

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4522862号  
(P4522862)

(45) 発行日 平成22年8月11日(2010.8.11)

(24) 登録日 平成22年6月4日(2010.6.4)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C O 7 D 241/42</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 241/42	
<b>C O 7 D 405/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 405/14	
<b>C O 7 D 409/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 409/14	
<b>C O 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 11/06	6 5 0
<b>H O 1 L 51/30</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 11/06	6 9 0

請求項の数 10 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-551194 (P2004-551194)  
 (86) (22) 出願日 平成15年10月28日(2003.10.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/013764  
 (87) 国際公開番号 W02004/043937  
 (87) 国際公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)  
 審査請求日 平成18年10月24日(2006.10.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-329251 (P2002-329251)  
 (32) 優先日 平成14年11月13日(2002.11.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000153878  
 株式会社半導体エネルギー研究所  
 神奈川県厚木市長谷398番地  
 (72) 発明者 下垣 智子  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 山崎 寛子  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 瀬尾 哲史  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 大野 晃

最終頁に続く

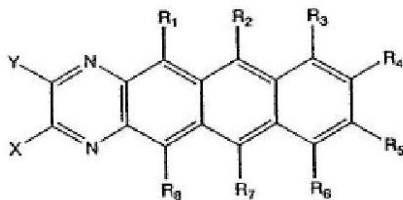
(54) 【発明の名称】 キノキサリン誘導体、有機半導体素子および電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式で表されるキノキサリン誘導体。

【化1】



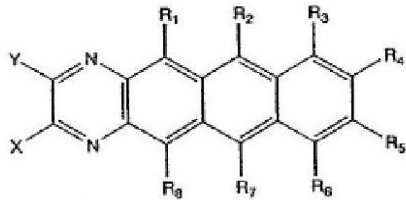
[C-2]

(式中、XおよびYはそれぞれフラン環、チオフェン環、ナフタレン環、ベンゼン環、フェニル基を有するベンゼン環、メチルチオ基を有するベンゼン環、フルオロ基を有するベンゼン環のいずれかを示し、R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に水素を示す。)

【請求項2】

下記一般式で表されるキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【化 2】



[C-2]

(式中、XおよびYはそれぞれフラン環、チオフェン環、ナフタレン環、ベンゼン環、フェニル基を有するベンゼン環、メチルチオ基を有するベンゼン環、フルオロ基を有するベンゼン環のいずれかを示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素を示す。)

10

## 【請求項 3】

請求項 2 において、

前記キノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする有機半導体素子。

## 【請求項 4】

請求項 2 において、

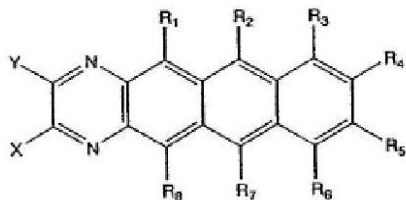
前記キノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする有機半導体素子。

## 【請求項 5】

第 1 の電極と第 2 の電極の間に形成された電界発光層の一部に下記一般式で表されるキノキサリン誘導体を用いたことを特徴とする電界発光素子。

20

## 【化 3】



[C-2]

(式中、XおよびYはそれぞれフラン環、チオフェン環、ナフタレン環、ベンゼン環、フェニル基を有するベンゼン環、メチルチオ基を有するベンゼン環、フルオロ基を有するベンゼン環のいずれかを示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素を示す。)

30

## 【請求項 6】

請求項 5 において、

前記キノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

## 【請求項 7】

請求項 5 において、

前記キノキサリン誘導体をホールブロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

40

## 【請求項 8】

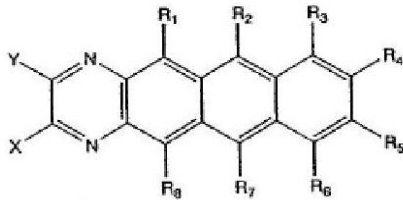
請求項 5 において、

前記キノキサリン誘導体を発光層のゲスト材料として用いたことを特徴とする電界発光素子。

## 【請求項 9】

下記一般式で表されるキノキサリン誘導体およびゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子。

## 【化4】



[C-2]

(式中、XおよびYはフラン環、チオフェン環、ナフタレン環、ベンゼン環、フェニル基を有するベンゼン環、メチルチオ基を有するベンゼン環、フルオロ基を有するベンゼン環のいずれかを示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素を示す。)

10

## 【請求項10】

請求項9において、

前記ゲスト材料は、燐光性物質であることを特徴とする電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機半導体材料であるキノキサリン誘導体、前記キノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子および電界発光素子に関するものである。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化させることにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトンクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

## 【0003】

例えば、有機半導体材料を機能性有機材料として用いたフォトエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や電界発光素子(有機エレクトロルミネッセント素子ともいう)が挙げられる。これらは有機半導体材料の電気物性(キャリア輸送性)および光物性(光吸収あるいは発光)を活かしたデバイスであり、中でも特に、電界発光素子はめざましい発展を見せている。

30

## 【0004】

電界発光素子の基本的なデバイス構造は、1987年にC.W.Tang等によって報告されている。素子構造は、ホール輸送性の有機化合物と電子輸送性の有機化合物とを積層させた合計約100nm程度の有機薄膜を、電極で挟んだダイオード素子の一種であり、素子に電圧を印加すると、発光性の材料(蛍光材料)からなる電子輸送性の化合物からの発光を得ることができる(例えば、C.W.Tang and S.A.Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987) 参照[文献1])。

40

## 【0005】

このように、有機半導体材料を用いた素子、中でも太陽電池や電界発光素子のようにヘテロ接合を用いる素子には、ホール輸送性材料と電子輸送性材料との組み合わせが必要不可欠であると言える。

## 【0006】

ところが、有機半導体材料は一般に、潜在的にホール輸送性の材料が多い。また、そのキャリア移動度の絶対値を見ても、ホール輸送性材料のホール移動度の方が電子輸送性材料の電子移動度に比べて数桁大きいのが現状である。したがって、電子輸送性の優れた電子輸送性材料が望まれている。

## 【0007】

50

なお、電子輸送性材料としては、電子輸送性を有することで知られているキノキサリン誘導体を2量化するることにより、熱物性を向上させたという報告がなされている(例えば、特開平6-207169号公報 参照〔文献2〕)。

【0008】

しかしながら、2量化することで分子間の相互作用は小さくなるため、電子輸送性は低下する。また、エネルギーギャップ等の物性値も本来のキノキサリン誘導体から大きくずれてしまう。

【0009】

また、キノキサリン骨格に縮合環を導入し、剛直な平面構造とすることで、熱物性値(ガラス転移点や融点)を向上させたという報告もなされている(例えば、特開平9-13025号公報 参照〔文献3〕)。

10

【0010】

しかし、この材料は熱物性値が高いという特徴を有しているものの、膜を形成した際にアモルファス状態を維持しづらく、結晶化し易いというデメリットをも有している。

【0011】

その他、電子輸送性材料にはホールブロッキング性を併せ持つ材料(この場合を特にホールブロッキング性材料という)が知られている。この場合、電子を輸送するという機能の他にホールをブロックするという機能も有しているため、様々な応用が可能となる。例えば電界発光素子において、ホールブロッキング性材料をホール輸送層と電子輸送層との間に挿入することにより、ホールをホール輸送層内に閉じこめ、ホール輸送層において選択的にキャリアを再結合させ、発光させたという報告がある(例えば、Yasunori KIJIMA, Nobutoshi ASAI and Shin-ichiro TAMURA, "A Blue Organic Light Emitting Diode", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, 5274-5277(1999) 参照〔文献4〕)。

20

【0012】

さらに、ホールブロッキング性の材料を三重項発光素子に用いることで効率の良い発光が得られたという報告がなされている(例えば、D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices", Applied Physics Letters, vol. 74, No. 3, 442-444(1999) 参照〔文献5〕)。

30

【0013】

なお、三重項発光素子は電界発光素子の高効率化に有効な技術であるが、ホールブロッキング材料を用いないと効率よく発光できないため、ホールブロッキング材料が重要なキーとなる。

【0014】

このように、電子輸送性材料の中でもホールブロッキング材料の重要性は高いが、電子輸送性が高く、なおかつホールブロッキング性も良好である材料となると、かなり限定されてしまうのが現状である。その少数例として、例えば文献4、文献5でも用いられているBCP(バソキュプロイン)が挙げられるが、蒸着膜の結晶化が激しく、実際のデバイスに適用する場合には信頼性に大きな悪影響を及ぼす。

40

したがって、電子輸送性材料の中でも、良好なホールブロッキング性を有する上に膜質が良く、結晶化しにくいホールブロッキング性材料が望まれている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

そこで、本発明では、優れた電子輸送性およびホールブロッキング性を有し、かつ結晶化することなく成膜できるキノキサリン誘導体を提供することを目的とする。また、上記

50

キノキサリン誘導体を用いて有機半導体素子、およびその一種である電界発光素子を作製することにより、高効率で駆動安定性の高い有機半導体素子、および電界発光素子を提供することを目的とする。

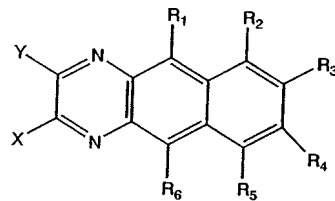
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の構成は、下記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)のキノキサリン誘導体を提供するものである。

(1)一般式[C-1]で表されるキノキサリン誘導体。

【化1】



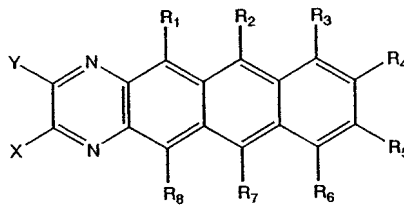
[C-1]

10

(式中、XおよびYはアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

(2)一般式[C-2]で表されるキノキサリン誘導体。

【化2】



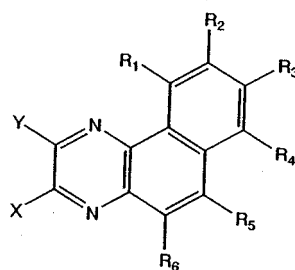
[C-2]

20

(式中、XおよびYはアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

(3)一般式[C-3]で表されるキノキサリン誘導体。

【化3】



[C-3]

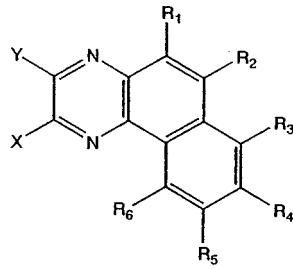
30

(式中、XおよびYはアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

(4)一般式[C-4]で表されるキノキサリン誘導体。

40

## 【化4】



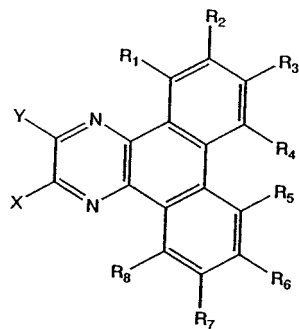
[C-4]

(式中、XおよびYはアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、 $R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

10

(5)一般式[C-5]で表されるキノキサリン誘導体。

## 【化5】



[C-5]

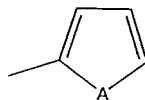
20

(式中、XおよびYはアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素、アルキル基、アルコキシル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換の複素環残基を示す。)

(6)(1)乃至(5)のいずれかにおいて、

一般式[C-6]で表される前記複素環残基を含むキノキサリン誘導体。

## 【化6】



[C-6]

30

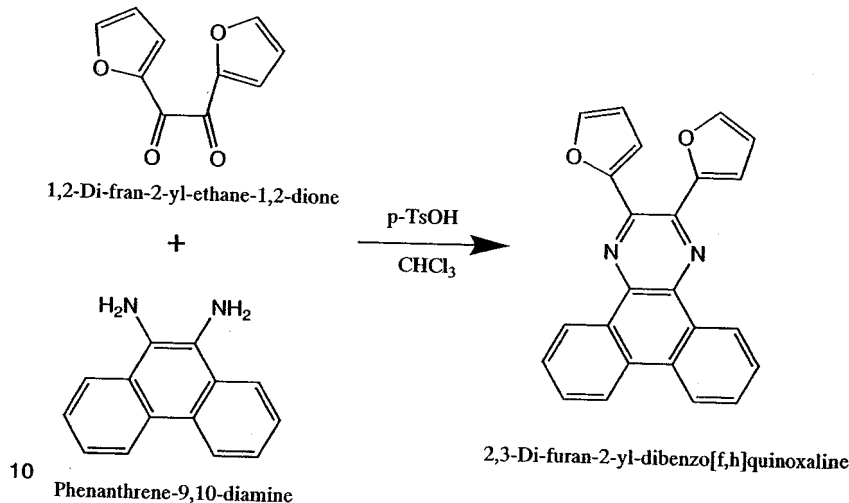
(式中、AはSまたはOを示す。)

## 【0017】

上述した(1)~(6)に示す本発明のキノキサリン誘導体は、ジケトンとジアミンを材料として用いることにより合成することができる。なお、本発明で用いるキノキサリン誘導体(FuQn)の合成方法は、下記に示す合成方法に限定されるものではない。なお、合成方法の一例として(5)に示すキノキサリン誘導体の合成スキームを以下[C-7]に示す。

40

## 【化7】



10

[C-7]

## 【0018】

具体的には、ジケトンとジアミンをクロロホルム（脱水クロロホルム）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール）等の溶媒中で攪拌還流する。途中、p-トルエンスルホン酸を加えさらに攪拌還流を行う。この反応時間は1～24時間が好ましい。

20

## 【0019】

なお、上記各構成において、キノキサリン誘導体の各構造は、XおよびYがアルキル基、置換または無置換のアリール基、あるいは置換または無置換の複素環残基を有しており、平面構造とならないことから膜を形成した際におけるアモルファス状態を維持し、結晶化しにくい構造とすることができる。従って、従来技術で示した文献3で開示されたXおよびYが環状構造とする場合に比べ、成膜性の面で著しい効果を有している。

## 【0020】

さらに、XおよびYが上述した構造を有する場合には電荷の偏りが生じるため、電子輸送性を向上させることができる。なお、電子輸送性を向上させる上では複素環残基を有することがより好ましい。

30

## 【0021】

また、本発明の別の構成は、上記構成（（1）～（6））におけるキノキサリン誘導体を用いた電界発光素子を含む有機半導体素子である。

## 【0022】

また、本発明の別の構成は、上記構成（（1）～（6））におけるキノキサリン誘導体が電子輸送性に優れた材料であることから、前記キノキサリン誘導体を電子輸送性材料として用いた電界発光素子である。

## 【0023】

また、本発明の別の構成は、上記構成（（1）～（6））におけるキノキサリン誘導体とゲスト材料を含む発光層を有することを特徴とする電界発光素子である。本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広いという特徴を有していることから、ホスト材料として用い、他のゲスト材料と共に発光層を形成することができる。

40

## 【0024】

なお、上記構成において、本発明のキノキサリン誘導体は、ホスト材料の広いエネルギーギャップが要求される燐光性物質をゲスト材料として用いた場合には特に好ましい。

## 【0025】

一方、本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広く、450nm付近に蛍光波長を示すことから青色発光用のゲスト材料としても用いることができる。なお、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有する材料であり、一般に電子輸送性を有す

50

る材料をゲスト材料として用いることにより膜抵抗を低下できることが知られているため、駆動電圧を低下させる上で効果的である。

【0026】

また、本発明の別の構成は、上記構成((1)~(6))におけるキノキサリン誘導体がホールプロッキング性においても優れていることからホールプロッキング性材料として用いたことを特徴とする電界発光素子である。

【0027】

また、上記構成において、本発明のキノキサリン誘導体はエネルギーギャップの広い材料であることから、前記キノキサリン誘導体をホールプロッキング材料としてホールプロッキング層に用いた場合には、広いエネルギーギャップが要求される燐光性物質を含む発光層を有する構成が特に好ましい。

【発明の効果】

【0028】

本発明を実施することにより、優れた電子輸送性およびホールプロッキング性を有し、かつ結晶化することなく成膜できるキノキサリン誘導体を得られた。また、上記キノキサリン誘導体を用いて有機半導体素子、およびその一種である電界発光素子を作製することにより、高効率で駆動安定性の高い有機半導体素子、および電界発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明における電界発光素子の素子構成は、基本的には、一对の電極(陽極及び陰極)間に上述したキノキサリン誘導体((1)~(6)に示す)を含む電界発光層(正孔注入層、正孔輸送層、発光層、プロッキング層、電子輸送層、電子注入層)を挟持した構成であり、例えば、陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/ホールプロッキング層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/ホールプロッキング層/電子輸送層/電子注入層/陰極等の構成を有する電界発光素子において、電子輸送層、プロッキング層、または発光層に前記キノキサリン誘導体を用いることができる。

【0030】

また、本発明の電界発光素子は基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来の電界発光素子に用いられているものであれば良く、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

【0031】

また、本発明の電界発光素子の陽極材料としては、仕事関数の大きい(仕事関数4.0 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO(indium tin oxide)、酸化インジウムに2~20[%]の酸化亜鉛(ZnO)を混合したIZO(indium zinc oxide)の他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、または金属材料の窒化物(TiN)等を用いることができる。

【0032】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さい(仕事関数3.8 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、元素周期律の1族または2族に属する元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(Mg:Ag, Al:Li)や化合物(LiF, CsF, CaF<sub>2</sub>)の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属(合金を含む)との積層により形成することもできる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 3 3 】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ陽極及び陰極を形成する。膜厚は、10～500nmとするのが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

また、本発明の電界発光素子において、電界発光層におけるキャリアの再結合により生じる光は、陽極または陰極の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、陽極から光を出射させる場合には、陽極を透光性の材料で形成することとし、陰極側から光を出射させる場合には、陰極を透光性の材料で形成することとする。

## 【 0 0 3 5 】

また、電界発光層には公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、発光層を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

## 【 0 0 3 6 】

なお、電界発光層は、正孔注入性材料からなる正孔注入層、正孔輸送性材料からなる正孔輸送層、発光性材料からなる発光層、ブロッキング性材料からなるブロッキング層、電子輸送性材料からなる電子輸送層、電子注入性材料からなる電子注入層などを組み合わせて積層することにより形成される。

## 【 0 0 3 7 】

本発明において、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いる場合には、電界発光層は、少なくとも陽極側に発光層、陰極側にキノキサリン誘導体を含む電子輸送層とを積層して形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層は、必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合に用いる具体的な材料を以下に示す。

## 【 0 0 3 8 】

正孔注入性材料としては、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（以下、 $H_2 - Pc$ と示す）、銅フタロシアニン（以下、 $Cu - Pc$ と示す）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（以下、 $PS S$ と示す）をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン（以下、 $PE D O T$ と示す）や、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール（以下、 $P V K$ と示す）などを用いることもできる。

## 【 0 0 3 9 】

正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環 - 窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、先に述べた $T P D$ の他、その誘導体である4,4'-ビス[ $N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ$ ] - ビフェニル（以下、 $- N P D$ と示す）や、4,4',4''-トリス( $N, N - ジフェニル - アミノ$ ) - トリフェニルアミン（以下、 $T D A T A$ と示す）、4,4',4''-トリス[ $N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニル - アミノ$ ] - トリフェニルアミン（以下、 $M T D A T A$ と示す）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

発光性材料としては、具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム（以下、 $A l q_3$ と示す）、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム（以下、 $A l m q_3$ と示す）、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[ $h$ ] - キノリノラト)ベリリウム（以下、 $B e B q_2$ と示す）、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) - (4-ヒドロキシ-ビフェニル) - アルミニウム（以下、 $B A l q$ と示す）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾラト]亜鉛（以下、 $Z n ( B O X )_2$ と示す）、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル) - ベンゾチアゾラト]亜鉛（以下、 $Z n ( B T Z )_2$ と示す）などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。

## 【 0 0 4 1 】

そして、キノキサリン誘導体を含む電子輸送層には、先に示したキノキサリン誘導体（

10

20

30

40

50

(1) ~ (6) のいずれかを用いることとする。

【0042】

また、本発明において、キノキサリン誘導体を発光層におけるホスト材料として用いる場合には、発光層は、少なくともホスト材料であるキノキサリン誘導体と、ゲスト材料とを含む発光層により形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、およびブロッキング層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合において、正孔注入層、正孔輸送層は、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いた場合と同様の材料を用いることができる。

【0043】

なお、電子輸送性材料としては、先に述べた  $Alq_3$ 、 $Almq_3$ 、 $BeBq_2$  などのキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、混合配位子錯体である  $BAlq$  などが好適である。また、 $Zn(BOX)_2$ 、 $Zn(BTZ)_2$  などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PBDと示す)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(以下、OXD-7と示す)などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(以下、p-EtTAZと示す)などのトリアゾール誘導体、パソフェナントロリン(以下、BPhenと示す)、パソキュプロイン(以下、BCPと示す)などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

【0044】

また、ブロッキング性材料としては、上で述べた  $BAlq$ 、OXD-7、TAZ、p-EtTAZ、BPhen、BCP等を用いることができる。

【0045】

なお、この場合における発光層はホスト材料であるキノキサリン誘導体((1)~(6))とゲスト材料とを組み合わせることにより形成される。

【0046】

発光層に用いるゲスト材料としては、キナクリドン、ジエチルキナクリドン(DEQ)、ルブレン、ペリレン、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX、DCM、DCJTその他、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、 $Ir(ppy)_3$ と示す)、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン-白金(以下、PtOEPと示す)等の三重項発光材料(燐光材料)を用いることができる。

【0047】

これに対して本発明では、キノキサリン誘導体を電界発光層におけるゲスト材料として用いることもでき、この場合には、電界発光層は、少なくともゲスト材料であるキノキサリン誘導体と、ホスト材料とを含む電界発光層により形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、およびブロッキング層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。これらの材料は上述した材料と同様の材料を用いることができる。

【0048】

さらに、本発明において、キノキサリン誘導体をブロッキング層に用いる場合には、電界発光層は、少なくとも陽極側に発光層、陰極側にキノキサリン誘導体を含むブロッキング層とを積層して形成される。なお、その他の正孔注入層、正孔輸送層、および電子輸送層は必要に応じて組み合わせて用いることもできる。この場合において、正孔注入層、正孔輸送層は、キノキサリン誘導体を電子輸送層に用いた場合と同様の材料を用いることができ、また電子輸送層は、キノキサリン誘導体を発光層のホスト材料として用いた場合と同様の材料を用いることができる。

【0049】

10

20

30

40

50

なお、ブロッキング層にキノキサリン誘導体を用いる場合には、発光性材料として上述した材料の他に三重項発光材料を用いることがより好ましく、白金または、イリジウムを中心金属とする錯体を用いることができる。三重項発光材料としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(以下、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と示す)、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン-白金(以下、PtOEPと示す)などが挙げられる。

【0050】

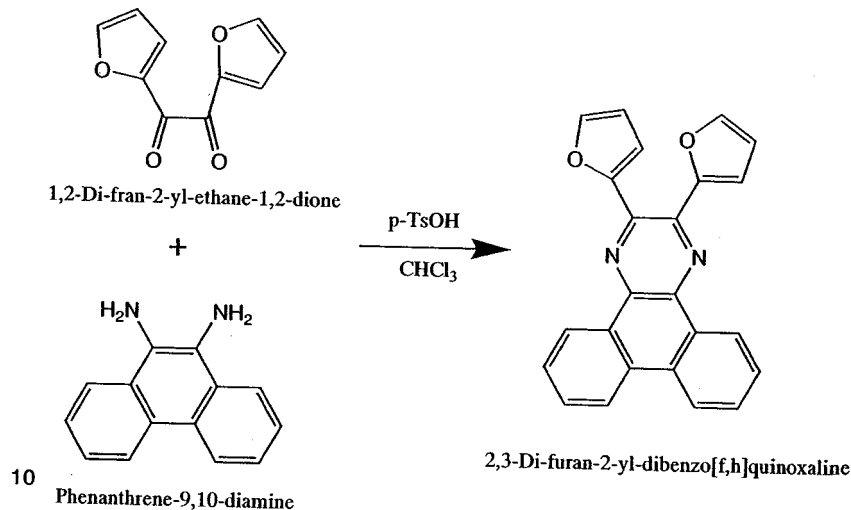
以下に、本発明の合成例、実施例および比較例を用いて本発明について説明するが、本発明は、これらの例によって限定されるものではない。

【0051】

(合成例1)

[C-7]で示した合成例について詳細に説明する。

【化8】



[C-7]

(2,3-Di-furan-2-yl-dibenzo[f,h]quinoxalineの合成)

【0052】

ジケトンとして化学反応式[C-7]中に示す1,2-Di-furan-2-yl-ethane-1,2-dione 1.90g(10mmol)、ジアミンとしてPhenanthrene-9,10-diamine 2.14g(10mmol)をそれぞれ入れたナスフラスコに脱水クロロホルム(300ml)を加え、攪拌還流した。加熱開始から30分後スパチュラー1杯のp-トルエンスルホン酸を加え24時間攪拌還流をおこなった。反応終了後HCl aq、NaHCO<sub>3</sub> aq、H<sub>2</sub>Oで抽出した。得られた溶液にMgSO<sub>4</sub>(無水)を加え終夜攪拌をおこなった。エバポレーターで乾固させたのち、常温減圧乾燥をおこなった。精製はカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン)でRf=0.80のところを回収した。カラム精製し黄緑色粉末を昇華精製したところ淡黄色の針状結晶を得た。この淡黄色の針状結晶の示差走査熱量分析(DSC)の結果、融点は202であった。また、図9に示す赤外線吸収スペクトル測定の結果、原料の-NH<sub>2</sub>由来の吸収3500~3300cm<sup>-1</sup>とジケトン由来の1680cm<sup>-1</sup>付近のピークが消失していることから反応が進行したものと考えられる。

【0053】

なお、得られた化合物を単離し、<sup>1</sup>H-NMRによる分析を行った。測定結果を図11に示す。(基準:TMS、溶媒:クロロホルム、測定波長:400MHz)(ppm)=6.61(1H 2-フラン)、6.94(1H 2-フラン)、7.63(1H 2-フラン)、7.74-7.79(2H フェナントレン)、8.61-8.64(1H フェナントレン)、9.24-9.28(1H フェナントレン)。この結果、化学式[

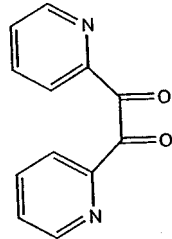
化 7 ] 中 に 示 す 構 造 を 有 す る 2 , 3 - D i - f u r a n - 2 - y l - d i b e n z o [ f , h ] q u i n o x a l i n e であることが確認された。

【 0 0 5 4 】

( 合 成 例 2 )

化学式 [ C - 8 ] に 示 す ジ ケ ト ン お よ び 化学式 [ C - 9 ] に 示 す ジ ア ミ ン を 用 いた 以外 は 合 成 例 1 と 同 様 に し て 反 応 を 行 っ た 。 得 ら れ た キ ノ キ サ リ ン 誘 導 体 を 化学式 [ C - 1 0 ] に 示 す 。

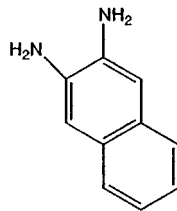
【 化 9 】



[C-8]

10

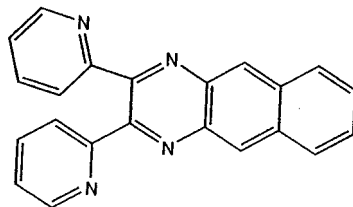
【 化 1 0 】



[C-9]

20

【 化 1 1 】



[C-10]

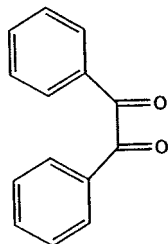
30

【 0 0 5 5 】

( 合 成 例 3 )

化学式 [ C - 1 1 ] に 示 す ジ ケ ト ン お よ び 化学式 [ C - 1 2 ] に 示 す ジ ア ミ ン を 用 いた 以外 は 合 成 例 1 と 同 様 に し て 反 応 を 行 っ た 。 得 ら れ た キ ノ キ サ リ ン 誘 導 体 を 化学式 [ C - 1 3 ] に 示 す 。

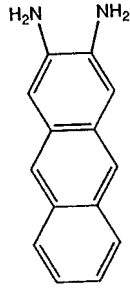
【 化 1 2 】



[C-11]

40

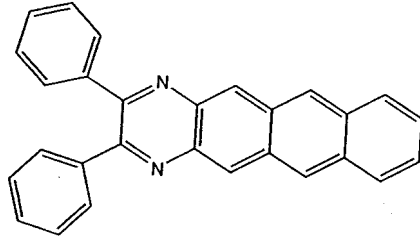
【化 1 3】



[C-12]

10

【化 1 4】



[C-13]

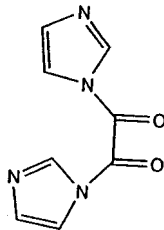
【0056】

20

(合成例 4)

化学式 [C-14] に示すジケトンおよび化学式 [C-15] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-16] に示す。

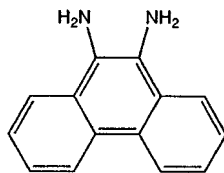
【化 1 5】



[C-14]

30

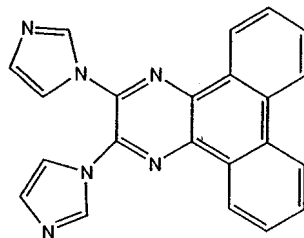
【化 1 6】



[C-15]

【化 1 7】

40



[C-16]

【0057】

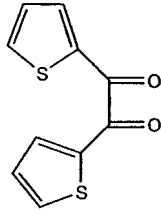
(合成例 5)

化学式 [C-17] に示すジケトンおよび化学式 [C-9] に示すジアミンを用いた以

50

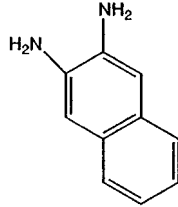
外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [ C - 1 8 ] に示す。

【化 1 8】



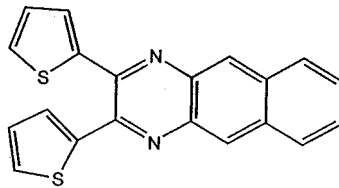
[C-17]

【化 1 9】



[C-9]

【化 2 0】



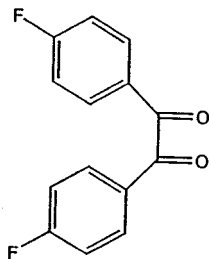
[C-18]

【 0 0 5 8】

(合成例 6)

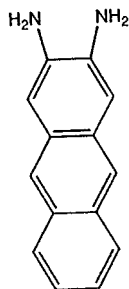
化学式 [ C - 1 9 ] に示すジケトンおよび化学式 [ C - 1 2 ] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [ C - 2 0 ] に示す。

【化 2 1】



[C-19]

【化 2 2】



[C-12]

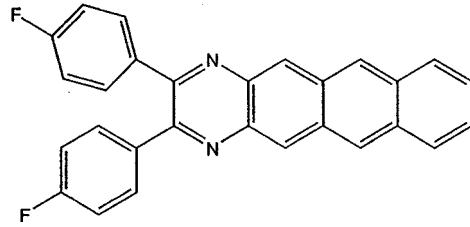
10

20

30

40

## 【化 2 3】



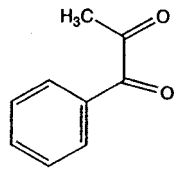
[C-20]

## 【0059】

(合成例 7)

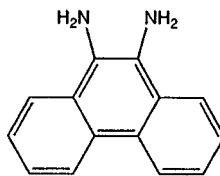
化学式 [C-21] に示すジケトンおよび化学式 [C-15] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-22] に示す。

## 【化 2 4】



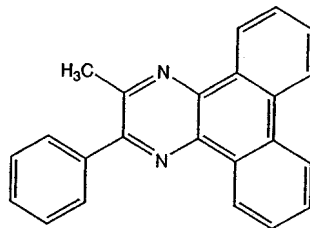
[C-21]

## 【化 2 5】



[C-15]

## 【化 2 6】



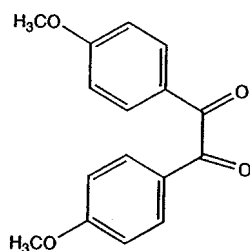
[C-22]

## 【0060】

(合成例 8)

化学式 [C-23] に示すジケトンおよび化学式 [C-9] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-24] に示す。

## 【化 2 7】



[C-23]

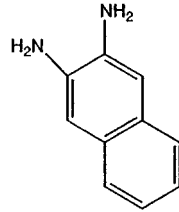
10

20

30

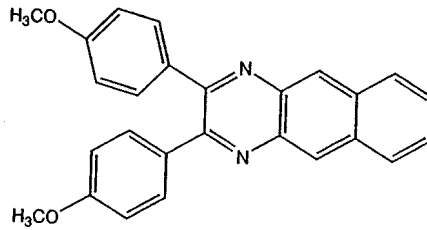
40

## 【化 2 8】



[C-9]

## 【化 2 9】



[C-24]

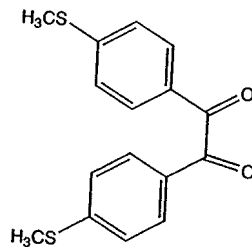
10

## 【0061】

(合成例 9)

化学式 [C-25] に示すジケトンおよび化学式 [C-12] に示すジアミンを用いた  
 以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-  
 26] に示す。 20

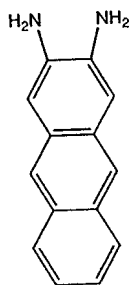
## 【化 3 0】



[C-25]

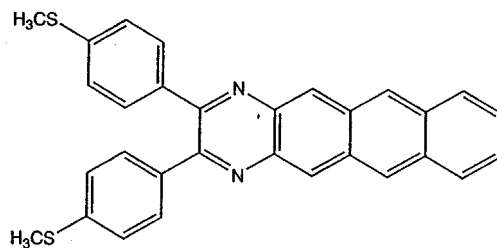
30

## 【化 3 1】



[C-12]

## 【化 3 2】



[C-26]

40

## 【0062】

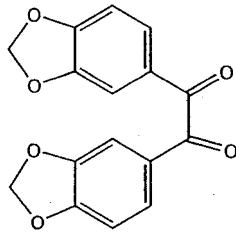
(合成例 10)

50



化学式 [ C - 27 ] に示すジケトンおよび化学式 [ C - 15 ] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [ C - 28 ] に示す。

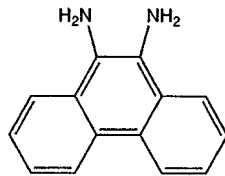
【化 3 3】



[C-27]

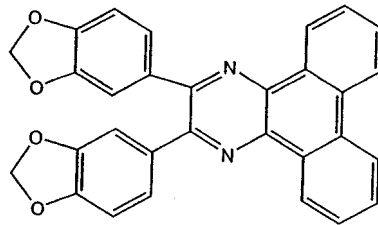
10

【化 3 4】



[C-15]

【化 3 5】



[C-28]

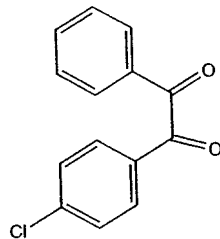
20

【0063】

(合成例 11)

化学式 [ C - 29 ] に示すジケトンおよび化学式 [ C - 9 ] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [ C - 30 ] に示す。

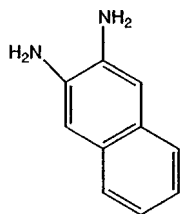
【化 3 6】



[C-29]

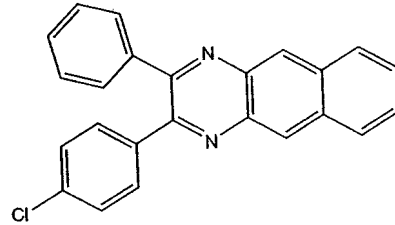
40

【化 3 7】



[C-9]

## 【化 3 8】



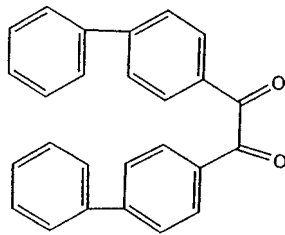
[C-30]

## 【0064】

(合成例 1 2)

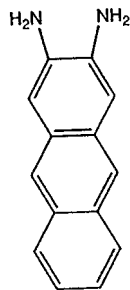
化学式 [C-31] に示すジケトンおよび化学式 [C-12] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-32] に示す。

## 【化 3 9】



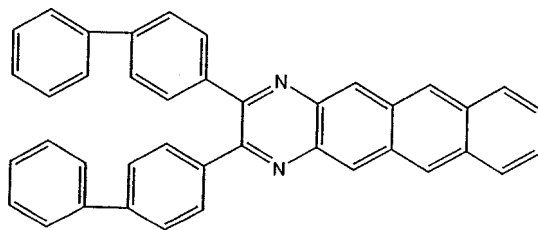
[C-31]

## 【化 4 0】



[C-12]

## 【化 4 1】



[C-32]

## 【0065】

(合成例 1 3)

化学式 [C-33] に示すジケトンおよび化学式 [C-15] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-34] に示す。

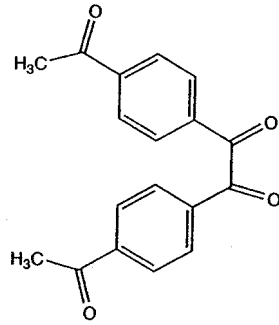
10

20

30

40

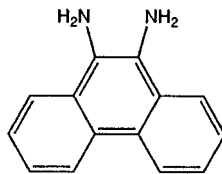
【化 4 2】



[C-33]

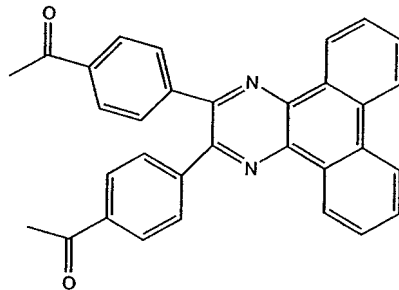
10

【化 4 3】



[C-15]

【化 4 4】



[C-34]

20

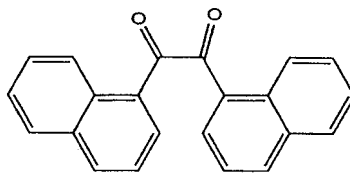
【0066】

(合成例 14)

化学式 [C-35] に示すジケトンおよび化学式 [C-9] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-36] に示す。

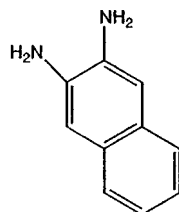
30

【化 4 5】



[C-35]

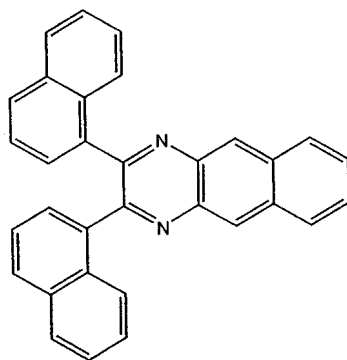
【化 4 6】



[C-9]

40

## 【化 4 7】



[C-36]

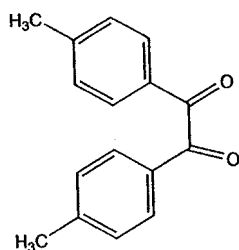
10

## 【0067】

(合成例 15)

化学式 [C-37] に示すジケトンおよび化学式 [C-12] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-38] に示す。

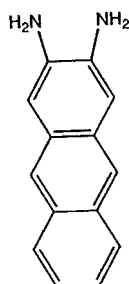
## 【化 4 8】



[C-37]

20

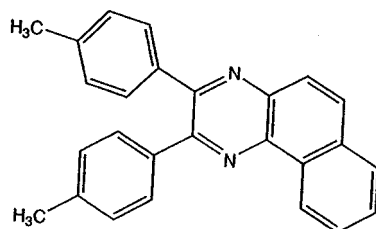
## 【化 4 9】



[C-12]

30

## 【化 5 0】



[C-38]

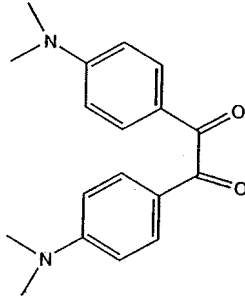
40

## 【0068】

(合成例 16)

化学式 [C-39] に示すジケトンおよび化学式 [C-40] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-41] に示す。

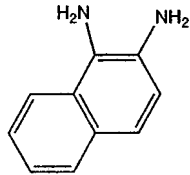
【化 5 1】



[C-39]

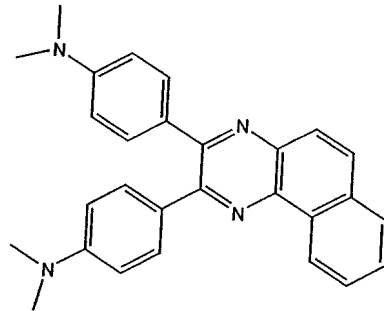
10

【化 5 2】



[C-40]

【化 5 3】



[C-41]

20

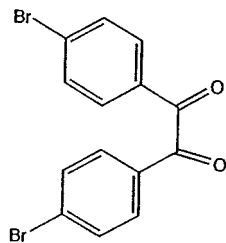
【0069】

(合成例 17)

化学式 [C-42] に示すジケトンおよび化学式 [C-40] に示すジアミンを用いた  
 以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-  
 43] に示す。

30

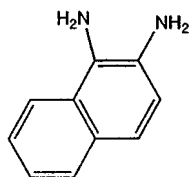
【化 5 4】



[C-42]

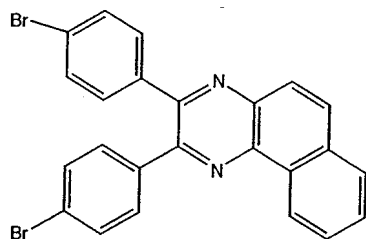
40

【化 5 5】



[C-40]

【化56】



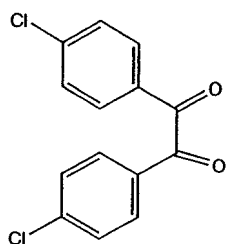
[C-43]

【0070】

(合成例18)

化学式[C-44]に示すジケトンおよび化学式[C-40]に示すジアミンを用いた以外は合成例1と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式[C-45]に示す。

【化57】

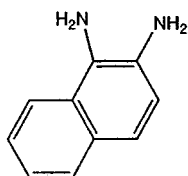


[C-44]

10

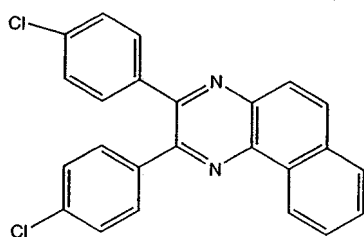
20

【化58】



[C-40]

【化59】



[C-45]

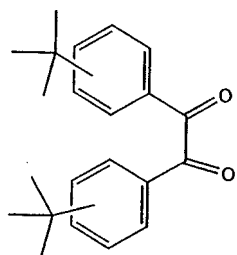
30

【0071】

(合成例19)

化学式[C-46]に示すジケトンおよび化学式[C-40]に示すジアミンを用いた以外は合成例1と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式[C-47]に示す。

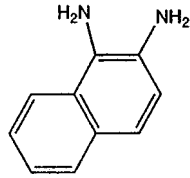
【化60】



[C-46]

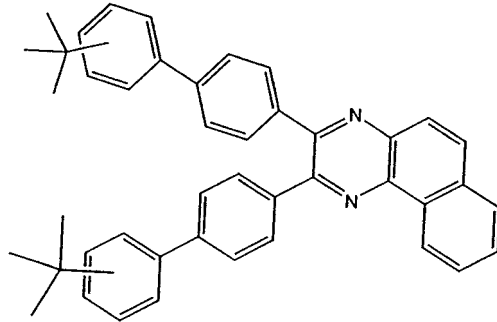
40

【化 6 1】



[C-40]

【化 6 2】



[C-47]

10

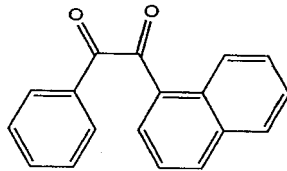
【0072】

(合成例 20)

化学式 [C-48] に示すジケトンおよび化学式 [C-12] に示すジアミンを用いた  
 以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [C-  
 49] に示す。

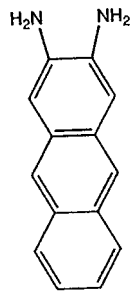
20

【化 6 3】



[C-48]

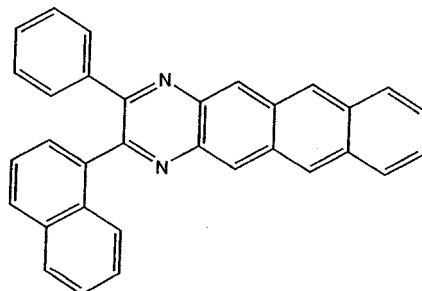
【化 6 4】



[C-12]

30

【化 6 5】



[C-49]

40

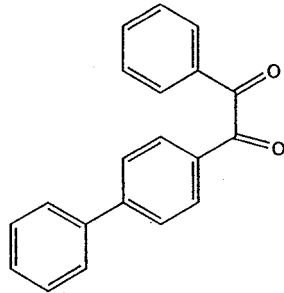
【0073】

50

(合成例 21)

化学式 [ C - 5 0 ] に示すジケトンおよび化学式 [ C - 1 5 ] に示すジアミンを用いた以外は合成例 1 と同様にして反応を行った。得られたキノキサリン誘導体を化学式 [ C - 5 1 ] に示す。

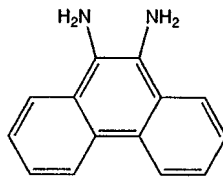
【化 6 6】



[C-50]

10

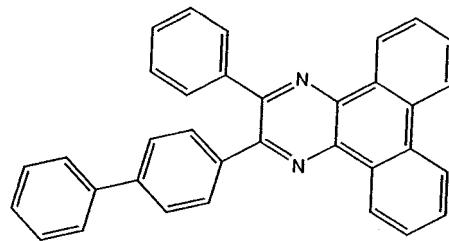
【化 6 7】



[C-15]

20

【化 6 8】



[C-51]

【実施例 1】

【0074】

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて作製される電界発光素子について説明する。なお、本実施例では、基板上に形成される電界発光素子の素子構成について図 1 を用いて説明する。

【0075】

まず、基板 100 上に電界発光素子の第 1 の電極 101 が形成される。なお、本実施例では、第 1 の電極 101 は陽極として機能する。材料として透明導電膜である ITO ( indium tin oxide ) を用い、スパッタリング法により 110 nm の膜厚で形成する。なお、ここで用いるスパッタリング法としては、2 極スパッタ法、イオンビームスパッタ法、または対向ターゲットスパッタ法等がある。

【0076】

次に、第 1 の電極 ( 陽極 ) 101 上に電界発光層 102 が形成される。なお、本実施例では、電界発光層 102 が正孔注入層 111、正孔輸送層 112、発光層 113、電子輸送層 114 の積層構造を有し、電子輸送層 114 に本発明のキノキサリン誘導体を用いる場合について説明する。

【0077】

第 1 の電極 101 が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第 1 の電極 101 が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に銅フタロシアニン ( 以下、Cu - Pc と示す ) を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により 20 nm の膜厚で正孔注入層 111 を形成する。

【0078】

30

40

50



次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層 1 1 2 を形成する。ここでは 4 , 4 ' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニル - アミノ ] - ビフェニル ( 以下、 - N P D と示す ) を同様の方法により、 3 0 n m の膜厚で形成する。

【 0 0 7 9 】

次に発光層 1 1 3 が形成される。なお、発光層 1 1 3 において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。ここでは、A l q<sub>3</sub> を同様の方法により 5 0 n m の膜厚で形成する。

【 0 0 8 0 】

そして、電子輸送層 1 1 4 が形成される。なお、電子輸送層 1 1 4 は、本発明のキノキサリン誘導体により形成される。キノキサリン誘導体としては、合成例 1 ~ 2 1 に示す材料を用いることができるが、本実施例では、合成例 1 に示す 2 , 3 - ジフラン - 2 - イル - ジベンゾ [ f , h ] キノキサリンを同様の方法により 2 0 n m の膜厚で形成する。

10

【 0 0 8 1 】

上述したように積層構造を有する電界発光層 1 0 2 を形成した後、陰極として機能する第 2 の電極 1 0 3 をスパッタリング法または蒸着法により形成する。なお、本実施例では、電界発光層 1 0 2 上にアルミニウムリチウム合金 ( A l : L i ) ( 1 0 0 n m ) をスパッタリング法により形成することにより第 2 の電極 1 0 3 を得る。

【 0 0 8 2 】

以上により、本発明のキノキサリン誘導体を用いた電界発光素子が形成される。なお、本実施例では、基板上に形成される第 1 の電極が陽極材料で形成され、陽極として機能する場合について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、第 1 の電極を陰極材料で形成し、陰極として機能させることもできる。ただし、この場合 ( 陽極と陰極とを入れ替えた場合 ) には、電界発光層の積層順が本実施例で示した場合と逆になる。さらに、本実施例では、第 1 の電極 ( 陽極 ) は透明電極であり、第 1 の電極 ( 陽極 ) 側から電界発光層で生じた光を出射させる構成としているが、本発明はこれに限定されることはなく、透過率を確保するために適した材料を選択することにより第 2 の電極 ( 陰極 ) 側から光を出射させる構成とすることもできる。

20

【 0 0 8 3 】

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を電子輸送層に用いることにより、電子輸送性、およびブロッキング性に優れた電子輸送層を形成することができるので駆動電圧が低く、発光効率に優れた電界発光素子が得られる。

30

【 実施例 2 】

【 0 0 8 4 】

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて電界発光素子を作製する場合であって、実施例 1 に示した場合と異なる構成について説明する。具体的には、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の発光層に用いる場合について図 2 を用いて説明する。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 と同様に第 1 の電極 2 0 1 が形成され、第 1 の電極 2 0 1 上に電界発光層 2 0 2 が蒸着法により形成される。

【 0 0 8 6 】

40

まず、第 1 の電極 2 0 1 に接して正孔注入層 2 1 1 が形成される。正孔注入層 2 1 1 を形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができるが、本実施例では、C u - P c により 2 0 n m の膜厚で蒸着法により形成する。

【 0 0 8 7 】

次に、正孔輸送層 2 1 2 が形成される。正孔輸送層 2 1 2 を形成する材料としては、公知の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、 - N P D により 3 0 n m の膜厚で蒸着法により形成する。

【 0 0 8 8 】

次に、発光層 2 1 3 が形成される。本実施例では、発光層 2 1 3 を形成する材料のうちホスト材料に本発明のキノキサリン誘導体 ( 合成例 1 ~ 2 1 に示した材料を含む ) を用い

50

、ゲスト材料としては公知の発光性材料を用いることができるので、本実施例では、キノキサリン誘導体のうち合成例 1 に示す 2,3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ [ f , h ] キノキサリンと、ペリレンとを共蒸着法により 30 nm の膜厚で形成する。

【0089】

次に、電子輸送層 214 が形成される。電子輸送層 214 を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができ、具体的には BA1q、PBD、OXD-7、BCP 等を用いることができるが、本実施例では、発光層に用いたキノキサリン誘導体、具体的には 2,3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ [ f , h ] キノキサリンを用い、20 nm の膜厚で蒸着法により形成する。

【0090】

そして、電界発光層 202 が積層形成されたところに第 2 の電極 203 を実施例 1 と同様にして形成することにより、電界発光素子が得られる。

【0091】

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を発光層のホスト材料として用いることで、キノキサリン誘導体が有するエネルギーギャップの広さを有効に活かすことができるため、発光効率を高める上で非常に効果的である。

【実施例 3】

【0092】

本実施例では、発光層に本発明のキノキサリン誘導体を用いる場合であるが、実施例 2 とは構成が異なる場合について説明する。なお、この構成においては、発光層と電子輸送層以外の構成については、実施例 2 と同様であるので説明は省略する。

【0093】

図 3 において、第 1 の電極 301 と第 2 の電極 303 に挟まれて形成される電界発光層 302 のうち、本実施例では、発光層 313 のゲスト材料として本発明のキノキサリン誘導体を用いる。なお、ここで用いるキノキサリン誘導体としては、合成例 1 ~ 合成例 2 1 で説明した材料を用いることができる。

【0094】

そして、ホスト材料である C B P と共蒸着することにより発光層 313 が形成される。ここで用いるホスト材料としては公知の材料を用いることができる。具体的には、TPD、-NPD、TCTA、PBD、OXD-7、BCP 等を用いることができる。

【0095】

なお、本発明のキノキサリン誘導体は、エネルギーギャップが広く、450 nm 付近に蛍光波長を示すことから青色発光用のゲスト材料としても用いることができる。また、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有する材料であり、一般にキャリア輸送性を有する材料をゲスト材料として用いることにより膜抵抗を低下させることが知られている（「第 45 回 日経マイクロデバイス・セミナー 有機 EL 最前線」日経 BP 社、日経マイクロデバイス、p. 3. 1 ~ 3. 12 参照 [ 文献 6 ] ）。すなわち、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体を発光層のゲスト材料として用いることにより駆動電圧を低下させることができる。

【実施例 4】

【0096】

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層の一部に用いて電界発光素子を作製する場合であって、実施例 1 に示した場合と異なる構成について説明する。具体的には、本発明のキノキサリン誘導体を電界発光層のホールブロッキング層に用いる場合について図 4 を用いて説明する。

【0097】

実施例 1 と同様に第 1 の電極 401 が形成され、第 1 の電極 401 上に電界発光層 402 が蒸着法により形成される。

【0098】

まず、第 1 の電極 401 に接して正孔注入層 411 が形成される。正孔注入層 411 を

10

20

30

40

50

形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができるが、本実施例では、Cu-Pcにより20nmの膜厚で蒸着法により形成する。

【0099】

次に、発光層412が形成される。発光層412を形成する材料としては、公知の発光材料を用いることができるが、本実施例では、-NPDにより30nmの膜厚で蒸着法により形成する。

【0100】

次に、ホールブロッキング層413が形成される。なお、ホールブロッキング層413は、本発明のキノキサリン誘導体により形成される。キノキサリン誘導体としては、合成例1~21に示す材料を用いることができるが、本実施例では、合成例1に示す2,3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ[f,h]キノキサリンを同様の方法により20nmの膜厚で形成する。

【0101】

次に、電子輸送層414が形成される。電子輸送層414を形成する材料としては、公知の電子輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、Alq<sub>3</sub>により30nmの膜厚で蒸着法により形成する。

【0102】

そして、電界発光層402が積層形成されたところに第2の電極403を実施例1と同様にして形成することにより、電界発光素子が得られる。

【0103】

なお、本実施例に示すように本発明のキノキサリン誘導体をホールブロッキング層413に用いることによりホールを発光層412に閉じ込めることができるため、発光効率を高めることができる。

【実施例5】

【0104】

本実施例では、実施例1で示した素子構成を有する電界発光素子(ITO/Cu-Pc(20nm)/-NPD(30nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/FuQn(20nm)/CaF(1nm)/Alの素子特性について測定した。なお、本実施例におけるキノキサリン誘導体(FuQn)としては、合成例1に示す2,3-ジフラン-2-イル-ジベンゾ[f,h]キノキサリンを用いた。その結果を図5~8のプロット3に示す。図5における輝度-電流密度特性においては、プロット3に示すように電流密度が100mA/cm<sup>2</sup>の場合において、4000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。

【0105】

また、図6に示す輝度-電圧特性においては、プロット3に示すように8Vの電圧を印加したところ1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。

【0106】

また、図7に示す電流効率-輝度特性においては、プロット3に示すように100cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた場合における電流効率は2.8cd/A程度であった。

【0107】

さらに、図8に示す電流-電圧特性は、プロット3に示すように7Vの電圧を印加したところ0.4mA程度の電流が流れた。

【0108】

(比較例1)

これに対して、実施例5で測定した素子構造とは異なり、キノキサリン誘導体からなる電子輸送層を有しない構造の電界発光素子(ITO/Cu-Pc(20nm)/-NPD(30nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/CaF(1nm)/Alの素子特性について測定した。その結果を図5~8のプロット1に示す。図5における輝度-電流特性においては、プロット1に示すように電流密度が100mA/cm<sup>2</sup>の場合において、4000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。この結果は、実施例5における素子構造の場合と大差なかった。

10

20

30

40

50

## 【0109】

また、図6に示す輝度 - 電圧特性においては、プロット1に示すように8Vの電圧を印加したところ6000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。なお、この場合において、印加電圧に対する輝度は大きくなっているが、電子輸送層を有しない構造であるため電界発光層全体が薄くなることに大きく起因している。そのため、この構造における電界発光素子が実施例2に示す構造よりも素子特性が良いと解するべきではない。

## 【0110】

また、図7に示す電流効率 - 輝度特性においては、プロット1に示すように100 cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた場合における電流効率は2.2 cd/A程度であった。すなわち、プロット3に示す実施例2の素子構造に比べて電流効率が悪いという結果が得られた。この結果は、実施例2の素子構造において、電子輸送層を形成するキノキサリン誘導体がホールブロッキング性に優れており、ホールを発光層に閉じ込めることにより効率よく発光が得られることを示している。

10

## 【0111】

さらに、図8に示す電流 - 電圧特性は、プロット1に示すように7Vの電圧を印加したところ1mA程度の電流が流れた。これも、流れる電流量は電界発光層の膜厚に影響を受けることから図6における結果の解釈と同様に、この構造における電界発光素子が実施例2に示す構造よりも素子特性が良いと解するべきではない。

## 【0112】

(比較例2)

さらに、実施例5で測定した素子構造において、電子輸送層に本発明のキノキサリン誘導体ではなく従来からブロッキング性の材料として用いられているバソキュプロイン(以下、BCPと示す)を用いて作製した電界発光素子(ITO/Cu-Pc(20nm)/NPD(30nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/BCP(20nm)/CaF(1nm)/Alの素子特性について測定した。その結果を図5~8のプロット2に示す。図5における輝度 - 電流特性においては、プロット2に示すように電流密度が100 mA/cm<sup>2</sup>の場合において、4000 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られた。この結果は、実施例5における素子構造の場合と大差なかった。

20

## 【0113】

また、図6に示す輝度 - 電圧特性においては、プロット2に示すように8Vの電圧を印加したところ200 cd/m<sup>2</sup>程度の輝度しか得られなかった。すなわち、バソキュプロインを用いた場合における素子特性は、本発明のキノキサリン誘導体を用いて形成された電子輸送層を有する電界発光素子に比べ、電子注入輸送性において劣っているといえることができる。

30

## 【0114】

また、図7に示す電流効率 - 輝度特性においては、プロット2に示すように100 cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた場合における電流効率は3.1 cd/A程度であったが、全体としては、本発明のキノキサリン誘導体を用いて形成された電子輸送層を有する電界発光素子と同様の特性を示した。すなわち、ブロッキング性に関しては本発明のキノキサリン誘導体は従来のBCPと同程度の特性を維持できることが示された。

40

## 【0115】

さらに、図8に示す電流 - 電圧特性は、プロット2に示すように7Vの電圧を印加したところ0.08 mA程度の電流が流れた。同じ膜厚で比較するとキノキサリンを含む電界発光素子の法がBCPを用いた場合に比べ電流 - 電圧特性に優れていることからキノキサリン誘導体を用いることにより電界発光素子の電子注入輸送性が高められたといえることができる。

## 【実施例6】

## 【0116】

本実施例では、本発明のキノキサリン誘導体からなる薄膜の膜表面の様子について説明する。図10Aには、基板上にキノキサリン誘導体の薄膜が50 nm程度成膜され、封止

50

基板で封止されたサンプルを示す。なお、この場合におけるキノキサリン誘導体の薄膜は、表面が結晶化することなく安定な膜であった。

【0117】

(比較例3)

キノキサリン誘導体の薄膜の代わりにBCPの薄膜を成膜したこと以外は実施例6と同様にサンプルを作製した。その結果、図10Bに示すように時間の経過に伴いBCPの薄膜は結晶化した。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図である。

10

【図2】本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図である。

【図3】本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図である。

【図4】本発明の電界発光素子の素子構造を説明する図である。

【図5】電界発光素子の素子特性を示すグラフである。

【図6】電界発光素子の素子特性を示すグラフである。

【図7】電界発光素子の素子特性を示すグラフである。

【図8】電界発光素子の素子特性を示すグラフである。

【図9】本発明のキノキサリン誘導体のIRスペクトルを示すグラフである。

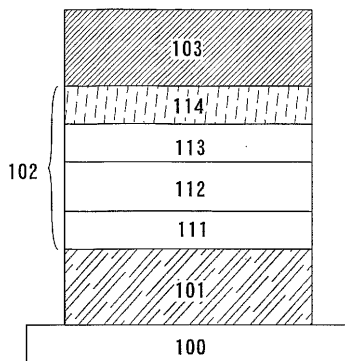
【図10】図10Aと図10Bは、本発明のキノキサリン誘導体およびBCP薄膜の表面写真である。

20

【図11】本発明のキノキサリン誘導体の<sup>1</sup>H-NMRの測定結果を示す図である。

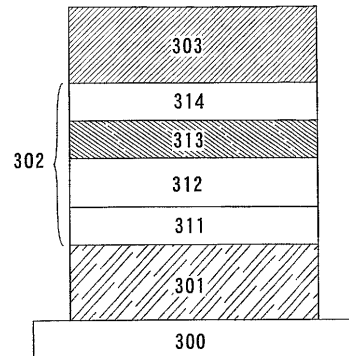
【図1】

第1図



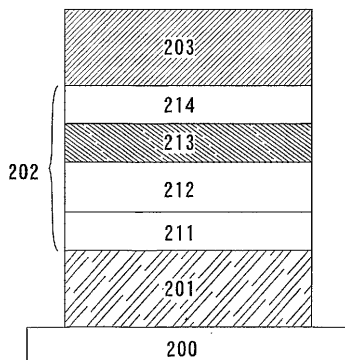
【図3】

第3図



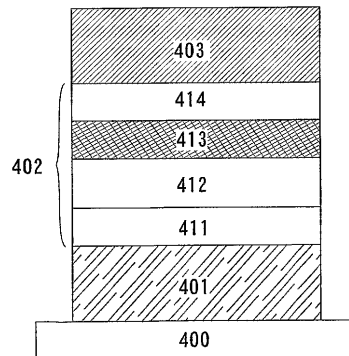
【図2】

第2図



【図4】

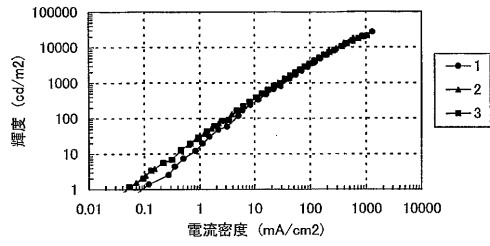
第4図



【 図 5 】

第5図

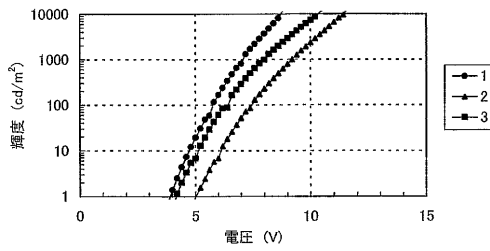
輝度-電流密度特性



【 図 6 】

第6図

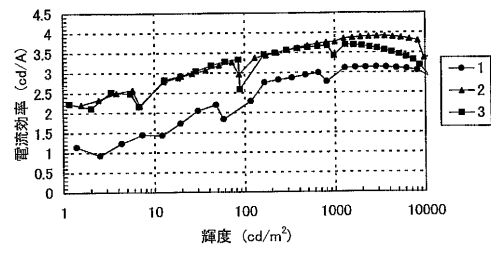
輝度-電圧特性



【 図 7 】

第7図

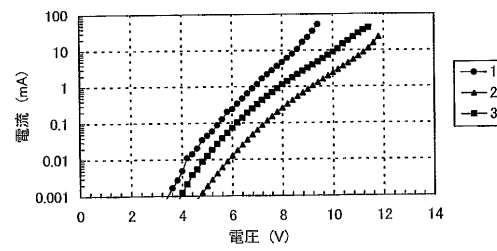
電流効率-輝度特性



【 図 8 】

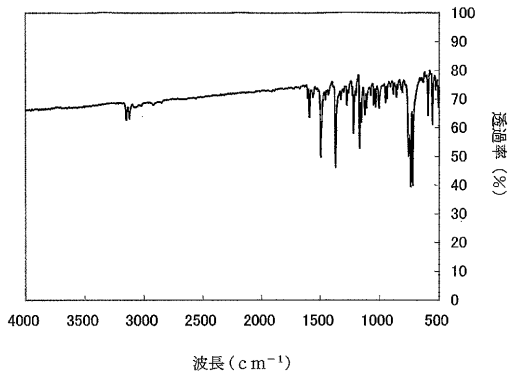
第8図

電流-電圧特性

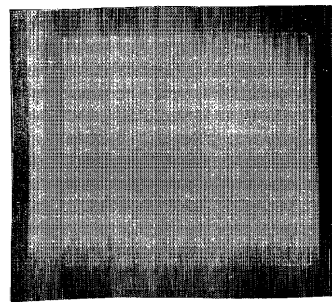


【 図 9 】

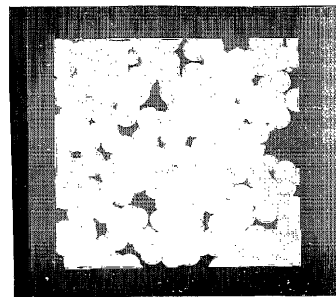
第9図



第10A図

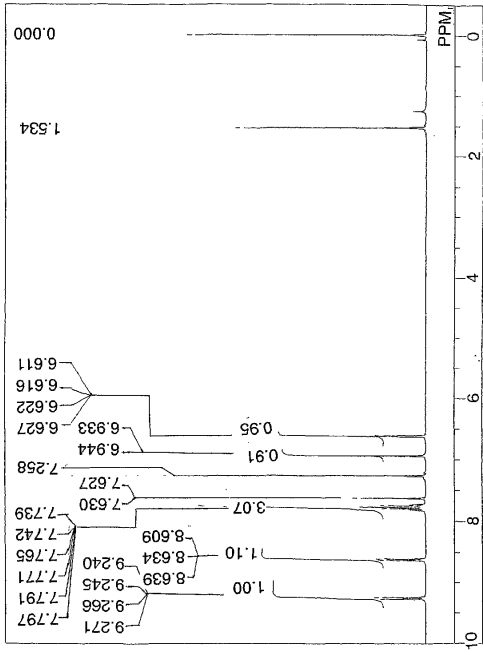


第10B図



【 図 1 1 】

第 11 図



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 1 L 29/28 2 5 0 H  
H 0 5 B 33/14 B  
H 0 5 B 33/22 B

(56) 参考文献 特開平 0 9 - 1 8 8 8 7 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 3 4 1 5 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 2 9 9 5 2 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 241/42  
C07D 405/14  
C07D 409/14  
C09K 11/06  
H01L 51/30  
H01L 51/50  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)