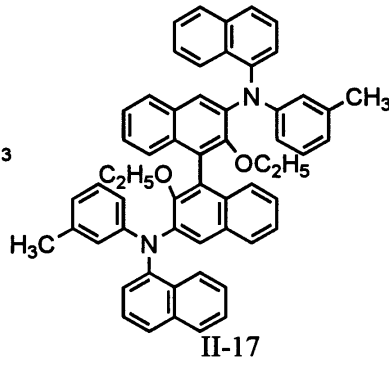
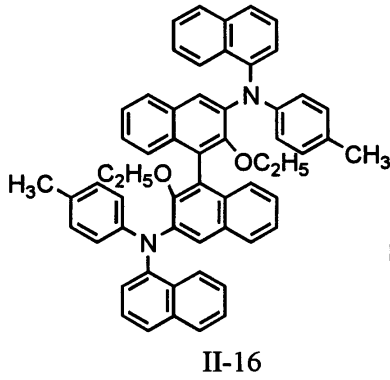


【 0 0 1 5 】

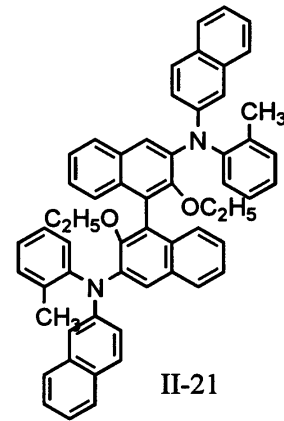
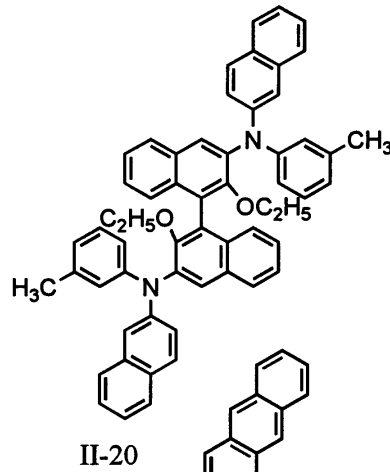
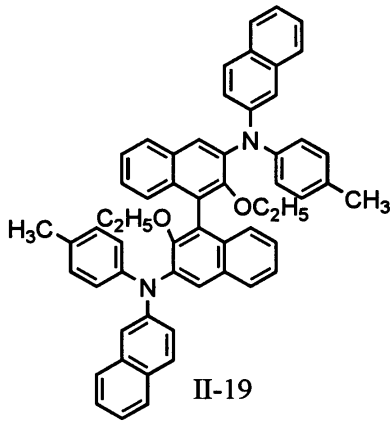
【化 1 3】



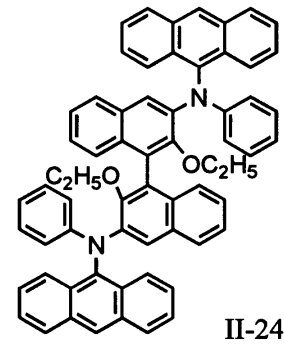
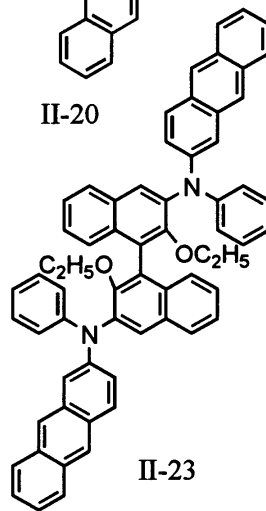
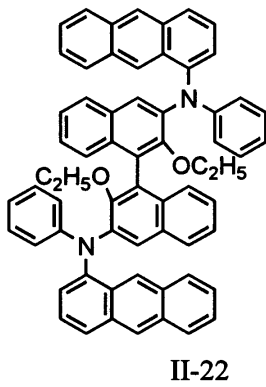
10



20



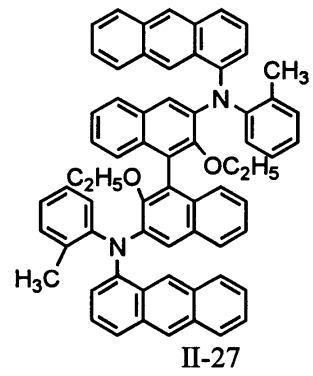
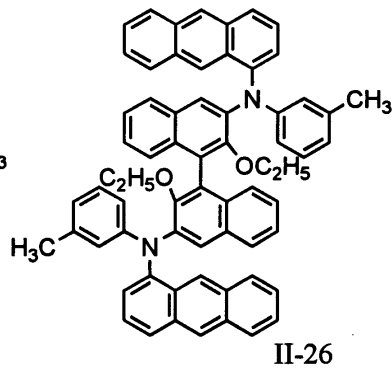
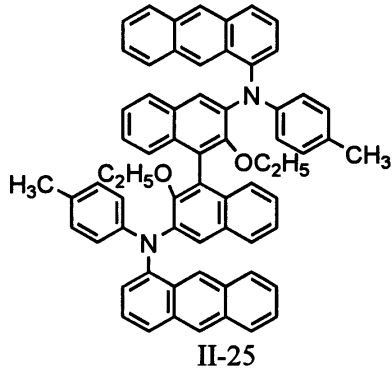
30



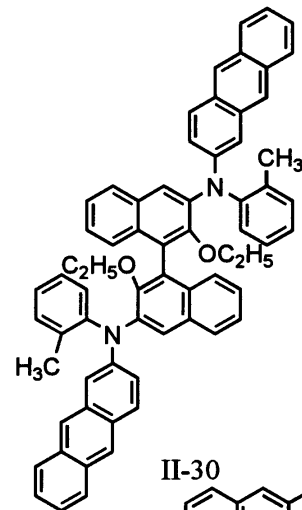
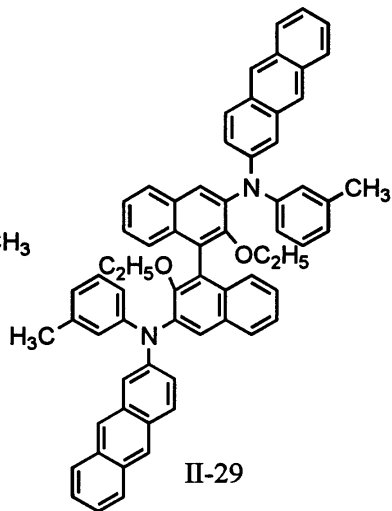
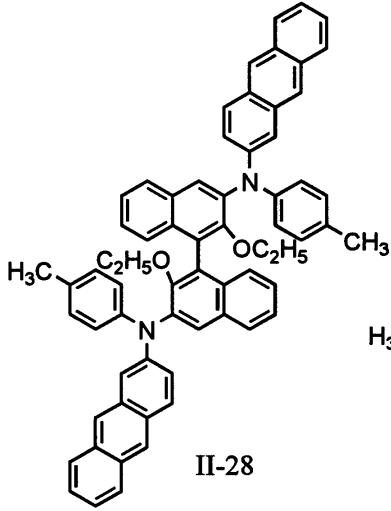
40

【 0 0 1 6】

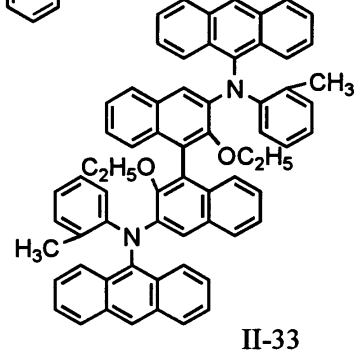
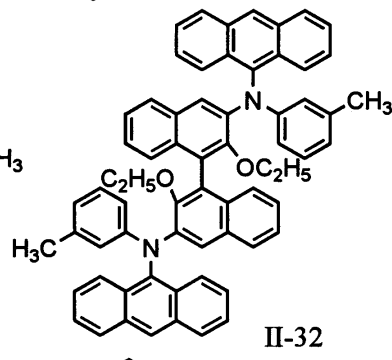
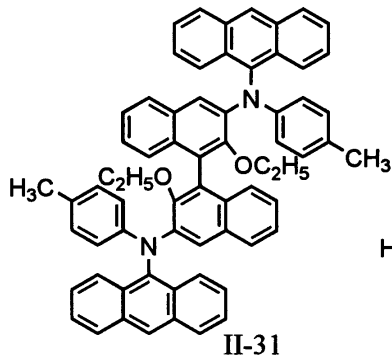
【化 1 4】



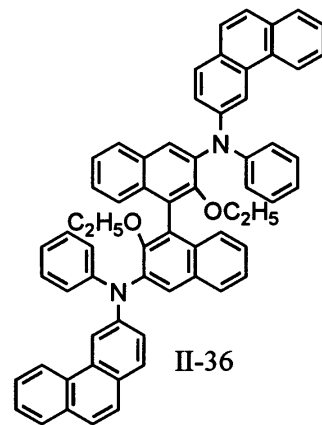
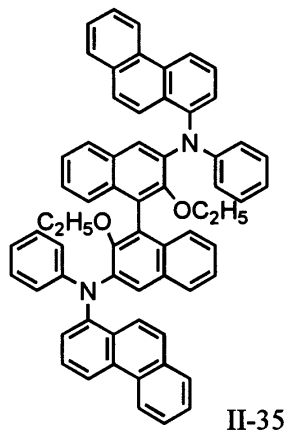
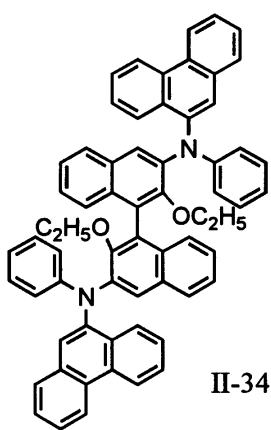
10



20



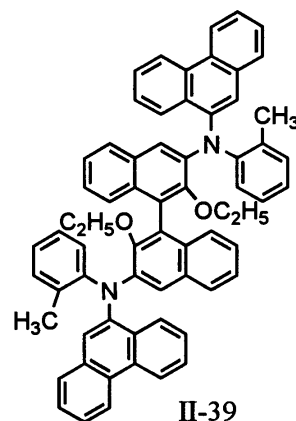
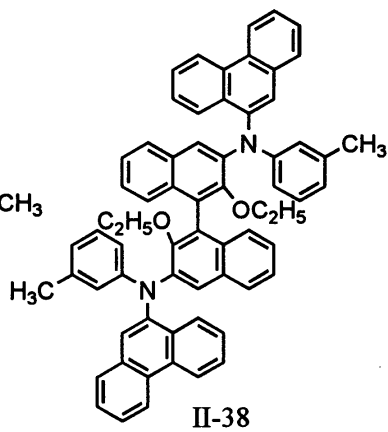
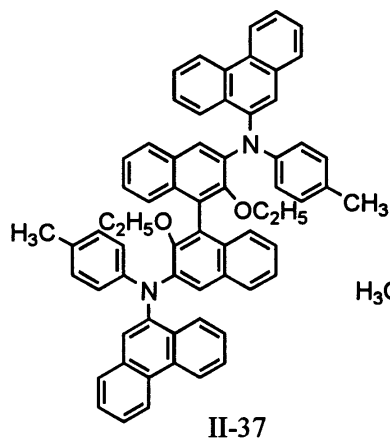
30



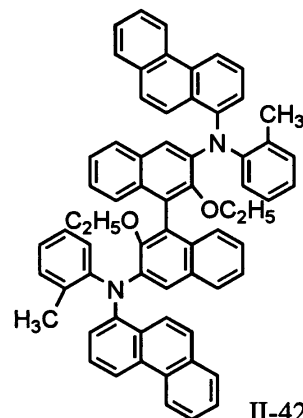
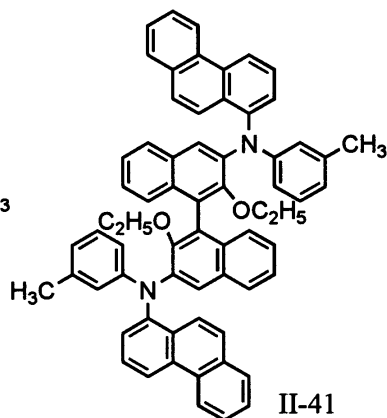
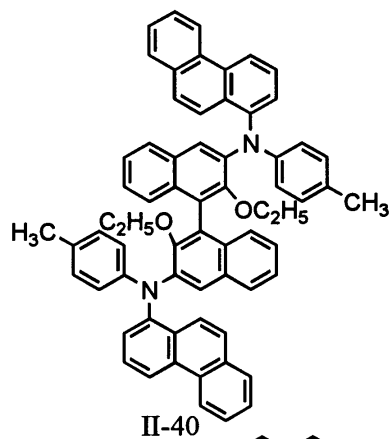
40

【 0 0 1 7 】

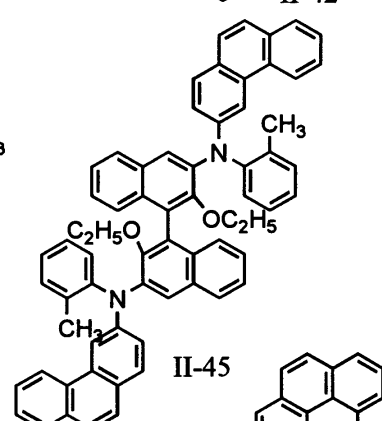
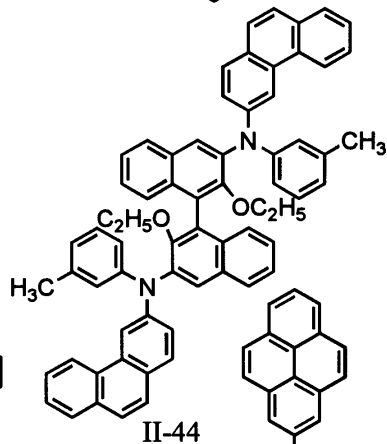
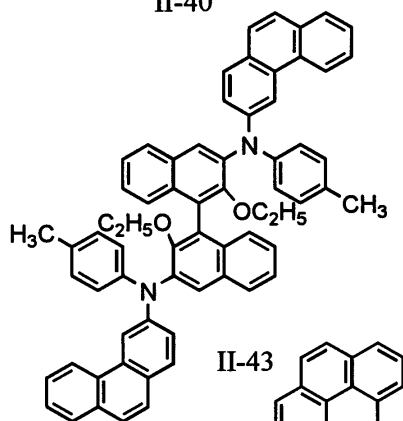
【化 1 5】



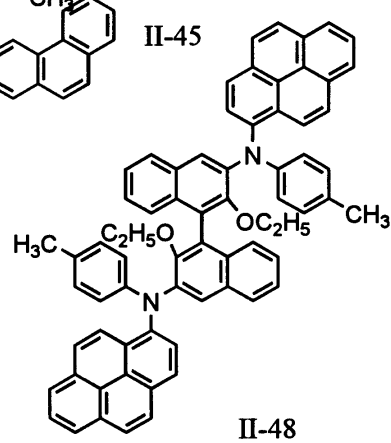
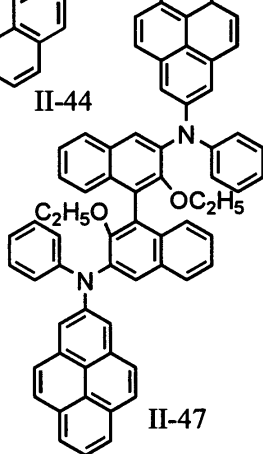
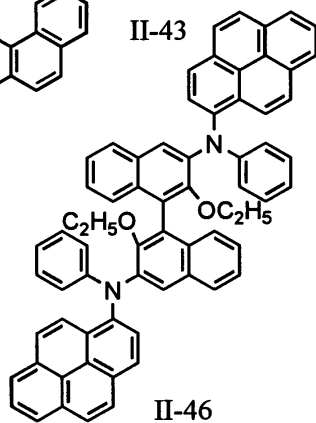
10



20



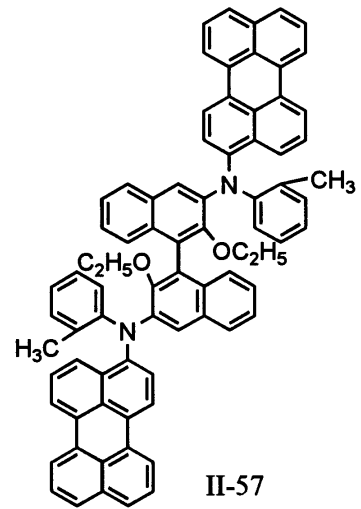
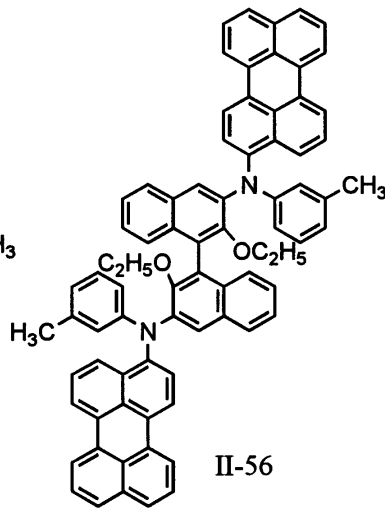
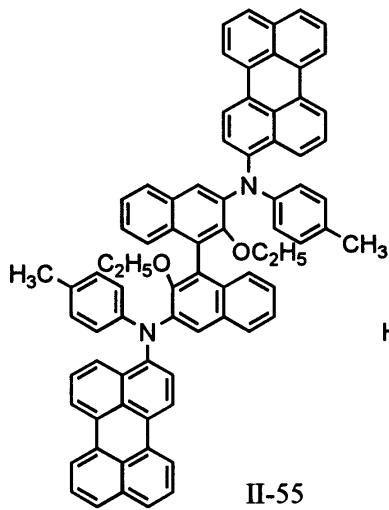
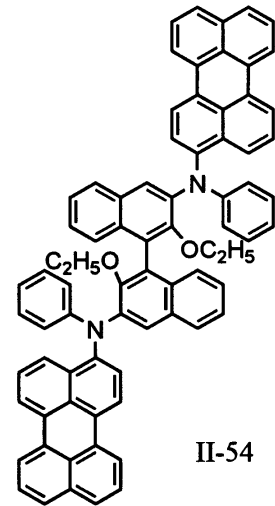
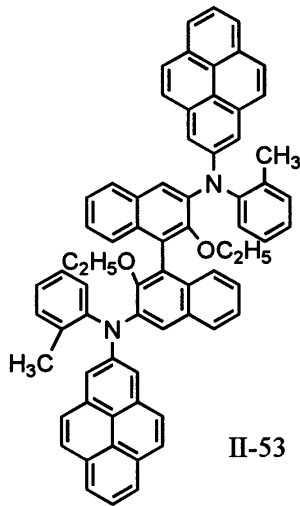
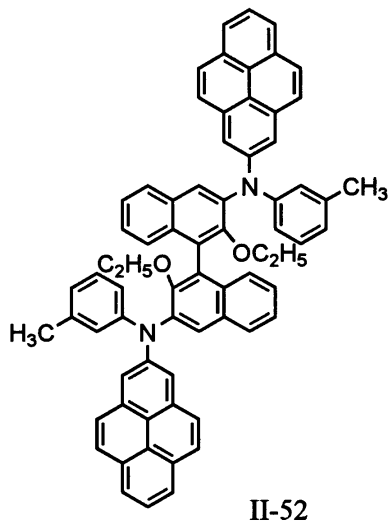
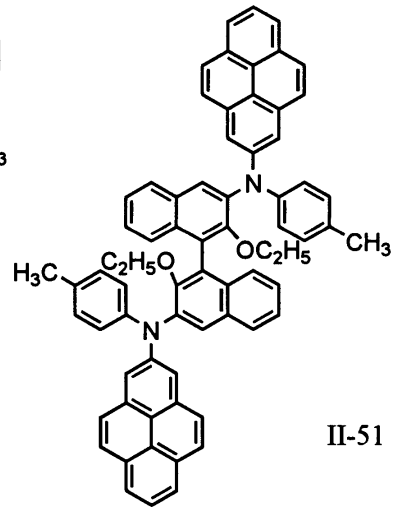
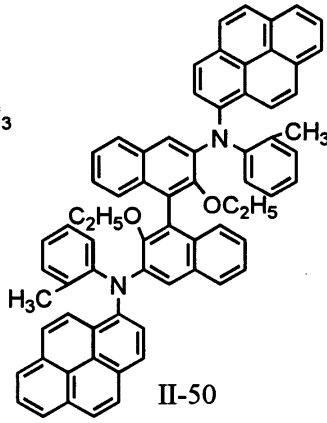
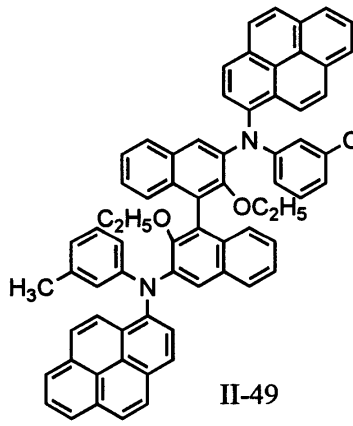
30



40

【 0 0 1 8 】

【化 1 6】



【 0 0 1 9 】

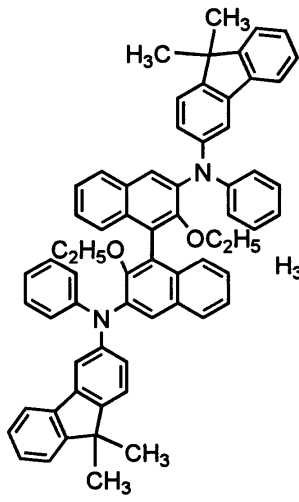
10

20

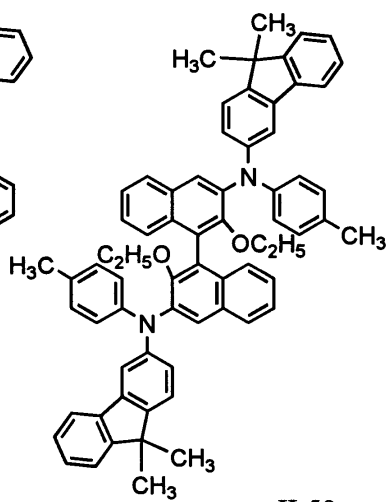
30

40

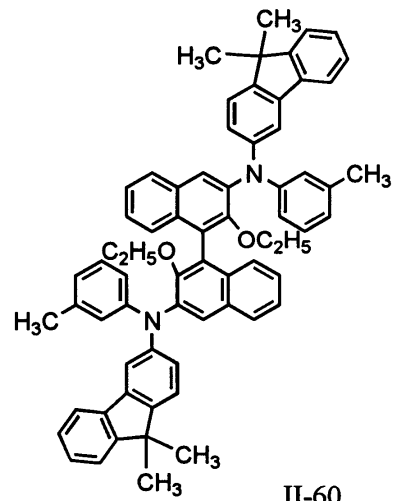
【化 17】



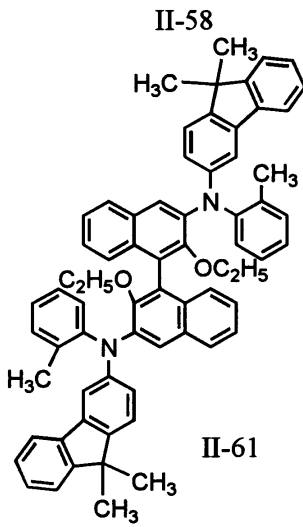
II-58



II-59



II-60



II-61

10

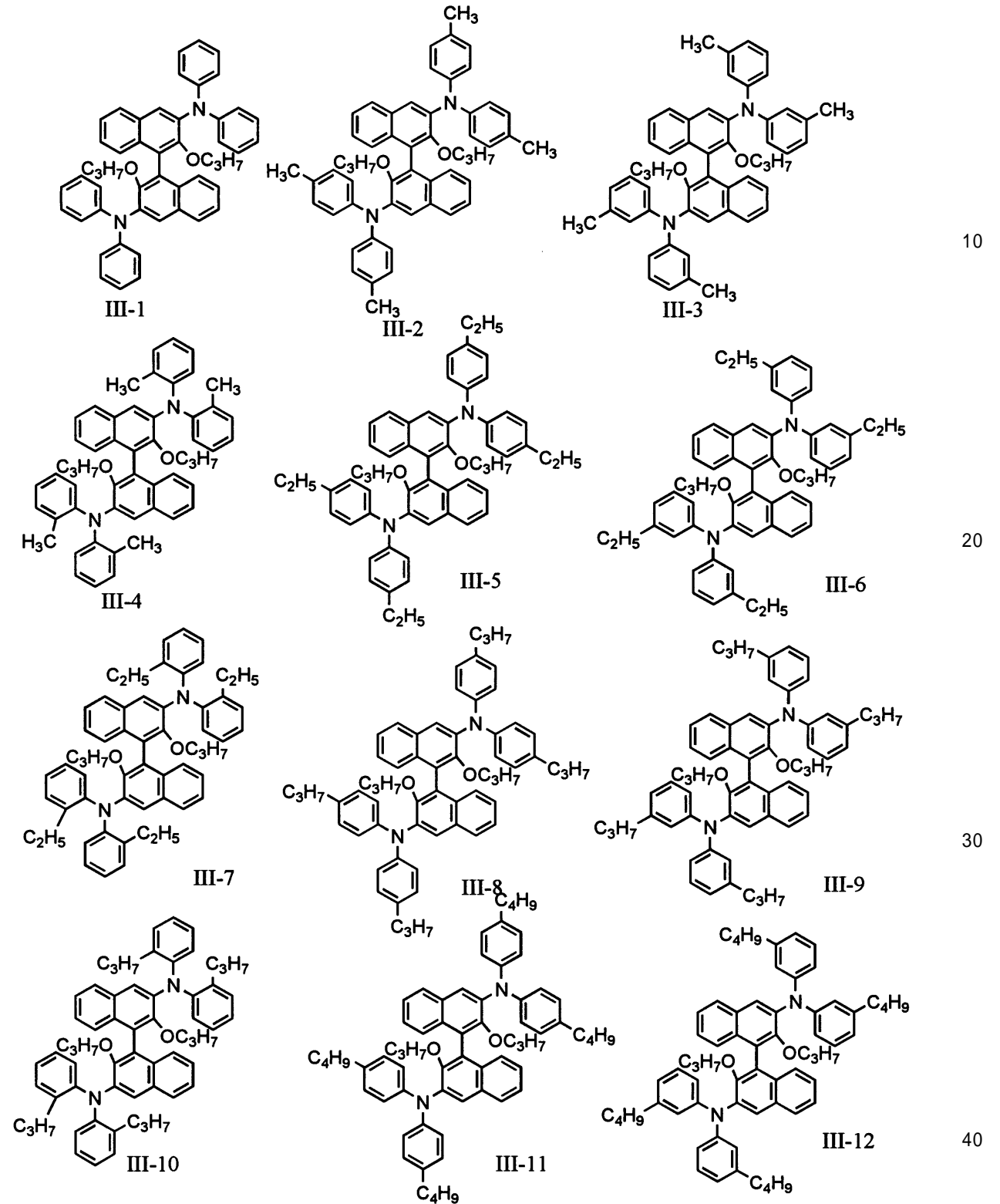
20

30

40

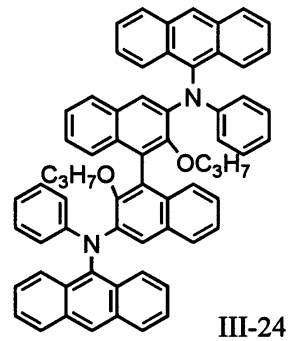
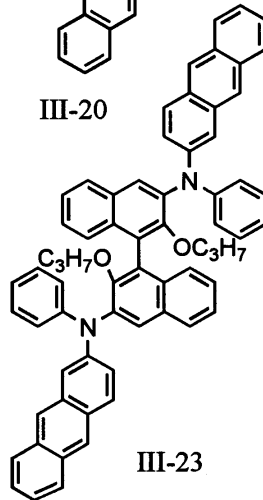
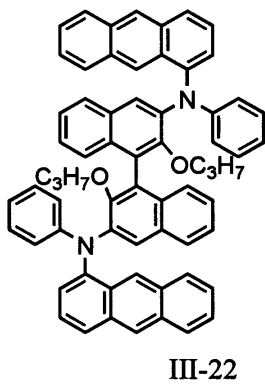
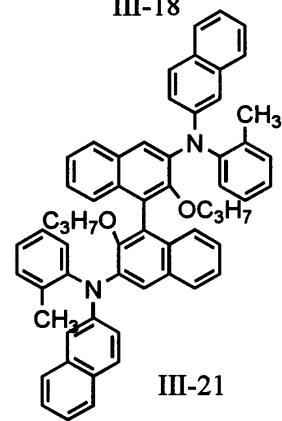
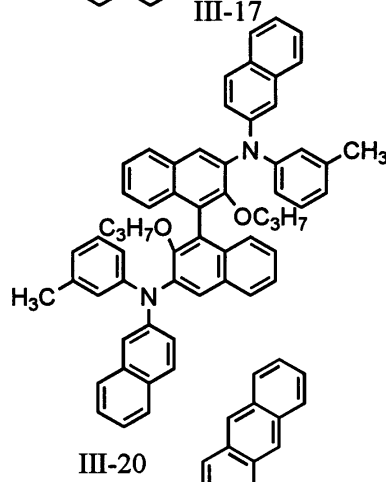
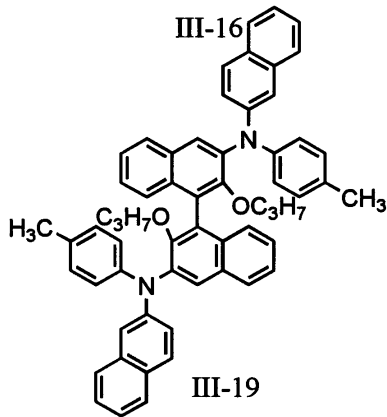
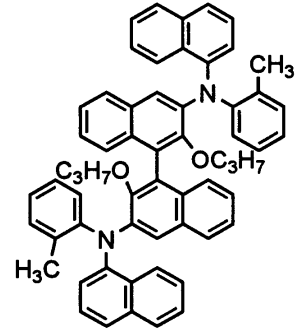
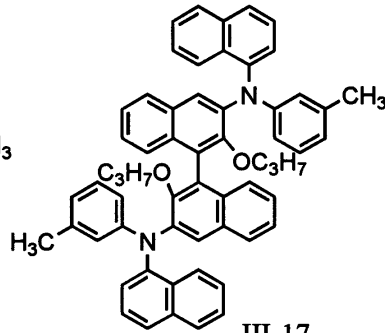
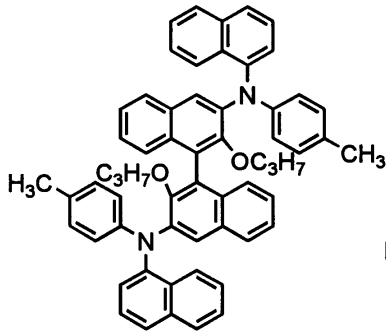
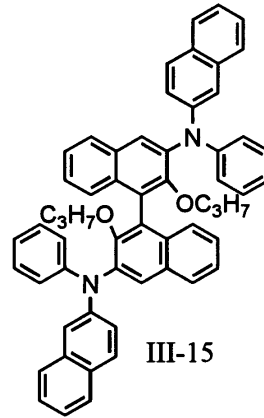
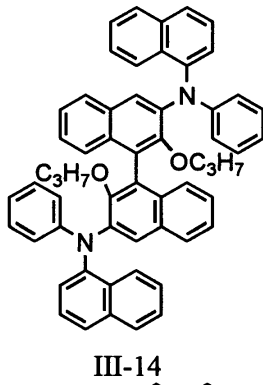
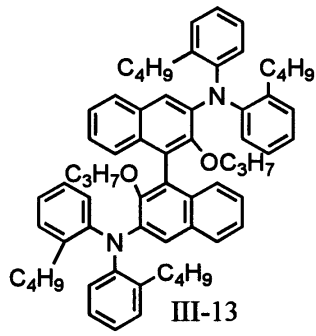
【 0 0 2 0 】

【化 1 8】



【 0 0 2 1 】

【化 19】



10

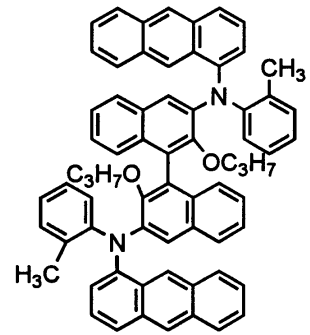
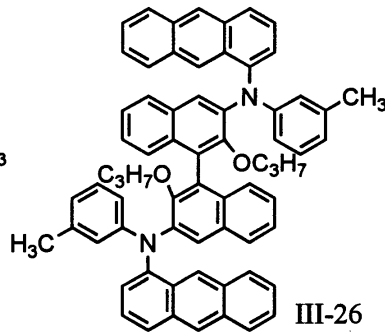
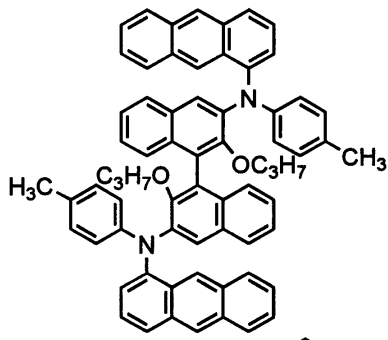
20

30

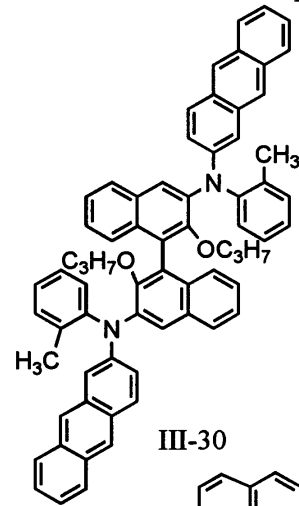
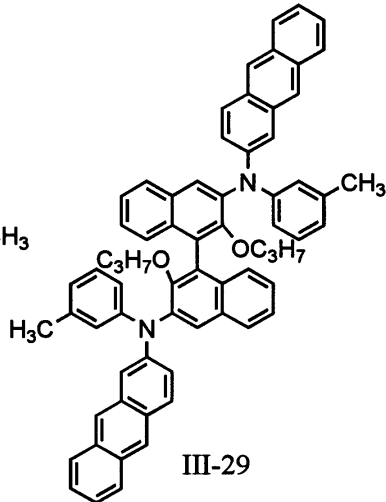
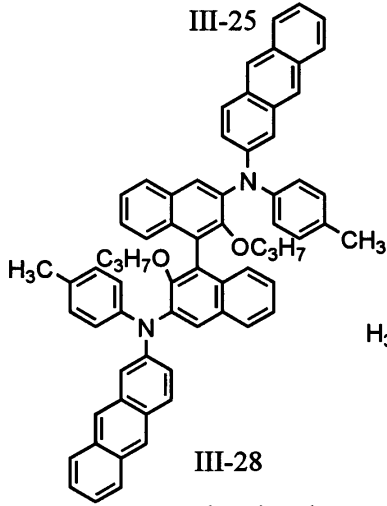
40

【 0 0 2 2 】

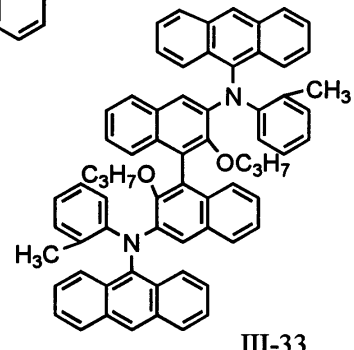
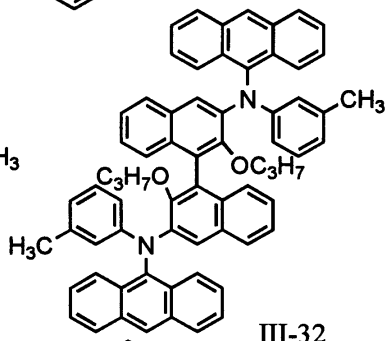
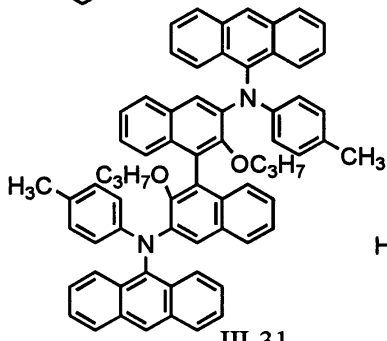
【化 2 0】



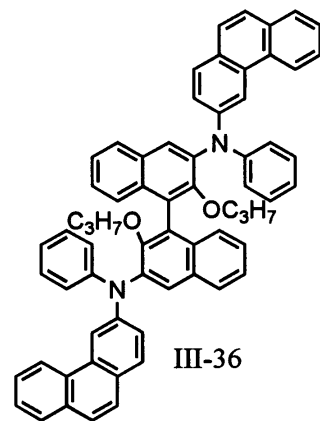
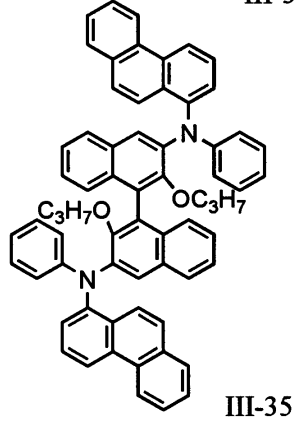
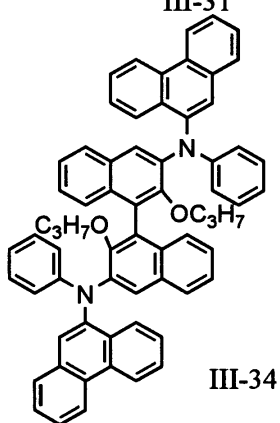
10



20



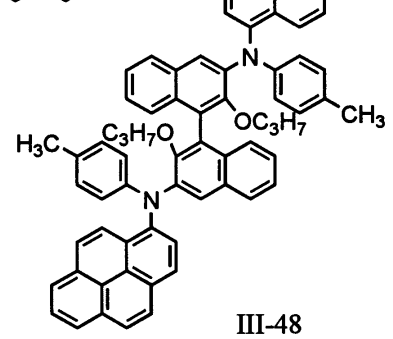
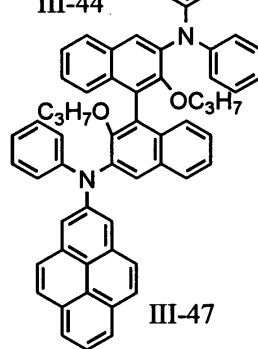
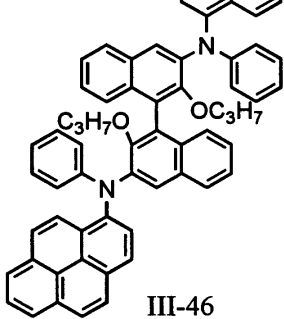
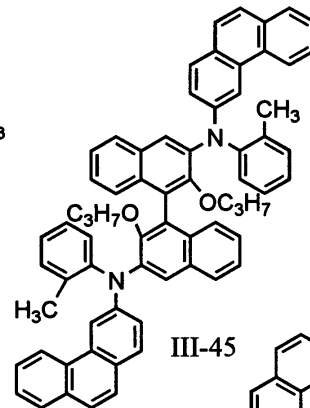
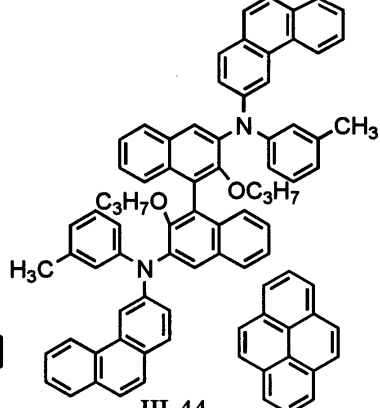
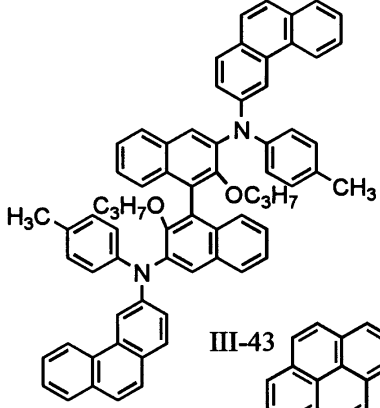
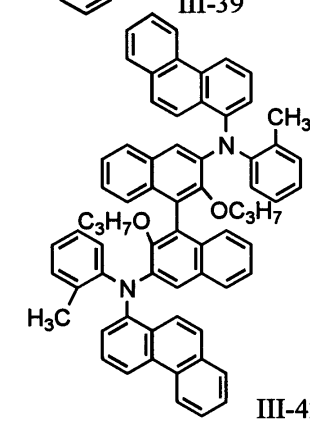
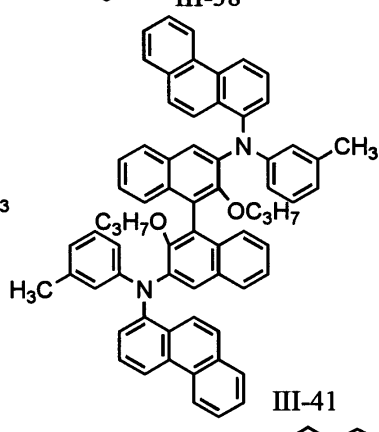
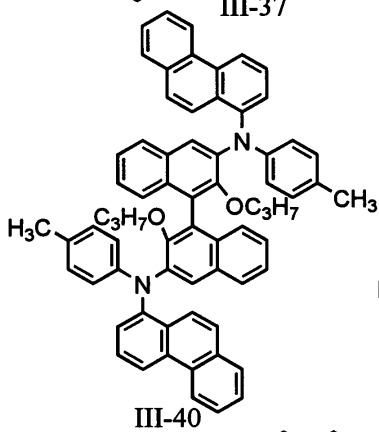
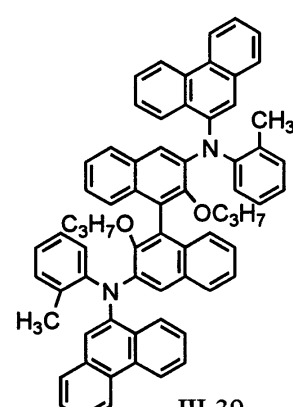
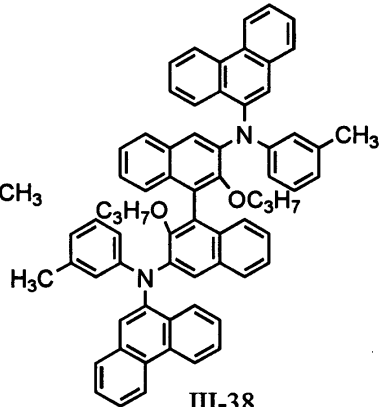
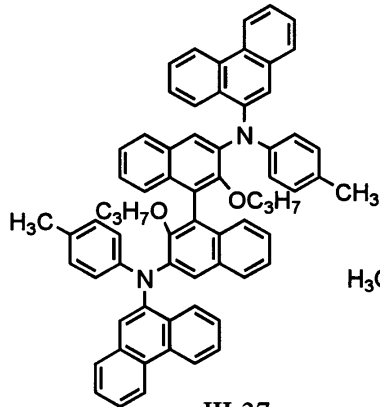
30



40

【 0 0 2 3 】

【化 2 1】



10

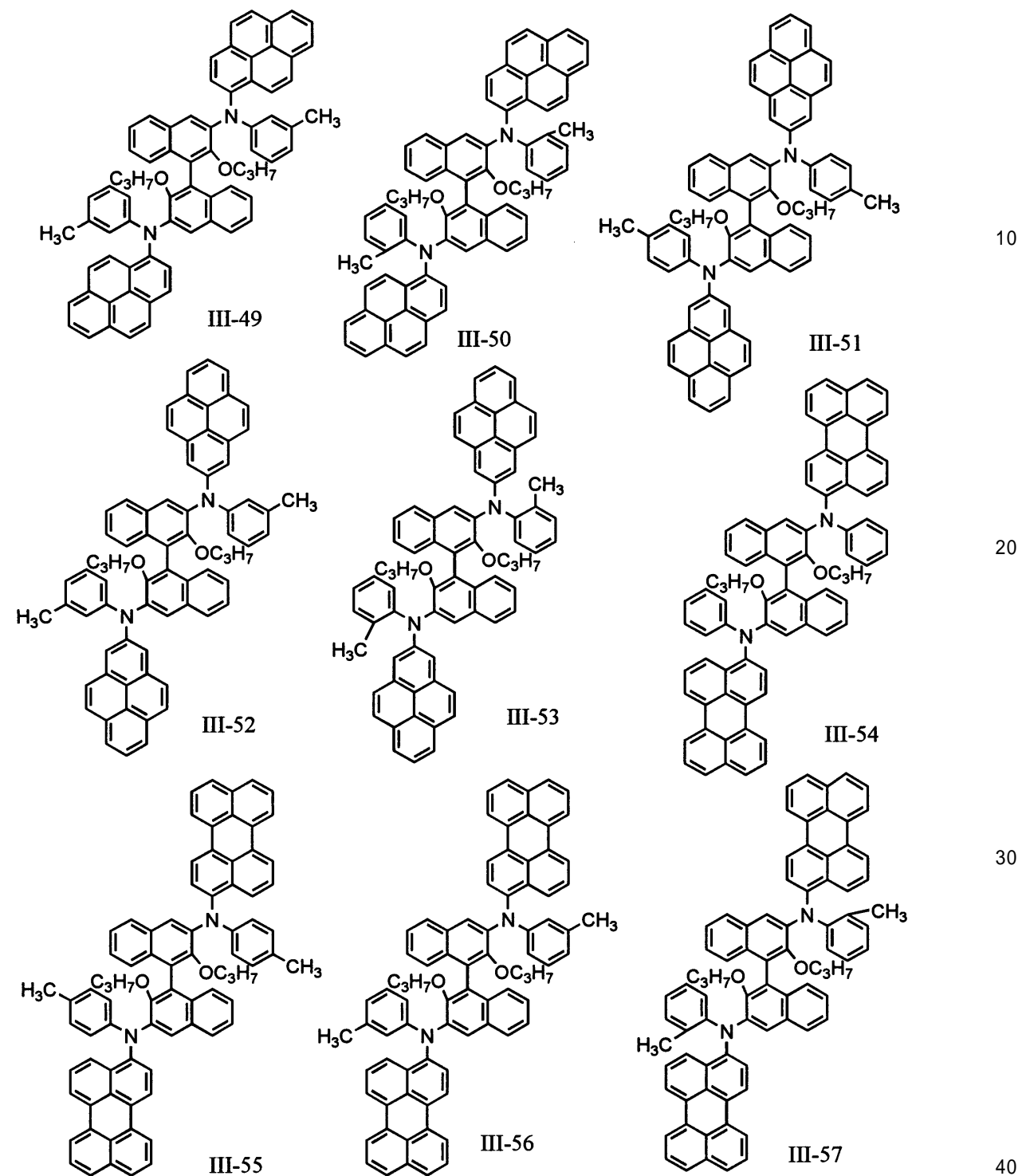
20

30

40

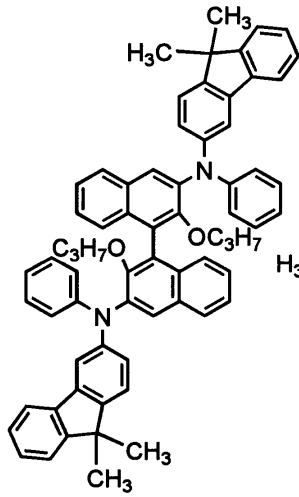
【 0 0 2 4 】

【化 2 2】

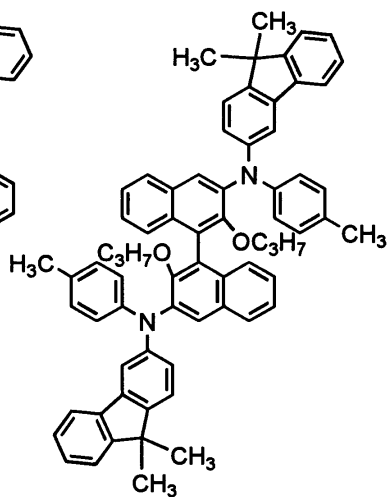


【 0 0 2 5】

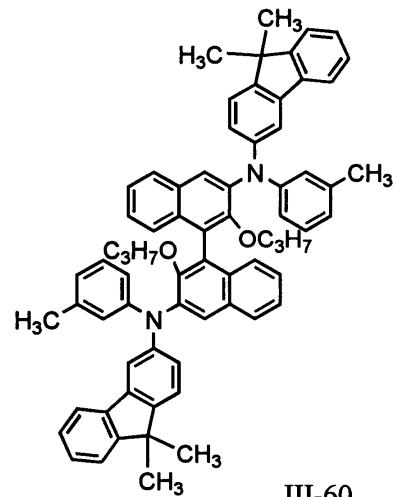
【化 2 3】



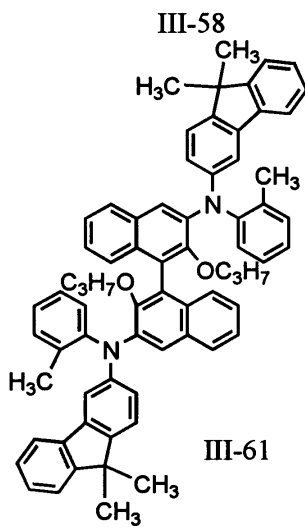
III-58



III-59



III-60



III-61

10

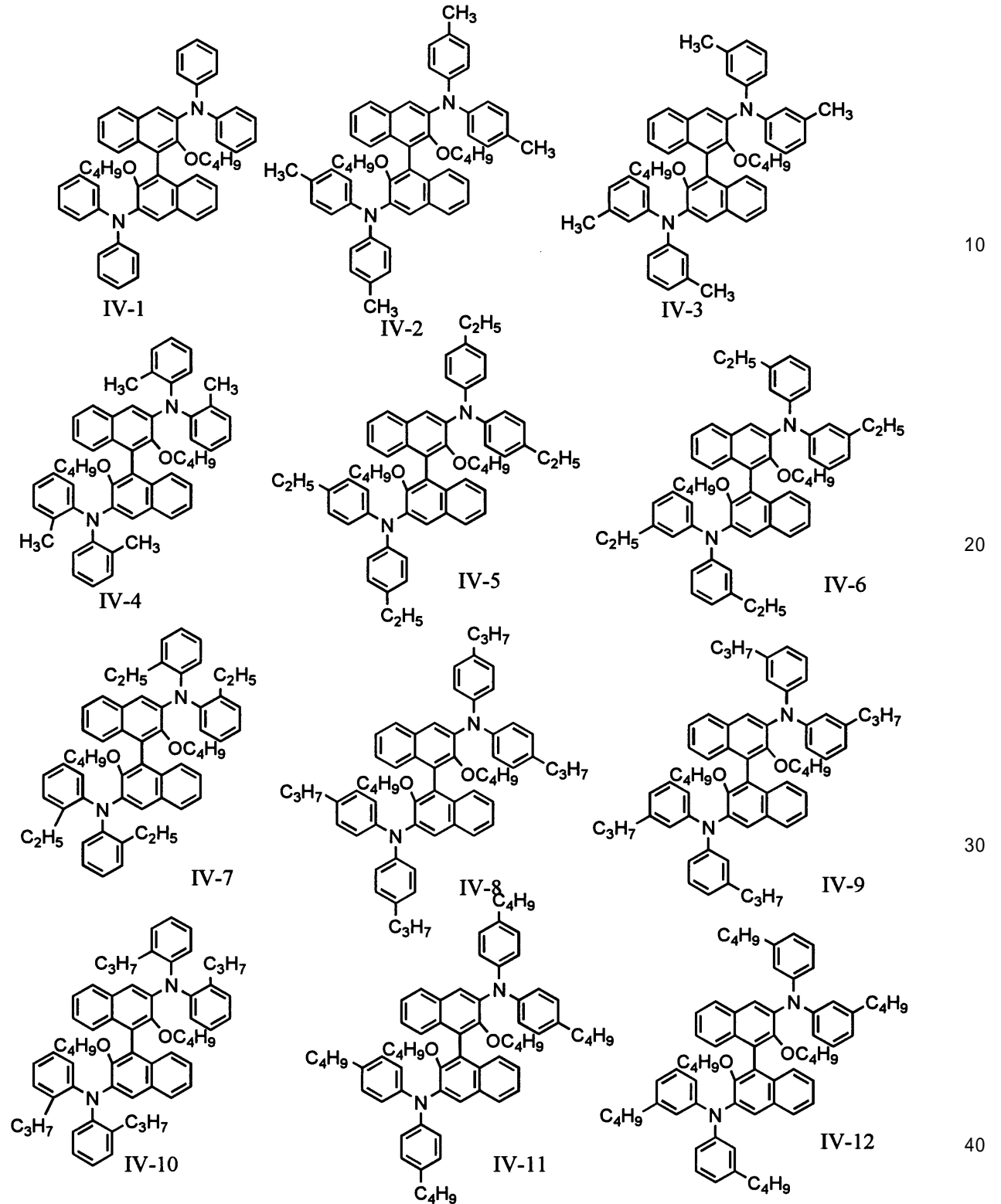
20

30

40

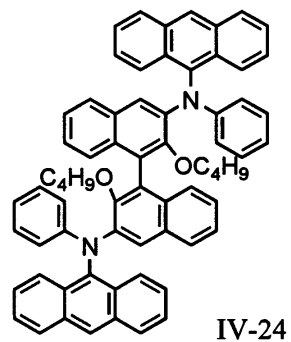
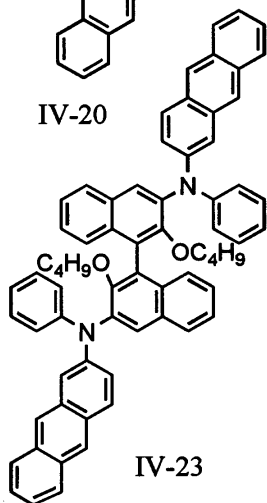
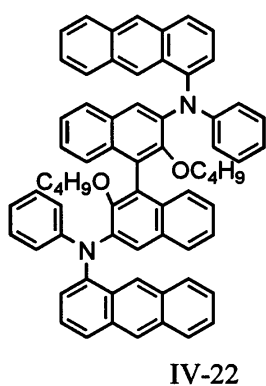
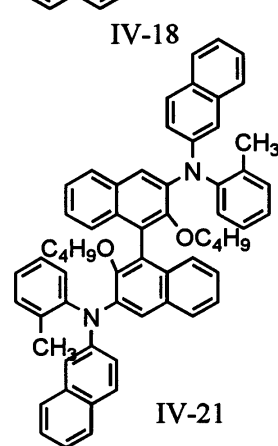
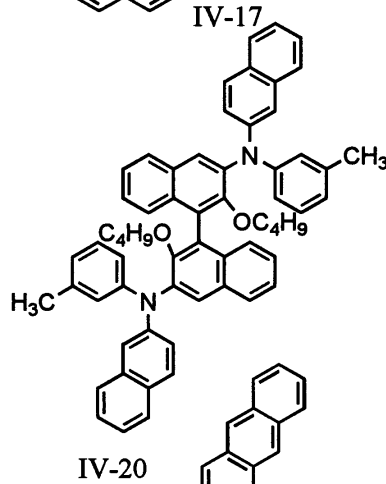
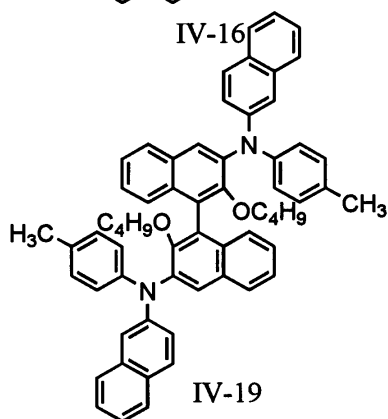
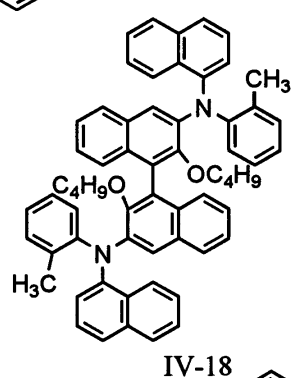
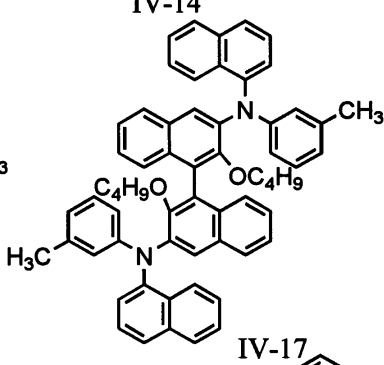
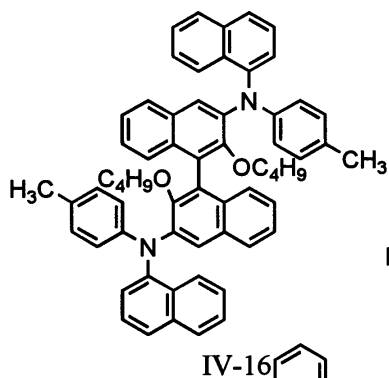
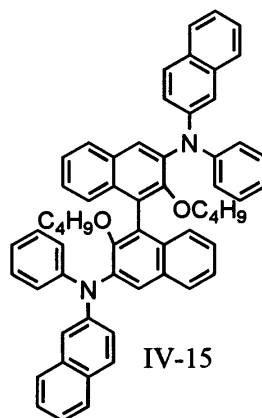
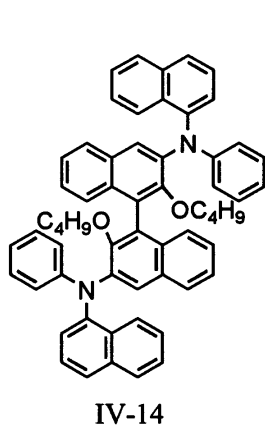
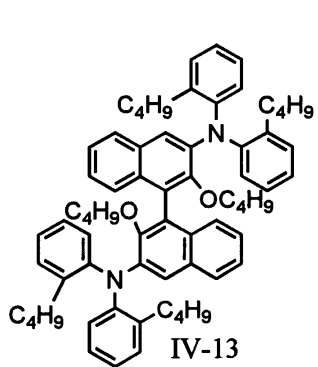
【 0 0 2 6 】

【化 2 4】



【 0 0 2 7 】

【化 2 5】



10

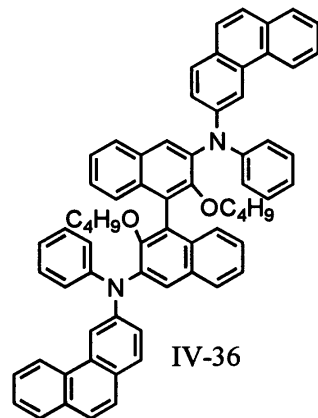
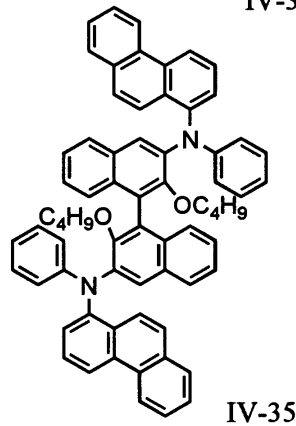
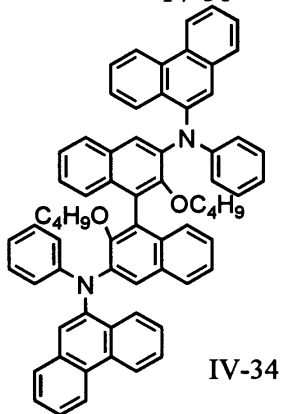
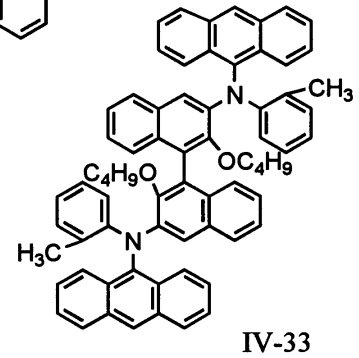
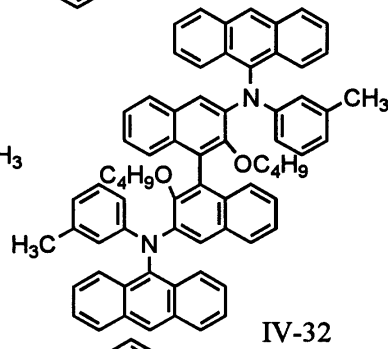
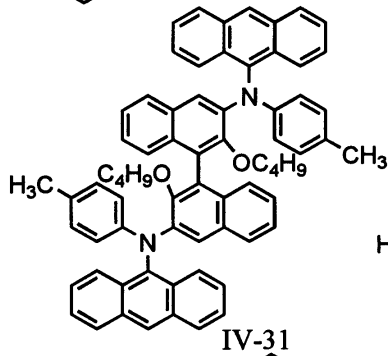
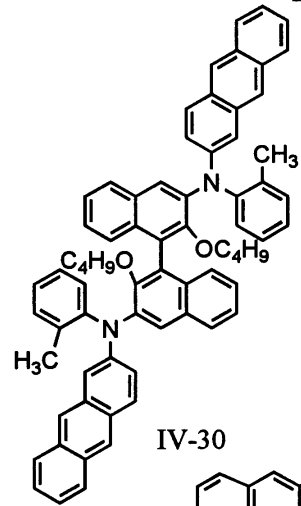
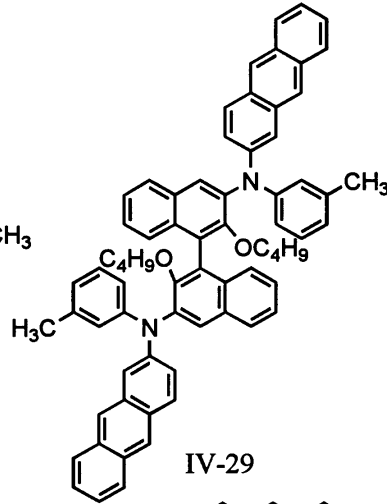
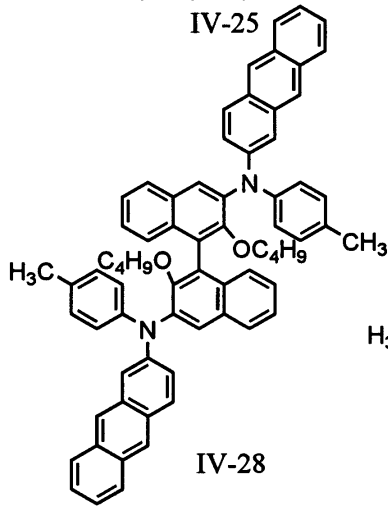
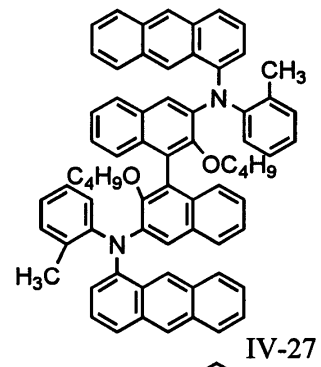
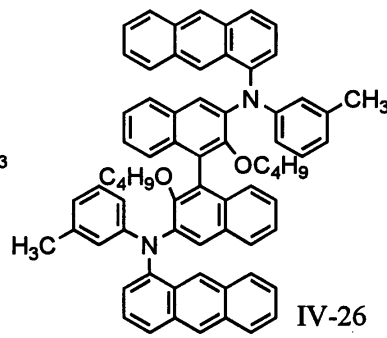
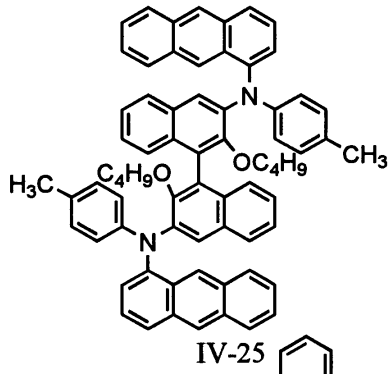
20

30

40

【 0 0 2 8】

【化 2 6】



10

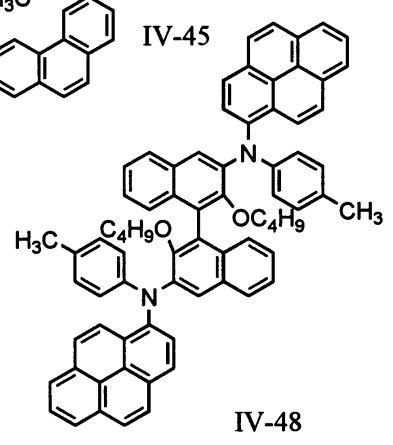
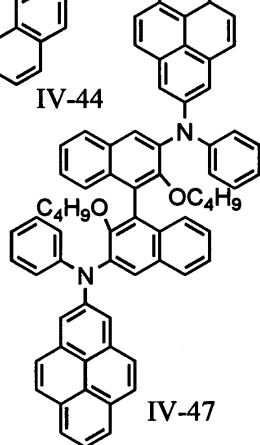
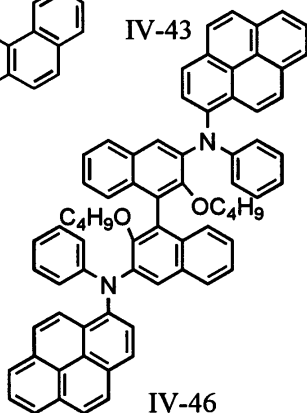
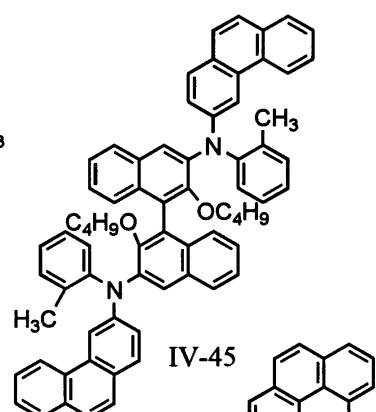
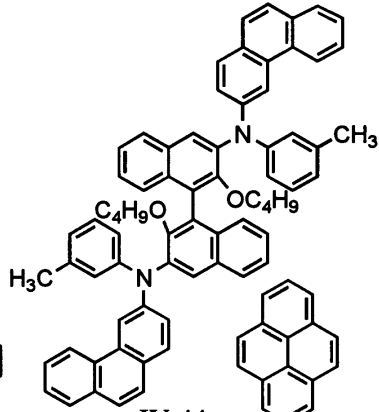
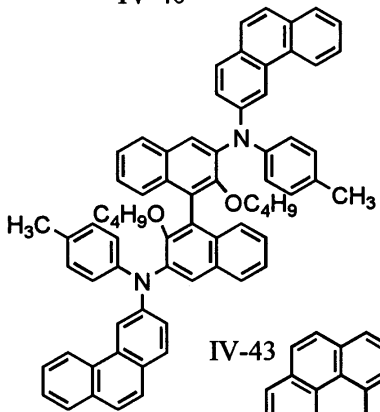
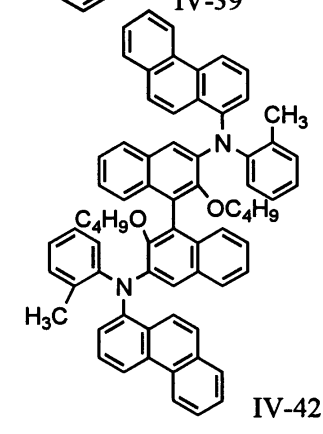
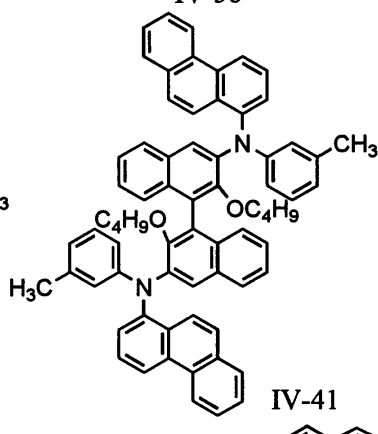
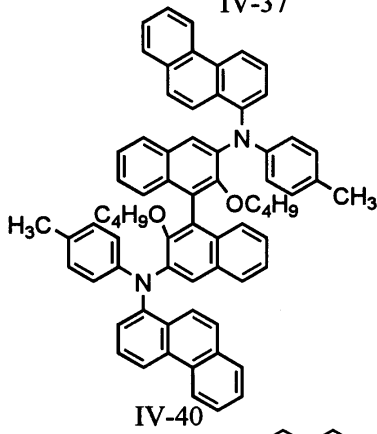
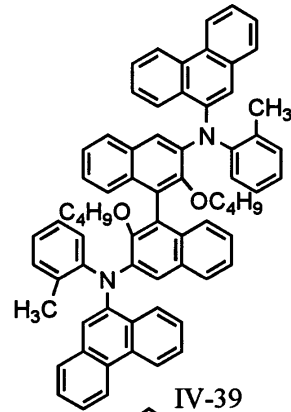
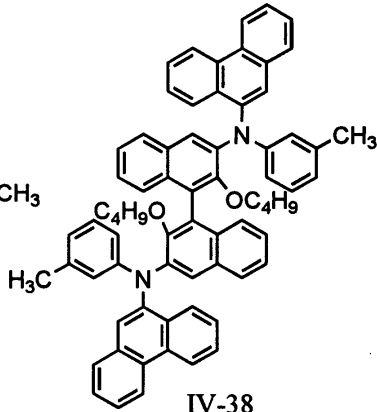
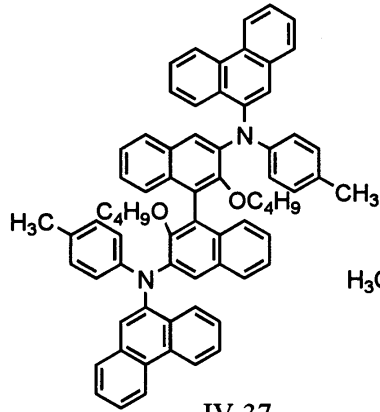
20

30

40

【 0 0 2 9 】

【化 27】



10

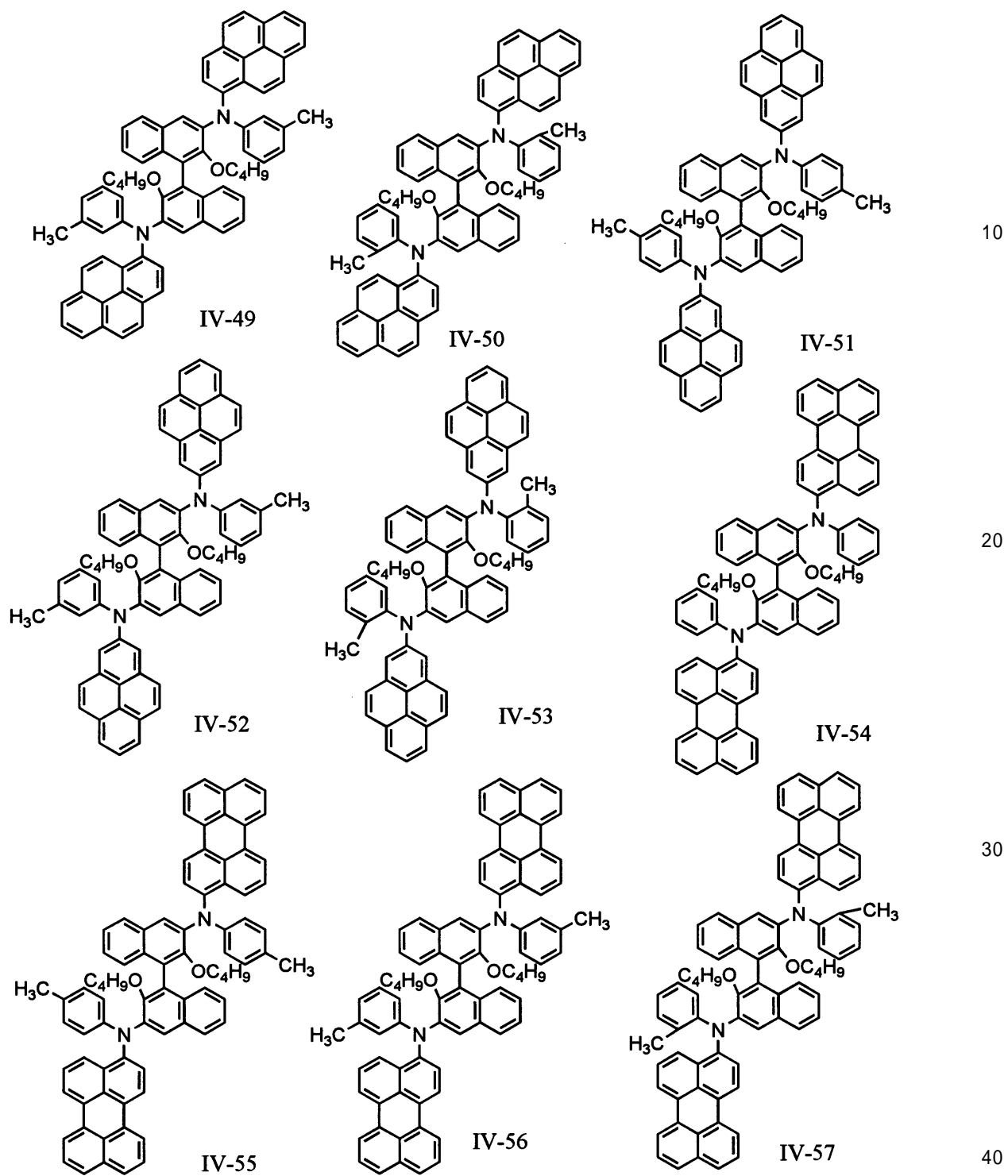
20

30

40

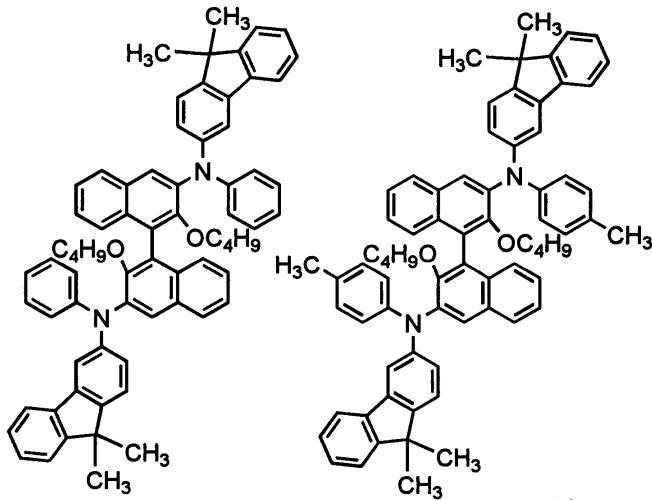
【 0 0 3 0 】

【化 2 8】



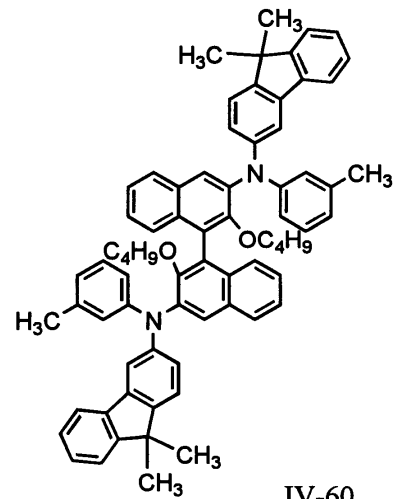
【 0 0 3 1】

【化 2 9】

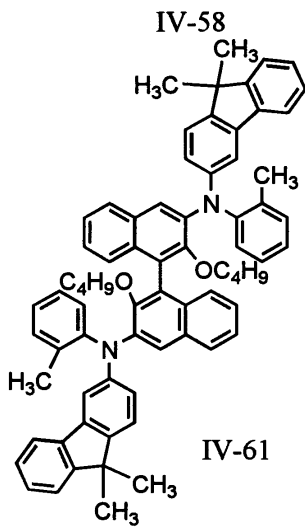


IV-58

IV-59



IV-60



IV-61

10

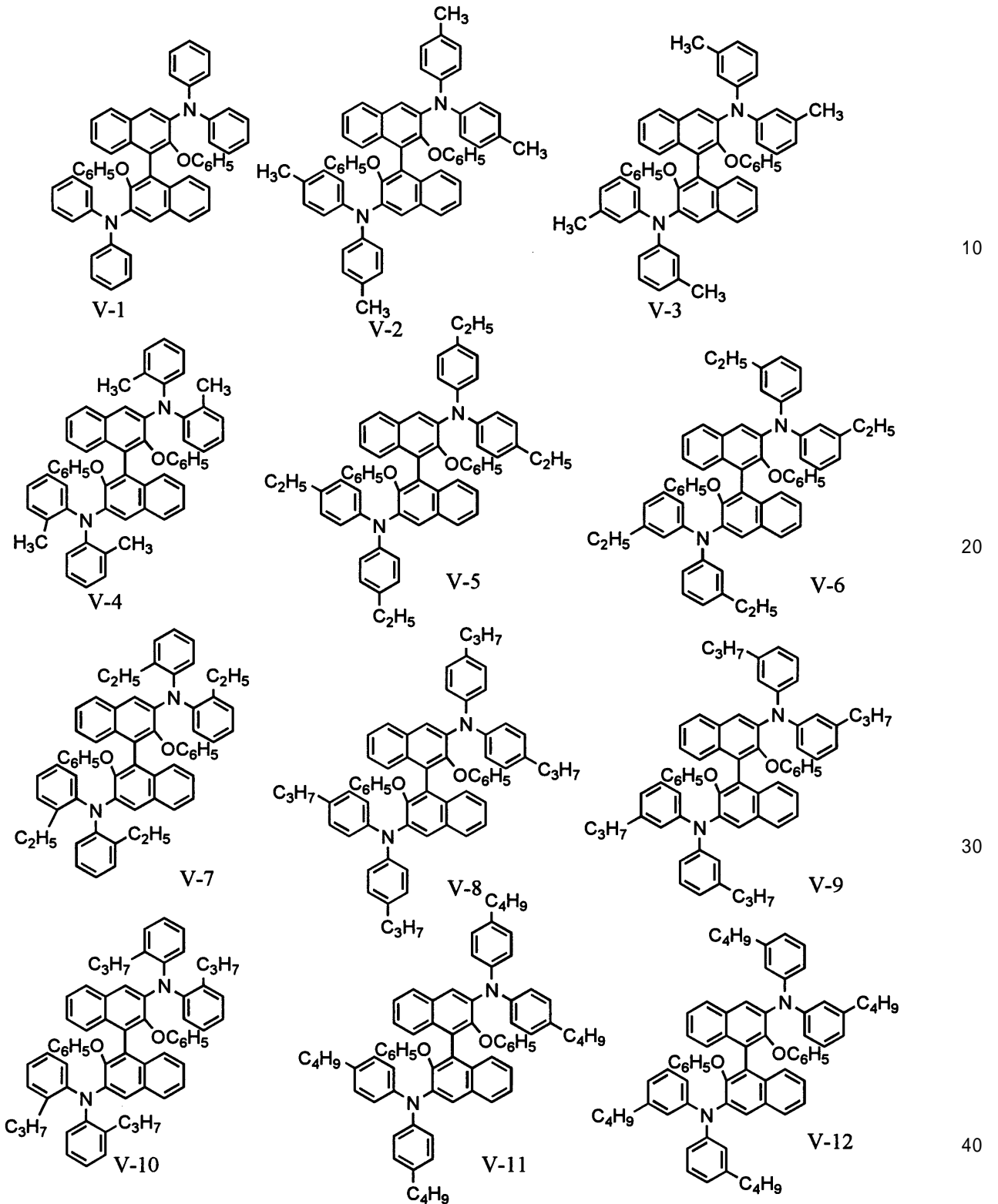
20

30

40

【 0 0 3 2 】

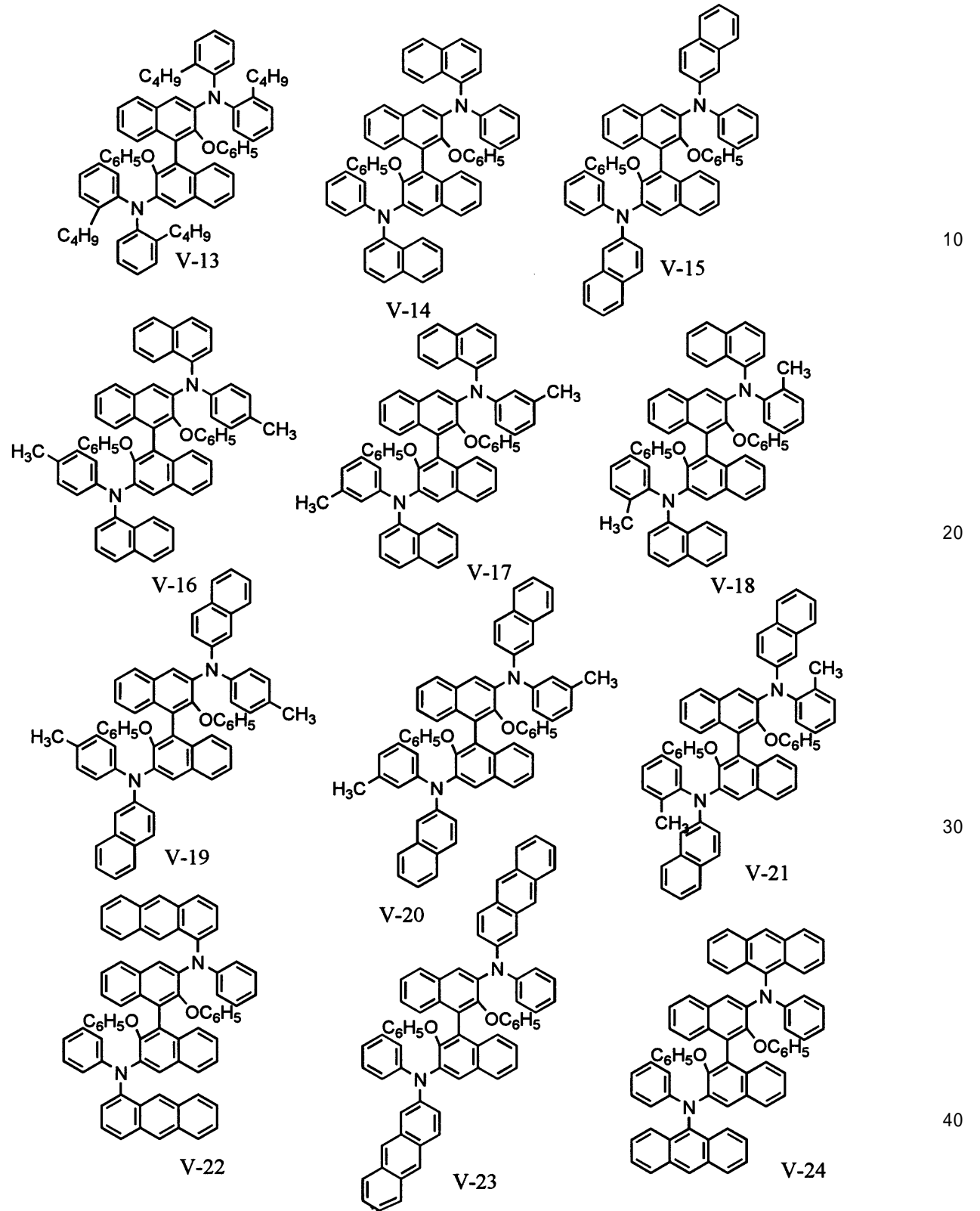
【化30】



以下、C₆H₅はフェニル基を意味する。

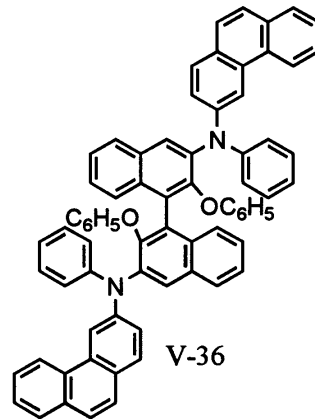
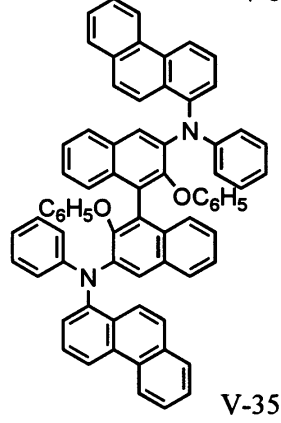
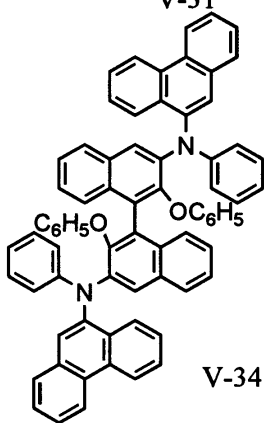
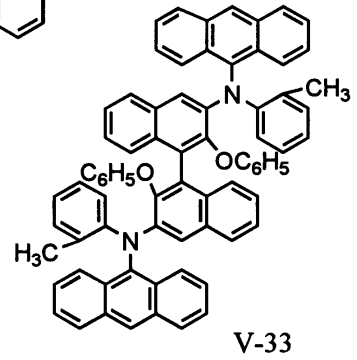
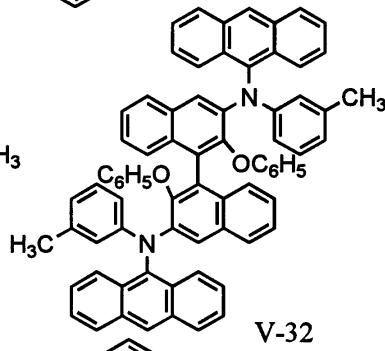
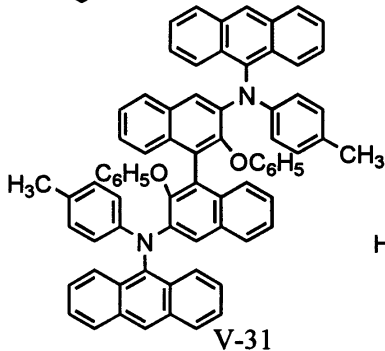
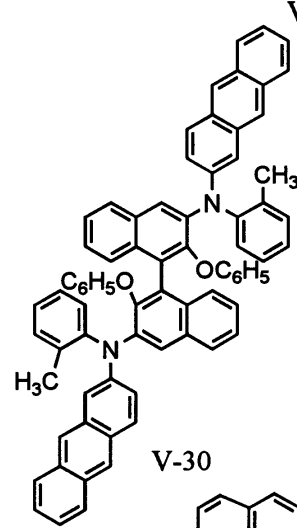
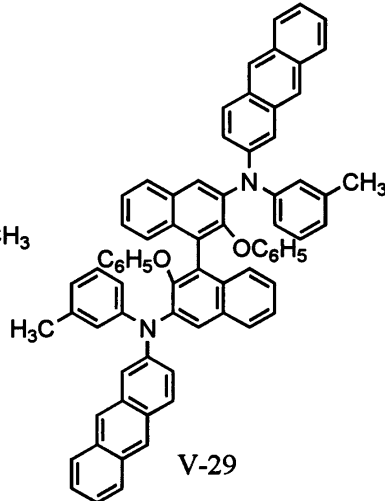
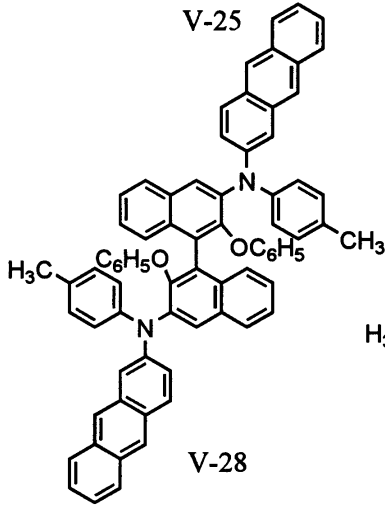
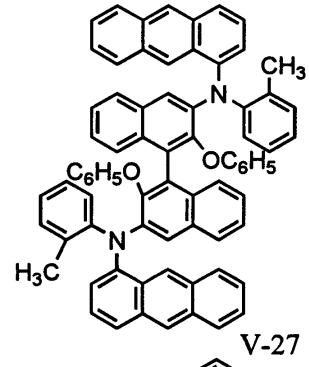
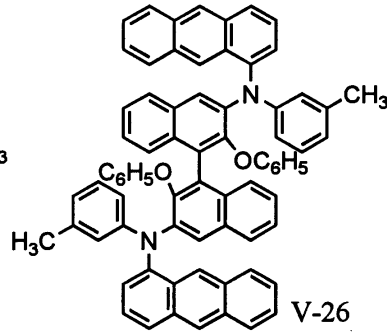
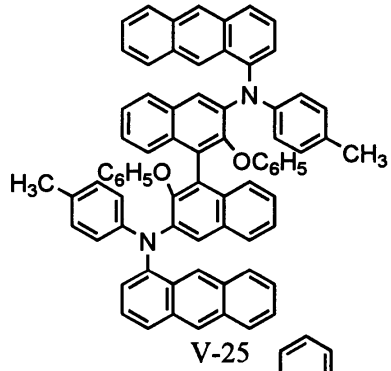
【0033】

【化 3 1】



【 0 0 3 4 】

【化 3 2】



10

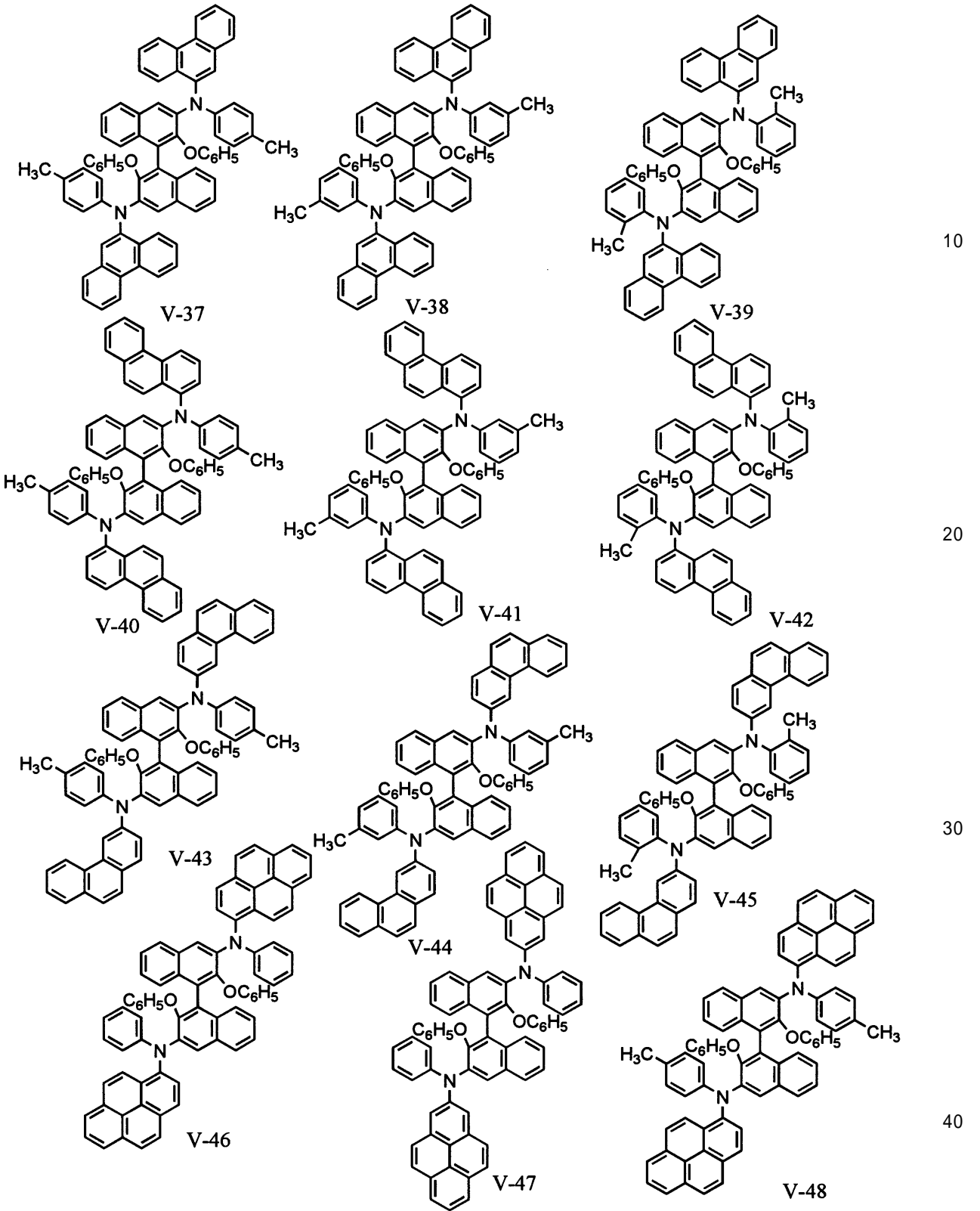
20

30

40

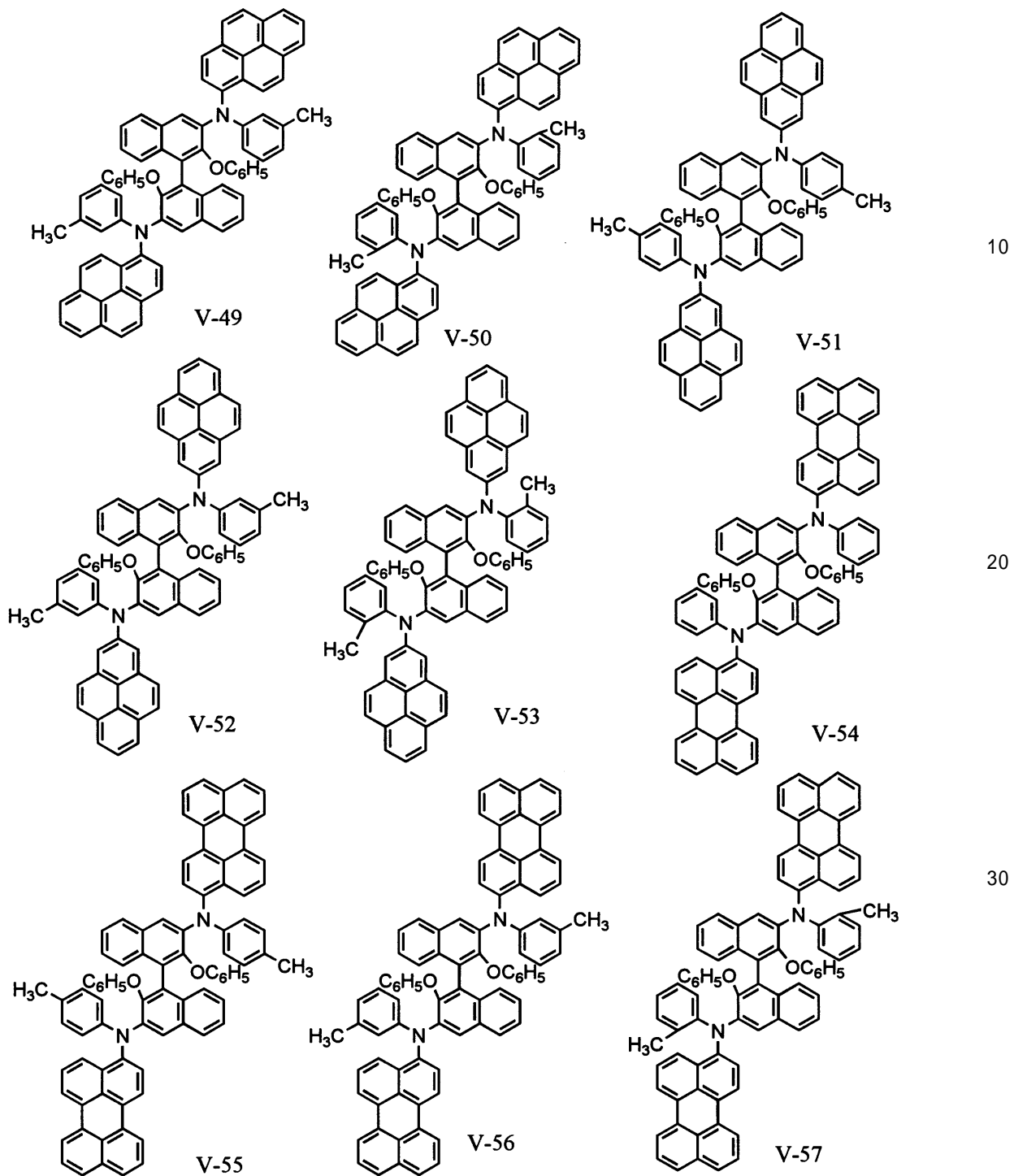
【 0 0 3 5 】

【化 3 3】



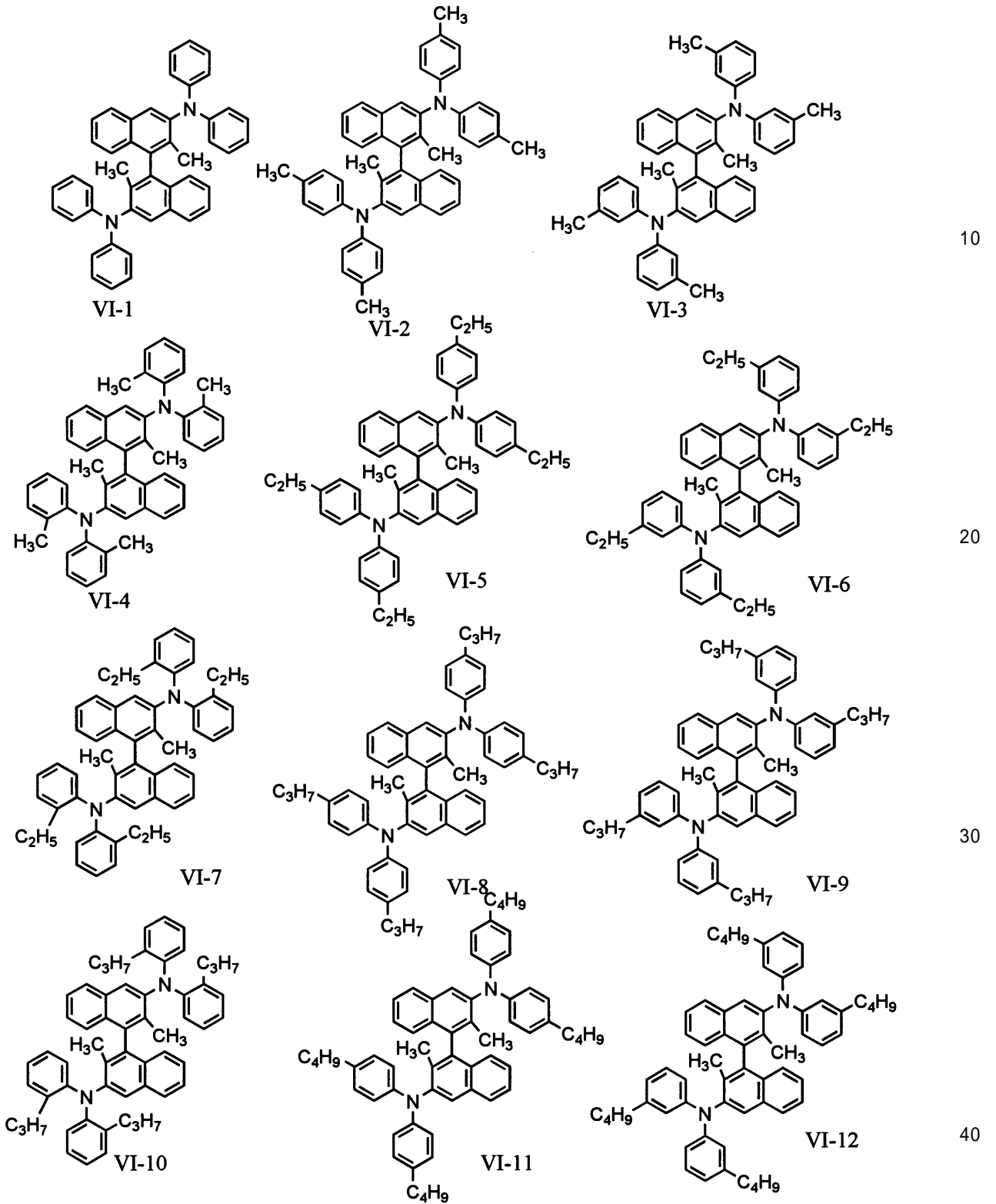
【 0 0 3 6 】

【化 3 4】



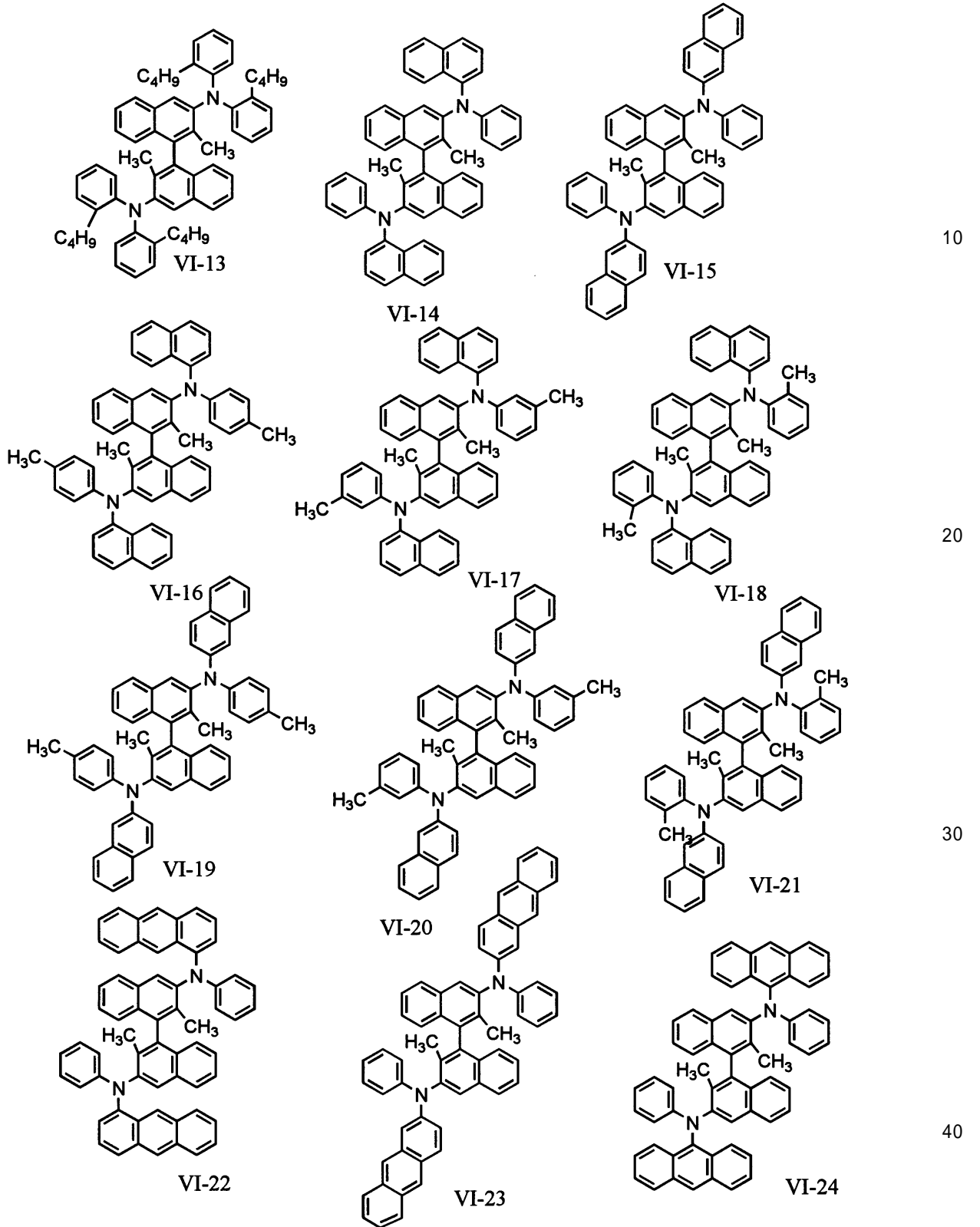
【 0 0 3 7 】

【化 3 6】



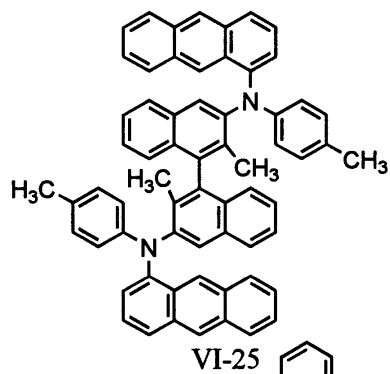
【 0 0 3 9 】

【化 3 7】

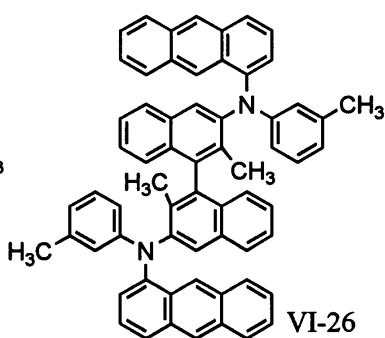


【 0 0 4 0 】

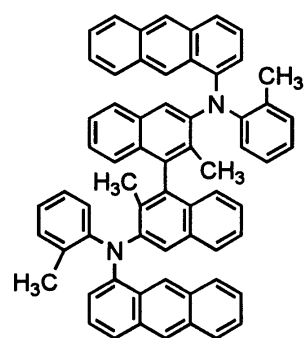
【化 3 8】



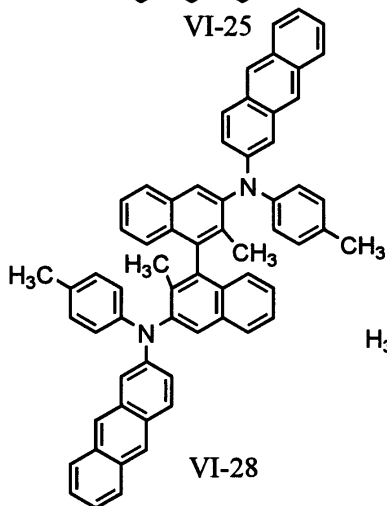
VI-25



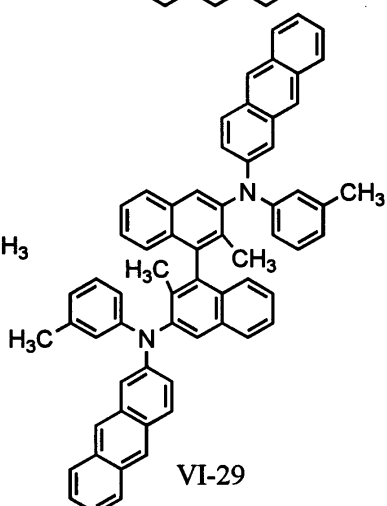
VI-26



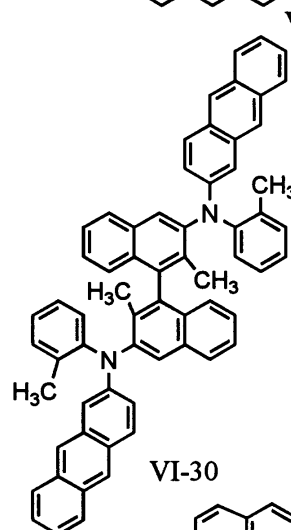
VI-27



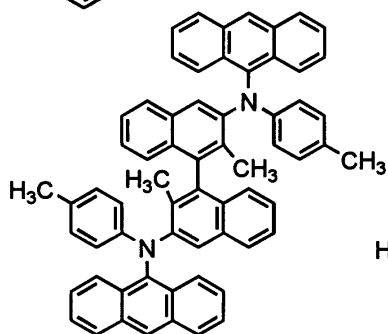
VI-28



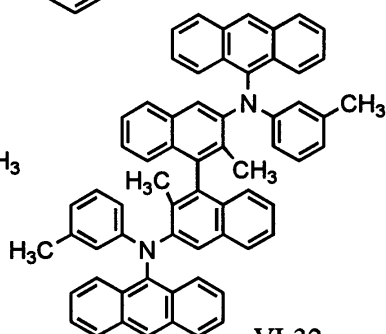
VI-29



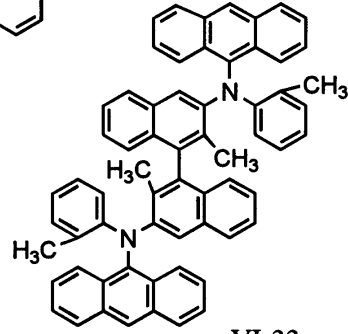
VI-30



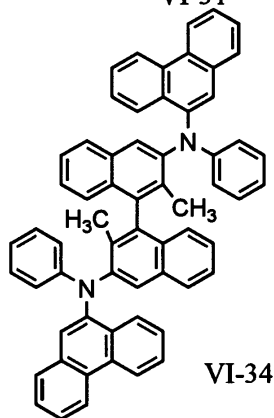
VI-31



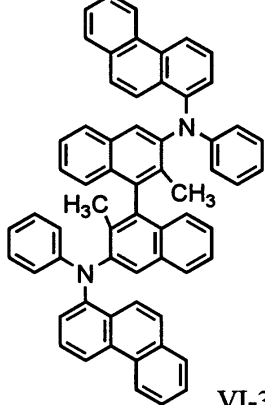
VI-32



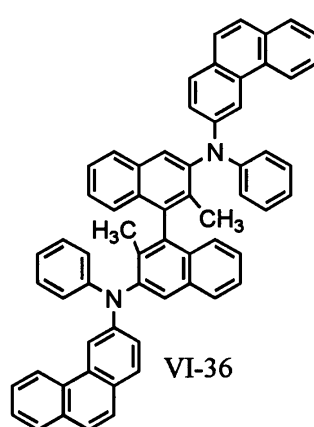
VI-33



VI-34



VI-35



VI-36

10

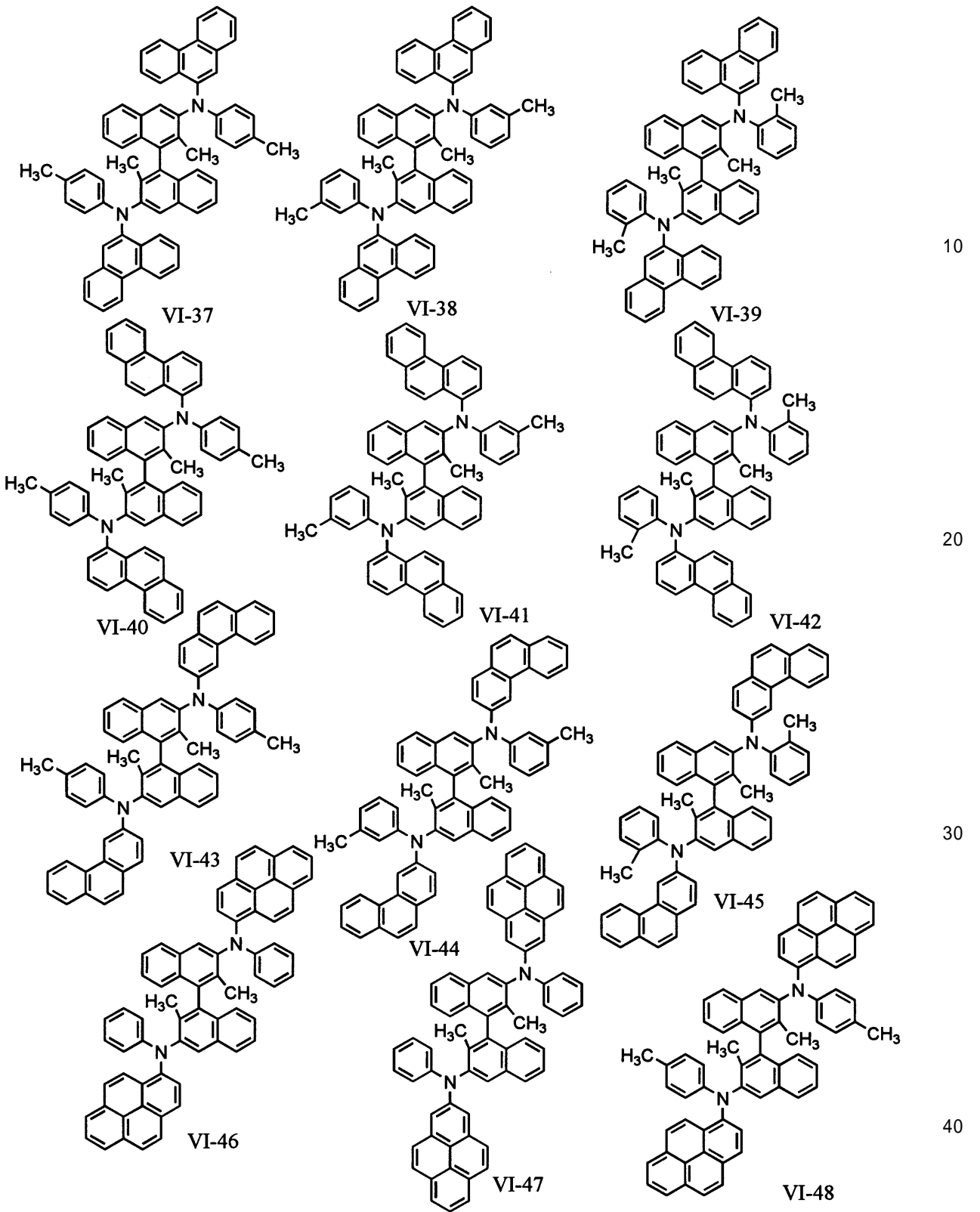
20

30

40

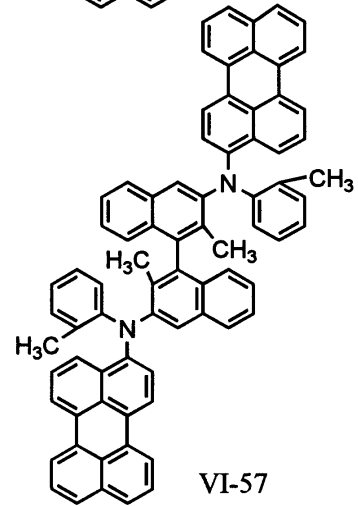
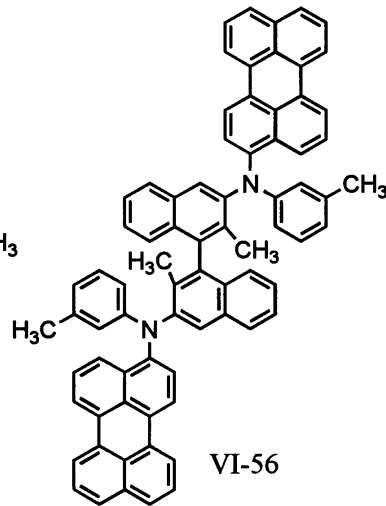
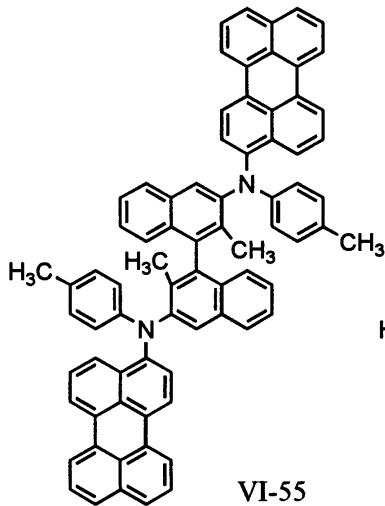
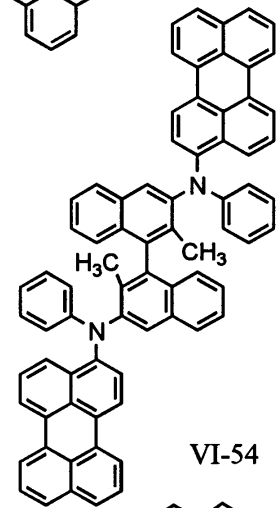
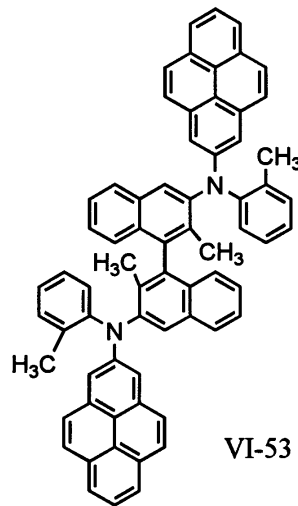
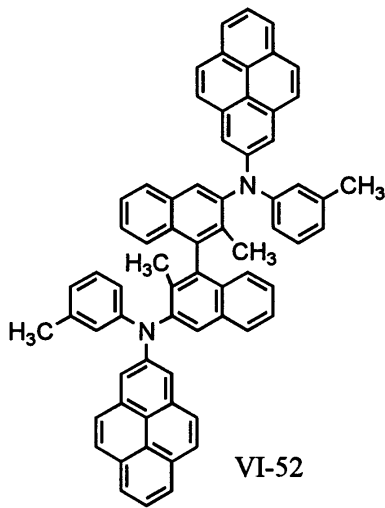
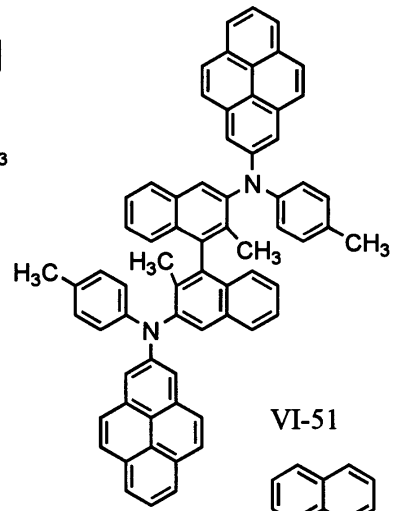
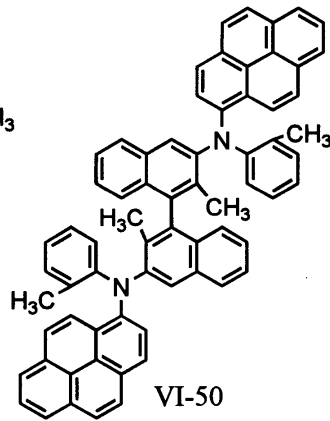
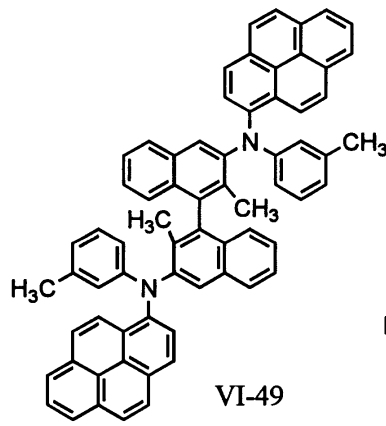
【 0 0 4 1 】

【化 3 9】



【 0 0 4 2 】

【化40】



10

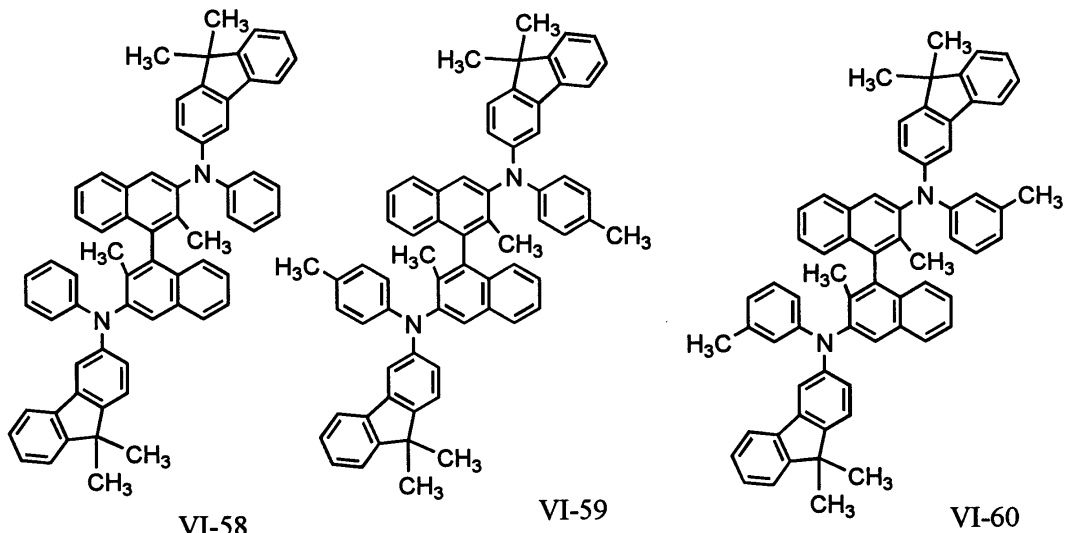
20

30

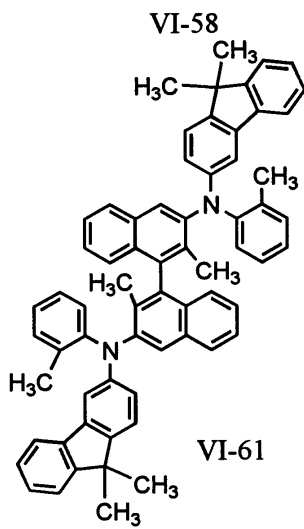
40

【0043】

【化 4 1】



10



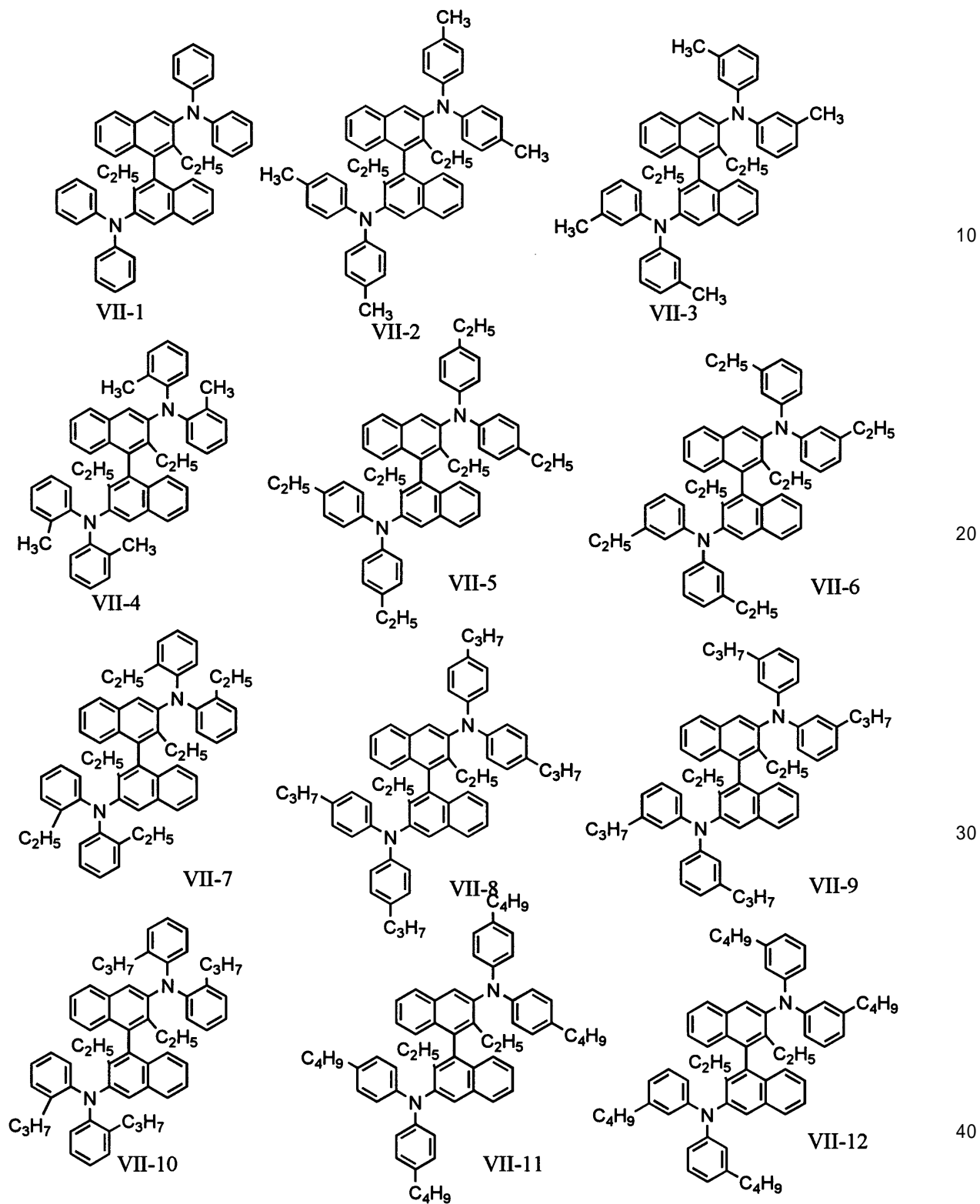
20

30

40

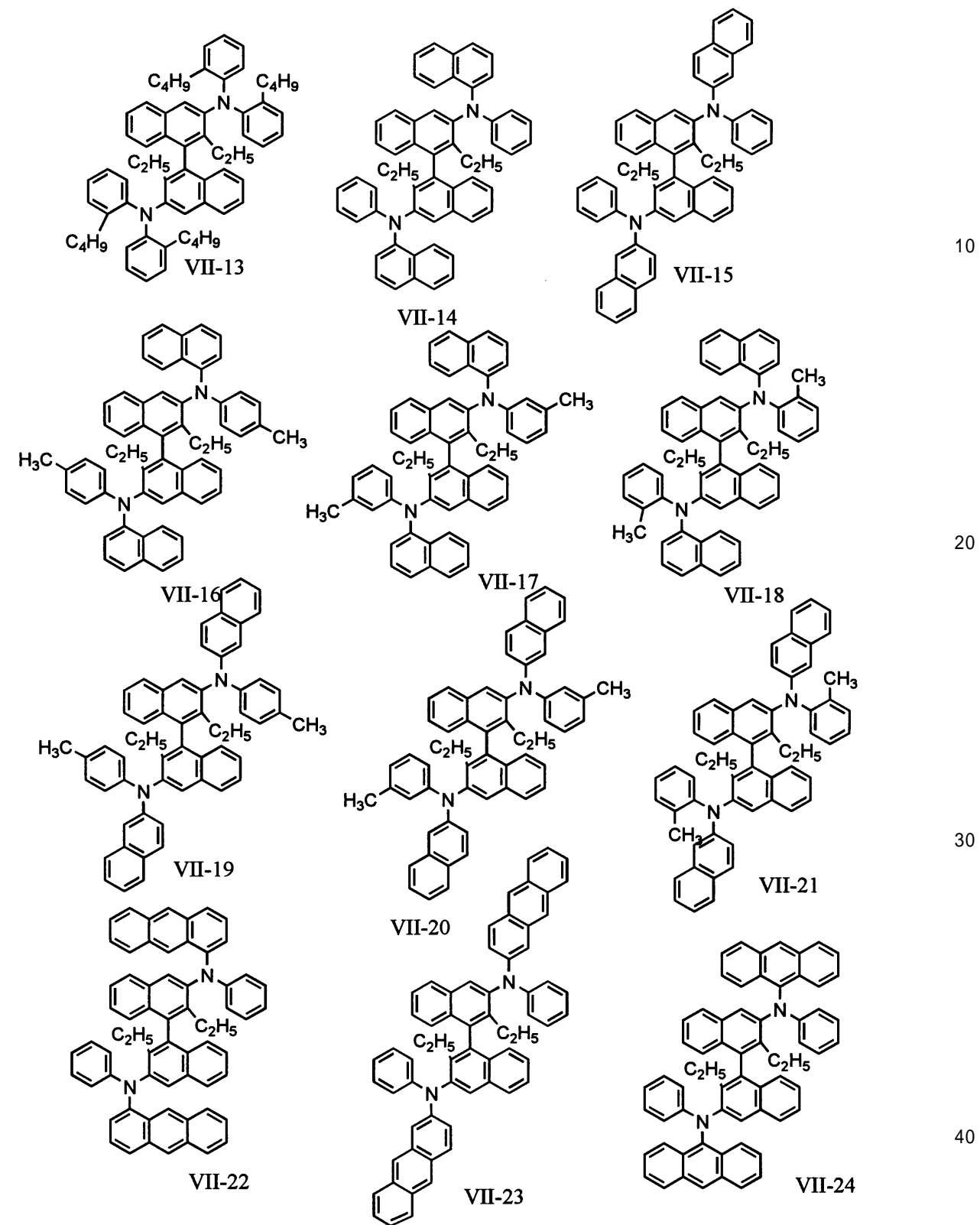
【 0 0 4 4 】

【化 4 2】



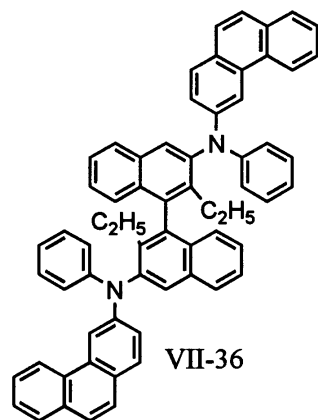
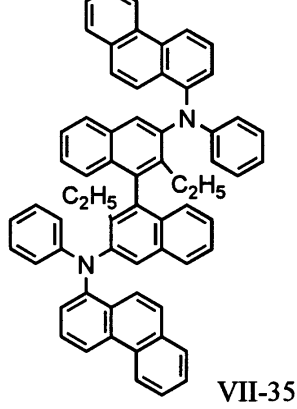
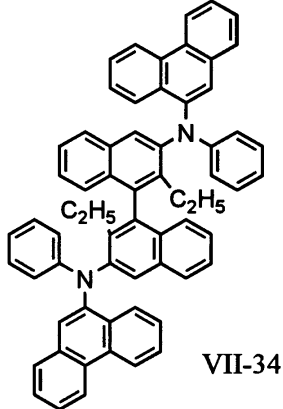
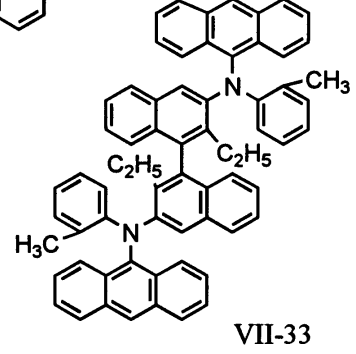
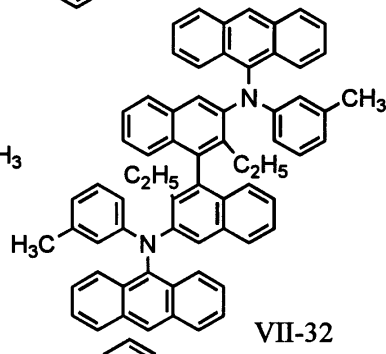
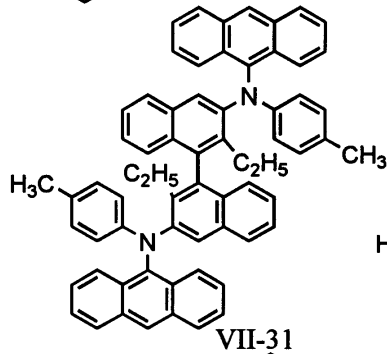
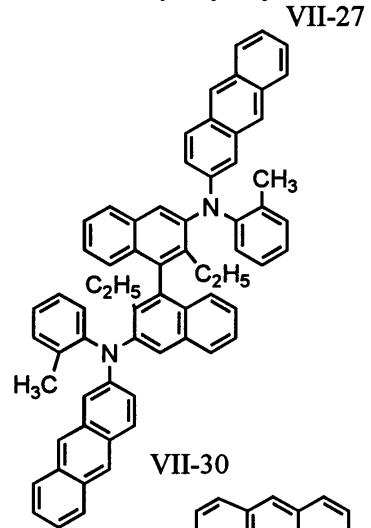
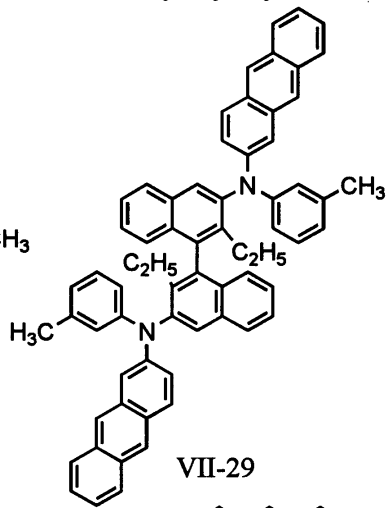
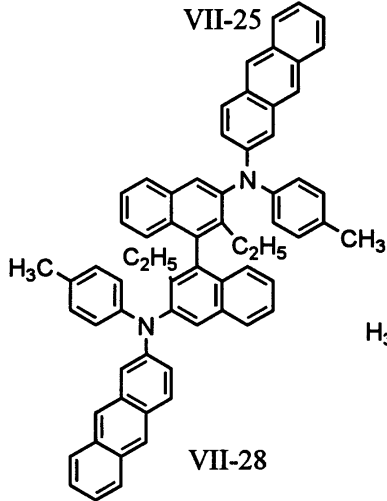
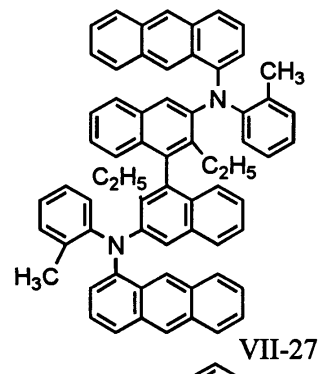
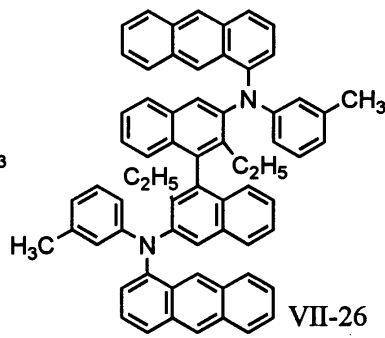
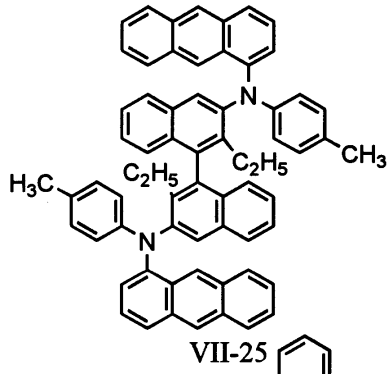
【 0 0 4 5 】

【化 4 3】



【 0 0 4 6 】

【化 4 4】



10

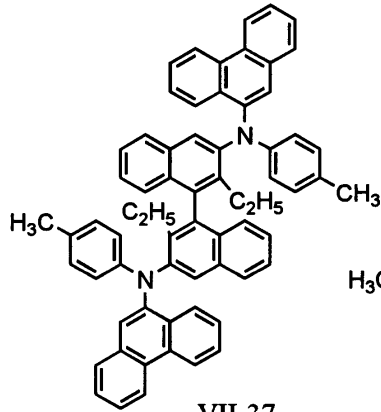
20

30

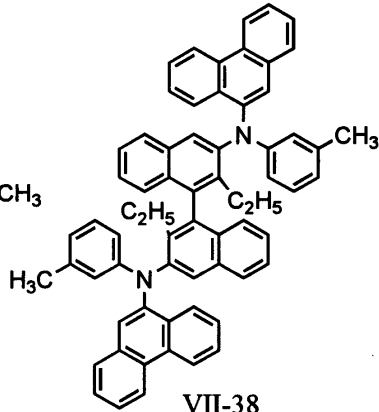
40

【 0 0 4 7 】

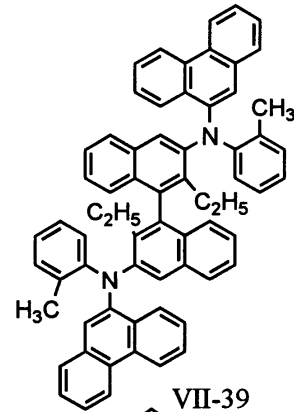
【化 4 5】



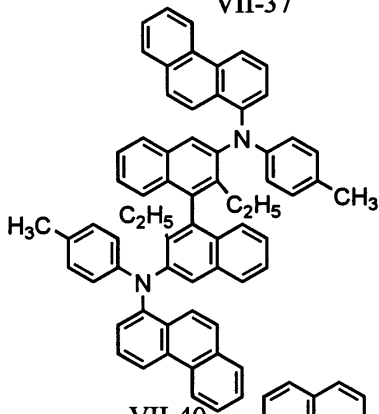
VII-37



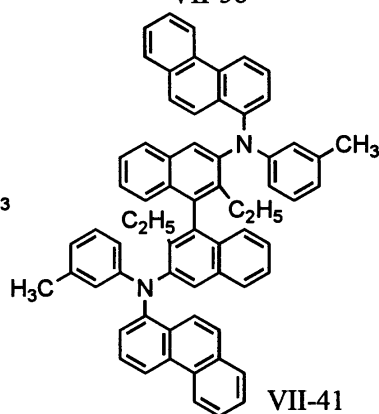
VII-38



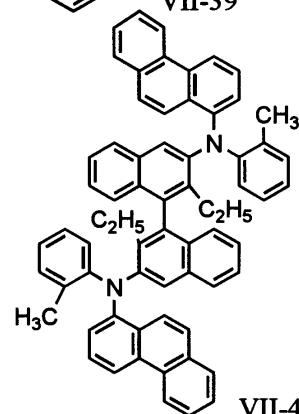
VII-39



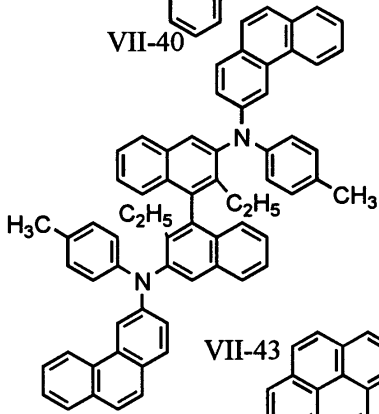
VII-40



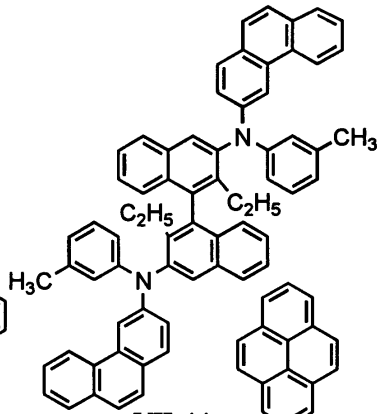
VII-41



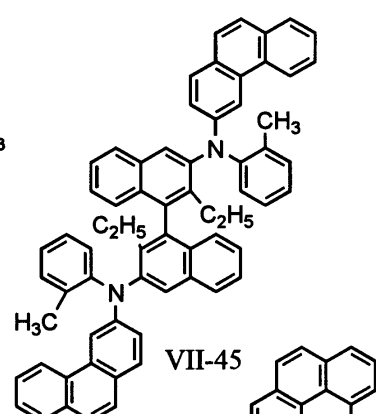
VII-42



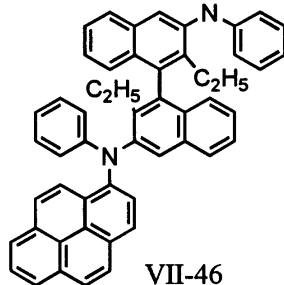
VII-43



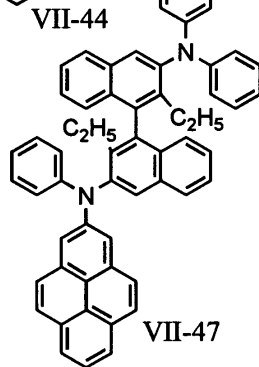
VII-44



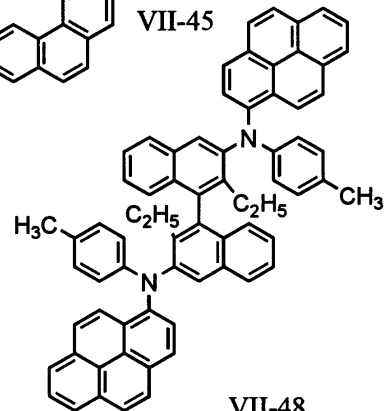
VII-45



VII-46



VII-47



VII-48

10

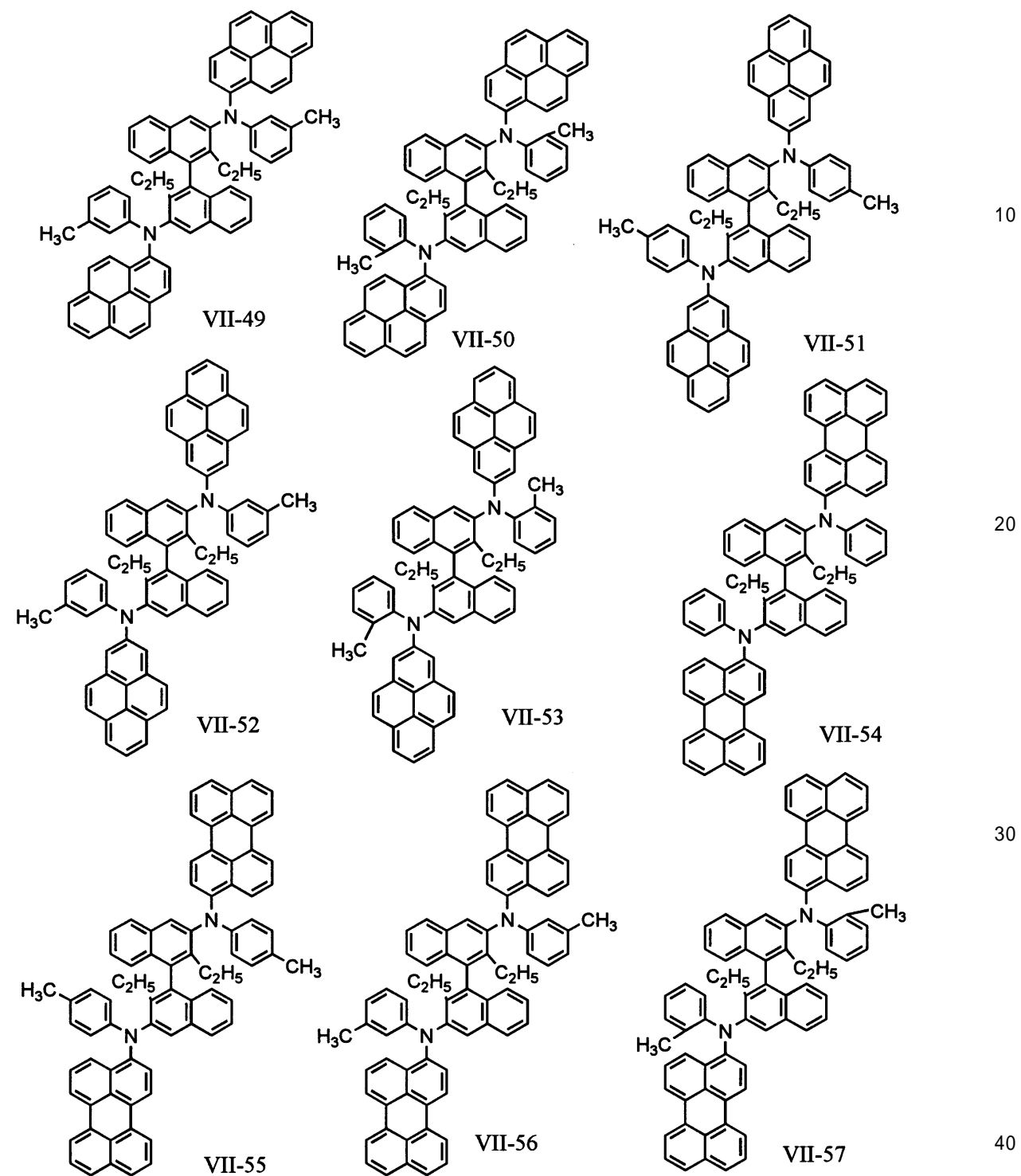
20

30

40

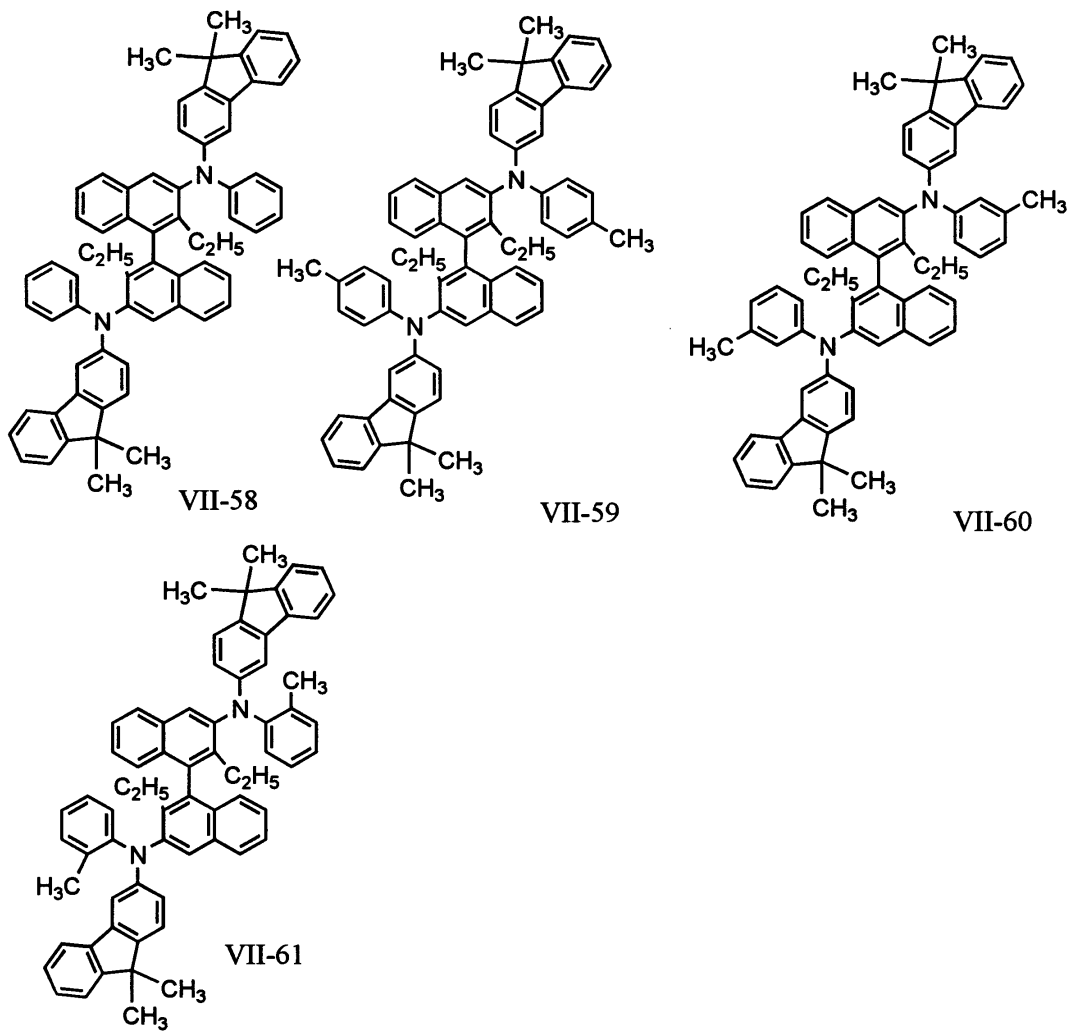
【 0 0 4 8 】

【化 4 6】



【 0 0 4 9 】

【化 4 7】



10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

多くの発光材料は濃度消光を起こしやすくこのため効率の低下を起こしやすい。リン光材料もこの例外でなく、高効率化を維持するためには発光材料よりもエネルギーレベルの大きな材料（すなわちホスト材料）の中に分散させて使用する必要がある。

ホスト材料に求められる特性としては、均一なアモルファス膜になることやキャリアーの輸送能力があること等が挙げられる。

50

特に青色リン光材料に使用されるホスト材料としてはリン光材料の三重項エネルギーが他の緑や赤に比べて大きいため、これまで使用されているようなホスト材料では十分な青色の効率を達成するのが困難であり、ワイドギャップ化させる必要がある。

すなわちリン光ゲスト材料よりも大きな三重項エネルギーを有していること(ワイドギャップ化)の必要である。

今回のホスト材料としての本発明化合物はこの点に着目し合成を行ったものである。ホスト材料に混ぜられるゲスト化合物の量はおよそ4%から8%程度が理想的とされている。また、その膜厚は、40nm~60nm位が適当とされている。

【0051】

ホスト材料については、あくまでもゲスト材料(例えばこの場合ではリン光材料であるが)にホスト内で発生させた励起子を与え、ゲスト材料を発光に導くのが本来の目的である。しかしホスト内にゲスト分子が存在しない場合、ホスト内で生成した励起子同士はホスト内で再結合を起こしホスト材料が発光を起こす。このためホスト材料が発光材料として機能することになる。もしホストの中で発生した励起子がホストの膜を突き抜けてホスト層の外へ出るような場合、良好な励起子移動が起こらないためゲスト材料が発光しなくなる。

このためホスト材料が良好な発光材料であることは、ホスト-ゲスト効果の一つの基本だと考えられる。

このピナフチル化合物については、その3位にトリアリールアミン骨格を有しているためホール輸送機能を持つ。このためこの材料は、ホール輸送層に使用することが可能である。

【0052】

請求項6についてみると、本発明化合物のピナフチル骨格は広いエネルギーレベルを持つ化合物であり、大きな三重項エネルギーを有しているため、青色リン光材料から赤色リン光材料にかけてのゲスト材料であるリン光材料に対して使用できるホスト材料である。

【0053】

現在既存のホスト材料としてCBP(4,4'-ジカルバゾリル-1,1'-ビフェニル)があるが、この化合物の三重項エネルギーが青色のリン光材料に対して十分ではないため満足のできるリン光発光を得ることができなかった。しかし今回開発した新規ピナフチル誘導体に関しては、材料のねじれが大きいこと十分な三重項エネルギーをもち、多大なエネルギーが必要な480nmより短波長の青色リン光材料を組み合わせると、有機EL素子としても良好な結果が得られる。

【0054】

バッファ層とは一般に注入層のことをさしているが、その中には、電荷注入層やホール注入層も含まれている。

電荷注入層は、電極(ITO電極、Al電極)からそれぞれホールと電子を有機材料に効率よく注入する役目を持っている。

【発明の効果】

【0055】

(1) 新規なピナフチル誘導体を提供することができた。
 (2) この新規なピナフチル誘導体をホール輸送材料として使用して、リン光材料を含有する有機EL素子を作成したところ、従来に使用されているホール輸送層に-NPDを用いた有機EL素子に比べ最大で約1.3倍の効率向上が認められた〔例えば、図5において、輝度が 10^2 の場合の視感効率は-NPDの値(印)、3DTA2MBNの値(印)の方が1.3倍位高い位置にある〕。すなわち、本発明の新規ピナフチル誘導体は-NPDの代換品として極めてすぐれたものであり、この分野の材料の豊富化に貢献するものである。

(3) 本発明のピナフチル誘導体のエネルギーギャップ(ピナフチル化合物のHOMO値からLUMO値を引いた値)を測定したところ、3.4eVであり、-NPDの3.1eVに比べてワイドギャップ化が図られており、大きなエネルギーを必要とする青色リン

10

20

30

40

50

光材料を駆動させるためにも適応でき、これまで懸念されていた有機EL素子の高効率化、低消費電力化に貢献できる。いいかえれば、 π -NPDのエネルギーギャップでは青色リン光材料を充分発光させることができなかったが、本発明の化合物をホスト材料とすることにより、青色リン光材料を発光させることができた。

【実施例】

【0056】

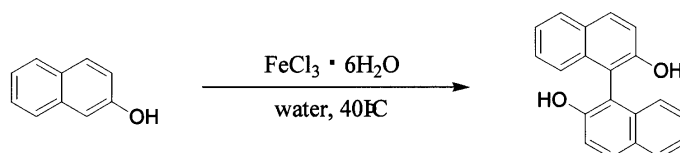
以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0057】

実施例1

(1) 1,1'-ビ-2-ナフトール〔1,1'-Bi-2-Naphthol (BINOL)〕の合成

【化48】

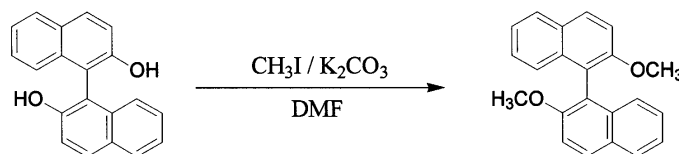


1000 mL 四つ口フラスコに塩化鉄六水和物 30.9 g (0.114 mol)、脱イオン水 750 mL を加え溶解させた。この水溶液に 2-ナフトール (2-Naphthol) 15.0 g (0.104 mol) を加え室温で 17 時間、40℃ で 7 時間攪拌した。析出物を濾別乾燥し、メタノールを溶媒として活性炭脱色後、溶媒を留去してエタノールで再結晶することにより、白色結晶の目的物を得た〔収量 7.79 g (0.027 mol)、収率 52%〕。

【0058】

(2) 2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル〔2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl (2MBN)〕の合成

【化49】



200 mL 四つ口フラスコに 1,1'-ビ-2-ナフトール (BINOL) 5.00 g (17.5 mmol)、炭酸カリウム 5.04 g (36.5 mmol)、ジメチルホルムアミド 80 mL を加えしばらく攪拌した後、ヨウ化メチル 12.0 g (84.0 mmol) を加えて 50℃ で 48 時間攪拌した。反応後室温に戻し、脱イオン水にて再沈澱をおこない、6 時間分散洗浄をおこなった。析出物を濾別乾燥することにより、白色粉末の目的物を得た〔収量 5.40 g (17.2 mmol)、収率 98%〕。

【0059】

(3) 3,3'-ジブromo-2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル〔3,3'-Dibromo-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (3B2MBN)〕の合成

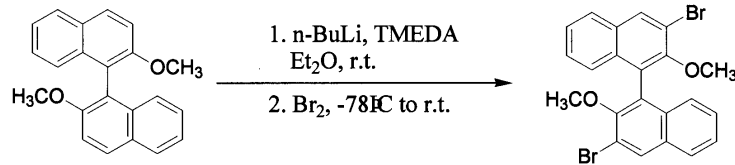
10

20

30

40

【化50】



300 mL 四つ口フラスコに窒素気流下、脱水ジエチルエーテル200 mL、テトラメチルエチレンジアミン3.84 mL (25.5 mmol)、n-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)21.8 mL (34.7 mmol)を入れ室温で15分攪拌し、さらに2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(2MBN)3.64 g (11.6 mmol)を加えて3時間攪拌した。反応液をメタノール-ドライアイスバスにて-78℃に冷却し、臭素7.2 mL (140 mmol)を20分かけて滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら18時間攪拌し、反応後、亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液120 mLを加えて4時間攪拌した。反応液をジエチルエーテル、脱イオン水で希釈し、エーテル層を抽出、飽和食塩水で洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。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：酢酸エチル/n-ヘキサン=1:8(v/v)〕により精製し、白色固体の目的物を得た〔収量3.22 g (6.82 mmol), 収率58.8%〕。

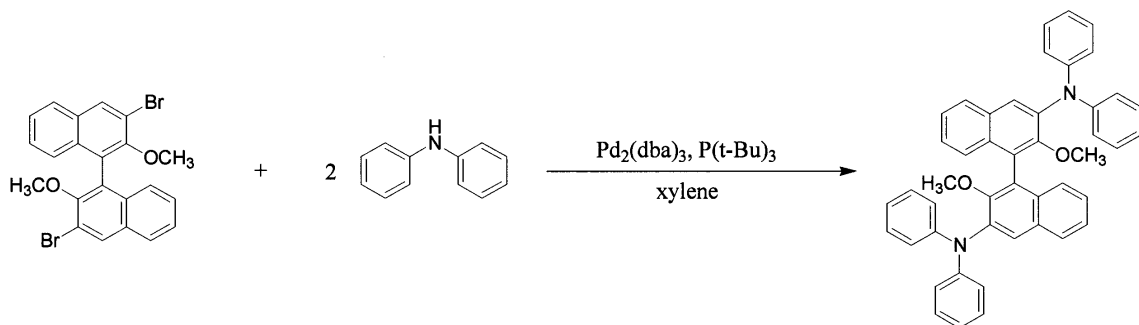
10

20

【0060】

(4) 3,3-ジフェニルアミノ-2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル〔3,3-Diphenylamino-2,2-dimethoxy-1,1'-binaphthyl(3DPA2MBN)〕の合成

【化51】



30

200 mL 四つ口フラスコに窒素気流下、o-キシレン80 mL、酢酸パラジウム(II)0.04 g (0.176 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン(Tri-tert-butylphosphine)0.132 g (0.667 mmol)を加え、しばらく攪拌したのち3,3-ジブromo-2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(3B2MBN)1.00 g (2.12 mmol)、ジフェニルアミン(Diphenylamine)0.90 g (5.29 mmol)、ナトリウム-t-ブチレート(Sodium tert-butyrate)0.743 g (7.43 mmol)を加えて140℃で18時間攪拌した。反応停止後溶媒を留去し、クロロホルムに溶解、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で乾燥後、溶媒を留去して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)により精製し、白色固体の目的物を得た〔収量1.17 g (1.80 mmol), 収率85%〕。

40

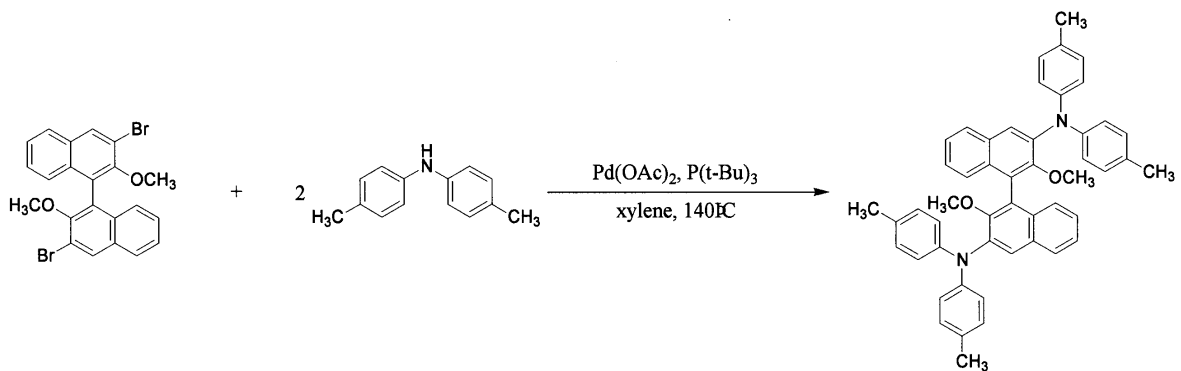
【0061】

実施例2

(1) 3,3-ジトリルアミノ-2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル(3DTA2MBN)の合成

50

【化52】



10

300 mL 四つ口フラスコに窒素気流下、*o*-キシレン 200 mL、酢酸パラジウム(II)〔Palladium(II) acetate〕0.107 g (0.470 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン (Tri-*tert*-butyl phosphine) 0.352 g (1.78 mmol) を加えしばらく攪拌したのち実施例1の(3)で得られた3,3-ジブromo-2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (3B2MBN) 2.67 g (5.66 mmol)、*p,p*-ジトルイルアミン (*p,p*-Ditolylamine) 2.78 g (14.1 mmol)、ナトリウム-*t*-ブチレート (Sodium *tert*-butylate) 1.98 g (19.8 mmol) を加えて140 で18時間攪拌した。反応停止後溶媒を留去し、クロロホルムに溶解、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で乾燥後、溶媒を留去して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=1:1 (v/v)〕により精製し、淡黄色固体の目的物を得た〔収量 2.89 g (4.10 mmol)、収率 72.4%〕。

20

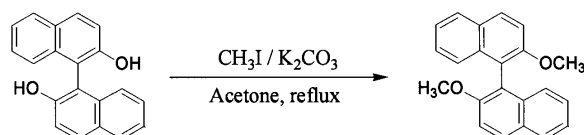
【0062】

実施例3

(1) 5,5,6,6,7,7,8,8-オクタヒドロ-2,2-ジメトキシ-1,1'-ビナフチル (5,5,6,6,7,7,8,8-octahydro-2,2-dimethoxy-1,1'-binaphthyl) (H₈-2MBN) の合成

30

【化53】



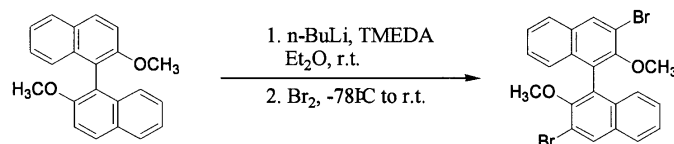
40

100 mL 四つ口フラスコにアセトン 50 mL、5,5,6,6,7,7,8,8-オクタヒドロ-2,2-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル (5,5,6,6,7,7,8,8-octahydro-2,2-dihydroxy-1,1'-binaphthyl) 3.00 g (0.01 mol)、炭酸カリウム 2.70 g (0.023 mol)、ヨードメタン 10.0 g (0.1 mol) を入れ窒素気流下24時間還流した。24時間後、ヨードメタン 5.0 g (0.05 mol) を加えさらに24時間還流した。反応停止後、溶媒を留去しクロロホルムに溶解させ脱イオン水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して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) により精製し、白色固体の目的物を得た〔収量 1.76 g (5.46 mmol)、収率 54.6%〕。

50

【0063】

(2) 3,3 -ジブロモ - 5,5 , 6,6 , 7,7 , 8,8 - オクタヒドロ - 2,2 - ジメトキシ - 1,1 - ビナフチル
 (3,3 - Dibromo - 5,5 , 6,6 , 7,7 , 8,8 - octahydro - 2,2 - dimethoxy - 1,1 - binaphthyl) (H₈ - 3 B 2 M B N) の合成
 【化54】



10

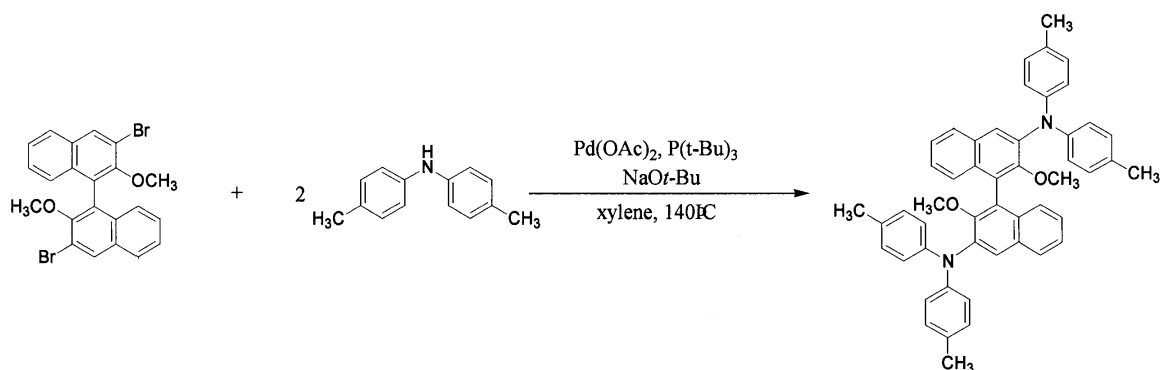
200 mL 四つ口フラスコに窒素気流下、脱水ジエチルエーテル100 mL、テトラメチルエチレンジアミン1.70 mL (11.3 mmol)、n-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液)9.65 mL (15.4 mmol)を入れ室温で15分攪拌し、さらに H₈ - 2 M B N 1.65 g (5.12 mmol)を加えて3時間攪拌した。反応液をメタノール-ドライアイスバスにて-78 に冷却し、臭素3.2 mL (61.9 mmol)を15分かけて滴下した。滴下後、徐々に室温に戻しながら18時間攪拌し、反応後、亜硫酸水素ナトリウム飽和水溶液60 mLを加えて2時間攪拌した。反応液をジエチルエーテル、脱イオン水で希釈し、エーテル層を抽出、飽和食塩水で洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。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：酢酸エチル/n-ヘキサン=1:3(v/v)〕により精製し、黄色粘体の目的物を得た〔収量2.35 g (4.89 mmol), 収率95.5%〕。

20

【0064】

(3) 3,3 -ジトルイルアミノ - 5,5 , 6,6 , 7,7 , 8,8 - オクタヒドロ - 2,2 - ジメトキシ - 1,1 - ビナフチル
 [3,3 - Ditolylamino - 5,5 , 6,6 , 7,7 , 8,8 - octahydro - 2,2 - dimethoxy - 1,1 - binaphthyl] (H₈ - 3 D T A 2 M B N) の合成
 【化55】

30



40

300 mL 四つ口フラスコに窒素気流下、o-キシレン200 mL、酢酸パラジウム(II) [Palladium(II) acetate] 0.093 g (0.406 mmol)、トリ-t-ブチルホスフィン (Tri-tert-butylphosphine) 0.304 g (1.54 mmol)、H₈ - 3 B 2 M B N 2.35 g (4.89 mmol)、p,p - ジトルイルアミン (p,p - Ditolylamine) 2.40

50

g (1 2 . 2 m m o l)、ナトリウム - t - ブチレート (S o d i u m t e r t - b u t y l a t e) 1 . 7 1 g (1 7 . 1 m m o l) を加えて 1 4 0 で 1 8 時間攪拌した。反応停止後溶媒を留去し、クロロホルムに溶解、脱イオン水、飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して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 : 1 (v / v) 〕により精製し、薄黄色固体の目的物を得た〔収量 2 . 1 3 g (2 . 9 9 m m o l) , 収率 6 1 . 1 % 〕。

【 0 0 6 5 】

実施例 4

ピナフチル誘導体よりなる各種のホール輸送材料を用いバッファ層を導入した下記構成の緑色リン光素子を作製し、 - N P D との比較をおこなった。

デバイス 1 : [I T O / T P D P E S : T B P A H (2 0 0) / 3 D P A 2 M B N (実施例 1) (2 0 0) / C B P : 7 w t % I r (p p y) ₃ (3 0 0) / B C P (1 0 0) / A l q ₃ (2 0 0) / L i F (5) / A l]

デバイス 2 : [I T O / T P D P E S : T B P A H (2 0 0) / 3 D T A 2 M B N (実施例 2) (2 0 0) / C B P : 7 w t % I r (p p y) ₃ (3 0 0) / B C P (1 0 0) / A l q ₃ (2 0 0) / L i F (5) / A l]

デバイス 3 : [I T O / T P D P E S : T B P A H (2 0 0) / H ₈ - 3 D T A 2 M B N (実施例 3) (2 0 0) / C B P : 7 w t % I r (p p y) ₃ (3 0 0) / B C P (1 0 0) / A l q ₃ (2 0 0) / L i F (5) / A l]

デバイス 4 : [I T O / T P D P E S : T B P A H (2 0 0) / - N P D (2 0 0) / C B P : 7 w t % I r (p p y) ₃ (3 0 0) / B C P (1 0 0) / A l q ₃ (2 0 0) / L i F (5) / A l]

【 0 0 6 6 】

デバイス 1 ~ 3 は、本発明の有機 E L 素子であり、

デバイス 4 は比較例の有機 E L 素子である。

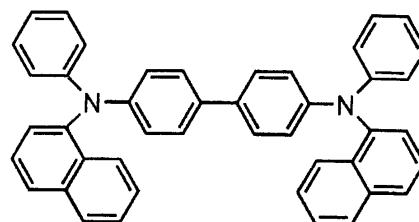
また、前記素子構成中の T P D P E S、T B P A H、 - N P D、I r (p p y) ₃、B C P、C B P、A l q ₃ は下記のとおりである。

T P D P E S は、ポリ〔オキシ - 1, 4 - フェニレンスルホニル - 1, 4 - フェニレンオキシ - 1, 4 - フェニレン (フェニルイミノ) (1, 1 - ビフェニル) - 4, 4 - ジイル (フェニルイミノ) - 1, 4 - フェニレン〕{poly〔oxy - 1, 4 - phenylensulfonyl - 1, 4 - phenyleneoxy - 1, 4 - phenylene〕(phenylimino)(1, 1 - biphenyl) - 4, 4 - diyl(phenylimino) - 1, 4 - phenylene} (9 C I) (C A I N D E X N A M E) の略称である。

T B P A H はトリス (4 - ブロモフェニル) アミニウム ヘキサクロロアンチモネート [T r i s (4 - b r o m o p h e n y l) a m i n i u m h e x a c h l o r o a n t i m o n a t e] である。

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

【 化 5 6 】



I r (p p y) ₃ [トリス (2 - フェニルピリジナト) イリジウム (III)]

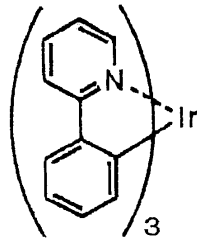
10

20

30

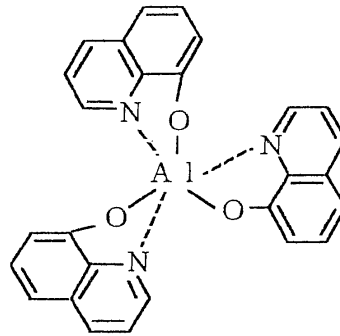
40

【化57】



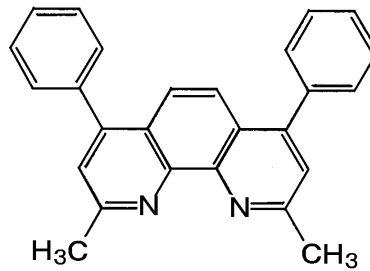
10

Alq₃〔トリス - (8 - キノリノラトアルミニウム) 〕
【化58】



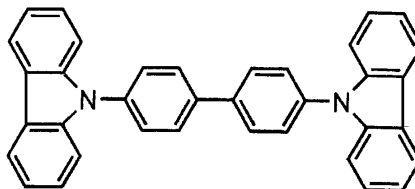
20

BCP (2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナンスロリン)
【化59】



30

CBP〔 4 , 4' - ジカルバゾリルビフェニル 〕
【化60】



40

【0067】

各有機EL素子の各層は下記のとおり役目を果たすものである。

ITO：陽極

TPD PES：TBPAH：ホール注入層（バッファ層）

3DPA2MBN，3DTA2MBN，H₈-3DTA2MBN，-NPD

：ホール輸送層

50

【 0 0 7 2 】

【表 1】

HTL	発光開始 電圧 (V)	最大輝度 (cd/m ²)	最大輝度 (V)	最大電力効率 (lm/W)	最大電力効率 (V)	最大電流効率 (cd/A)	最大電流効率 (V)	最大量子効率 (%)	最大量子効率 (V)
3DPA2MBN	4.0	75700	13.5	50.0	3.5	57.7	4.0	16.1	4.0
3DTA2MBN	3.5	102000	12.5	49.2	3.5	54.8	3.5	16.4	3.5
H ₈ -3DTA2MBN	3.5	53700	13.5	55.5	3.0	59.0	3.5	16.6	3.5
α-NPD	3.5	106000	14.5	47.2	3.0	46.6	3.5	12.9	3.5

最大電力効率は、電力当たりでもっともよく光った時の効率を示す

10

【 0 0 7 3 】

【表 2】

HTL	100cd/m ² 当りの 電力効率 (lm/W)	100cd/m ² 当りの 量子効率 (%)	1000cd/m ² 当りの 電力効率 (lm/W)	1000cd/m ² 当りの 量子効率 (%)
3DPA2MBN	27.8	13.4	16.4	10.8
3DTA2MBN	39.0	16.0	29.6	15.3
H ₈ -3DTA2MBN	37.0	15.6	27.0	15.1
α-NPD	32.8	12.4	24.0	11.5

量子効率は、有機薄膜のなかで発生した励起子がどれだけ光に変わったかを示す
(100個の励起子のうち何個が光に変わったかを示す)

バッファ層を導入することでホールの注入性が向上し3DPA2MBN以外の材料に関してはNPDを用いた素子の発光効率を大きく上回った。

すなわち、100cd/m²当りの電力効率の項をみても、α-NPDは32.8(lm/W)であるのに対し、3DTA2MBNは39.0(lm/W)、H₈-3DTA2MBNは37.0(lm/W)であり、これらはα-NPDを超えている。

20

30

【 0 0 7 4 】

各素子の電流の入りやすさはα-NPDと3DTA2MBNはほぼ同等であり、以下H₈-3DTA2MBN、3DPA2MBNの順であった。3DTA2MBNおよびH₈-3DTA2MBNを用いた素子はα-NPDを用いた素子に比べ効率が高いことがわかる。

【 0 0 7 5 】

ピナフチル誘導体よりなるホール輸送材料を用いた緑色リン光素子はバッファ層を導入しない場合、ホール輸送層にα-NPDを用いた場合よりも電流が入っていかず高電圧駆動し、効率も低いことがわかっている。これはピナフチル系ホール輸送材料のホール注入性が低いためであると考えられる。そこでバッファ層を導入し同様にα-NPDとの比較をおこなったところ、3DTA2MBNとH₈-3DTA2MBNにおいてα-NPDよりも効率が向上した。このことからこれらの材料がIr(pppy)₃の発光にもとづく三重項励起子の移動を効率的に抑制しているものと考えられる。さらに3DTA2MBNはNPD並みに電流が入っていき、ホール注入性は低いもののα-NPDと同等のホール輸送性を有していると考えられる。またホール輸送性は各材料のイオン化ポテンシャルの順と一致しており、3DTA2MBN > H₈-3DTA2MBN > 3DPA2MBNであることがわかった。3DTA2MBNと3DPA2MBNの比較よりアリアルアミン系ではジフェニルアミンよりもジトリルアミンを有する方がホール輸送性を有していると言える。

40

50

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの電流密度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図2】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図3】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの輝度 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図4】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

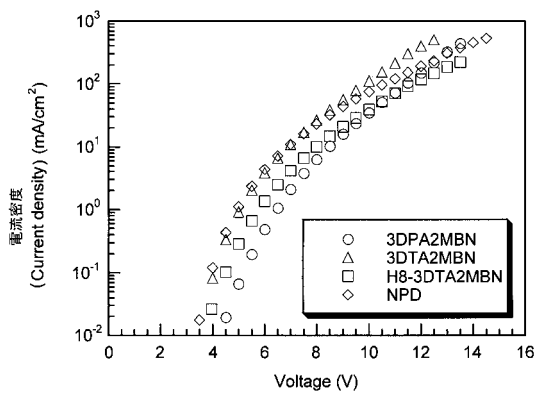
【図5】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの視感効率 - 輝度特性を示すグラフである。

【図6】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

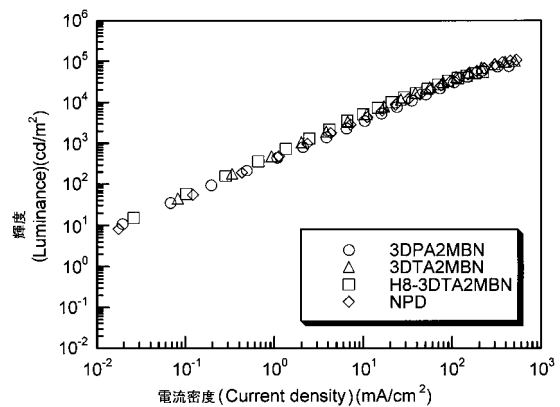
【図7】実施例4におけるデバイス1～4のそれぞれの外部量子効率 - 輝度特性を示すグラフである。

【図8】実施例4におけるデバイス1～4のELスペクトルを示すグラフである。

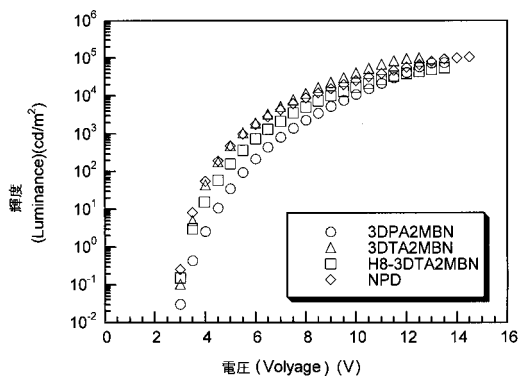
【図1】



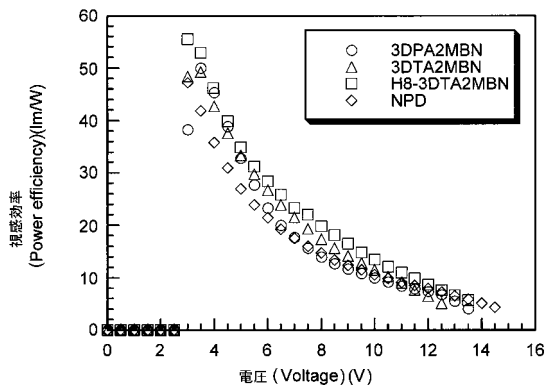
【図3】



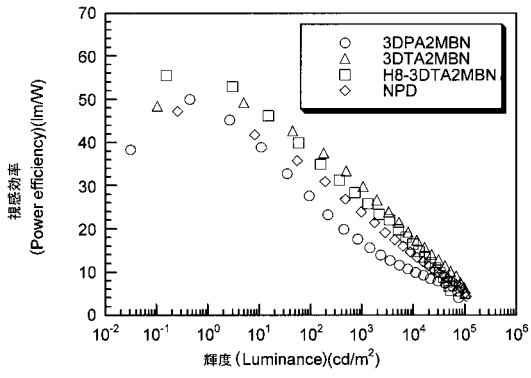
【図2】



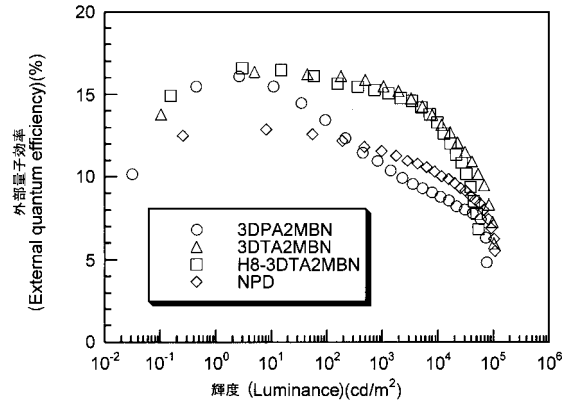
【図4】



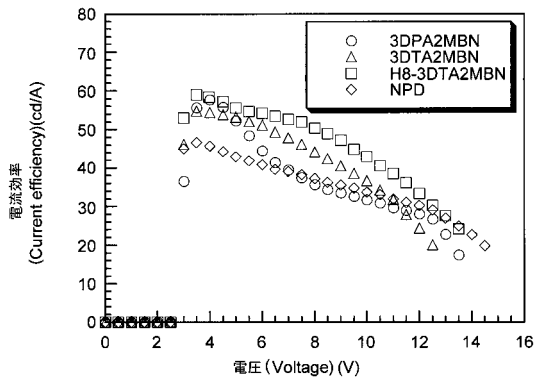
【 図 5 】



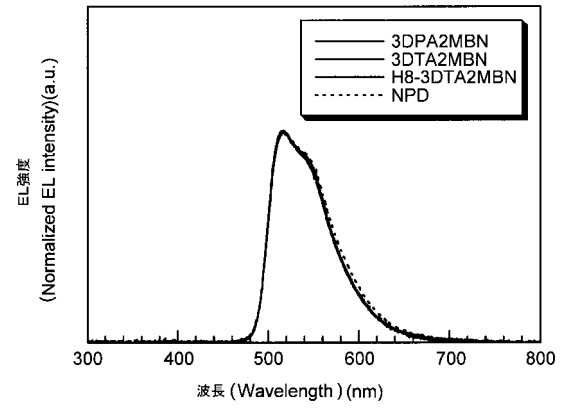
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 特開平09 - 255948 (JP, A)
特開平10 - 255984 (JP, A)
特開2004 - 014187 (JP, A)
特開2003 - 026641 (JP, A)
特開2004 - 107292 (JP, A)
特開2006 - 120763 (JP, A)
特開2006 - 100756 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 211/57
C09K 11/06
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)