

(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2006-16577

(P2006-16577A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO9K 11/06	(2006.01)	CO9K 11/06	660	3K007
CO7D 213/74	(2006.01)	CO7D 213/74		4C055
CO7D 409/14	(2006.01)	CO7D 409/14		4C063
HO1L 51/50	(2006.01)	HO5B 33/14	B	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-198445 (P2004-198445)	(71) 出願人	503360115
(22) 出願日	平成16年7月5日(2004.7.5)		独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
		(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
		(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
		(72) 発明者	木村 睦 長野県上田市材木町2丁目13番12号
		(72) 発明者	白井 汪芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496
		Fターム(参考)	3K007 AB04 DB03 4C055 AA01 BA03 BA52 BB02 CA01 DA01 4C063 AA05 BB03 CC92 DD12 EE10

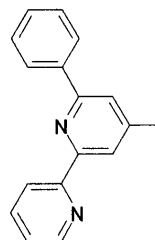
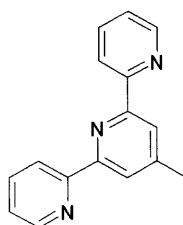
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス材料と発光素子

(57) 【要約】

【課題】蛍光色素をドーブしたり発光層を多層にしたりすることなく、非常に簡単な方法で発光色を変化させることができ、特に白色発光を容易に達成することができるエレクトロルミネッセンス材料及び発光素子を提供する。

【解決手段】蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連結してなる架橋配位子に、金属イオン種を配位させて得られた配位化合物を用いる。架橋配位子は、好適には、 $L_1 - B_1 - A - B_2 - L_2$ [該式中、 L_1 、 L_2 は、

【化1】



を表し、Aは、

【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連結してなる架橋配位子に、金属イオン種を配位させて得られた配位化合物からなり、上記架橋配位子の発光色とは異なる発光色を発光することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項 2】

上記架橋配位子が、次の基本構造：

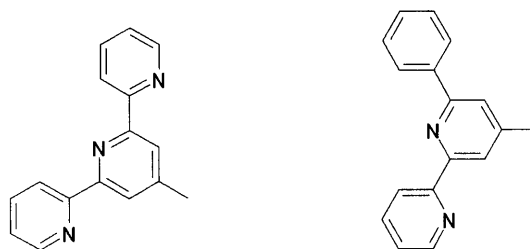


[上式中、

・ L_1 、 L_2 は互いに同一でも異なってもよく、

10

【化 1】

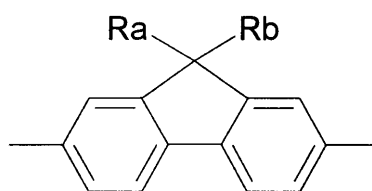


からなる群から選択される配位子を表し、

20

・ A は

【化 2】

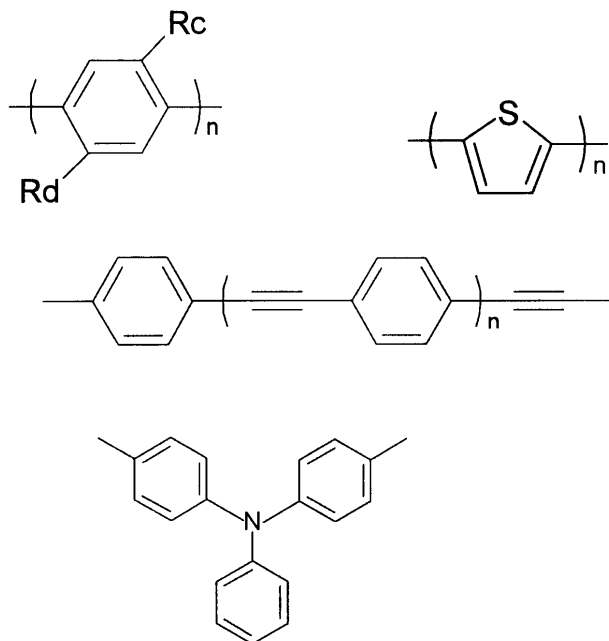


(上式中、 R_a 、 R_b は互いに同一でも異なってもよいアルキル基を表す) の蛍光発色を有するフルオレンコアを表し、

30

・ B_1 、 B_2 は互いに同一でも異なってもよく、

【化 3】



10

(上式中、Rc、Rdは、互いに同一でも異なってもよく、水素、アルキル基もしくはアルコキシ基を表し、nは1～3の整数を表す)
 からなる群から選択されるオリゴマーを表す]
 を有する、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料。

20

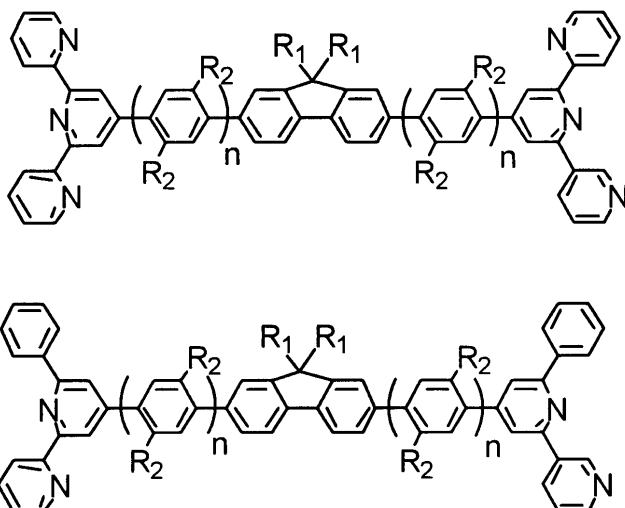
【請求項3】

上記金属イオン種が、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、テルビウム、ユーロピウム、白金、金、イリジウムからなる群から選択される、請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項4】

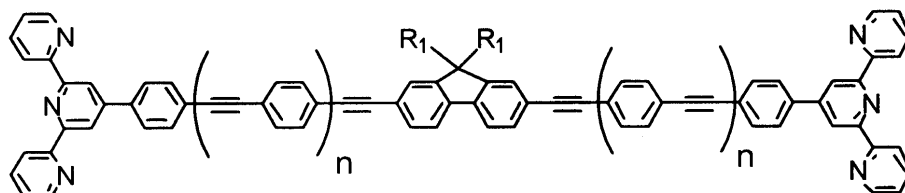
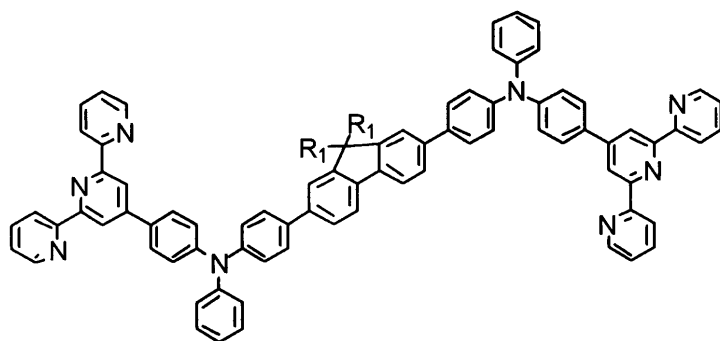
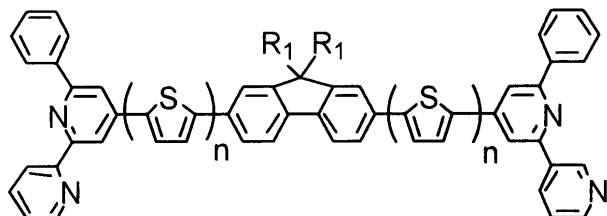
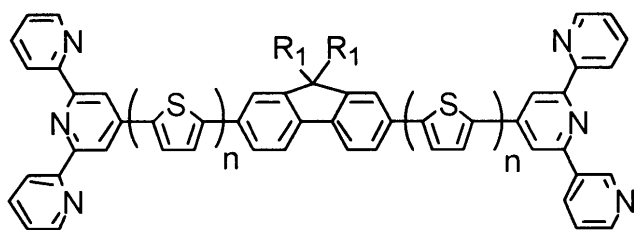
上記架橋配位子が、次の化合物：

【化 4】



30

40



10

20

30

40

50

(上式中、 R_1 はアルキル基、 R_2 は水素、アルキル基もしくはアルコキシ基、 n は 1 ~ 3 の整数を表す) からなる群から選択される、請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項 5】

上記金属イオン種が、共役オリゴマーの濃度の 2 倍以下のモル濃度で存在している、請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項 6】

陽極と陰極の間にホール注入層と発光層を配置し、陽極と陰極間に電圧を印加して電界発光させる発光素子において、発光層を、請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス材料より形成してなることを特徴とする発光素子。

【請求項 7】

陽極と陰極の間にホール注入層と発光層を配置し、陽極と陰極間に電圧を印加して電界発光させる発光素子を製造する方法において、ホール注入層の上に、蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連結してなる架橋配位子と、金属イオン種を含む溶液を塗布して、発光層を形成することを特徴とする方法。

【請求項 8】

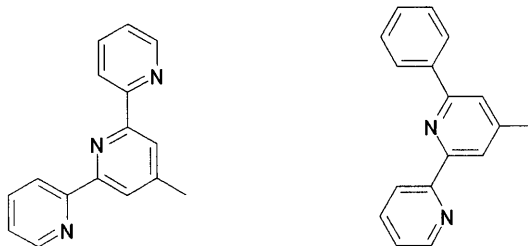
上記架橋配位子が、次の基本構造：



[上式中、

・ L_1 、 L_2 は互いに同一でも異なってもよく、

【化 5】

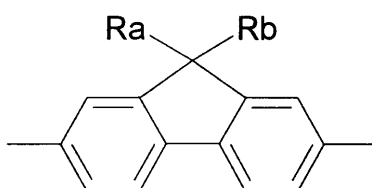


10

からなる群から選択される配位子を表し、

・ A は

【化 6】

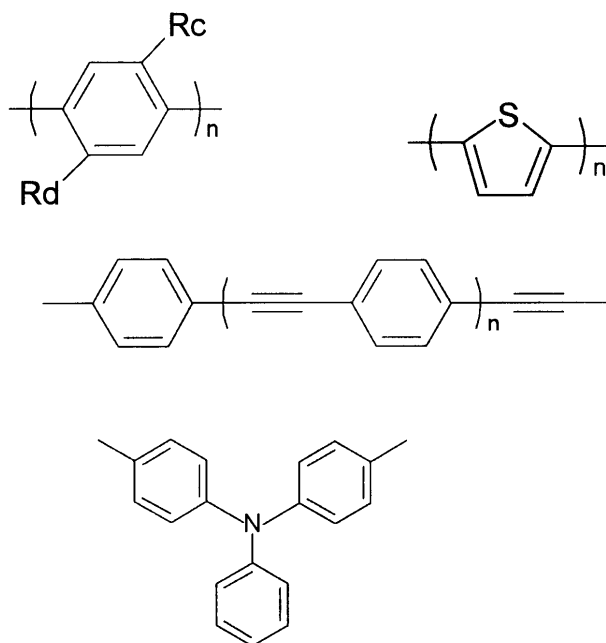


20

(上式中、 R_a 、 R_b は互いに同一でも異なってもよいアルキル基を表す) の蛍光発色を有するフルオレンコアを表し、

・ B_1 、 B_2 は互いに同一でも異なってもよく、

【化 7】



30

40

(上式中、 R_c 、 R_d は、互いに同一でも異なってもよく、水素、アルキル基もしくはアルコキシ基を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す)

からなる群から選択されるオリゴマーを表す]

を有し、上記金属イオン種が、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、テルビウム、ユーロピウム、白金、金、イリジウムからなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

50

上記溶液中において、金属イオン種の濃度が架橋配位子のモル濃度の2倍以下である請求項7又は8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にはエレクトロニクスデバイスに用いて好適な有機エレクトロルミネッセンス材料に係り、より詳細には、共役オリゴマー系の有機エレクトロルミネッセンス材料において発光色を変化させる技術に関する。また本発明は、かかる有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた発光素子にも関する。

【背景技術】

10

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、次世代のフラットパネル型ディスプレイ装置の材料として有望視されており、そのための有機エレクトロルミネッセンス材料としては極めて多くの物質が開発されている。そのなかでも、共役オリゴマー系材料は、構造によってオリゴマーの持つ蛍光色を変えることができるので、特に重要な物質であり、赤・青・黄色の蛍光色を持つオリゴマーが既に合成されている。しかしながら、幅の広い蛍光発光でもたらされる白色発光材料は、共役オリゴマーの構造を変えるだけでは得ることができなかった。

【0003】

一方、ある発光色を発光する発光層に、異なった色の蛍光色素をドーピングして、発光層の発光色を変化させる方法が知られている。例えば、非特許文献1では、緑色を発光するアルミニウム錯体発光電子輸送層とホール輸送層からなるホスト材料に、赤色発光色素をドーピングさせると、二種の発光材料からの光が混合して黄色光を生じることが実証されている。この場合、ドーパントは、ホストのアルミニウム錯体からのエネルギー移動等によって励起される。また、電子輸送性発光層とホール輸送性発光層の間にキャリアブロック層を配して、それぞれの発光色を混合する方法を用いた発光色を変える方法も知られている(非特許文献2)。そして、本発明者等は、これら2種の方法を組み合わせることで白色発光を達成した(非特許文献3)。

20

【非特許文献1】C.W.Tang, S.A.VanSlyke, C.H. Chen, J. Appl. Phys. 27, L268(1988)

【非特許文献2】J.Kido, C.Ohtaki, K.Hongawa, K.Okuyama, K.Nagai, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L917 (1993)

30

【非特許文献3】J.Kido, M.Kimura, K.Nagai, Science, Vol.267, pp1332-1334 (1995)

【0004】

しかしながら、上記従来の方法では、製造が必ずしも容易ではない蛍光色素のドーピングが必要であったり、かなりの多層構造に素子を構成することが要求されるため、製造工程が複雑となったり、作製した素子の構造が複雑となるなどの問題があり、更に簡便な方法で白色発光を達成することが望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、種々の不具合を有する従来のもとは異なった構造の新規なエレクトロルミネッセンス材料を提供することを主たる目的とする。

本発明の他の目的は、蛍光色素をドーピングしたり発光層を多層にしたりすることなく、非常に簡単な方法で発光色を変化させることができ、特に白色発光を容易に達成することができるエレクトロルミネッセンス材料を提供することにある。

本発明の更なる目的は、上記エレクトロルミネッセンス材料を用いて構成した発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

しかして、本発明では、蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連

50

結してなる架橋配位子に、金属イオン種を配位させて得られた配位化合物からなり、上記架橋配位子の発光色とは異なる発光色を発光することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス材料が提供される。

【0007】

このような構造の有機エレクトロルミネッセンス材料では、共役オリゴマー自体が所定の蛍光発色をなすものであるが、それに配位子を介して金属イオンを配位させると、共役オリゴマーを含む架橋配位子と金属イオン間に錯形成がなされ、架橋及び／又は高分子化が生じ、共役オリゴマーが本来有している発光色とは異なった発光色が得られる。そして、このような有機エレクトロルミネッセンス材料では、特に金属イオン種の種類及び／又は濃度を調節することにより、共役オリゴマーを用いただけでは達成できない発光色を達成することが可能になる。

10

また、共役オリゴマー自体も構造を変えることにより発光色を変えることが可能であるが、特に共役オリゴマーは、他のポリマーとは異なり、共役長を決まった長さにすることが容易にでき、かかる共役長の変更によって、共役オリゴマーの発する発光色を容易に変えることができる。例えば、以下の具体例において示しているところであるが、所定の蛍光発色をなすフルオレン等のコアを中心にして両側にオリゴフェニレンやオリゴチオフェン等のオリゴマーを連結して所定の共役長の共役オリゴマーとすると、コアの蛍光発光色（フルオレンの場合は青色）を変化させることができ、更に共役オリゴマーの両末端にターピリジン等の配位子を連結して架橋配位子とし、それに金属イオンを配位させると、共役オリゴマーのみでは達成できない発光色が得られる。特に、配位させる金属イオン種とその濃度を選択することによって、白色を初め黄色、青色、オレンジ色等の種々の発光色を達成することができる。

20

【0008】

上記のように、本発明は、共役オリゴマーの発光色を、金属イオン種を配位させて変化させて、白色を初め黄色、青色、オレンジ色等の所望の発光色を達成しようとするものであり、かかる目的が達成される限り、共役オリゴマーの構造も配位子も金属イオン種も特定のものに限定されるものではないが、好適な態様では、架橋配位子は、特に、次の基本構造：

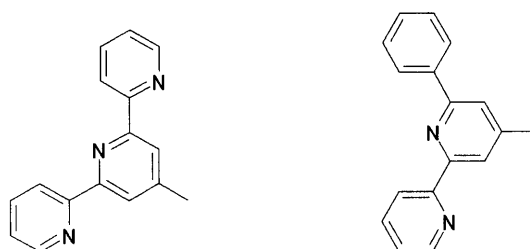


30

[上式中、

・ L_1 、 L_2 は互いに同一でも異なってもよく、

【化1】

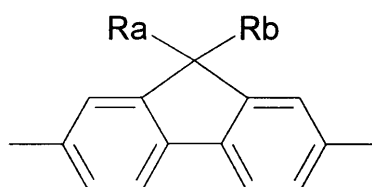


40

からなる群から選択される配位子を表し、

・ A は

【化2】

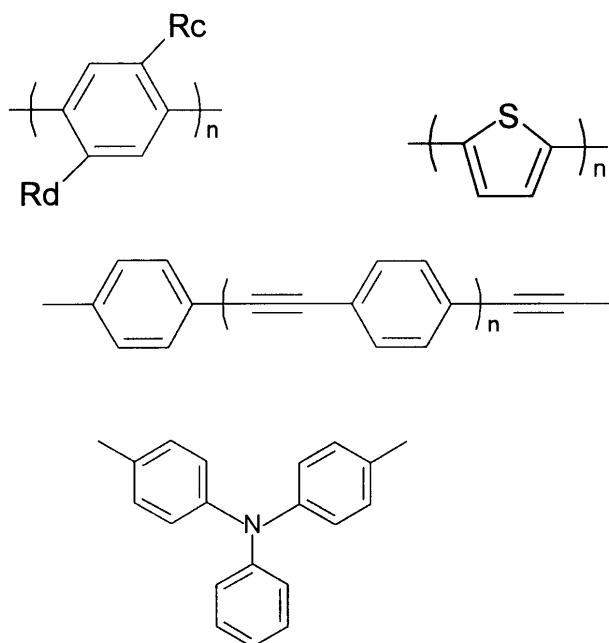


50

(上式中、R a、R bは互いに同一でも異なってもよいアルキル基を表す)の蛍光発色を有するフルオレンコアを表し、

・B₁、B₂は互いに同一でも異なってもよく、

【化3】



10

20

(上式中、R c、R dは、互いに同一でも異なってもよく、水素、アルキル基もしくはアルコキシ基を表し、nは1～3の整数を表す)

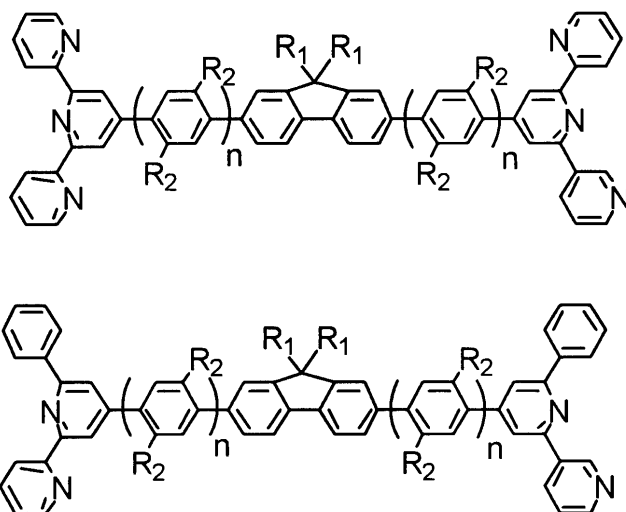
からなる群から選択されるオリゴマーを表す]

を有する。

【0009】

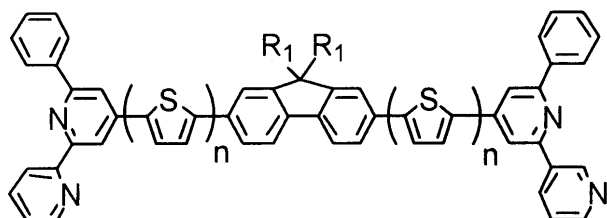
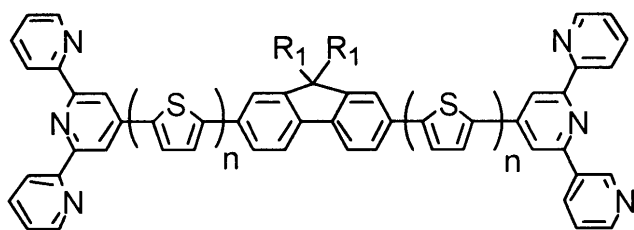
この架橋配位子は、更に好ましくは、次の特定の化合物：

【化4】

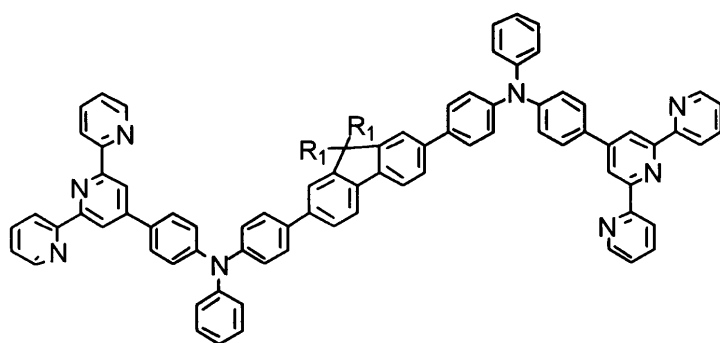


30

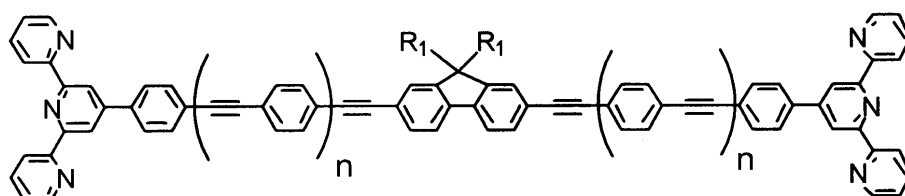
40



10



20



30

(上式中、 R_1 はアルキル基、 R_2 は水素、アルキル基もしくはアルコキシ基、 n は 1 ~ 3 の整数を表す)

からなる群から選択される。

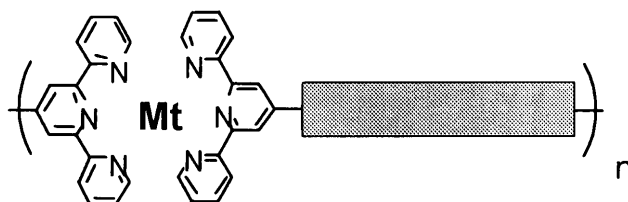
【0010】

また金属イオン種は、好適には、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、テルビウム、ユーロピウム、白金、金、イリジウムからなる群から選択される金属イオン種が使用される。金属イオン種の濃度は、所望の発光色に応じて適宜調整されるが、共役オリゴマーの濃度に対して、0 から 2 倍の間のモル濃度が好ましい。このような配位化合物の発光は金属イオン濃度に対して非常に高感度であり、金属イオンの添加量によって発光色が異なる。例えば、白色発光を達成する場合の一態様では、後述する実施例において明らかにするように、金属イオン種として亜鉛を選択した場合、亜鉛イオンの添加濃度が増えるに従って、青色から白色、黄色へと蛍光色が変化する。従って、白色発光が所望される場合は、亜鉛イオンの添加濃度を適切に選択する必要がある。

40

本発明において形成される配位化合物は、例えば配位子をターピリジンとした場合、次の式：

【化 5】



(上式中、Mtは金属イオン種を表し、矩形記号は共役オリゴマーを表す)

のような構造を有していると考えられる。

10

なお、金属イオン種がテルビウム又はユーロピウムの場合は、配位構造は必ずしも上記の構造とはならないことを付言しておく。

【0011】

更に、本発明は上記有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた発光素子にも係り、該発光素子は、陽極と陰極の間にホール注入層と本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料を含んでなる発光層を配置し、陽極と陰極間に電圧を印加して電界発光させるものである。

更に、本発明は上記有機エレクトロルミネッセンス材料を用いた発光素子の製造方法にも係り、ホール注入層の上に、本発明に係る蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連結してなる架橋配位子と、金属イオン種を含む溶液の塗布により、発光層が形成される。

20

上記溶液中において、金属イオン種の濃度は架橋配位子のモル濃度の2倍以下である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、種々の不具合を有する従来のもとは異なった構造の新規なエレクトロルミネッセンス材料が提供される。そして、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料及び発光素子では、従来のように蛍光色素をドーブしたり発光層を多層にしたりすることなく、非常に簡単な方法で発光色を変化させることができ、黄色、青色、オレンジ色、白色等の種々の発光色を容易に達成することができる。特に白色発光は、他の発光色の有機エレクトロルミネッセンス材料に比して、液晶のバックライトや直接の白色蛍光照明具への利用等、より広範な用途が期待できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス材料は、蛍光発光するコアを有する共役オリゴマーの両側に配位子を連結してなる架橋配位子を製造する工程と、製造された架橋配位子に金属イオン種を添加して配位化合物を製造する工程とを具備してなる方法によって製造される。

配位子を含む共役オリゴマーは、従来から種々のものが製造されており、本願発明においても常法によって製造することができる。

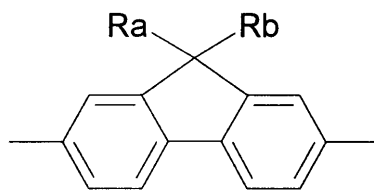
【0014】

40

蛍光発色するコアとしては、如何なる構造の発色コアを用いてもよいが、好適には、成膜性に優れた青色発光材料として知られているフルオレンが用いられる。

このフルオレンからなる青色発光を示すコアは、好適には、次式によって表される。

【化 6】



(上式中、R a、R bは互いに同一でも異なってもよい、好ましくは炭素数が4～18の直鎖状又は分岐状アルキル鎖を表す)

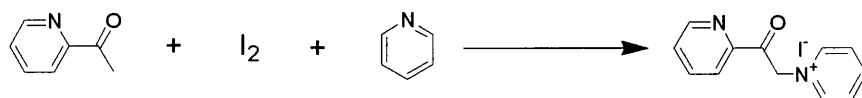
10

この化合物は常法によって調製するか又は市販品を用いることができる。

【0015】

一方、上記コアの両側に連結鎖を介して、配位子となるターピリジン等が連結された架橋配位子を合成する。例えば、配位子となるターピリジンと所定長さの連結鎖を含む化合物を先ず合成する。この合成経路の一例を示すと、例えば、次式の反応に従って、1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウムを合成する。

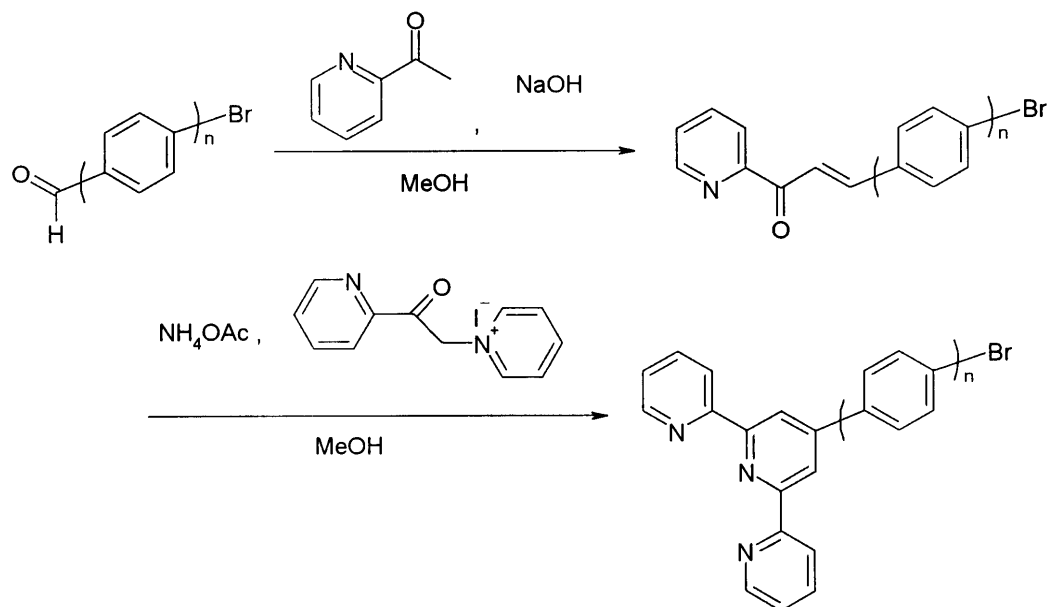
【化 7】



20

ついで、次の反応経路：

【化 8】

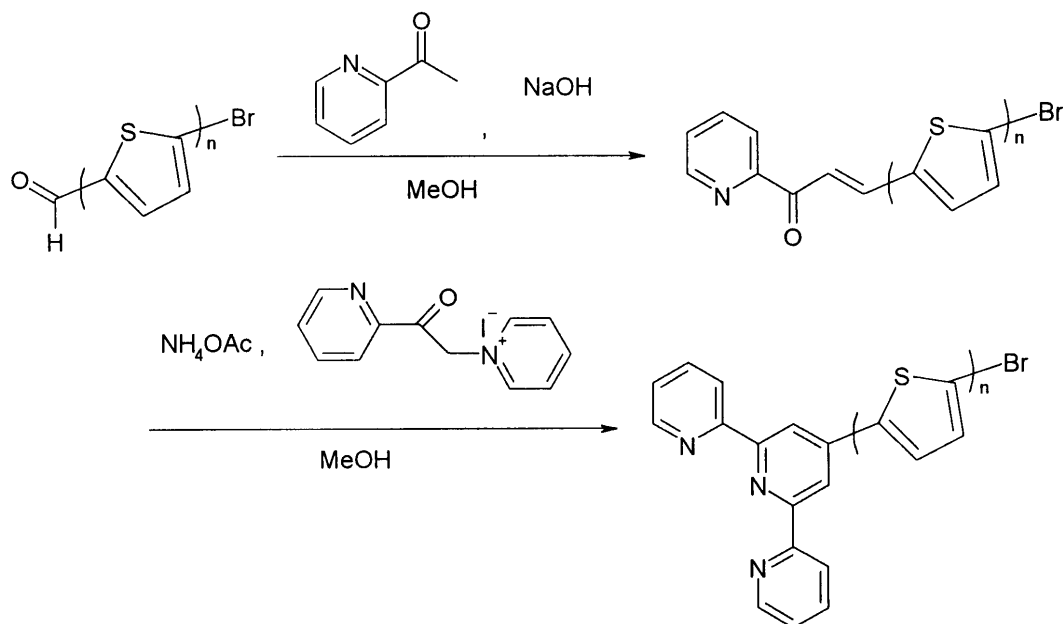


30

あるいは、

40

【化 9】



10

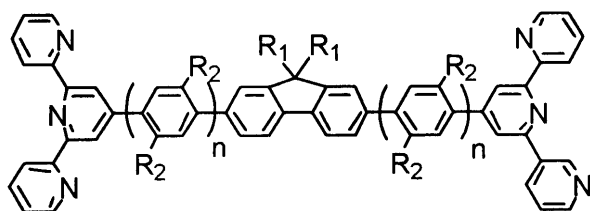
に従って、連結鎖の長さに応じて、ベンズアルデヒド類、チオフェンカルバルデヒド類等にアセチルピリジンと反応させ、その生成物に、更に前述のようにして調製したピリジニウム化合物を反応させて、フェニルターピリジン類、チオフェニルターピリジン類等のターピリジンと連結鎖とからなる化合物を合成する。

20

【0016】

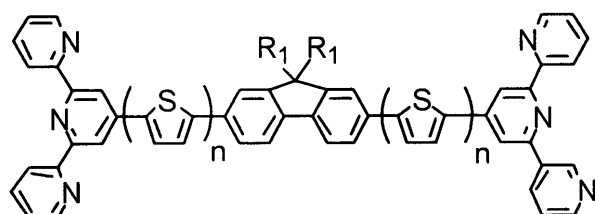
このターピリジン等の配位子と連結鎖とからなる化合物を、前述のコア化合物と反応させて、両端にターピリジン等の配位子を備えた次のような種々の共役オリゴマーが得られる(式中、R₁、R₂等の意味は前述の通りである)。

【化 10】



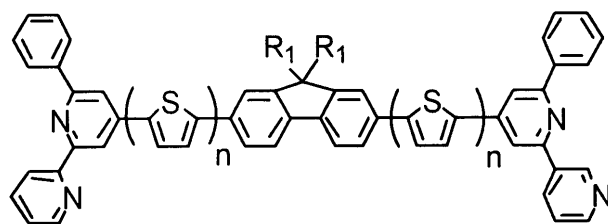
30

(以下、「共役オリゴマーa」と称す)

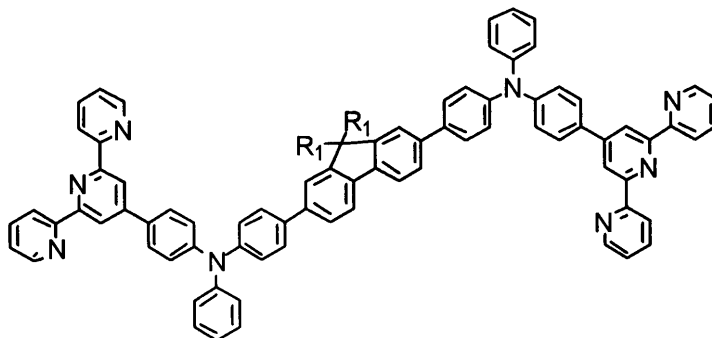


40

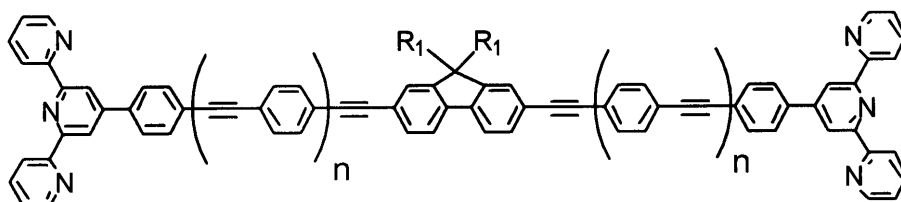
(以下、「共役オリゴマーb」と称す)



(以下、「共役オリゴマー-c」と称す)



10



20

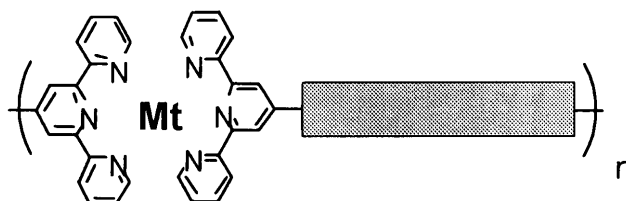
【 0 0 1 7 】

このようにして得られた共役オリゴマーは、コアとなるフルオレン由来の発光と、オリゴマー構造に由来する発光とを示す。また、コアとオリゴマーの種類が同じであっても、連結鎖の長さが変わると、蛍光色が大きく異なるものとなる。

本発明においては、このような共役オリゴマーに更に金属イオン種が添加される結果、ターピリジン等の配位子に金属イオンが配位させられ、例えば次式に示される構造のビスターピリジン金属錯体が形成される。

30

【 化 1 1 】



40

(上式中、Mtは金属イオン種を表し、矩形記号は共役オリゴマーを表す)

この錯体は、金属イオンの種類によって異なった蛍光発色をなす。従って、前述のコアと連結鎖の種類、共役長の選択に併せて、金属イオン種として如何なる種類のものを選ぶかによって、発光色が変化する。

しかして、添加することができる金属イオン種は、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、テルビウム、ユーロピウム、白金、金、イリジウムからなる群から好適に選択され、所望される発光色に応じて適宜選択される。また金属イオン種の種類に加えて、金属イオン種の濃度もまた発光色に影響を及ぼす。よって、所望される発光色に応じて金属イオン種の濃度が決定される。前述の亜鉛を選んだ場合、亜鉛イオンの濃度は共役オリゴマーの濃度の2倍以下のモル濃度に設定する。

50

【 0 0 1 8 】

上述した本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料は、エレクトロニクスデバイスにおいて種々の用途が見出されるが、特にディスプレイ装置の材料として有望視されている発光素子を構成するために適している。この種の発光素子としては種々の構造のものが従来から知られており、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料はその任意の構造のものに使用することができる。

具体的に発光素子について説明すれば、発光素子は、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料を含んでなる発光層を陽極と陰極の間に配置し、陽極と陰極間に電圧を印加して電解発光するものであり、典型的には、図 1 に示されるように、ガラス基板 1 の上に、透明なITO（インジウム / 錫酸化物）電極等の陽極 2 が形成され、その上に、例えばバイトロンP等から構成されるホール注入層 3 が配されると共に、該ホール注入層 3 の上に、本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス材料からなる発光層 4 が積層され、該発光層 4 の上にカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の陰極 5 が形成された多層構造を有する。そして、陽極 2 からホール注入層 3 に向けてホールが注入されると共に、陰極 5 から発光層 4 に向けて電子が注入され、発光層 4 で電子とホールが結合して光が放射される。

10

【 0 0 1 9 】

本発明に係る発光素子は、図 1 に示した基本的な構造のものに限らず、種々の構造を有していてもよく、例えば図 2 に示すように、キャリアブロック層を更に有する構造のものとすることもできる。なお、図 2 において、6 はガラス基板、7 はITO陽極、8 はホール輸送性発光層、9 はキャリアブロック層、10 は電子輸送性発光層、11 は陰極である。

20

【 実施例 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。当然ながら、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

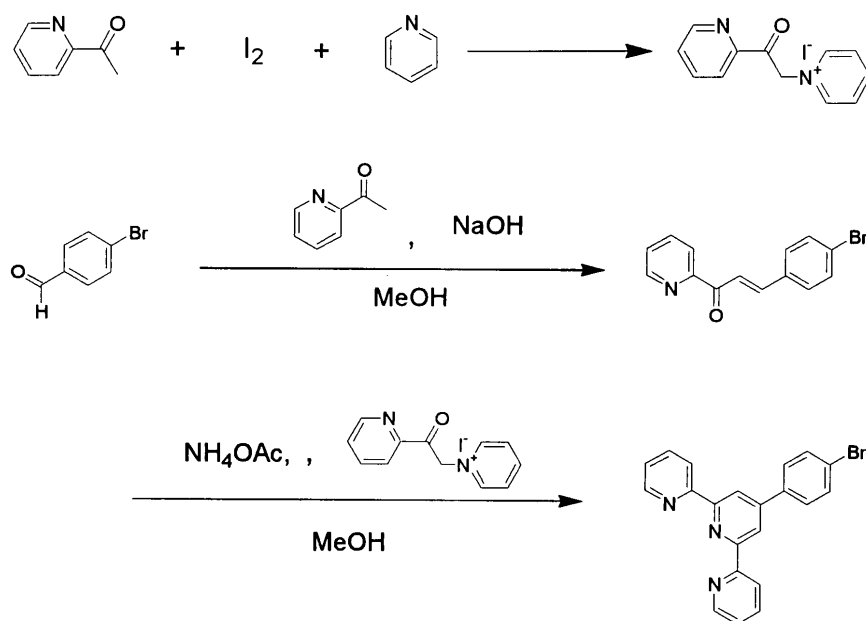
< 実施例 1 >

9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{(4'-フェニル)-[2,2';6',3'']ターピリジン}フルオレン（化合物 1）の合成

a) 4'-(4-ブロモ-フェニル)-[2,2';6',3'']ターピリジンの合成

30

【 化 1 2 】



40

先ず、ドラフト内、 N_2 気流下で、ピリジン 45 ml (5.56×10^{-1} mol)、2-アセチルピリジン 20.43 ml (1.82×10^{-1} mol)、ヨウ素 46.22

50

g (1.82×10^{-1} mol) を 100 で 1.5 時間攪拌還流を行った。その後、水に溶解させて熱濾過を行った。その水溶液を氷浴で再結晶させた後、析出物を吸引濾過によって 1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウム・ヨウ化物を合成した。収量は 40.31 g (67.9%) であった。

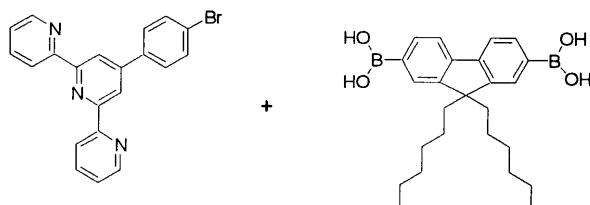
ついで、塩入り氷浴中で、4-ブロモベンズアルデヒド 1 g (5.40×10^{-3} mol)、2-アセチルピリジン 0.61 ml (5.40×10^{-3} mol) を 10 ml の MeOH に溶かし攪拌した。ここに、3 wt % の NaOH / MeOH 7 ml (NaOH 0.25 g / MeOH 10 ml で作成したもの) を滴下し、3 時間冷却攪拌した後、冷凍庫で一晩冷却を行った。その後、酢酸アンモニウム 5.21 g (6.76×10^{-2} mol)、1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウム・ヨウ化物 1.76 g (5.40×10^{-3} mol) を加えた後に加熱をして、一晩攪拌還流を行った。その後、アルミナによるカラム処理 (ジクロロメタン) で精製、メタノールで再結晶し、析出物を吸引濾過して 4'-(4-ブロモ-フェニル)-[2,2';6',3'']ターピリジンを得た。収量は 0.80 g (38.1%) であった。

10

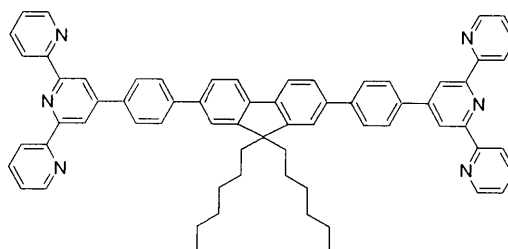
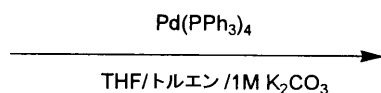
【0021】

b) 9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{(4'-フェニル)-[2,2';6',3'']ターピリジン}フルオレンの合成

【化13】



20



30

N₂ 気流下で、4'-(4-ブロモ-フェニル)-[2,2';6',3'']ターピリジン 0.40 g (1.04×10^{-3} mol)、9,9-ジヘキシル-2,7-ジボロン酸フルオレン 0.20 g (4.74×10^{-4} mol) を THF 4 ml、トルエン 4 ml、1 M K₂CO₃ 4 ml に溶解させ、30 分間脱気を行った。その後、Pd(PPh₃)₄ 36 mg を加え、60 ~ 70 で 36 時間攪拌還流を行った。それから、クロロホルム / 水で分液、乾燥、減圧濃縮を行った。その後、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) によって、表題化合物 1 を得た。収量は 0.25 g (55.5%) であった。

40

MALDI-TOF-Ms (dithranol) m/z 950.49 (C₆₇H₆₀N₆ に対する算定値 : 949.23)

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 8.69 (s, 4H, ArH), 8.69 (d, 4H, ArH), 8.69 (d, 4H, ArH), 8.06 (d, 4H, ArH), 8.04 (m, 4H, ArH), 7.83 (m, 6H, ArH), 7.70 (m, 4H, ArH), 7.67 (m, 4H, ArH), 2.12 (m, 4H, -CH₂-), 1.11 (s, 12H, -CH₂-), 0.95 (m, 10H, -CH₂-, -CH₃)

【0022】

< 実施例 2 >

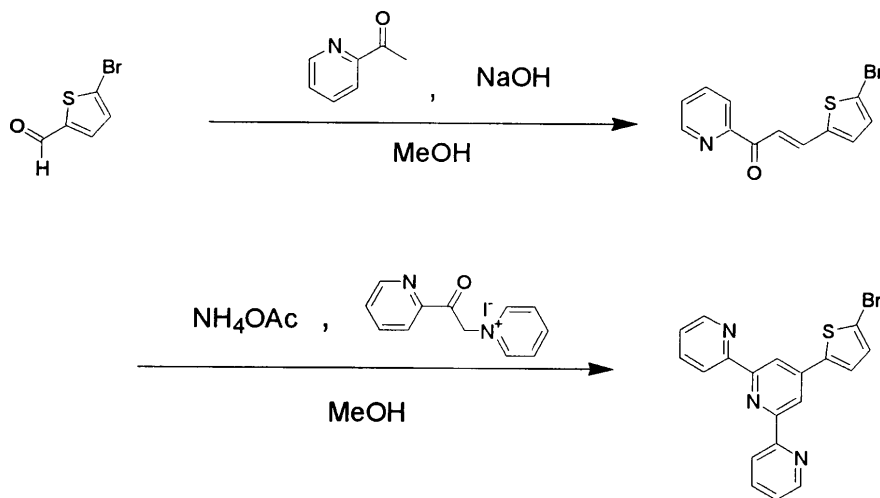
9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{(4'-チオフェン-2-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン}

50

フルオレン（化合物 2）の合成

(a) 4'-(5-ブロモ-チオフエン-2-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジンの合成

【化 1 4】



10

塩入り氷浴中で、5-ブロモ-チオフエン-2-カルバルデヒド 1 g (5.23×10^{-3} mol)、2-アセチルピリジン 0.59 ml (5.23×10^{-3} mol) を MeOH 10 ml に溶かし攪拌した。ここに、3 wt % NaOH / MeOH 7 ml (NaOH 0.25 g / MeOH 10 ml で作成したもの) を滴下し、3 時間冷却攪拌した後、冷凍庫で一晩冷却を行った。その後、酢酸アンモニウム 5.04 g (6.54×10^{-2} mol)、1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウム・ヨウ化物 1.71 g (5.23×10^{-3} mol) を加えた後に加熱をして、一晩攪拌還流を行った。その後、アルミナによるカラム処理（ジクロロメタン）で精製、メタノールで再結晶し、析出物を吸引濾過して 4'-(5-ブロモ-チオフエン-2-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジンを得た。収量は 1.20 g (58.0%) であった。

20

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 8.73 (d, 2H, ArH), 8.61 (d, 2H, ArH), 8.59 (s, 2H, ArH), 7.86 (m, 2H, ArH), 7.51 (d, 1H, ArH), 7.36 (m, 2H, ArH), 7.12 (d, 1H, ArH)

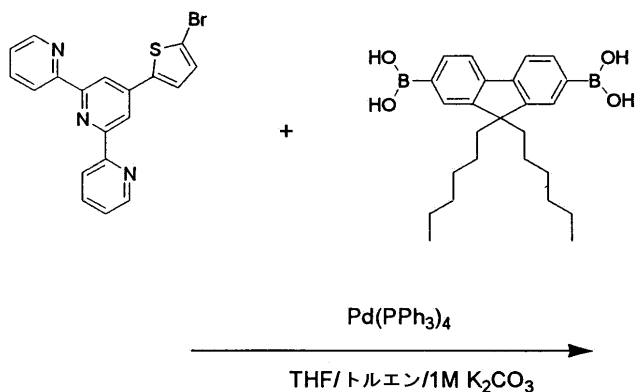
^{12}C NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 156.24, 155.84, 149.15, 136.88, 131.19, 125.97, 124.00, 121.31, 116.68, 77.34, 77.02, 76.70

30

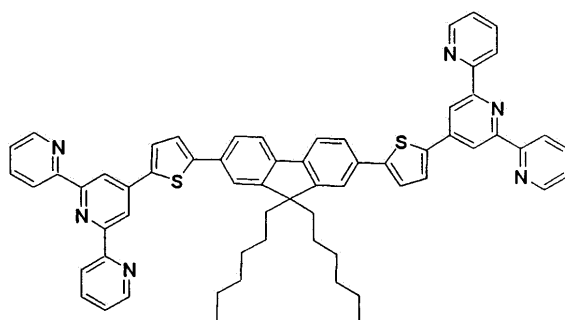
【0023】

(b) 9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{(4'-チオフエン-2-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン}フルオレンの合成

【化 1 5】



10



20

N₂ 気流下で、4'-(5-ブromo-チオフエン-2-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン 0.23 g (5.79 × 10⁻⁴ mol)、9,9-ジヘキシル-2,7-ジボロン酸フルオレン 0.11 g (2.61 × 10⁻⁴ mol) を THF 3 ml、トルエン 3 ml、1 M K₂CO₃ 3 ml に溶解させ、30 分間脱気を行った。その後、Pd(PPh₃)₄ 10 mg を加え、60 ~ 70 °C で 36 時間攪拌還流を行った。それから、クロロホルム/水で分液、乾燥、減圧濃縮を行った。その後、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) に

30

よって、表題化合物 2 を得た。収量は 0.10 g (40.0%) であった。

MALDI-TOF-MS (dithranol) m/z 962.09 (C₆₃H₅₆N₆S₂ に対する算定値: 961.29)

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 8.78 (d, 4H, ArH), 8.74 (s, 4H, ArH), 8.67 (d, 4H, ArH), 7.90 (m, 4H, ArH), 7.81 (d, 2H, ArH), 7.73 (m, 4H, ArH), 7.66 (s, 2H, ArH), 7.47 (d, 2H, ArH), 7.36 (m, 4H, ArH), 2.10 (m, 4H, -CH₂-), 1.11 (m, 12H, -CH₂-), 0.77 (m, 10H, -CH₂-, -CH₃)

¹³C NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 156.13, 151.99, 149.19, 146.79, 143.33, 140.70, 140.57, 136.88, 132.98, 126.88, 124.91, 124.10, 123.92, 121.38, 120.34, 120.13, 116.68, 55.47, 40.53, 31.52, 29.73, 23.85, 22.62, 14.01

【0024】

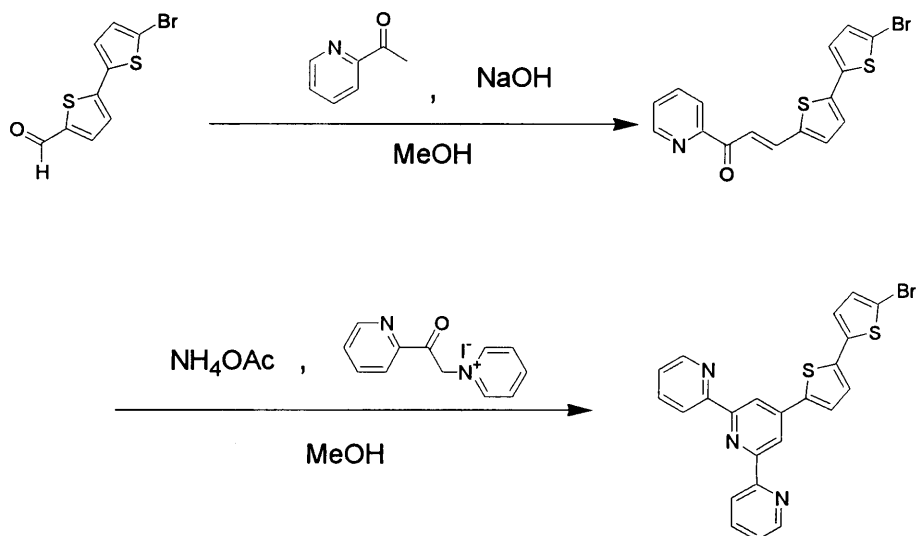
40

< 実施例 3 >

9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{[2,2']ピチオフェニル-5-イル}-[2,2';6',2'']ターピリジン}フルオレン (化合物 3) の合成

(a) 4'-(5'-ブromo-[2,2']ピチオフェニル-5-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジンの合成

【化 1 6】



10

塩入り氷浴中で、5-ブromo-[2,2']ピチオフェニル-5-カルバルデヒド 1 g (3.66×10^{-3} mol)、2-アセチルピリジン 0.41 ml (3.66×10^{-3} mol) を MeOH 10 ml に溶かし攪拌した。ここに、3 wt % NaOH / MeOH 7 ml (NaOH 0.25 g / MeOH 10 ml で作成したもの) を滴下し、3 時間冷却攪拌した後、冷凍庫で一晩冷却を行った。その後、酢酸アンモニウム 3.53 g (4.58×10^{-2} mol)、1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウム;ヨウ化物 1.19 g (3.66×10^{-3} mol) を加えた後に加熱をして、一晩攪拌還流を行った。その後、アルミナによるカラム処理 (ジクロロメタン) で精製、メタノールで再結晶し、析出物を吸引濾過して 4'-(5'-(5-ブromo-[2,2']ピチオフェニル-5-イル)-[2,2'; 6',2'']ターピリジン)を得た。収量は 0.84 g (48.0%) であった。

20

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 8.75 (d, 2H, ArH), 8.63 (d, 4H, ArH), 7.87 (m, 2H, ArH), 7.67 (d, 1H, ArH), 7.36 (m, 2H, ArH), 7.15 (d, 1H, ArH), 7.00 (s, 2H, ArH)

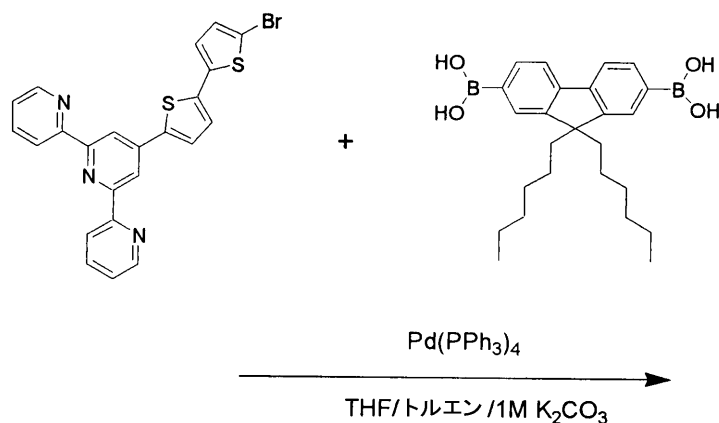
¹³C NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 156.16, 155.95, 149.15, 145.89, 136.87, 130.83, 126.56, 124.92, 124.31, 123.96, 121.33, 116.70, 77.33, 77.01, 76.70

30

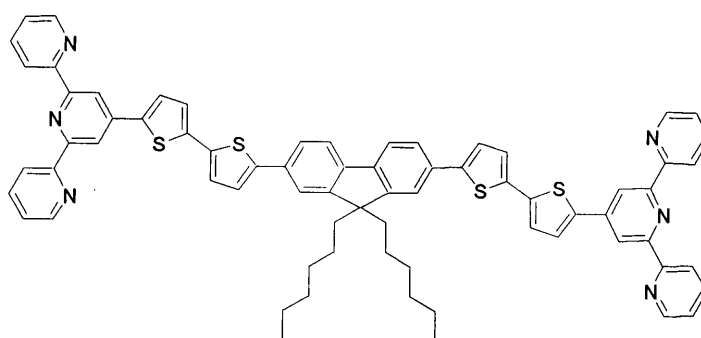
【0025】

(b) 9,9'-ジヘキシル-2,7'-ジ{[2,2']ピチオフェニル-5-イル}-[2,2';6',2'']ターピリジン}フルオレンの合成

【化 17】



10



20

N_2 気流下で、4'-(5'-ブromo-[2,2']ビチオフェニル-5-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン 0.10 g (2.10×10^{-4} mol)、9,9-ジヘキシル-2,7-ジボロン酸フルオレン 40 mg (9.54×10^{-5} mol) を THF 3 ml、トルエン 3 ml、1 M K_2CO_3 3 ml に溶解させ、30 分間脱気を行った。その後、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 10 mg を加え、60 ~ 70 で 36 時間攪拌還流を行った。それから、クロロホルム/水で分液、乾燥、減圧濃縮を行った。その後、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) によって、表題化合物 3 を得た。収量は 30 mg (28.0%) であった。

30

MALDI-TOF-MS (dithranol) m/z 1126.08 ($\text{C}_{71}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{S}_4$ に対する算定値: 1125.54)

$^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ = 8.76 (d, 4H, ArH), 8.70 (s, 4H, ArH), 8.49 (d, 4H, ArH), 7.88 (m, 4H, ArH), 7.72 (m, 2H, ArH), 7.70 (s, 2H, ArH), 7.60 (m, 2H, ArH), 7.58 (d, 2H, ArH), 7.38 (m, 6H, ArH), 7.36 (d, 4H, ArH), 2.04 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.11 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.77 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)。

【0026】

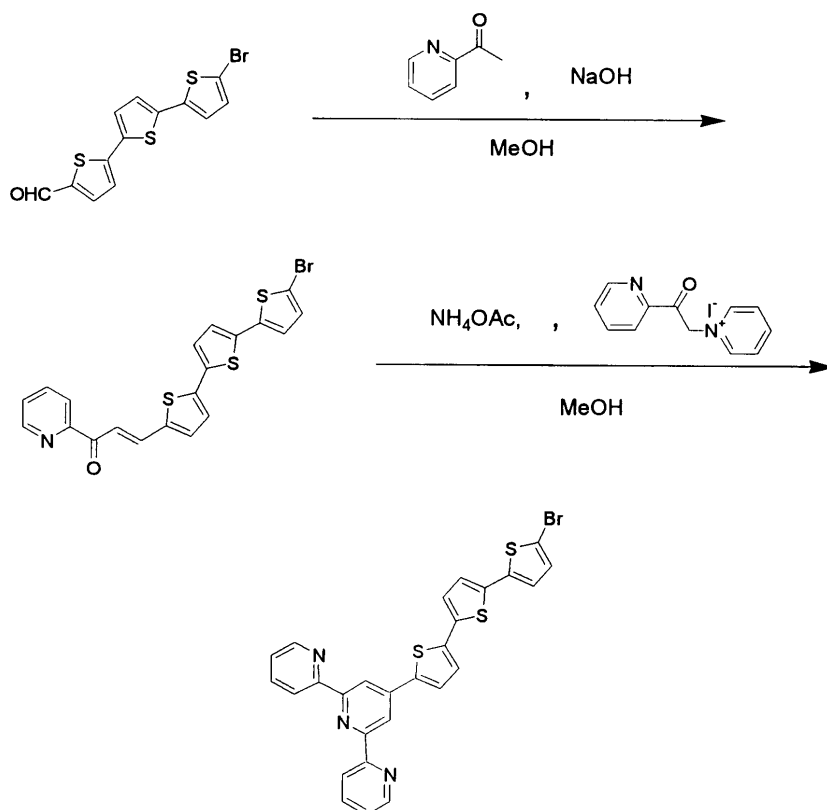
< 実施例 4 >

9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{4'-([2,2';5',2'']ターチオフェン-5-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン}フルオレン (化合物 4) の合成

40

(a) 4'-(5'-ブromo-[2,2';5',2'']ターチオフェン-5-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジンの合成

【化 18】



10

20

塩入り氷浴中で、5''-ブromo-2,2';5',2'-ターチオフエン-5-カルボキシアルデヒド 0.3 g (8.44×10^{-4} mol), 2-アセチルピリジン 0.094 ml (8.44×10^{-4} mol) を MeOH 5 ml に溶かし攪拌した。ここに、3 wt % NaOH / MeOH 1 ml (NaOH 0.25 g / MeOH 10 ml で作成したもの) を滴下し、3 時間冷却攪拌した後、冷凍庫で一晩冷却を行った。その後、酢酸アンモニウム 2 g (2.60×10^{-2} mol)、1-(2-オキソ-2-ピリジン-2-イル-エチル)-ピリジニウム・ヨウ化物 0.27 g (8.44×10^{-4} mol) を加えた後に加熱をして、一晩攪拌還流を行った。その後、アルミナによるカラム処理 (ジクロロメタン) を行い、2-メトキシエタノールで再結晶し、析出物を吸引濾過して 4'-([2,2':5',2']ターチオフエン-5-イル)-[2,2':6',2']ターピリジンを得た。収量は 0.21 g (44.6%) であった。

30

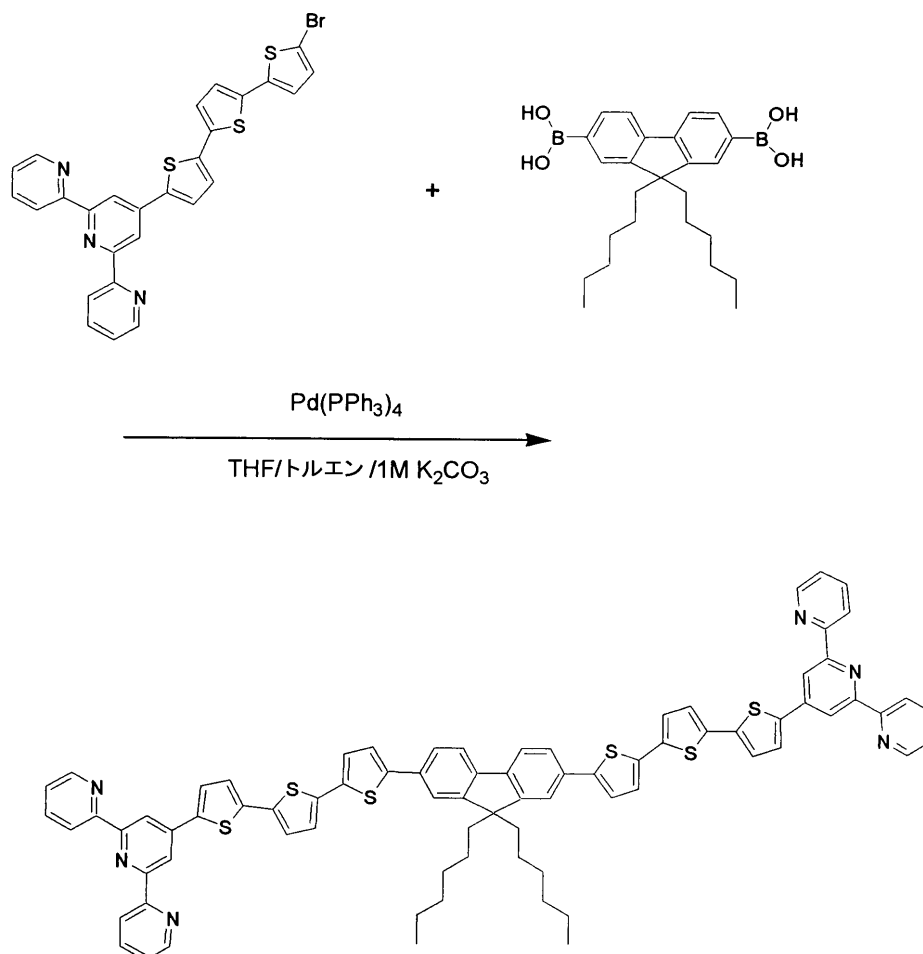
¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 8.66 (d, 2H, ArH), 8.64 (s, 2H, ArH), 8.63 (d, 2H, ArH), 7.86 (m, 2H, ArH), 7.70 (d, 1H, ArH), 7.38 (m, 2H, ArH), 7.23 (d, 1H, ArH), 7.16 (d, 1H, ArH), 7.05 (d, 1H, ArH), 6.99 (d, 1H, ArH), 6.94 (d, 1H, ArH)。

【0027】

(b) 9,9-ジヘキシル-2,7-ジ{4'-([2,2':5',2']ターチオフエン-5-イル)-[2,2':6',2']ターピリジン}フルオレンの合成

40

【化 19】



10

20

N₂ 気流下で、4'-(5''-ブromo-[2,2';5',2'']ターチオフエン-5-イル)-[2,2';6',2'']ターピリジン 0.1 g (1.79×10^{-4} mol)、9,9-ジヘキシル-2,7-ジボロン酸フルオレン 34.3 mg (8.14×10^{-5} mol) を THF 5 ml、トルエン 5 ml、1 M K₂CO₃ 5 ml に溶解させ、30 分間脱気を行った。その後、Pd(PPh₃)₄ 20 mg を加え、60 ~ 70 °C で 36 時間攪拌還流を行った。それから、クロロホルム/水で分液、乾燥、減圧濃縮を行った。その後、高速液体クロマトグラフィー (クロロホルム) によって、表題化合物 4 を得た。収量は 7 mg (6.7%) であった。

30

MALDI-TOF-MS (dithranol) m/z 1290.68 (C₇₉H₆₄N₆S₆ に対する算定値: 1289.79)

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ = 8.76 (d, 4H, ArH), 8.68 (s, 4H, ArH), 8.66 (d, 4H, ArH), 7.90 (m, 4H, ArH), 7.72 (m, 2H, ArH), 7.68 (s, 2H, ArH), 7.61 (d, 2H, ArH), 7.57 (s, 2H, ArH), 7.38 (m, 4H, ArH), 7.37 (d, 2H, ArH), 7.32 (s, 2H, ArH), 7.21 (m, 4H, ArH), 7.16 (d, 2H, ArH), 0.89 (m, 20H, -CH₂-), 0.77 (m, 6H, -CH₃)。

【0028】

40

< 実施例 5 >

各化合物の可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの測定

実施例 1 ~ 4 において作製した化合物 1 ~ 4 について、ジクロロメタン中で可視吸収スペクトル測定を行った。結果を図 3 に示す。全ての化合物について 280 nm 付近にフルオレン由来の吸収が見られ、更にオリゴマー構造に由来する吸収ピークが見られた。化合物 1 については 350 nm、化合物 2、3、4 ではチオフエンの数が増加するに従って、401 nm、430 nm、447 nm と徐々に吸収極大のレッドシフトがみられた。

また、ジクロロメタン中で蛍光スペクトル測定を行った。結果を図 4 に示す。図 4 から分かるように、化合物 1 は 411 nm で強い蛍光が見られた。化合物 2、3、4 ではそれぞれ 477 nm、490 nm、513 nm に発光ピークがみられ、ターピリジンをつなぐ

50

スペーサーの構造によって蛍光色が大きく異なることが明らかとなった。

【表 1】

	$\lambda_{\max}$ (UV-可視) / ϵ	$\lambda_{\max}$ (蛍光)
化合物 1	350nm / 7.17×10^{-4}	411nm
化合物 2	401nm / 7.58×10^{-4}	477nm
化合物 3	430nm / 8.97×10^{-4}	490nm
化合物 4	447nm / 9.02×10^{-4}	513nm

【0029】

10

< 実施例 6 >

Fe^{2+} を添加した時の可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定

各化合物 1 ~ 4 について、ジクロロメタン中で可視吸収スペクトル測定を行った。結果を図 5 及び図 6 に示す。合成した共役オリゴマーに Fe^{2+} を添加したところ、ピスターピリジン鉄錯体の形成を示す MLC T 帯が観測された。また、鉄イオンの添加量が共役オリゴマーと等モル量になったところで MLC T 帯の増加は見られなくなった。また、MLC T 帯の吸収極大の波長はスペーサーである共役オリゴマーの構造によって変化した。このことから、スペーサーの構造を変えることによって、鉄錯体間の電子的相互作用をコントロールできることが分かった。

【表 2】

20

	λ_{mlct}
化合物 1	574nm
化合物 2	598nm
化合物 3	602nm
化合物 4	607nm

次に、各化合物 1 ~ 4 について蛍光スペクトル測定を行った。結果を図 7 に示す。各図から分かるように、全ての化合物で、鉄イオンの添加とともに蛍光ピークの減少が見られた。そして、鉄イオンの添加量が化合物と等モル量となったところで、ほぼ完全に蛍光が観測されなくなった。これらのことから、鉄イオンの添加によって、配位結合による連続した超分子ポリマーが形成されたことが示唆される。

30

【0030】

< 実施例 7 >

続いて、各化合物に Zn^{2+} を添加していったときの可視吸収スペクトル測定を行った。結果を図 8 及び図 9 に示す。なお、下の表に示す $\lambda_{\max}$ は、亜鉛イオン添加後の吸収極大である。全ての化合物において、添加前に観測されたピークが減少し、新たにそれより長波長側に吸収ピークが観測された。このことから、亜鉛配位による新たな構造を形成したと示唆される。

【表 3】

40

	$\lambda_{\max}$
化合物 1	382nm
化合物 2	448nm
化合物 3	472nm
化合物 4	472nm

【0031】

次に、各化合物に対して Zn^{2+} を添加していったときの蛍光スペクトルの変化を測定した。結果を図 10 に示す。なお、下の表に示す λ_{em} は、亜鉛イオンを化合物に対して

50

2 倍のモル量を添加後の蛍光ピークである。結果は図に示したとおり、亜鉛イオンの添加量の増加に伴って蛍光ピークのシフトが見られ、蛍光色に大きな違いが生じた。化合物 3、4 では、亜鉛イオン添加後は、レッドシフトが観測されたものの、ほとんど蛍光が見られなくなった。これは、化合物由来の蛍光と亜鉛由来の蛍光が、配位結合したことによって変化したことによると思われる。

【表 4】

	λ_{em}
化合物 1	508nm
化合物 2	530nm
化合物 3	623nm
化合物 4	629nm

10

【0032】

< 実施例 8 >

示差走査熱量分析

化合物 1 及び 2 について、示差走査熱量分析 (DSC) を行った。その結果を図 11 に示す。化合物 1 では、114 に結晶から液晶への転移に基づく明確な吸収ピークが観測された。また、化合物 2 のガラス転移点は 110 であった。

また図 12 に、化合物 1 に亜鉛イオンを添加していったときの蛍光の変化の写真を示す。亜鉛イオンを添加していくに従って、青から白、黄色 (徐々に濃くなっている) へと蛍光色に変化した。

20

【0033】

< 実施例 9 >

発光素子の構成

ガラス基板上にシート抵抗 $15 \Omega / \text{cm}^2$ の ITO が形成されている基盤の上に、バイトロン P からなるホール注入層をスピンコートにより形成した。得られたホール注入層の層厚は 40 nm であった。ついで、ホール注入層の上に、共役オリゴマー a ($R_1 = C_6H_{13}$ 、 $R_2 = H$ 、 $n = 1$) からなる発光層をスピンコートにより形成した。スピンコートは、共役オリゴマーを 4 重量 % 含むトルエン溶液と共役オリゴマーに対し半分のモル数を含む酢酸亜鉛のメチルセルソルブ溶液を混合した混合液を用いて行った。得られた発光層の膜厚は 70 nm であった。

30

次に、発光層の上に、陰極として Ca を 6 nm、Al を 250 nm それぞれ蒸着し、発光素子を作製した。

この発光素子の発光特性について調べたところ、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の輝度は $418 \text{ cd} / \text{m}^2$ であり、駆動電圧は 3.85 V であった。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流駆動におけるこの輝度半減寿命は 500 時間であった。

【0034】

< 実施例 10 >

共役オリゴマー b ($R_1 = C_6H_{13}$ 、 $n = 1$) を発光層に用いた他は、実施例 9 と同様にして、発光素子を作製した。この発光素子の、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の輝度は $18 \text{ cd} / \text{m}^2$ であり、駆動電圧は 5.5 V であった。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流駆動におけるこの輝度半減寿命は 20 時間であった。

40

【0035】

< 実施例 11 >

共役オリゴマー c ($R_1 = C_6H_{13}$ 、 $n = 2$) を発光層に用いた他は、実施例 9 と同様にして、発光素子を作製した。この発光素子の、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の輝度は $200 \text{ cd} / \text{m}^2$ であり、駆動電圧は 4.5 V であった。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流駆動におけるこの輝度半減寿命は 20 時間であった。

【0036】

50

< 実施例 12 >

発光層として、金属イオンを塩化ルテニウムに代えて実施例 9 の共役オリゴマー a を用い、同様にして発光素子を作製した。この発光素子の、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の輝度は $700 \text{ cd} / \text{m}^2$ であり、駆動電圧は 4.2 V であった。また、電流密度 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流駆動におけるこの輝度半減寿命は 800 時間であった。

この結果、金属イオン種を亜鉛からルテニウムに代えることによって、発光色がオレンジ色に変化した。配位子を持つ共役オリゴマーは添加する金属イオン種によって、発光色を変えることのできる発光材料であることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0037】

10

【図 1】本発明の発光素子の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の発光素子の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図 3】本発明の化合物 1 ~ 4 のジクロロメタン中での可視吸収スペクトル測定結果である。

【図 4】本発明の化合物 1 ~ 4 のジクロロメタン中での蛍光スペクトル測定結果である。

【図 5】本発明の化合物 1 ~ 2 に鉄イオンを添加した場合のジクロロメタン中での可視吸収スペクトルの測定結果である。

【図 6】本発明の化合物 3 ~ 4 に鉄イオンを添加した場合のジクロロメタン中での可視吸収スペクトルの測定結果である。

【図 7】本発明の化合物 1 ~ 4 に鉄イオンを添加した場合のジクロロメタン中での蛍光スペクトルの測定結果である。

20

【図 8】本発明の化合物 1 ~ 4 に亜鉛イオンを添加した場合のジクロロメタン中での可視吸収スペクトルの測定結果である。

【図 9】本発明の化合物 1 ~ 4 に亜鉛イオンを添加した場合のジクロロメタン中での可視吸収スペクトルの測定結果である。

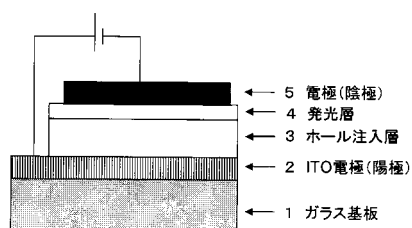
【図 10】本発明の化合物 1 ~ 4 に亜鉛イオンを添加した場合のジクロロメタン中での蛍光スペクトルの測定結果である。

【図 11】本発明の化合物 1 及び 2 の示差走査熱量分析結果である。

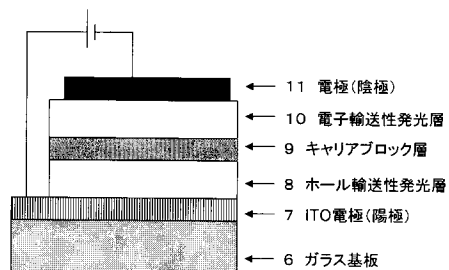
【図 12】本発明の化合物 1 に亜鉛イオンを添加した場合の蛍光発色光の変化を示す写真である。

30

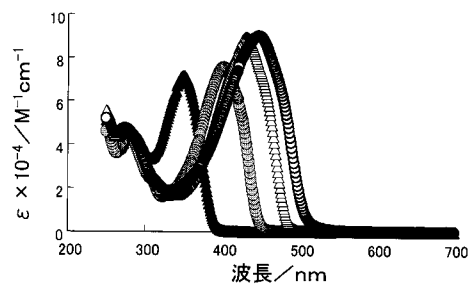
【図1】



【図2】

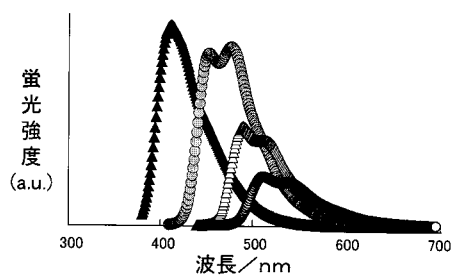


【図3】

図3 CH₂Cl₂中での化合物1～4
の紫外-可視スペクトル

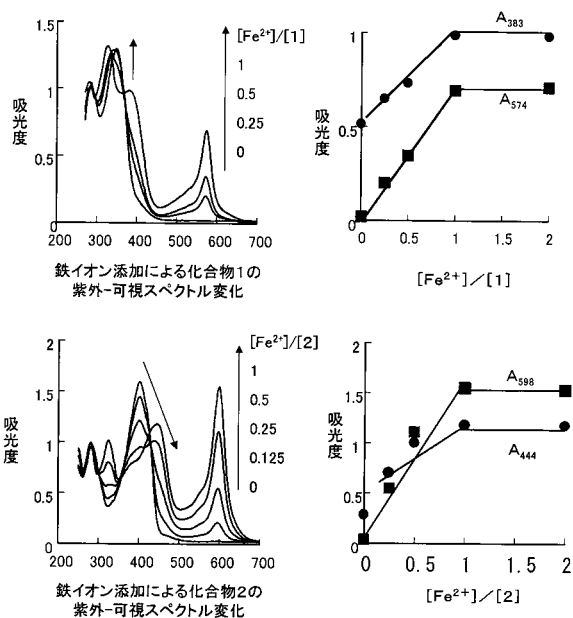
▲-化合物1 ●-化合物2 △-化合物3 ○-化合物4

【図4】

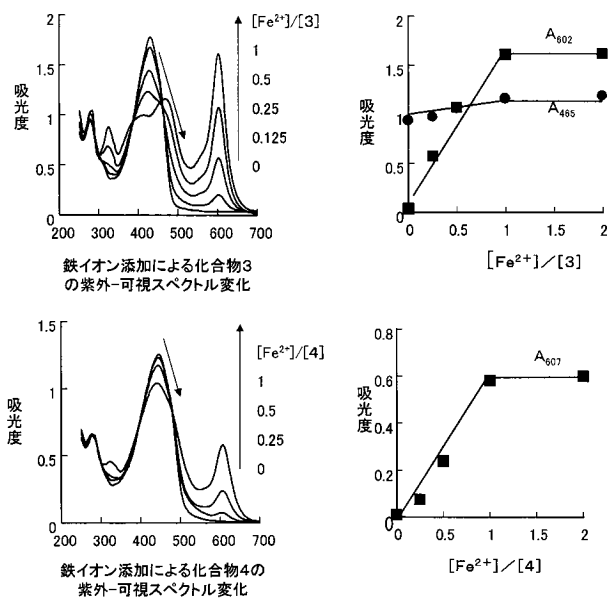
図4 CH₂Cl₂中での化合物1～4
の蛍光スペクトル

▲-化合物1 ●-化合物2 △-化合物3 ○-化合物4

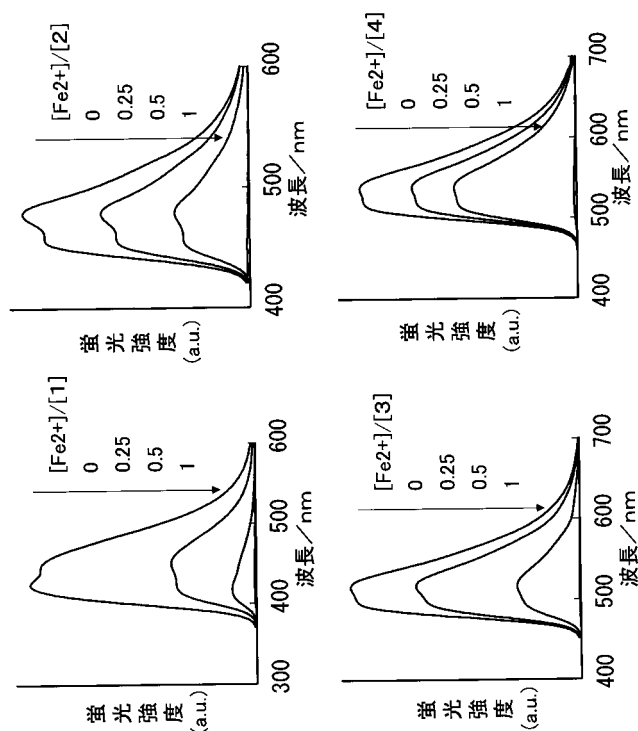
【図5】



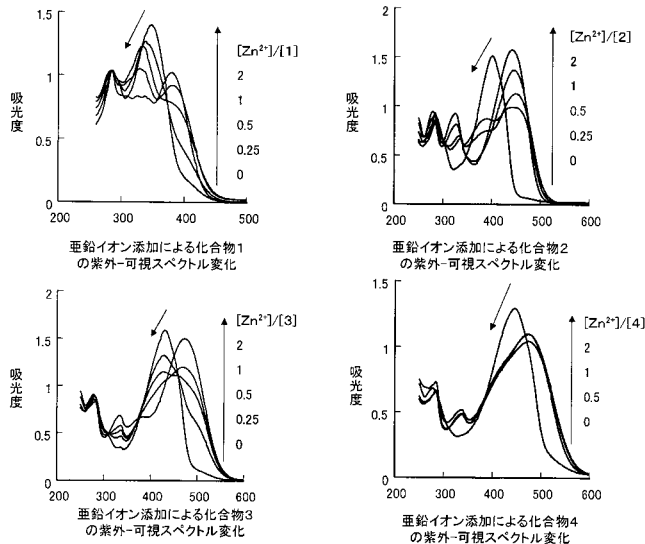
【図 6】



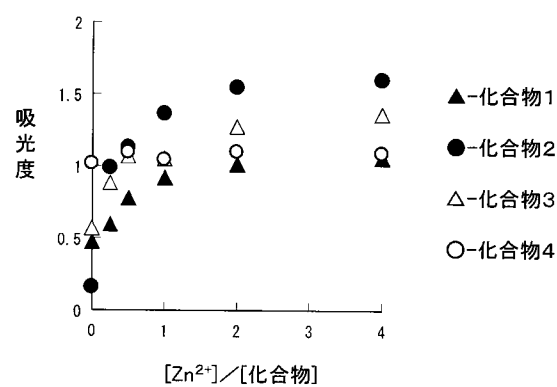
【図 7】



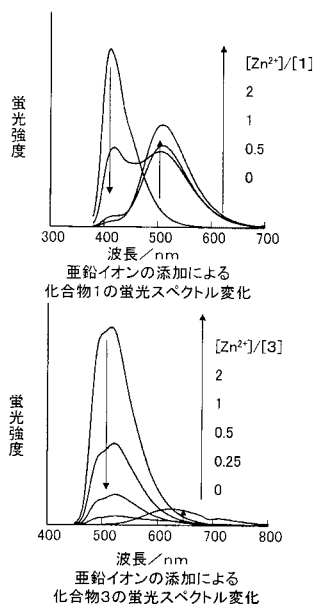
【図 8】



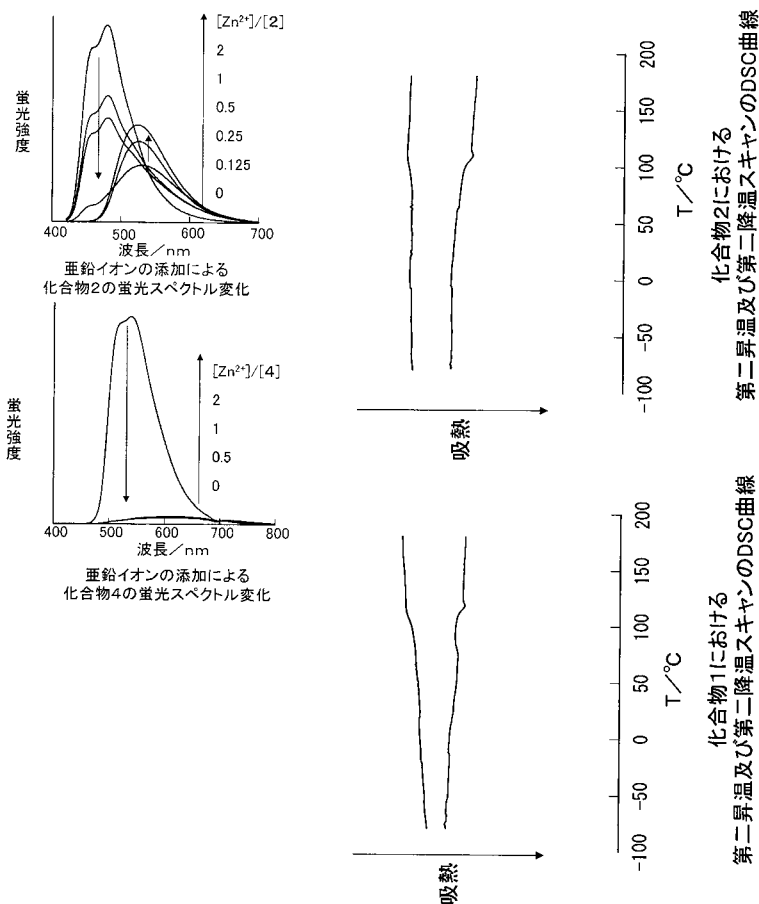
【図 9】



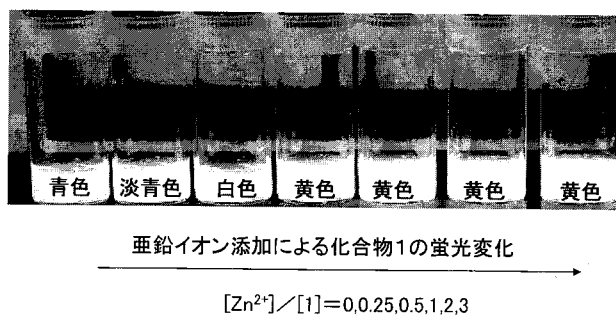
【図 10】



【図 11】

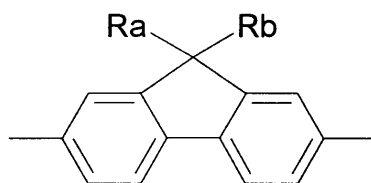


【図 12】



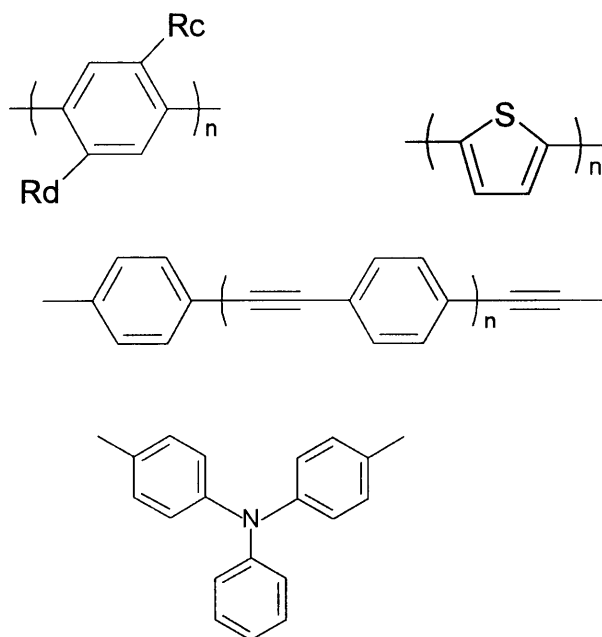
フロントページの続き

【要約の続き】



の蛍光発色を有するフルオレンコアを表し、 B_1 、 B_2 は

【化3】



を表す]の構造を有し、金属イオン種は、亜鉛、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、テルビウム、ユーロピウム、白金、金、イリジウムから選択される。

【選択図】なし

没有或有在多层荧光染料掺杂的或发光层A，一个非常简单的方式，可以改变发光颜色，特别是电致发光材料和白光发射发射可以容易地实现提供的元素。通过配体偶联到具有荧光发射的芯共轭低聚物的两侧，使用由配位的金属离子物种获得的配位化合物形成的交联的配体。桥连配体是优选地，L1-B1-AB2-L2 [在该式中，L1，L2 嵌入图片，A代表嵌入图片 B1，B2 表示具有荧光颜色的苝核 嵌入图片]，金属离子种类选自铍、铝、钪、钇、铕、钐、铈、钕、钯、金、铱。【选择图】无

