

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093112679

※申請日期：93年05月05日

※IPC分類：C09K11/06 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 卞唑衍生物，有機半導體元件，發光元件及電子機器

(英) Carbazole derivative, organic semiconductor element, light emitting element, and electronic device

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 半導體能源研究所股份有限公司
(英) SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.
代表人：(中) 1. 山崎舜平
(英)
地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 野村亮二
(英) NOMURA, RYOJI
地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地 半導體能源研究所股
份有限公司內
(英)
2. 姓名：(中) 瀨尾哲史
(英) SEO, SATOSHI
地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地 半導體能源研究所股
份有限公司內
(英)
3. 姓名：(中) 中島晴惠
(英) NAKASHIMA, HARUE
地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地 半導體能源研究所股
份有限公司內
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/05/16 ; 2003-139432 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明有關屬於樹枝狀聚合物 (dendrimer) 化合物的咪唑衍生物，使用前述咪唑衍生物的有機半導體元件、發光元件以及電子機器。

【先前技術】

有機化合物在材料系方面較無機化學者為多樣化，並具有因所適合的分子設計而能合成具有種種功能的材料的可能性。又，亦有膜等之形成物之柔軟性良好，且如使其高分子化則在加工性方面亦優異的特徵。由於此等優點，近年來，對使用功能性有機材料的光電電子學 (photonics) 或電子學 (electronics) 方面受矚目。

例如，以有機半導體材料作為功能性有機材料使用的光電電子學裝置之例而言，可例舉：太陽電池或發光元件（亦稱為有機電致發光元件）。此等元件係利用有機半導體材料之電氣物性（載波傳輸）及光物性（光吸收或發光）的裝置，其中特別是發光元件獲有驚人的發展。

發光元件，係於一對電極（陽極與陰極）間夾介含有發光物質的層所成，而其發光機構可能係施加電壓於兩電極間時由於從陽極所注入的電洞 (hole)，與從陰極所注入的電子在含有發光物質的層中再結合之故，在含有發光物質的層中之發光中心再結合以形成分子激發子，並當其分子激發子返回基態 (ground state) 時釋放能量而發光

(2)

者。另外，一般激發狀態周知有單一態激發及三態激發，而認為不管經過任何一種激發狀態均能發光。

含有發光物質的層，可僅由發光性材料所成發光層的單層構造之情形，亦可為不僅發光層而層合形成有由複數種功能性材料所成電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層等的情形。另外，發光層中，如在主（host）材料中摻雜客（guest）材料，則能適當改變發光之色調。又，視主材料與客材料之組合情況，會具有改善發光之亮度及耐用壽命的可能性。

用為含有發光物質的層的材料，一般採用具有種種構造及功能的許多材料，其中具有光電導性優異的咔唑骨架的材料而言，周知有CBP（4，4'-二（N-咔唑）聯苯）或PVK（聚乙烯基咔唑）等。

屬於低分子系材料的CBP，主要係依沈積法所成膜，而在發光層中，多用為具有電洞傳輸性的主材料（例如，參考專利文獻1。）。。

（專利文獻1）日本專利特開平2001-244077號公報

然而，此種材料具有熱物性值高（亦即耐熱性佳）的特徵的反面，具有當形成膜時難於維持非晶性狀態且容易結晶化的缺點。

另一方面，屬於高分子系材料的PVK，主要係以塗佈法（包含旋塗（spin coating）法）或依噴墨（ink jet coating）法等之濕式法所成膜，並與CBP同樣，多用為發光層中的主材料（例如，參考專利文獻2。）。。

(3)

(專利文獻2) 日本專利特開2001-257076號公報

高分子系材料，如係用為發光層中的主材料時雖具有較低分子系材料為優於亮度特性（亦即最高亮度為數萬 cd/m^2 ）的特徵的反面，有成膜方法會受限制之外，尚會有耐熱性差、可靠度亦低的缺點。

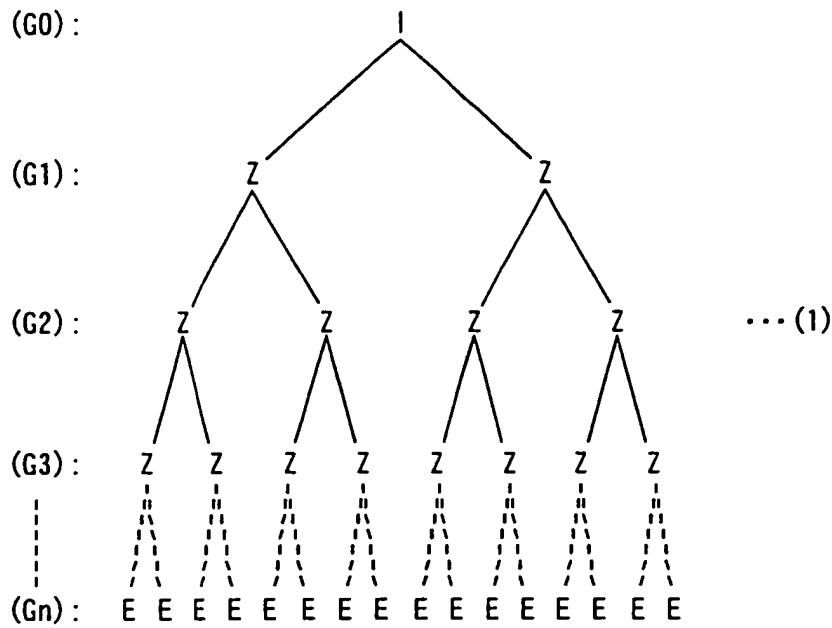
如此，由於具有咪唑骨架的低分子系材料及高分子系材料分別具有如上述的缺點之故，如欲進一步改善發光元件之元件特性時，需要能克服此等缺點方面的材料之開發。

於是，本發明之目的在於提供一種具有優異的耐熱性，且在成膜時難於結晶化的咪唑衍生物。又，以藉由上述咪唑衍生物之使用而製作有機半導體元件及發光元件，以期達成有機半導體元件及發光元件之耐用壽命長期化為目的。

【發明內容】

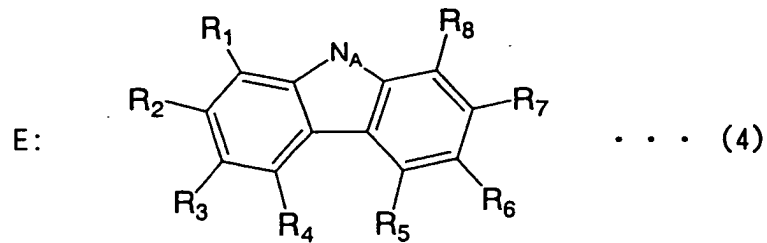
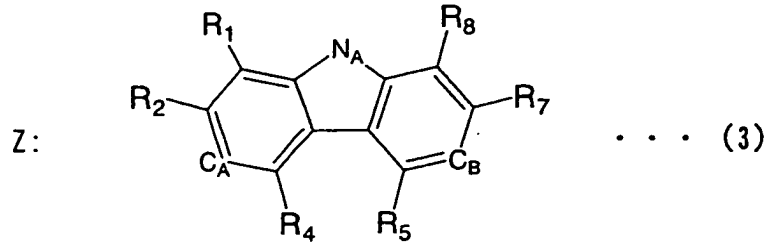
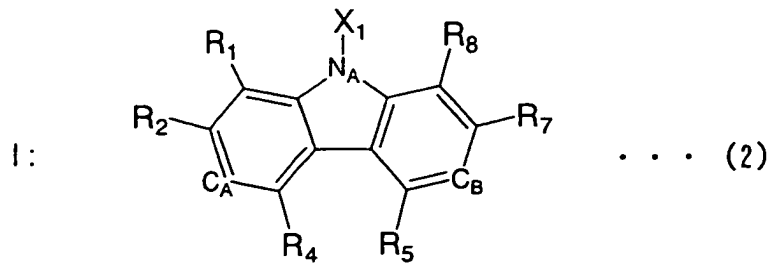
本發明之構成，係提供一種新穎的咪唑衍生物者。在此，本發明之咪唑衍生物，係具有如下述一般式（1）所示構造者。

(4)

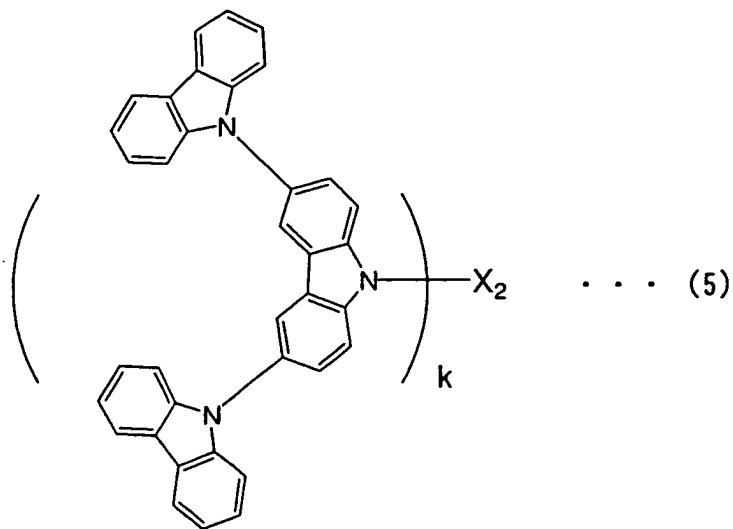


(式中，表示 I 為一般式 (2) 所表示的核心咪唑 (G_0)，Z 為一般式 (3) 所表示的內部分枝咪唑 (G_1 至 G_{n-1})，E 為一般式 (4) 所表示的端咪唑 (G_n)，n 為表示樹枝狀聚合物之世代數的整數， X_1 為氫、鹵素、氰基、烷基 (但，碳數為 1 至 20)、鹵代烷基 (但，碳數為 1 至 20)、烷氧基 (但，碳數為 1 至 20)、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基、($G_{(n-m-1)}$) (但， $n-m \geq 1$) 之 X_2 、 X_3 為與 ($G_{(n-m)}$) 之 X_4 共價結合 (covalend bonding)， R_1 至 R_8 為分別獨立的氫、鹵素、氰基、烷基 (但，碳數為 1 至 20)、醯基 (但，碳數為 1 至 20)、鹵代烷基 (但，碳數為 1 至 20)、二烷基胺基 (但，碳數為 1 至 20)、二芳基胺基 (但，碳數為 1 至 20)、烷氧基 (但，碳數為 1 至 10)、取代或無取代之雜環殘基。)

(5)



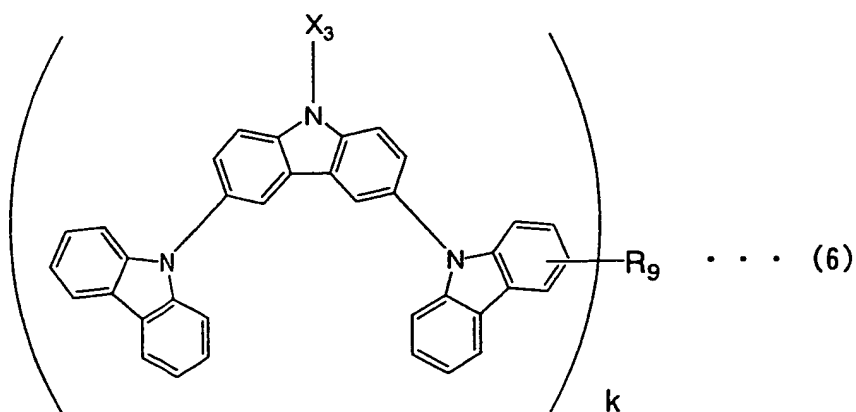
又，本發明之咪唑衍生物，係具有一般式(5)所表示的構造者。



(式中，表示 $1 < k < 8$ ， X_2 為氫、鹵素、氰基、烷基(但，碳數為 1 至 20)、鹵化烷基(但，碳數為 1 至 20)、烷氧基(但，碳數為 1 至 20)、取代或無取代之氧基、取代或無取代之雜環殘基。)

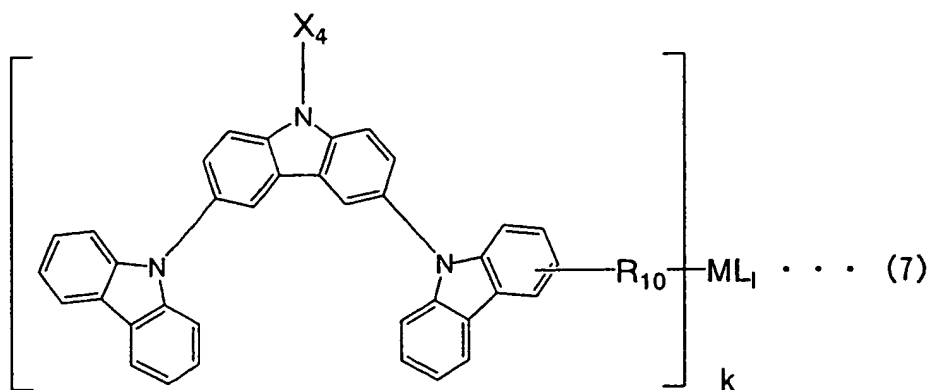
(6)

又，本發明之咪唑衍生物，係具有一般式(6)所表示的構造者。

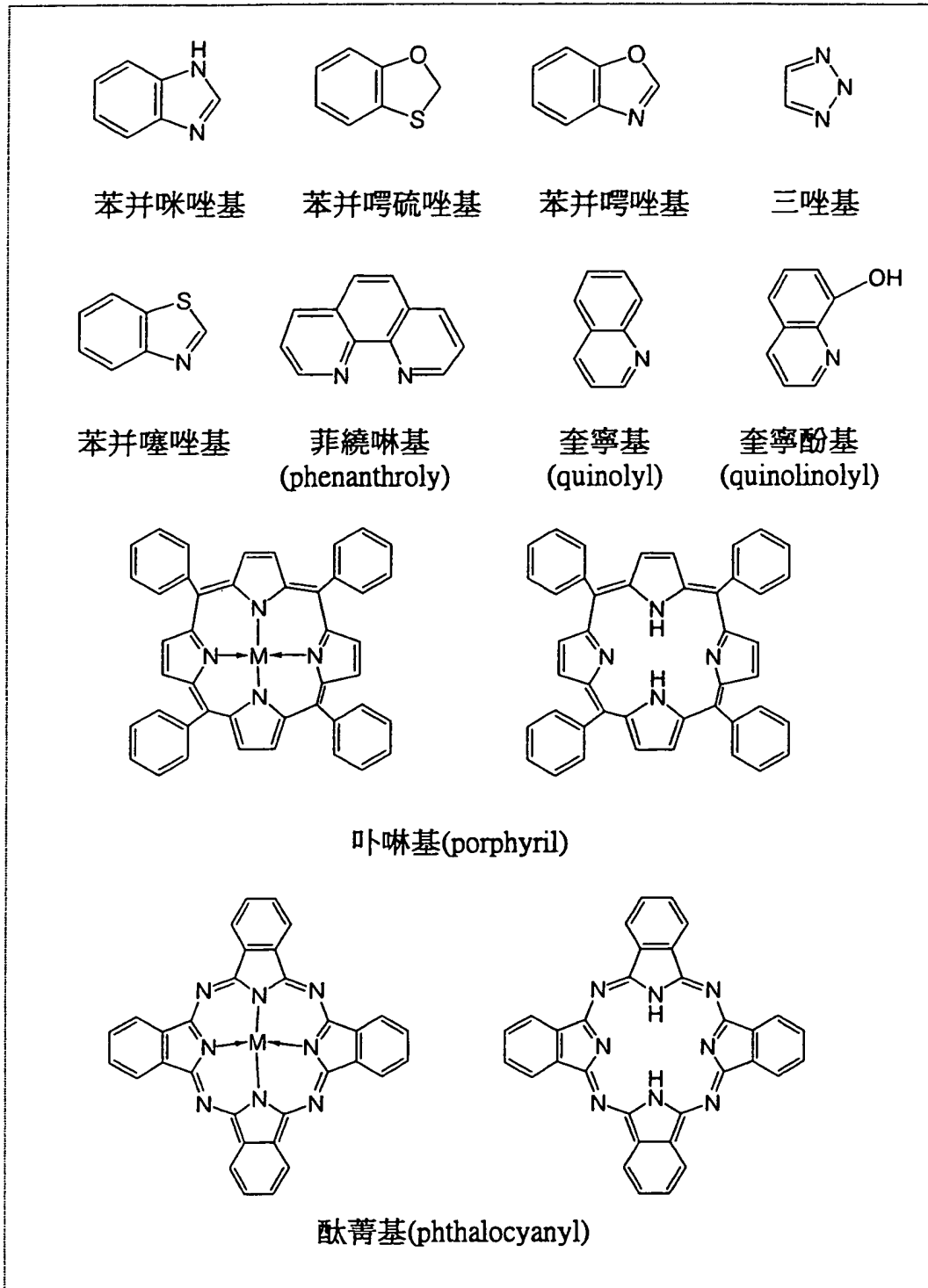


(式中，表示 $1 < k < 8$ ， R_9 為分別獨立的氫、鹵素、氰基、烷基(但，碳數為 1 至 20)、醯基(但，碳數為 1 至 20)、鹵代烷基(但，碳數為 1 至 20)、二烷基胺基(但，碳數為 1 至 20)、二芳基胺基(但，碳數為 1 至 20)、烷氧基(但，碳數為 1 至 10)、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基、 X_3 為氫基、鹵素、氰基、烷基(但，碳數為 1 至 20)、鹵代烷基(但，碳數為 1 至 20)、烷氧基(但，碳數為 1 至 20)、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基。)

又，本發明之咪唑衍生物，係具有一般式(7)所表示的構造者。



(8)



(8)

又，本發明中含有一種有機半導體元件之構成，其特徵為：將上述的咪唑衍生物用於有機半導體元件之活性層。

再者，本發明中含有一種發光元件之構成，其特徵為：具有含有上述的咪唑衍生物的發光層。另外，由於本發

(9)

明之咪唑衍生物具有寬濶的能量隙 (energy gap) 的特徵之故，亦可作為主材料使用而與其他客材料一起形成發光層。

上述構成中，本發明之咪唑衍生物，係當將需要具有寬濶的能量隙的主材料的磷光性物質作為客材料使用時為特佳者。又本發明之咪唑衍生物，亦可用為客材料。

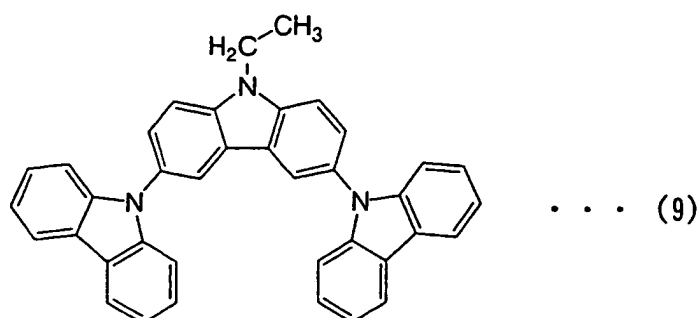
又，由於本發明之咪唑衍生物係電洞傳輸性優異的材料之故，亦可將前述咪唑衍生物用為發光元件之電洞傳輸性材料。

[實施本發明之最佳形態]

(實施形態 1)

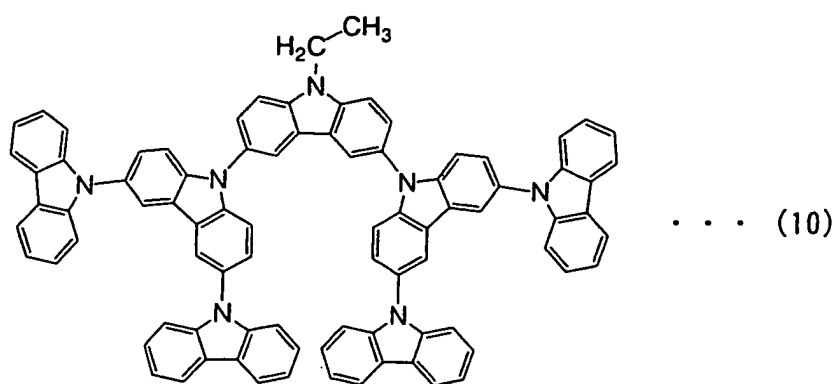
本發明之咪唑衍生物，係具有上述一般式 (1) 至 (7) 所表示的構造者。

例如，一般式 (1) 中，第 1 世代 (G_1) 之咪唑衍生物而言，可例舉：以構造式 (9) 所表示的構造。具體上，具有對一般式 (2) 所表示的核心咪唑 (I) 之 C_A 、 C_B ，一般式 (4) 所表示的端咪唑 (E) 之 N_A 分別共價結合，而核心咪唑之 X_1 為碳數 2 之烷基 (乙基)， R_1 至 R_8 為氫的構造。



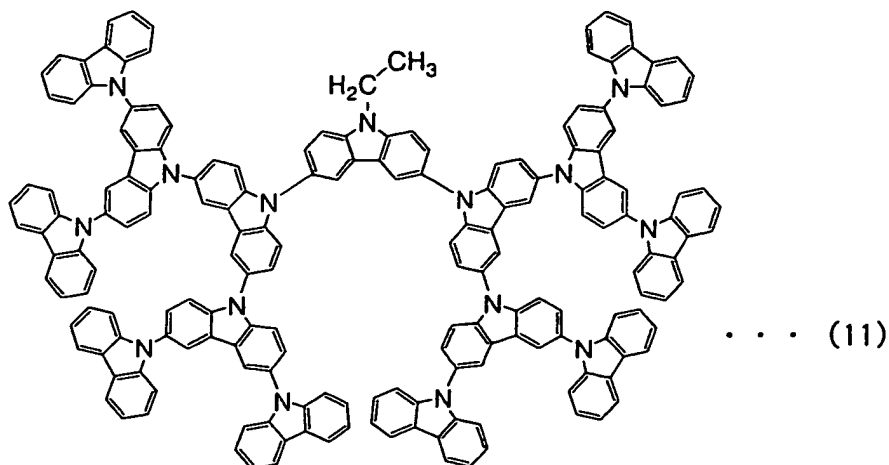
(10)

又，一般式 (1) 中，第 2 世代 (G_2) 之咪唑衍生物而言，可例舉：以構造式 (10) 所表示的構造。具體上，具有對一般式 (2) 所表示的核心咪唑 (I) 之 G_A 、 C_B ，一般式 (3) 所表示的內部分枝咪唑 (Z) 之 N_A 分別共價結合，並對內部分枝咪唑之 C_A 、 C_B ，一般式 (4) 所表示的端咪唑 (E) 之 N_A 分別共價結合，而核心咪唑之 X_1 為碳數 2 之烷基 (乙基)， R_1 至 R_8 為氫的構造。



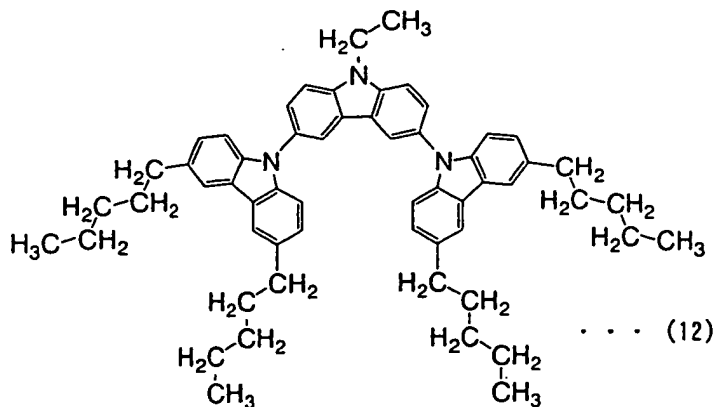
再者，一般式 (1) 中，第 3 世代 (G_3) 之咪唑衍生物而言，可例舉：以構造式 (11) 所表示的構造。具體而言，具有對一般式 (2) 所表示的核心咪唑 (I) 之 C_A 、 C_B ，一般式 (3) 所表示的內部分枝咪唑 (Z) 之 N_A 將分別共價結合，並對內部分枝咪唑之 C_A 、 C_B ，別的內部分枝咪唑 (Z') 之 N_A 將分別共價結合，且對內部分枝咪唑 (Z') 之 C_A 、 C_B ，一般式 (4) 所表示的端咪唑 (E) 之 N_A 將分別共價結合，而核心咪唑之 X_1 為碳數 2 之烷基 (乙基)， R_1 至 R_8 為氫的構造。

(11)

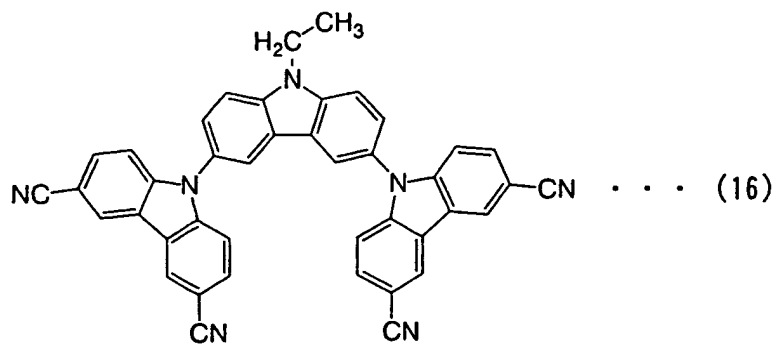
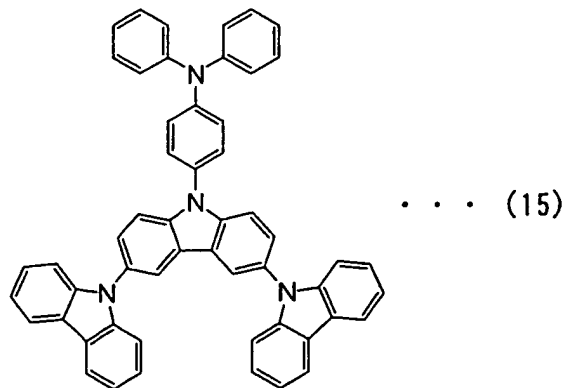
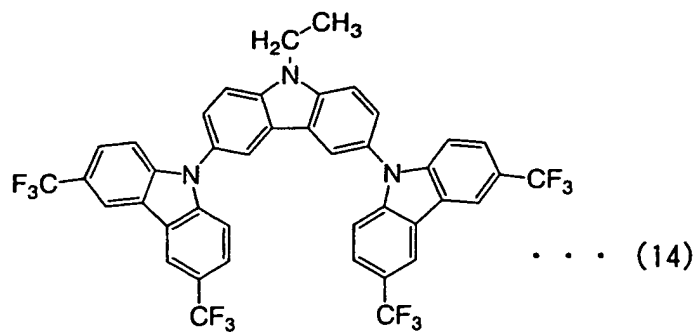
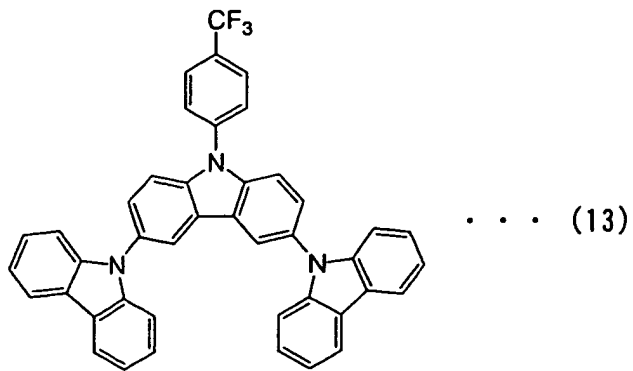


如此方式增加世代，即可形成咪唑骨架按樹狀相連的樹枝狀聚合物構造之咪唑衍生物。另外，具有本發明之樹枝狀聚合物構造之咪唑衍生物中，在一般式(1)所表示的構造之中，亦包含於某世代以後之一部分中不存在內部分枝咪唑(Z)及端咪唑(E)，或不存在端咪唑(E)之亦即在一部分中具有缺陷構造之樹枝狀聚合物在內。

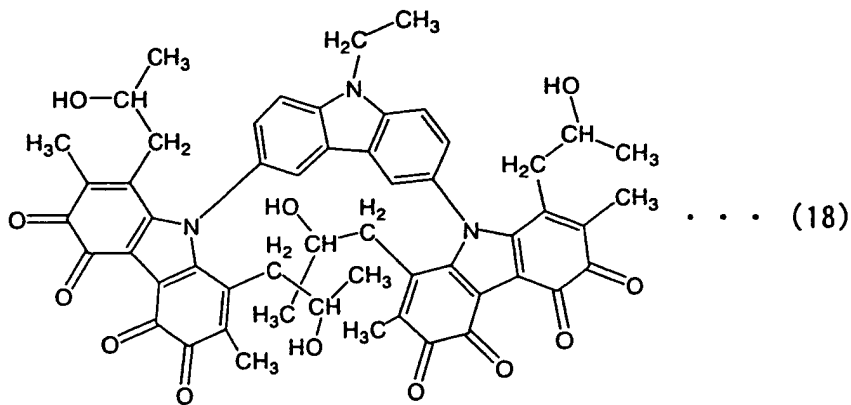
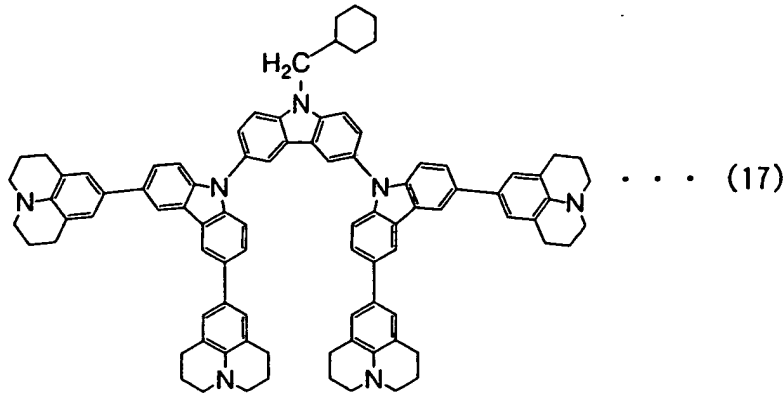
再者，本發明中所形成的咪唑衍生物而言，如適當改變一般式(2)至(4)中的 R_1 至 R_8 之構造，即可形成構造式(12)至(18)所表示的咪唑衍生物。



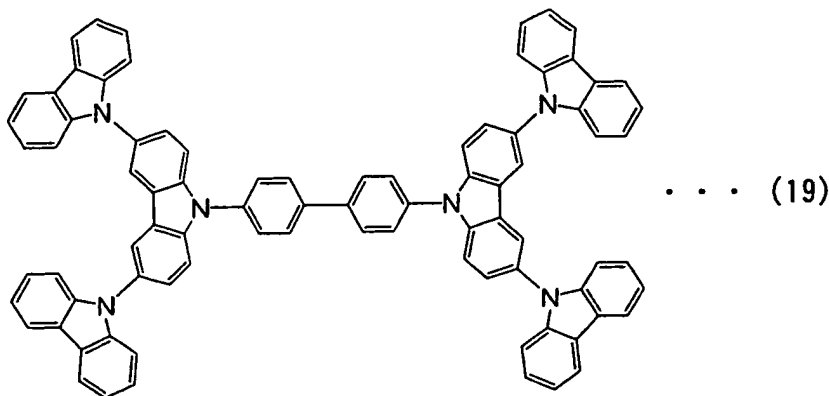
(12)



(13)

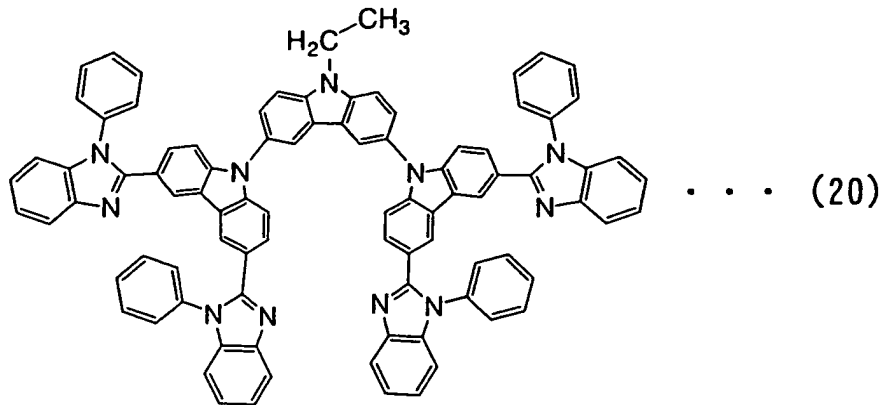


又，包含一般式 (5) 至 (7) 所表示的複數個第 1 世代 (G_1) 的咪唑衍生物而言，可例舉：以構造式 (19) 所表示的構造。具體上，具有對一般式 (2) 所表示的核心咪唑 (I) 之 C_A 、 C_B ，一般式 (3) 所表示的內部分枝咪唑 (Z) 之 N_A 分別共價結合，並對內部分枝咪唑之 C_A 、 C_B ，一般式 (4) 所表示的端咪唑 (E) 之 N_A 分別共價結合，而核心咪唑之 X_2 為聯苯基， R_1 至 R_8 為氫，並 $k=2$ 時的構造。

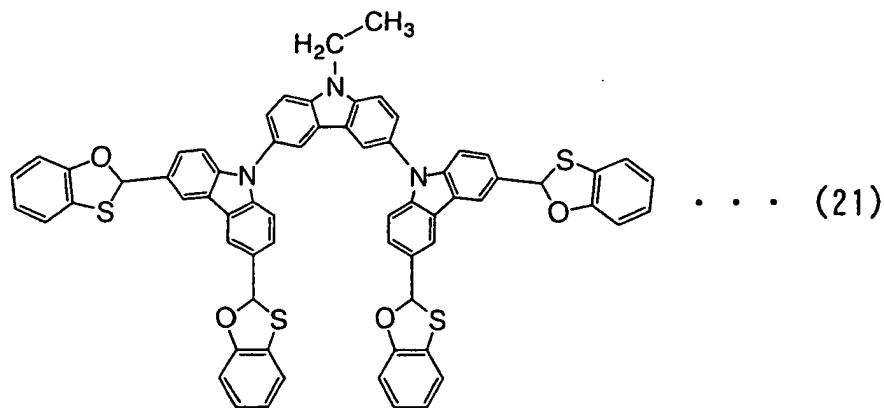


(14)

再者，本發明之咪唑衍生物，如將一般式(2)至(4)中的 R_1 至 R_8 ，以及前述一般式(6)中之 R_9 之構造適當改變為構造式(8)所表示的雜環殘基之中的任一，即可形成構造式(20)至(32)所表示的咪唑衍生物。

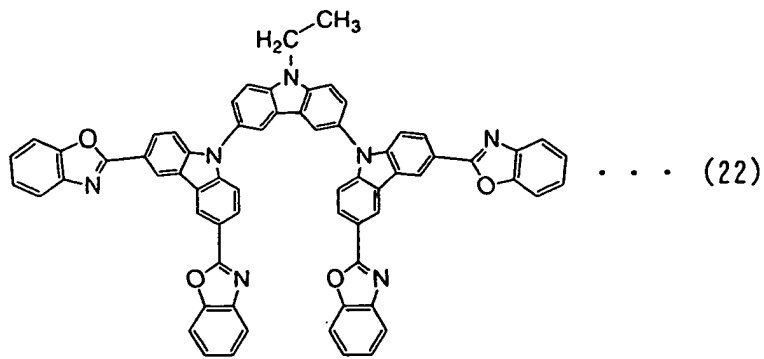


1-苯基-1H-苯并咪唑基

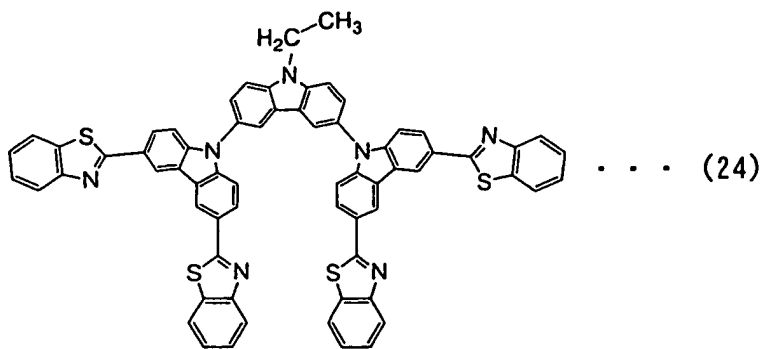
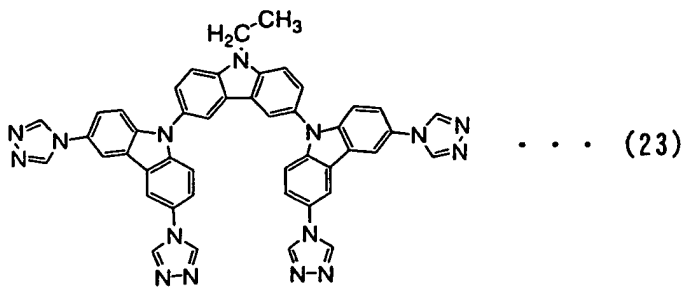


苯并噁硫唑基

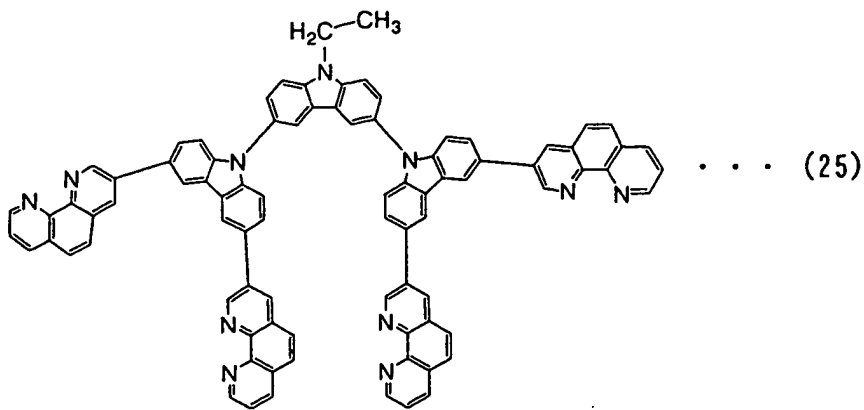
(15)



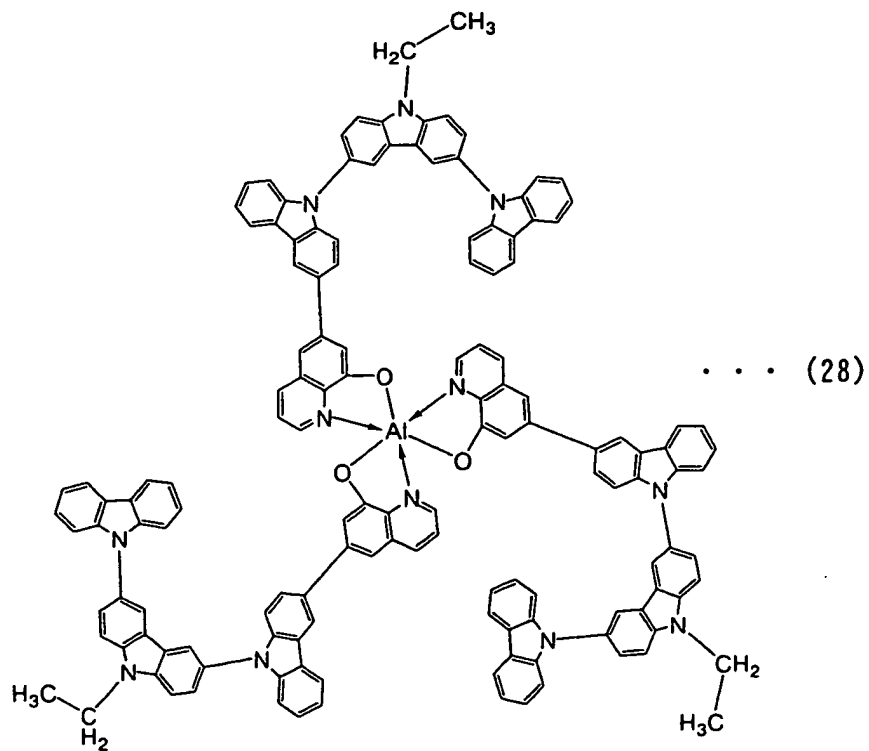
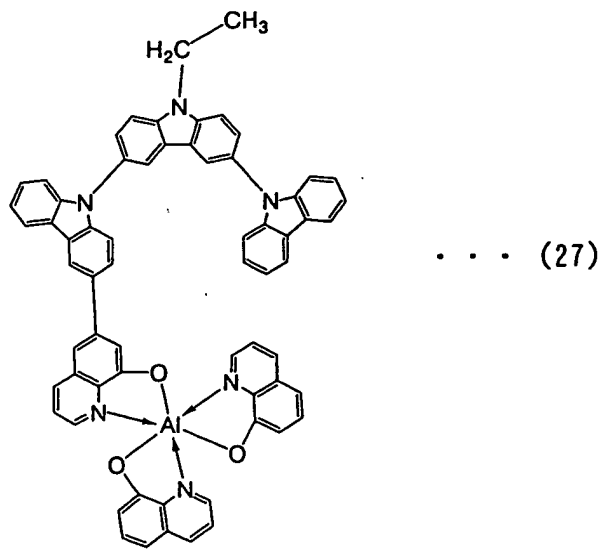
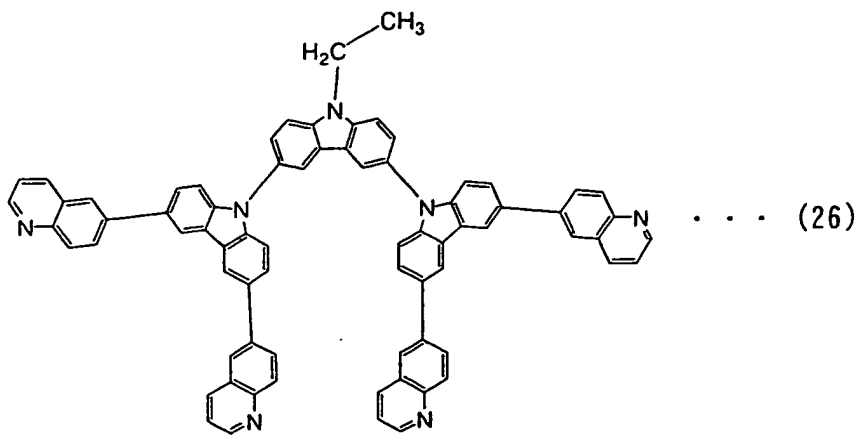
苯并咪唑基



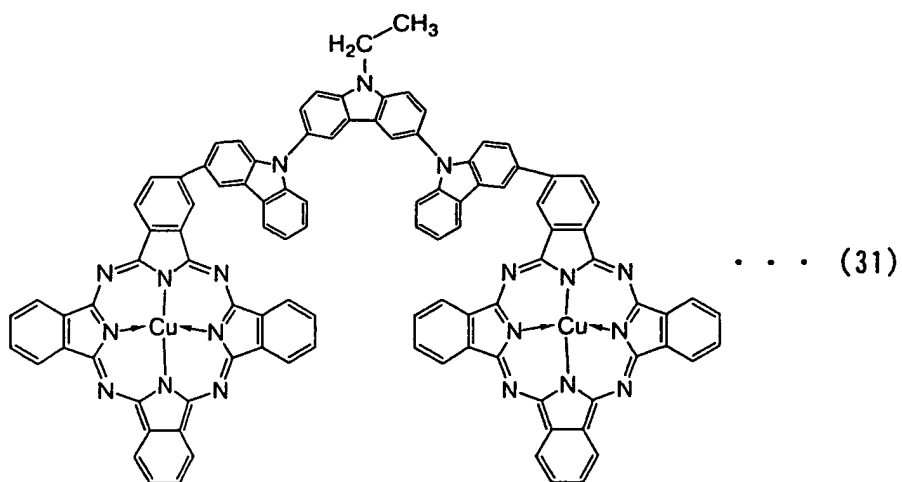
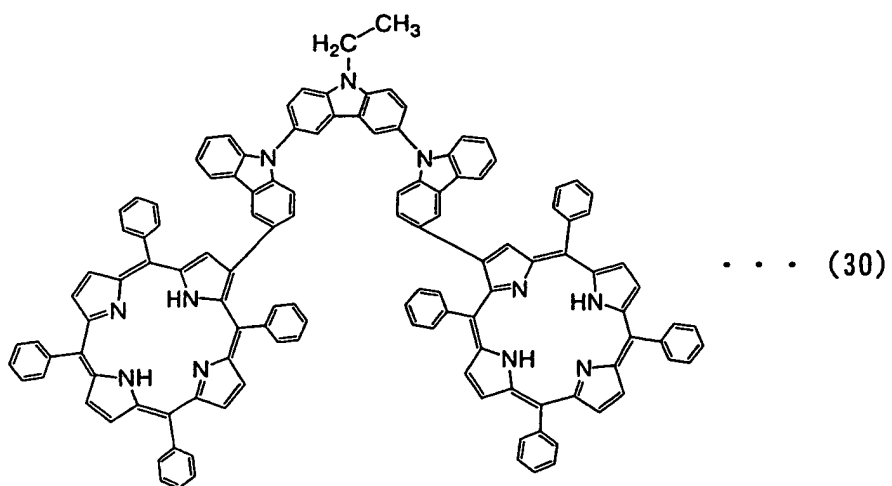
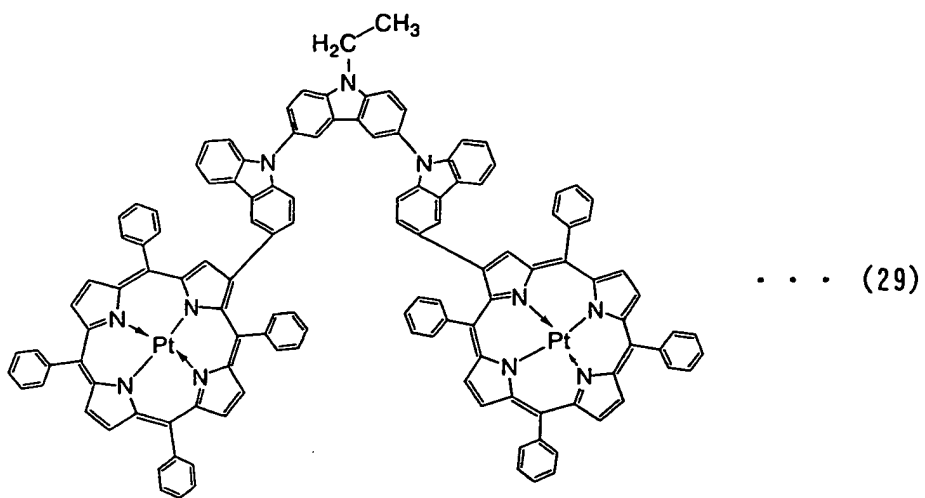
苯并噻唑基



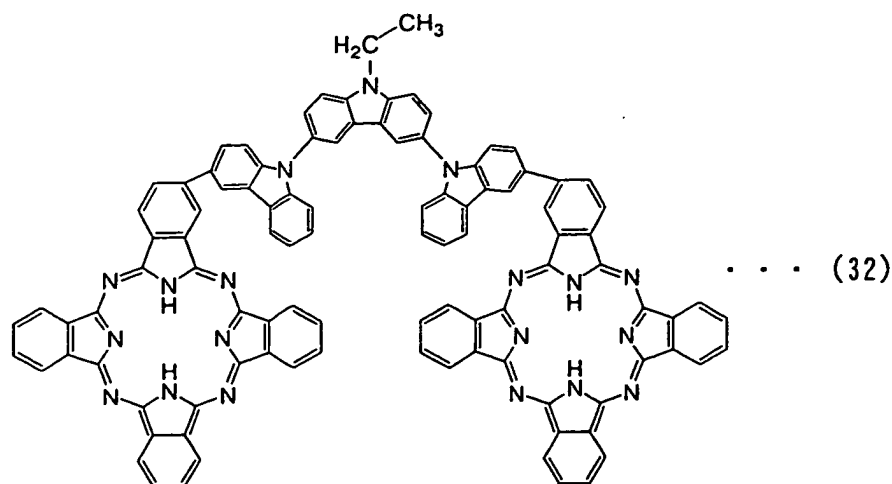
(16)



(17)



(18)



在此，構造式（8）所表示的構造，係可用於本發明的雜環殘基之具體性一例，而雜環殘基可使用咪唑基、噁硫唑基、噁唑基、三唑基、噻唑基、菲繞啉基等。

由於本發明之咪唑衍生物，具有咪唑骨架按樹狀相連的樹枝狀聚合物構造之故，分子量大而形成立體構造。因此，耐熱性良好而具有不易結晶化（亦即，成膜性良好）的缺點。

（實施形態2）

本發明可使用實施形態1所表示的咪唑衍生物以形成有機半導體元件。另外，在有機半導體元件之中，形成活性層的膜之平坦性對元件之特性容易產生影響的縱型電晶體（SIT）中，如使用具有優異的耐熱性且在成膜時不易結晶化的本發明之咪唑衍生物，則在達成有機半導體元件之耐用壽命延長上 useful。

(19)

(實施形態3)

再者，本發明中，可使用實施形態1所表示的咪唑衍生物以形成發光元件。

在此，本發明中的發光元件之元件構成，基本上，係在一對電極（陽極及陰極）間夾持有含有包括上述咪唑衍生物的發光物質的層（適當組合電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電洞阻止層（hole blocking 層）、電子傳輸層、電子注入層等所構成者）的構成，而例如在具有陽極/電洞注入層/發光層/電子傳輸層/陰極、陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/陰極、陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/電子注入層/陰極、陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電洞阻止層/電子傳輸層/電子注入層/陰極等之構成的發光元件中，可於發光層或電洞傳輸層中使用前述咪唑衍生物。

又，本發明之發光元件，較佳為由基板所支持者，對該基板則並無特別限制，而可使用用為在來之發光元件者，例如，可使用由玻璃、石英、透明塑膠等所成者。又，本發明之發光元件之陽極材料而言，較佳為使用功函數（work function）大的（功函數4.0eV以上）金屬、合金、電氣傳導性化合物，以及此等混合物。在此，陽極材料之具體例而言，可使用：除ITO（錫銦氧化物）、氧化銦中混合有2至20[%]之氧化鋅（Zno）的IZO（銦鋅氧化物）之外，尚可使用金（Au）、白金（Pt）、鎳（Ni）、鎢（W）、鉻（Cr）、鉬（Mo）、鐵（Fe）、鈷（Co）、銅

(20)

(Cu)、鈀(Pd)、或金屬材料之氮化物(TiN(氮化鈦))。

另一方面，陰極材料而言，較佳為使用功函數小(工作函數 3.8eV 以下)的金屬、合金、電氣傳導性化合物，以及此等混合物。在此，陰極材料之具體例而言，可使用：屬於元素周期表之1族或2族的元素，亦即，除可使用Li(鋰)或Cs(銫)等之鹼金屬，以及Mg(鎂)、Ca(鈣)、Sr(銻)等之鹼土類金屬，以及含有此等金屬的合金(Mg:Ag、Al:Li)或化合物(LiF(氟化鋰)、CsF(氟化銻)、CaF₂(氟化鈣)之外，尚可使用含有稀土類金屬的過渡金屬，惟亦可使用層合有Al(鋁)、Ag(銀)、ITO等之金屬(包含合金)。

另外，上述的陽極材料及陰極材料，可藉由沈積法、濺鍍(sputterin)法等而形成薄膜以形成各陽極及陰極。膜厚較佳為作成10至500nm。

又，本發明之發光元件中，因含有發光物質的層中的載體之再結合所產生的光，將成為從陽極或陰極之一方或雙方射出的構成。又，如從陽極射出光線時，使用透光性之材料形成陽極，如從陰極側射出光線時，則使用透光性之材料形成陰極。

又，含有發光物質之層可使用周知之材料，亦可使用低分子系材料及高分子系材料之任一。另外，形成含有發光物質的層之材料方面，不只僅由有機化合物材料所成者，亦可包括在一部分中含有無機化合物的構成。

(21)

在此，含有發光物質的層，係可組合：由電洞注入性材料所成的電洞注入層，由電洞傳輸性材料所成的電洞傳輸層，由發光性材料所成的發光層，由電洞阻擋性材料所成的電洞阻擋層（hole blocking層），由電子傳輸性材料所成的電子傳輸層，由電子注入性材料所成的電子注入層等並加以層合而形成。

本發明中，如將咪唑衍生物用為發光層時，亦可於一對電極間所形成之含有發光物質的層中組合發光層以外之層並層合形成，以形成發光元件。另外，此時含有發光物質的層，可作成除發光層之外，尚可將電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻止層、電子傳輸層、或者電子注入層等視需要加以組合並層合的構成。在此情形所用之具體性材料係如下所述。

電洞注入性材料而言，祇要是有機化合物，卞啉系之化合物為有效，而可使用酞菁（以下，簡記 H_2-Pc ）、銅酞菁（以下，簡記 $Cu-Pc$ ）等。又，亦有對電導性高分子化合物施加化學摻雜（doping）的材料，亦可使用將聚苯乙烯磺酸（以下，簡記PSS）摻雜的聚乙炔基二羥基噻吩（以下，簡記PEDOT）等。

又，電洞傳輸性材料而言，芳族胺（亦即，具有苯環—氮之結合者）之化合物很合適。廣泛被採用的材料而言，可例舉：除 N, N' -雙（3-甲苯基）- N, N' -二苯基-[1, 1'-聯苯基]-4, 4'-二胺（以下，簡記TPD）之外，尚有屬於其衍生物的4, 4'-雙[N -（1-萘基）- N -苯基-胺基]-聯

(22)

苯（以下，簡記 α -NPD），或 4, 4', 4''-參（N-咪唑基）-三苯基胺（以下，簡記 TCTA），4, 4', 4''-參（N, N-二苯基-胺基）-三苯基胺（以下，簡記 TDATA），4, 4', 4''-參 [N-（3-甲苯基）-N-苯基-胺基]-三苯基胺（以下，簡記 MTDATA）等之星炸（star-burst）型芳族胺化合物。

電子傳輸性材料而言，參（8-奎寧鎂）鋁（以下，簡記 Alq₃）、參（4-甲基-8-奎寧鎂）鋁（以下，簡記 Almq₃）、雙（10-羥基苯并[h]-奎寧鎂）鉍（以下，簡記 BeBq₂）等之具有奎寧骨架或苯并奎寧骨架的金屬錯合物，或屬於混合配位子錯合物（mixed ligand complex）的雙（2-甲基-8-奎寧鎂）-（4-羥基-聯苯基）-鋁（以下，簡記 BAlq）等很合適。又，亦有具有雙 [2-（2-羥基苯基）-苯并噁唑鎂]鋅（以下，簡記 Zn（BOX）₂）、雙 [2-（2-羥基苯基）-苯并噻唑鎂]鋅（以下，簡記 Zn（BTZ）₂）、參（2-（2'-羥基苯基）-1-苯基-1H-苯并咪唑鎂）鋁（以下，簡記 Al（PBI）₃）等之噁唑系、噻唑系、苯并咪唑配位子的金屬錯合物。

再者，除金屬錯合物以外，尚可使用：如 2-（4-聯苯基）-5-（4-第三丁基苯基）-1, 3, 4-噁二唑（以下，簡記 PBD）、1, 3-雙 [5-（對第三丁基苯基）-1, 3, 4-噁二唑-2-基]苯（以下，簡記 OXD-7）等之噁二唑衍生物，如 3-（4-第三丁基苯基）-4-苯基-5-（4-聯苯基）-1, 2, 4-三唑（以下，簡記 P-EtTAZ）等之三唑衍生物，如鹼性菲

(23)

咯啉 (baso phenanthroline) (以下, 簡記 Bphen)、鹼性去甲基奎寧 (baso cupreine) (以下, 簡記 BCP) 等之菲咯啉衍生物, 如 2, 2', 2''-(1, 3, 5-苯三基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑) (以下, 簡記 TPBI)、1, 3, 5-參(4, 4', 4''(1-苯基-1H-苯并咪唑基)-苯唑基)-苯 (以下, 簡記 TPBIBB)、N-苯基-2, 4, 5, 7-肆(1-苯基-1H-苯并咪唑) (以下, 簡記 PBIC) 等之苯并咪唑衍生物。

又, 電洞阻擋性材料而言, 可使用上述的 BA1q、OXD-7、TAZ、P-EtTAZ、Bphen、BCP等。

另外, 亦可將咪唑衍生物作為發光層之主材料, 或客材料使用。

將咪唑衍生物作為發光層之主材料時之客材料而言, 除可使用喹啉酮 (quinacridone)、二乙基喹啉酮 (DEQ)、四芞 (rubrene)、芘 (perylene)、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX、DCM、DCJT之外, 尚可使用參(2-苯基吡啶)銻 (以下, 簡記為 Ir(ppy)₃)、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基-21H, 23H-卟啉-白金 (以下, 簡記為 PtOEP) 等之三態發光材料 (磷光材料)。

又, 將咪唑衍生物作為發光層之客材料時之主材料而言, 可使用 TPD、 α -NPD、TCTA、PBD、OXD-7、BCP等。

再者, 在本發明中, 如將咪唑衍生物用為電洞傳輸層時, 含有發光物質之層, 可將至少在陽極側所形成的含有咪唑衍生物的電洞傳輸層、發光層、在陰極所形成的電子

(24)

傳輸層加以層合並形成而製得。另外，在此情形，用為發光層的發光性材料而言，除 Alq_3 、 Almq_3 、 BeBq_2 、 BALq 、 $\text{Zn}(\text{BOX})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ 等之金屬錯合物之外，尚各種螢光色素為有效。

如上所述，如使用耐熱性或電洞傳輸性優異，且具有在成膜時難於結晶化等之材料特性的本發明之咪唑衍生物以形成發光電子，即可降低發光元件驅動電壓以達成耐用壽命長期化。

【實施方式】

[實施例 1]

以下，就本發明之咪唑衍生物之合成例，以及實施例加於說明，惟本發明並不因此等例子而受限定。

(合成例 1)

(N-乙基-3,6-二(N-咪唑基)咪唑之合成法)

將 N-乙基-3,6-溴代咪唑 (3.53g, 10 毫莫耳)，咪唑 (3.51g, 21 毫莫耳)，第三丁醇鈉 (2.88g, 30 毫莫耳) 之甲苯懸濁液加以冷凍脫氣。在氬、氮等之惰性氣體氣氛下，添加雙(二仲苄基丙酮)鈀(O) ($\text{Pd}(\text{bda})_2$) 0.22g (0.4 毫莫耳)，三第三丁基膦 10% 己烷溶液 1.2g (0.6 毫莫耳)，在 80 °C 下攪拌 6 小時。加水後，添加二乙醚並攪拌。將析出物加以減壓過濾，並在減壓下乾燥濾渣。使用乙酸乙酯與氯仿混合溶劑實施所得固體之再結

(26)

，在薄膜之情形，對激發波長（345nm）獲得在413nm具有最大峰值的螢光光譜，而在溶液之情形，則對激發波長（295nm）獲得在407nm具有最大峰值的螢光光譜（如第8圖）。

又，N-乙基-3,6-二(N-咪唑基)咪唑之薄膜，以及溶液（溶劑：二氯甲烷）實施紫外·可視領域吸收光譜之測定的結果，在薄膜之情形，在344nm獲得最大吸收波長，而在溶液之情形，在342nm獲得最大吸收波長（如第9圖）。

本實施例，係將本發明之咪唑衍生物用為含有發光物質的層之一部分以製作發光元件的情形，具體上，使用第1圖就將本發明之咪唑衍生物作為含有發光物質的層之發光層之主材料使用時的元件構造加以說明。

首先，於基板100上形成發光元件之第1電極101。在此，本實施例中，第1電極101係作為陽極發揮功能。作為材料而使用本身為透明電導膜的ITO膜，依濺鍍法形成110nm之膜厚。

其次，於第1電極（陽極）101上形成含有發光物質的層102。在此，本實施例中含有發光物質的層102，具有由：電洞注入層111、電洞傳輸層112、發光層113、電洞阻擋層114、電子傳輸層115所成的層合構造。

將形成有第1電極101的基板按將形成有第1電極101的面作成下方之方式固定於市售之真空沈積裝置之基板保持器上，於真空沈積裝置之內部所配備的蒸發源中置入銅酞

(27)

菁（以下，簡記 Cu-Pc），依採用電阻加熱法的沈積法，按 20nm 之膜厚形成電洞注入層 111。在此，形成電洞注入層 111 的材料而言，可使用周知之電洞注入性材料。

其次，使用電洞傳輸性優異的材料以形成電洞傳輸層 112。形成電洞傳輸層 112 的材料而言，可使用周知之電洞傳輸性材料，惟在本實施例中，則依同樣方法按 30nm 之膜厚形成 4, 4'-雙 [N- (1-萘基) -N-苯基胺基] 聯苯（以下，簡記為 α -NPD）。

其次，形成發光層 113。在此，在發光層 113 中電洞與電子再結合，並產生發光。本實施例中，在形成發光層 113 的材料之中，為主材料使用本發明之咪唑衍生物，而與周知之客材料一起沈積以形成。另外，在本實施例中，作為主材料所用的咪唑衍生物，而使用化學式 (9) 所表示的 N-乙基-3, 6-二 (N-咪唑基) 咪唑（以下，簡記 EtCz₂Cz），並作為賓材料而使用屬於銥錯合物的參 (2-苯基吡啶) 銥（以下，簡記 Ir (ppy)₃），按 Ir (ppy)₃ 能成為 3wt% 之方式依共沈積法形成 20nm 之膜厚。

其次，形成電洞阻擋層 114。形成電洞阻擋層 114 的材料而言，可使用周知之電子傳輸性材料，惟本實施例中則使用 BCP，並依沈積法形成 10nm 之膜厚。

其次，形成電子傳輸層 115。形成電子傳輸層 115 的材料而言，可使用周知之電子傳輸性材料，惟本實施例中則使用 Alq₃，並依沈積法形成 40nm 之膜厚。

如此方式，在形成經層合電洞注入層 111、電洞傳輸

(28)

層 113、發光層 113、電洞阻擋層 114，以及電子傳輸層 115 所形成之含有發光物質的層 102 之後，依濺鍍法或沈積法形成作為陰極發揮功能的第 2 電極 103。另外，本實施例中，依沈積法於含有發光物質的層 102 上形成鋁鋰合金 (Al:Li) (100nm) 以製得第 2 電極 103。

如上所述，即可形成使用本發明之咪唑衍生物的發光元件。

再者，本發明之咪唑衍生物，能降低使用該咪唑衍生物所形成的層之 HOMO 準位，並拓寬全體之能量隙 (energy gap)。因此，如本實施例所表示，作為需要能量隙的寬潤度的主材料而使用本發明之咪唑衍生物，係非常有效的作法。又，由於咪唑衍生物具有優異的耐熱性且在成膜時難於結晶化之故，可達成發光元件之耐用壽命長期化。

[實施例 2]

本實施例中，表示與實施例 1 不相同的本發明之咪唑衍生物以及使用該衍生物的發光層之賓材料之例子。

(合成例 2)

(N-苯基-3,6-二(N-咪唑基)咪唑之合成)

對 N-苯基-3,6-二溴代咪唑 24.3g (100 毫莫耳) 之冰醋酸 (500mL) 溶液，添加 N-碘代琥珀醯亞胺 44.9g (200 毫莫耳)，在室溫下攪拌一夜。於反應混合物中添

(32)

之際將釋出光子 (photon) ，其結果，相當於 Alq 之頻帶隙 (band gap) 的能量將作為光而被觀察到。因而可知，本發明之樹枝狀聚合物，亦即，N-苯基-3,6-二 (N-咔唑基) 咔唑可作為優異的電洞傳輸材料發揮功能的事實。

[實施例 3]

本實施例係作為發光層之客材料而使用本發明之咔唑衍生物的情形，將使用第 2 圖就與實施例 1、2 之構成不相同的部分加以說明。因而，本實施例中，由於第 1 電極、第 2 電極、電洞注入層、電洞傳輸層之構成方面係與實施例 1、實施例 2 相同之故，省略其說明。

如第 2 圖所示，在第 1 電極 201 上所形成的含有發光物質的層 202 之中，與電洞傳輸層 212 相接所形成的發光層，可由主材料與屬於本發明之咔唑衍生物的客材料之使用而形成。

具體而言，使用作為主材料的 TPBI，及作為客材料的化學式 (9) 所表示的 EtCz₂Cz (10wt%) ，按 20nm 之膜厚而依共沈積法形成。

其次，形成電子傳輸層 214。形成電子傳輸層 214 的材料而言，可使用周知之電洞傳輸性材料，惟在本實施例中，係使用 TPBI，並按 30nm 之膜厚依沈積法形成。

如此方式，在經層合電洞注入層 211、電洞傳輸層 212、發光層 213、以及電子傳輸層 214 所形成的含有發光物質的層 202 上形成第 2 電極 203，即可形成使用本發明之咔唑

(33)

衍生物的發光元件。

由於本發明之咪唑衍生物具有電洞傳輸性之同時尚具有發光性之故，如本實施例所表示般可作為含有發光物質的層之發光層中的客材料使用。又，由於咪唑衍生物具有優異的耐熱性且在成膜時難於結晶化之故，可達成發光元件之耐用壽命長期化。

[實施例 4]

本實施例係為發光層而使用本發明之咪唑衍生物的情形，將使用第 3 圖就與實施例 1 至 3 之構成不相同的部分加以說明。因而，本實施例中，由於第 1 電極、第 2 電極、電洞注入層之構成方面係與實施例 1、實施例 2 相同之故，省略其說明。

如第 3 圖所示，在第 1 電極 301 上所形成的含有發光物質的層 302 之中，與電洞注入層 311 相接所形成的發光層 312，可由本發明之咪唑衍生物之使用而形成。

具體而言，使用化學式 (9) 所表示的 EtCz_2Cz (10wt%)，按 50nm 之膜厚依沈積法形成。

其次，形成電子傳輸層 313。形成電子傳輸層 313 的材料而言，可使用周知之電子傳輸性材料，惟在本實施例中，係使用具有電子傳輸性且具有電洞阻擋性的 BCP，並按 50nm 之膜厚依沈積法形成。

如此方式，在經層合電洞注入層 311、發光層 312、以及電子傳輸層 313 所形成的含有發光物質的層 302 上形成第

(34)

2電極303，即可形成使用本發明之咪唑衍生物的發光元件。

由於本發明之咪唑衍生物具有電洞傳輸性之同時尚具有發光性之故，如本實施例所表示般可作為含有發光物質的層之發光層，而單獨使用。又，由於咪唑衍生物具有優異的耐熱性且在成膜時難於結晶化之故，可達成發光元件之耐用壽命長期化。

[實施例5]

本實施例係將本發明之咪唑衍生物用為含有發光物質的層之一部分以製作發光元件的情形，將就與實施例1至實施例4所表示的情形不相同的構成加以說明。具體而言，係將本發明之咪唑衍生物用於含有發光物質的層之電洞傳輸層的情形，將使用第4圖就與實施例1至實施例3之構成不相同的部分加以說明。因而，本實施例中，由於第1電極、第2電極、電洞注入層、電洞傳輸層之構成方面係與實施例1至實施例4相同之故，省略其說明。

如第4圖所示，在第1電極410上所形成的含有發光物質的層402之中，與電洞注入層411相接所形成的電洞傳輸層412，可由本發明之咪唑衍生物之使用而形成。

具體而言，使用化學式(9)所表示的 EtCz_2Cz ，按30nm之膜厚依沈積法形成。

其次，形成電子傳輸性發光層413。形成電子傳輸性發光層413的材料而言，可使用周知之具有電子傳輸性且

(35)

發光性的材料，惟在本實施例中，係使用 Alq_3 ，並按 50nm 之膜厚依沈積法形成。

如此方式，在經層合電洞注入層 411、電洞傳輸層 412，以及電子傳輸性發光層 413 所形成的含有發光物質的層 402 上形成第 2 電極 403，即可形成使用本發明之咪唑衍生物的發光元件。

由於本發明之咪唑衍生物具有電洞傳輸性之故，如本實施例所表示般可用於含有發光物質的層之電洞傳輸層。又，由於咪唑衍生物具有優異的耐熱性且在成膜時難於結晶化之故，可達成發光元件之耐用壽命長期化。

[實施例 6]

本實施例中，係就將本發明之咪唑衍生物作為屬於有機半導體元件之一種的軸向電晶體 (SIT) 之活性層使用的情形加以說明。

元件構造而言，如第 5 圖所示，採用將由本發明之咪唑衍生物所成薄膜狀之活性層 502 使用源電極 501 及汲電極 503 夾住，而閘電極 504 係被埋在活性層 502 中的構造。在此，505 係為施加閘電極之用的手段，506 係為控制源—汲電極間之電壓之用的手段。

在如此的元件構造中，如在未施加閘電壓的狀態下對源—汲電極間施加電壓時，則會流動如同發光元件時般的電流 (亦即，成為 ON (通) 的狀態)。並且，如其狀態下施加閘電壓，則在閘電極 504 周邊產生缺乏層 (

(36)

depletion layer) ，以致電流即不會流動（亦即，成爲 OFF（斷）的狀態）。由於上述機構，而可作爲電晶體作用。

在本實施例中所表示的軸向電晶體，由於形成活性層的膜之平坦性容易對元件之特性產生影響之故，具有優異的耐熱性且不致於結晶化之下能成膜的本發明之咪唑衍生物之使用，係在達成有機半導體元件之耐用壽命長期化方面有效。

[實施例 7]

本實施例中，係使用第 6 圖，就於像元件具有依本發明所形成的發光元件的發光裝置加以說明。在此，第 6（A）圖係表示發光裝置的正面圖。第 6（B）圖係將第 6（A）圖按 A-A' 所切斷的剖面圖。虛線所表示的 601 爲驅動電路部（源電極側驅動電路），602 爲像元部，603 爲驅動電路部（閘電極側驅動電路）。又，604 爲封閉基板，605 爲密封劑，而被密封劑 605 所包圍的內側，係成爲空間 607。

在此，608 係爲傳送輸入於源電極側驅動電路 601 及閘電極側驅動電路 603 的信號之用的配線，將從成爲外部輸入端子的 FPC（flexible print circuit，軟性印刷電路）609 接收視訊（video）信號、時鐘（clock）信號、啓動（start）信號、復位（reset）信號等。另外，在此雖僅圖示 FPC，惟此 FPC 上可安裝有印刷電路板（PWB）。本說明書的發光裝置上，不僅發光裝置本體，尙包含對此裝置安

(37)

裝有 FPC 或 PWB 者。

其次，使用第 6 (B) 圖，就剖面構造加以說明。基板 610 上雖然形成有驅動電路部及像元部，惟在此圖中表示有屬於驅動電路部的源電極側驅動電路 601，及像元部 602。

另外，在源電極側驅動電路 601 上形成有組合 N 通道型薄膜電晶體（以下，將薄膜電晶體簡記 TFT）623 及 P 通道 TFT 624 的 CMOS（Complementary Metal Oxide，互補式金屬氧化物半導體）電路。又，形成驅動電路的 TFT，可由周知之 CMOS 電路，PMOS（P 通道金屬氧化物半導體）電路或 NMOS（N 通道金屬氧化物半導體）電路所形成。又，本實施例中，係表示基板上形成有驅動電路的驅動器一體型，惟不一定需要如此，亦可不在基板上而形成在外部。

又，像元部 602 係由包含開關用 TFT 611，及電流控制用 TFT 612 及對其汲電極按電氣性方式所連接的第 1 電極 613 的複數個像元所形成。在此，按覆蓋第 1 電極 613 之端部之方式形成有絕緣物 614。在此，使用正片型之感光性丙烯酸樹脂膜加以形成。

又，為使成膜性良好起見，作成於絕緣部 614 上端部或下端部具有曲率的曲面的方式。例如，作為絕緣部 614 之材料而使用正片型之感光性丙烯酸酯時，較佳為僅在絕緣部 614 上端部具有曲率半徑（ $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $3\ \mu\text{m}$ ）的曲面。

又，作為絕緣物 614，亦可使用因感光性之光而對蝕

(38)

刻劑成爲不溶解性的負片型，或因光而對蝕刻劑成爲溶解性的正片型之任一種。

第1電極613上，分別形成有含有發光物質的層616，及第2電極617。在此，作爲陽極而發揮功能的用爲第1電極613的材料而言，較佳爲使用功函數大的材料。例如，除可使用ITO（銦錫氧化物）膜，銦鋅氧化物（IZO）膜，氮化鈦膜，鉻膜，鎢膜，Zn（鋅）膜，Pt（鉑）膜等之單層膜之外，尚可使用：與以氮化鈦及鋁爲主成分的膜的層合，與以氮化鈦膜與鋁爲主成分的膜與氮化鈦膜的3層構造等。在此，如作成層合構造，則作成配線時之電阻低，可獲得良好的有電阻的接觸（ohmic contact），更可作爲陽極發揮功能。

又，含有發光物質的層616，可由使用沈積遮罩（mask）的沈積法、或噴墨法形成。含有發光物質的層616中，含有本發明之咪唑衍生物。又，與此等咪唑衍生物所用的材料而言，可爲低分子系材料、中分子材料（包括低聚合物、樹枝狀聚合物）、或高分子系材料。又，用爲含有發光物質的材料而言，通常，係按單層或層合方式使用有機化合物的情形較多，惟本發明中，則包括爲由有機化合物所成膜之一部分使用無機化合物的構成。

再者，用爲含有發光物質的層616上所形成的第2電極（陰極）617的材料而言，可使用功函數小的材料（Al、Ag、Li、Ca、或此等金屬之合金MaAg、MgIn、AlLi、CaF₂、或CaN）。另外，如欲使在含有發光物質的層616

(39)

所產生的光穿透第2電極617時，則作為第2電極（陰極）617，較佳為使用使膜厚變薄的金屬薄膜，與透明電導膜（ITO（氧化銦氧化錫合金）、氧化銦氧化鋅合金（ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ）、氧化鋅（ ZnO ）等）的層合。

再者，使用密封劑605使封閉基板604與元件基板610貼合，即成為被元件基板610，封閉基板604，以及密封劑605所包圍的空間607中配備有發光元件618的構造。在此，對空間607中，除填充有惰性氣體（氮氣或氬氣等）的情形之外，尚包括被密封劑605所填充的構成。

另外，密封劑605較佳為使用環氧系樹脂。又，此等材料較佳為儘量不會穿透水分或氧氣的材料。又，作為用於封止基板604的材料，除玻璃基板或石英基板之外，尚可使用由FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics，玻璃纖維加強塑膠）、PVF（聚氟乙烯）、聚酯薄膜（mylar）、聚酯或丙烯酸酯等所成的塑膠基板。

如上述方式，可製得具有依本發明所形成的發光元件的發光裝置。

另外，本實施例中所表示的發光裝置，係能將實施例1至實施例4所表示的發光元件之構成自由組合以實施。

[實施例8]

本實施例中，就將例如實施例7中所形成的發光裝置含於其一部分中的種種電氣器具加以說明。

使用依本發明所形成的發光裝置所製作的電氣器具而

(40)

言，可例舉：視訊攝影機、數位照相機、風鏡（goggles）型顯示器（頭載式顯示器）、導航系統、音響再生裝置（車內音響、音響組件等）、筆記型個人電腦、遊戲機器、攜帶型資訊端末機（攜帶型電腦、行動電話、攜帶型遊戲機或電子書本等），具備有記錄媒體的影像再生裝置（具體上為具備有將數位視訊磁碟（DVD）等之記錄媒體再生並能顯示其影像的顯示裝置的裝置）等。第7圖中表示此等電氣器具之具體例。

第7（A）圖係一種顯示裝置，包含：箱體2001、支持台2002、顯示部2003、擴音器部2004、視訊輸入端子2005等。將依本發明所形成的發光裝置使用於其顯示部，即可製作。在此，顯示裝置可包含個人電腦用、電視機（TV）播放收訊用、廣告顯示用等之所有全部資訊顯示用裝置。

第7（B）圖係一種筆記型個人電腦，包含：本體2201、箱體2202、顯示部2203、鍵盤2204、外部連接盤2205、按點式滑鼠2206等。將依本發明所形成的發光裝置使用於其顯示部2203，即可製作。

第7（C）圖係一種攜帶型電腦，包含：本體2301、顯示部2302、開關2303、操作鍵2304、紅外線埠（port）2305等。將依本發明所形成的發光裝置使用於其顯示部，即可製作。

第7（D）圖係一種具備有記錄媒體的攜帶型之影像再生裝置（具體上為DVD再生裝置），包含：本體2401、

(41)

箱體 2402、顯示部 A 2403、顯示部 B 2404、記錄媒體讀取部 2405、操作鍵 2406、擴音器部 2407等。在此所舉的記錄媒體係指 DVD 等。顯示部 A 2403 主要顯示影像資訊，而顯示部 B 2404 主要顯示文字資訊，惟將依本發明所形成的發光裝置使用於此等顯示部 A 2404、B 2404，即可製作。在此，具備有記錄媒體的影像再生裝置中，包含家庭用遊戲機器等。

第 7 (E) 圖係一種風鏡型顯示器 (頭載式顯示器) ，包含：本體 2501、顯示部 2502、臂部 2503。將依本發明所形成的發光裝置使用於其顯示部 2502，即可製作。

第 7 (F) 圖係一種視訊攝影機，包含：本體 2601、顯示部 2602、箱體 2603、外部連接埠 2604、遙控接收信號部 2605、收像部 2606、電池 2607、聲音輸入部 2608、操作鍵 2609、接目部 2610 等。將依本發明所形成的發光裝置使用於其顯示部 2602，即可製作。

第 7 (G) 圖係一種行動電話，包含：本體 2701、箱體 2702、顯示部 2703、聲音輸入部 2704、聲音輸出部 2705、操作鍵 2706、外部連接埠 2707、天線部 2708 等。將依本發明所形成的發光裝置用於顯示部 2703，即可製作。

如上述，依本發明所形成的發光裝置之適用範圍極為廣潤，又由於用於發光裝置的發光元件，係使用本發明之咪唑衍生物所形成之故，具有驅動電壓低、耐用壽命較長的特徵。因而，如將此發光裝置適用於所有領域之電氣器具，則可實低消費電力化、耐用壽命長期化。

(42)

[產業上之利用可能性]

由於本發明之實施，即可製得耐熱性或電洞傳輸性優異且不致於結晶化之下能成膜的咪唑衍生物。又，如使用上述咪唑衍生物以製作有機半導體元件、發光元件以及電子機器，即可提供驅動電壓低，耐用壽命長期化的有機半導體元件、發光元件以及電子機器。再者，如使用上述發光元件以作成發光裝置，則可提供消費電力低、耐用壽命長期化的發光裝置。

【圖式簡單說明】

- 第1圖：說明本發明之發光元件之元件構造的圖。
- 第2圖：說明本發明之發光元件之元件構造的圖。
- 第3圖：說明本發明之發光元件之元件構造的圖。
- 第4圖：說明本發明之發光元件之元件構造的圖。
- 第5圖：就經適用本發明之有機半導體元件加以說明的圖。
- 第6圖：就發光裝置加以說明的圖。
- 第7圖：就電氣器具加以說明的圖。
- 第8圖：係本發明之咪唑衍生物之螢光光譜。
- 第9圖：係本發明之咪唑衍生物之紫外·可視領域吸收光譜。
- 第10圖：表示本發明之咪唑衍生物之甲醇溶液及沈積膜之吸收光譜。

(43)

第 11 圖：表示本發明之咪唑衍生物之甲醇溶液之螢光光譜、激發光譜。

第 12 圖：表示使用本發明之咪唑衍生物的元件之電壓—亮度曲線。

第 13 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^1H NMR 資料。

第 14 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^{13}C NMR 資料。

第 15 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^1H NMR 資料。

第 16 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^{13}C NMR 資料。

第 17 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^1H NMR 資料。

第 18 圖：表示本發明之咪唑衍生物之 ^{13}C NMR 資料。

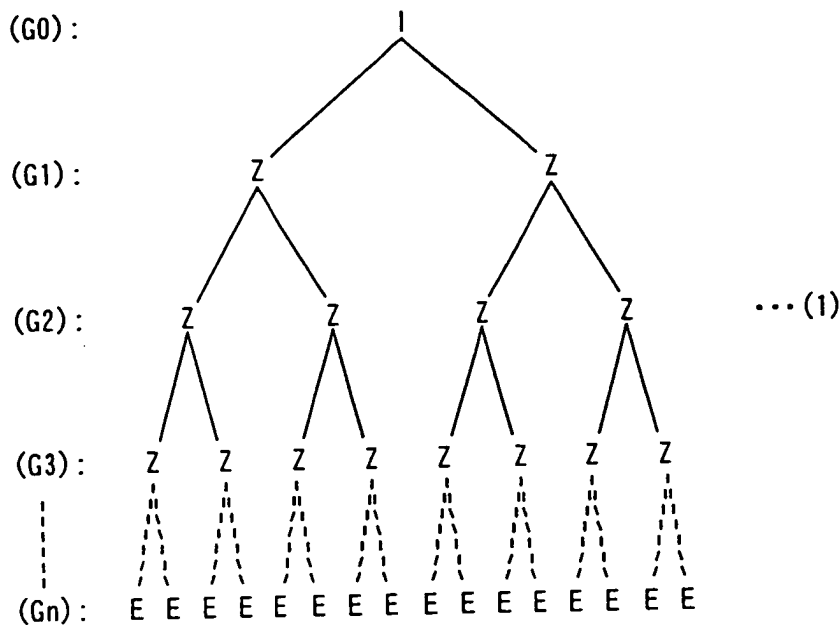
【符號說明】

- 100 基板
- 101 第 1 電極 (陽極)
- 102 含有發光物質的層
- 103 第 2 電極 (陰極)
- 111 電洞注入層
- 112 電洞傳輸層
- 113 發光層
- 114 電洞阻擋層
- 115 電子傳輸層

伍、中文發明摘要

發明之名稱：咪唑衍生物，有機半導體元件，發光
元件及電子機器

本發明係以提供一種具有優異的耐熱性，且不致於結
晶化之下即可成膜的咪唑衍生物為課題。又，使用上述咪
唑衍生物以製作有機半導體元件、發光元件以及電子機器
為課題。為此目的，提供下述一般式(1)所表示的新穎咪唑
衍生物者。



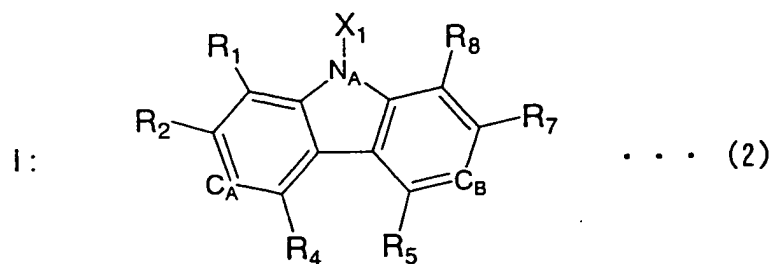
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

伍、中文發明摘要

發明之名稱：

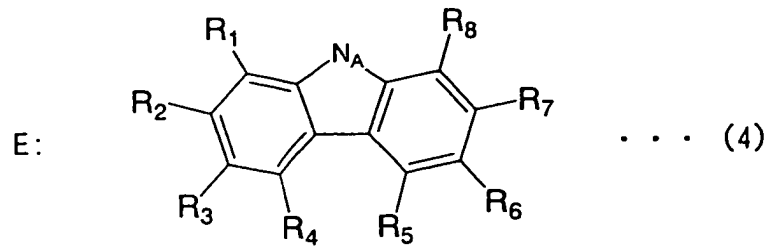
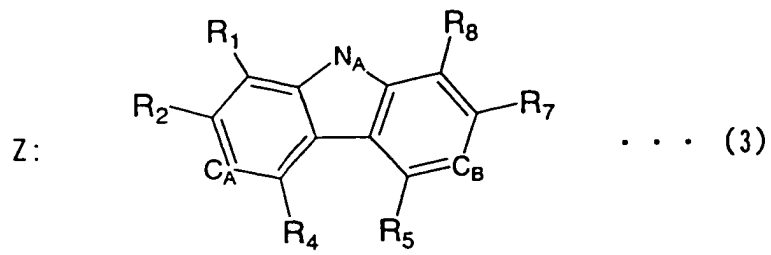
(式中，I 為一般式(2)所表示的核心咪唑(G_0)，Z 為一般式(3)所表示的內部分枝咪唑(G_1 至 G_{n-1})，E 為一般式(4)所表示的端咪唑(G_n)，n 為表示樹枝狀聚合物之世代數的整數， X_1 為氫、鹵素、氰基、烷基、芳基、雜環基等，($G_{(n-m)-1}$)(但， $n-m \geq 1$)之 X_2 、 X_3 為與($G_{(n-m)}$)之 X_4 共價結合， R_1 至 R_8 為分別獨立的氫、鹵素、氰基、烷基、二烷基胺基、二芳基胺基、雜環殘基等。)



陸、英文發明摘要

發明之名稱：

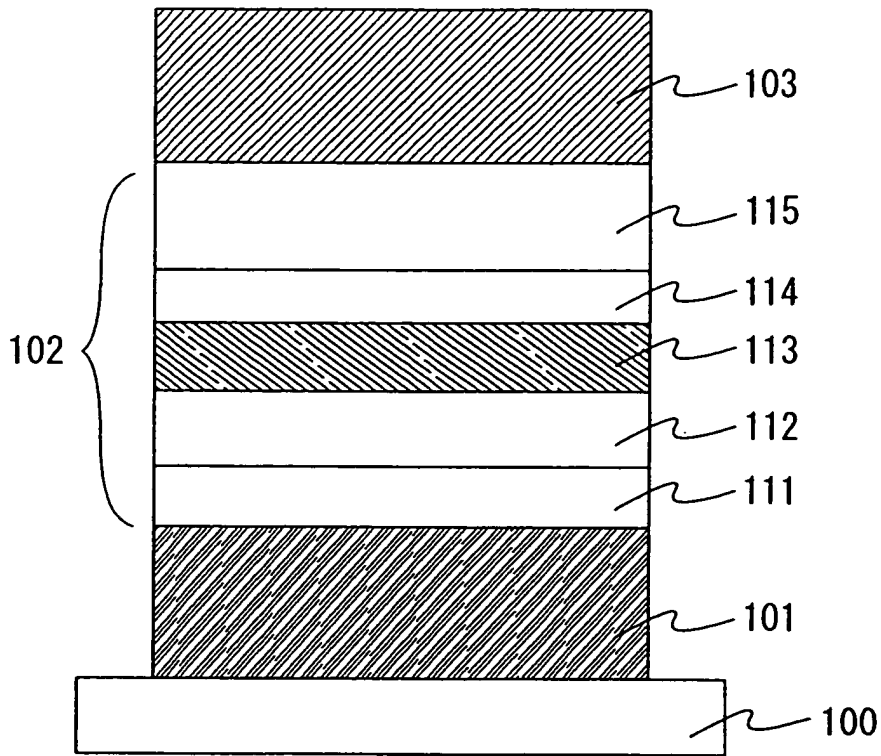
伍、中文發明摘要
發明之名稱：



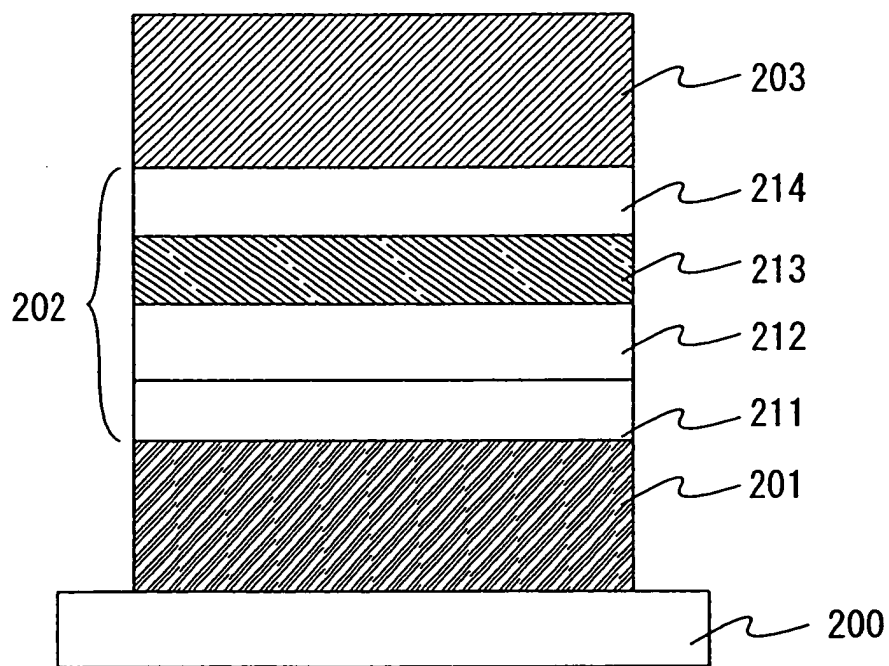
陸、英文發明摘要
發明之名稱：

公告本

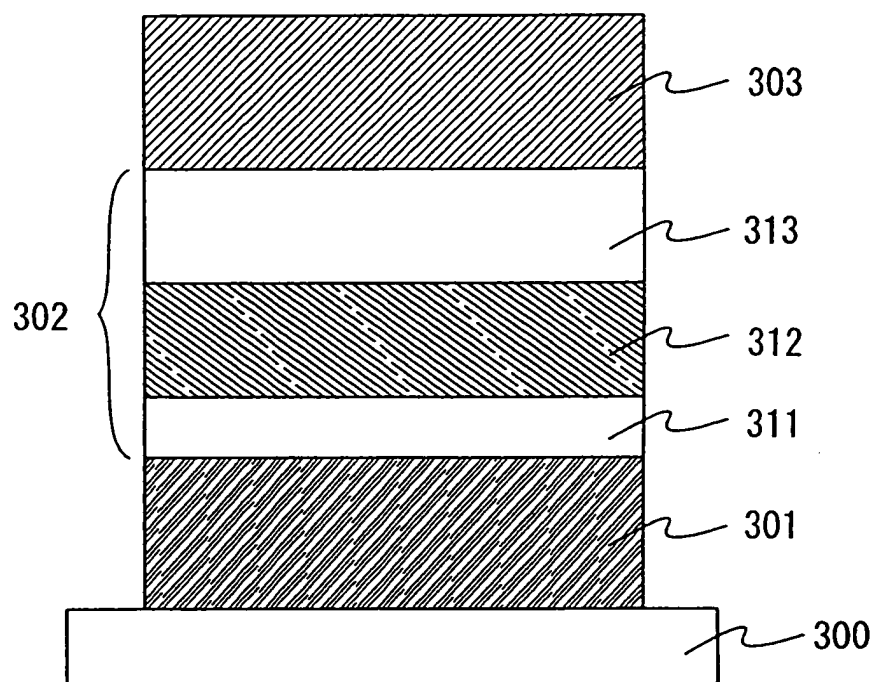
752872



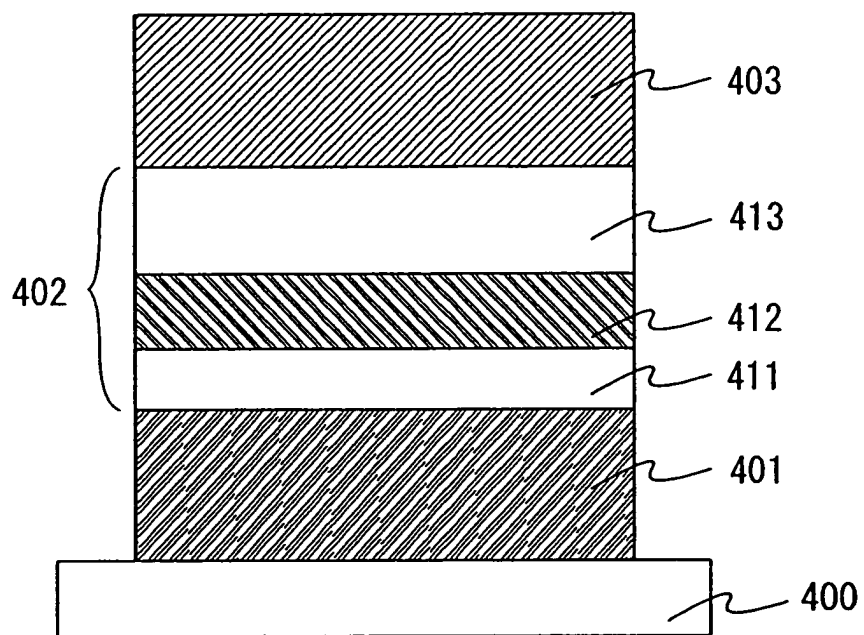
第1圖



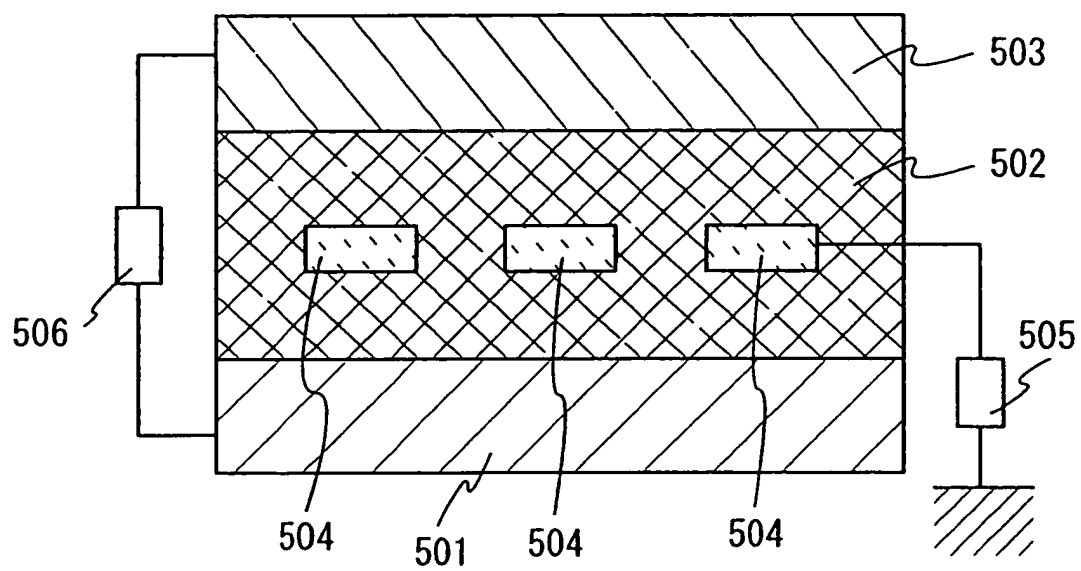
第2圖



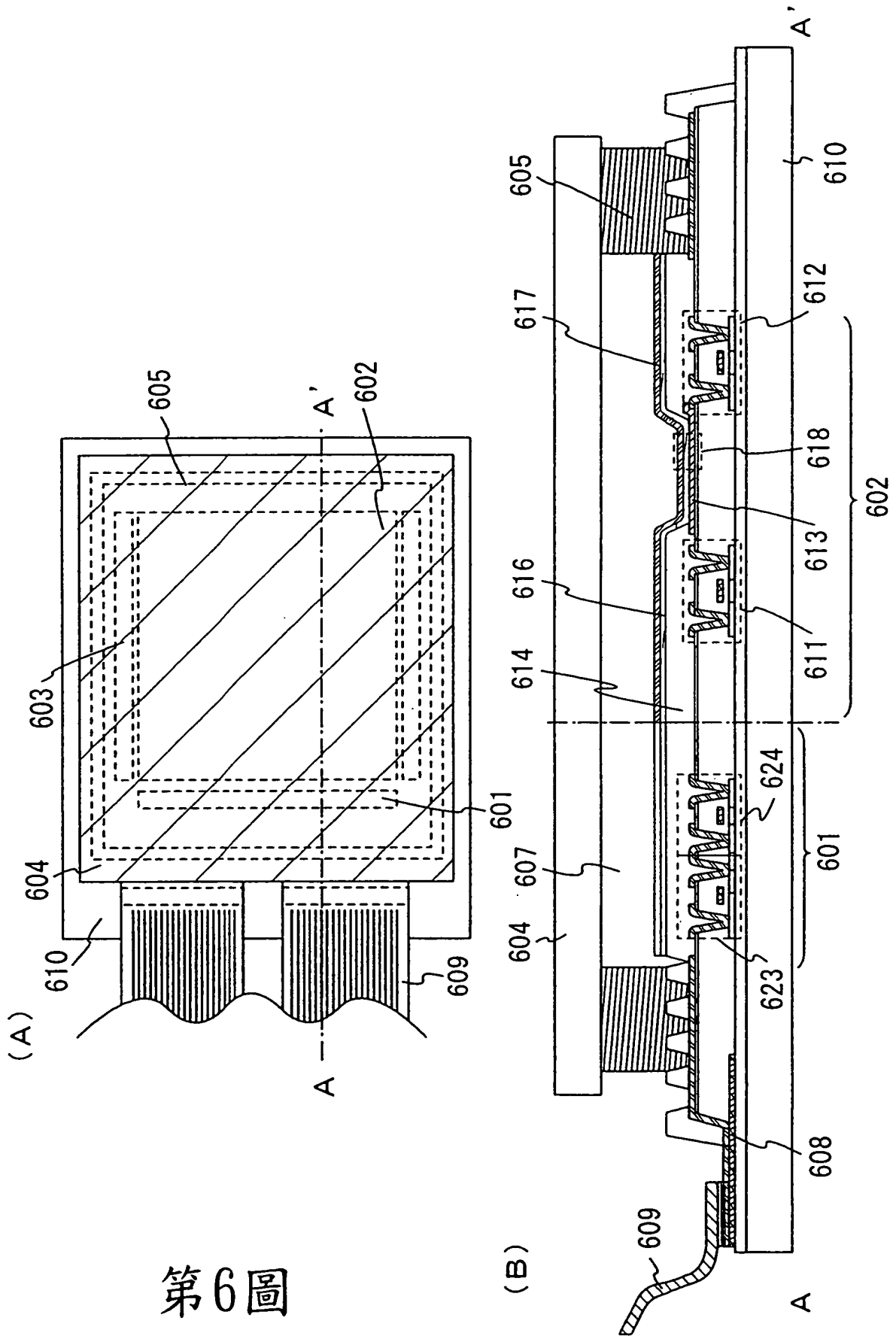
第3圖



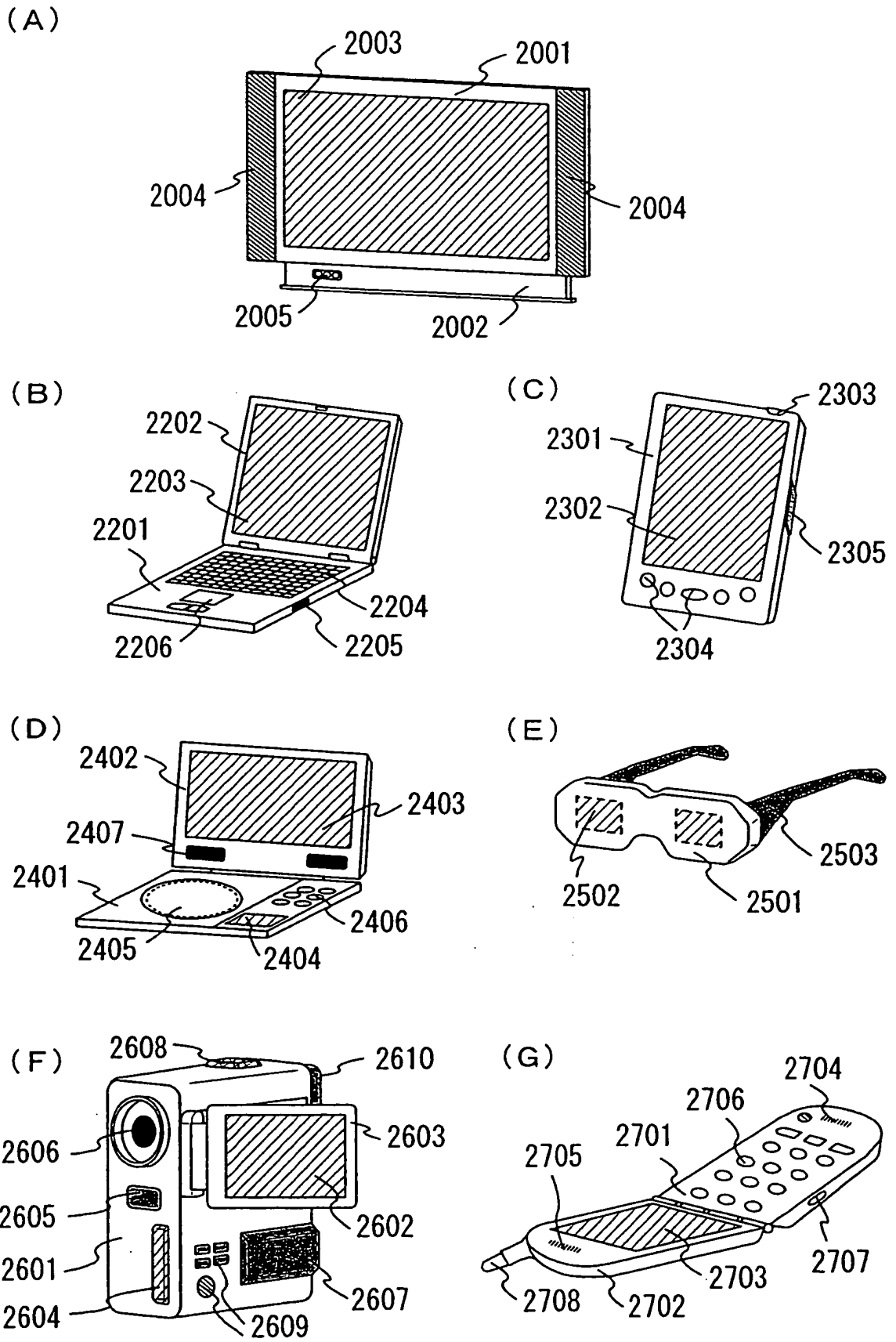
第4圖



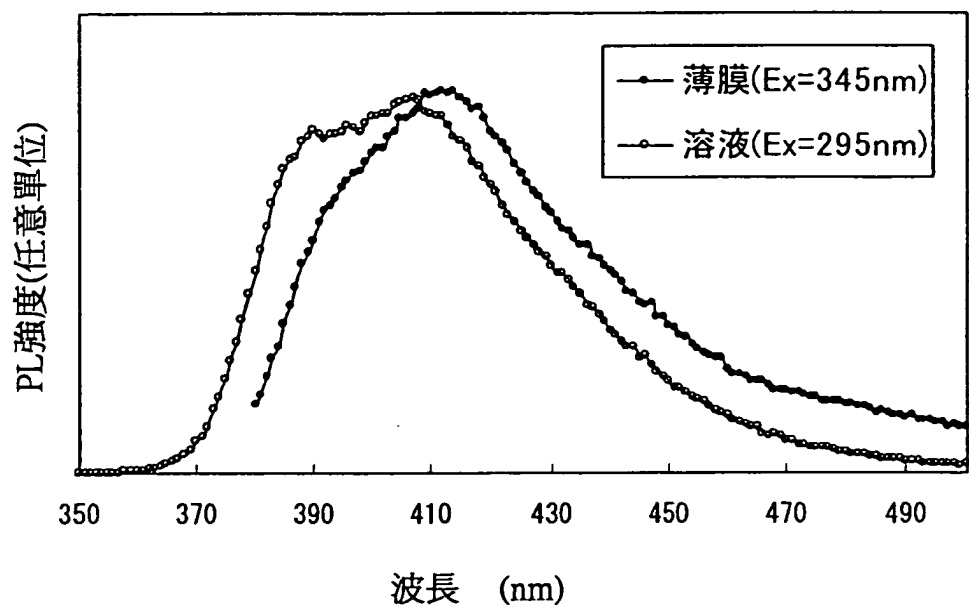
第5圖



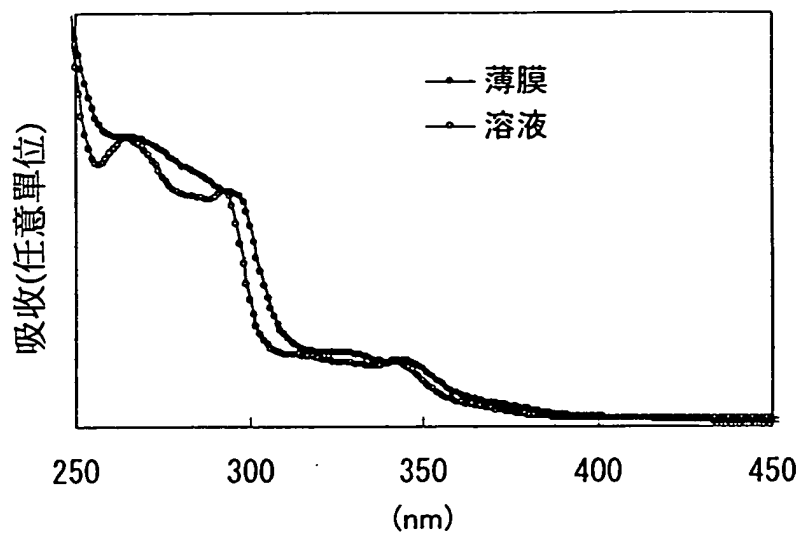
第6圖



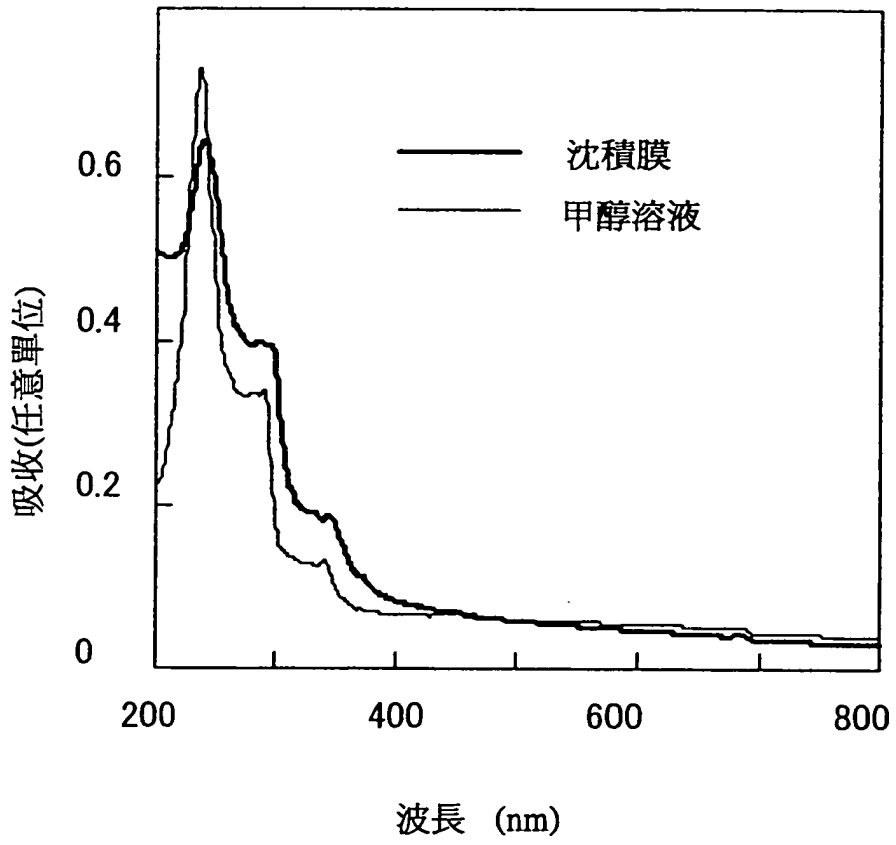
第7圖



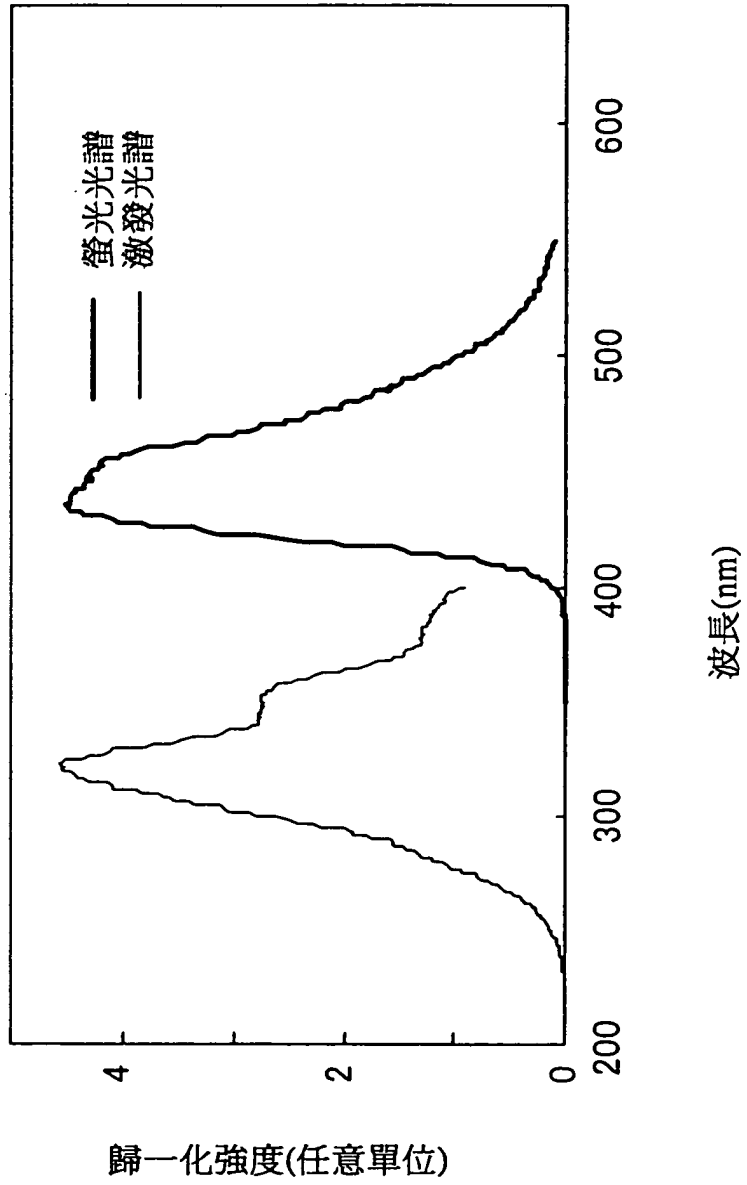
第8圖



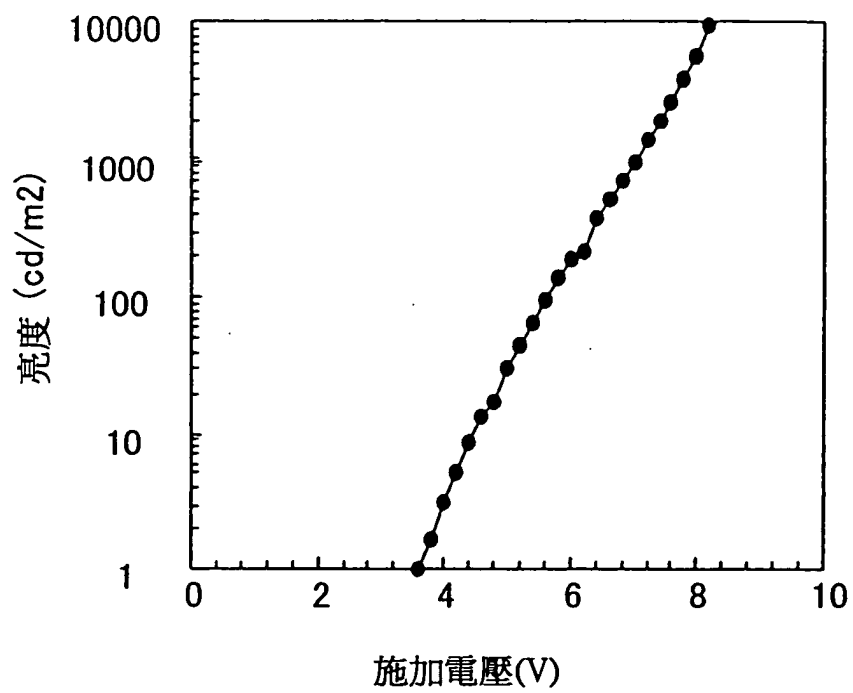
第9圖



第10圖



第11圖



第12圖

柒、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 100 基板
- 101 第 1 電極(陽極)
- 102 含有發光物質的層
- 103 第 2 電極(陰極)
- 111 電洞注入層
- 112 電洞傳輸層
- 113 發光層
- 114 電洞阻擋層
- 115 電子傳輸層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

96.5.3

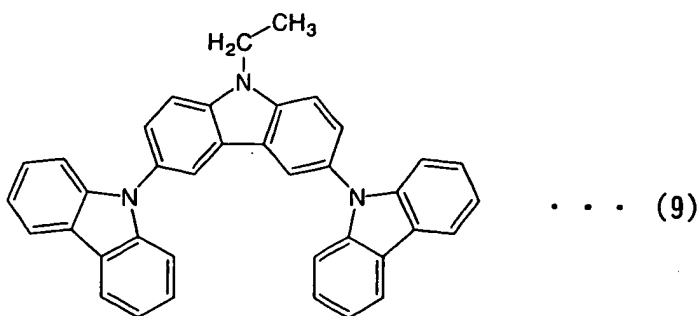
(7)

(式中，表示 $1 < k < 8$ ， $0 < l < 8$ ， R_{10} 為分別獨立的氫、鹵素、氰基、烷基（但，碳數為 1 至 20）、醯基（但，碳數為 1 至 20）、鹵代烷基（但，碳數為 1 至 20）、二烷基胺基（但，碳數為 1 至 20）、二芳基胺基（但，碳數為 1 至 20）、烷氧基（但，碳數為 1 至 10）、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基、 M 為 0 至 6 價之金屬離子， L 為芳基、二烷基膦基、二芳基膦基、 X_4 為氫、鹵素、氰基、烷基（但，碳數為 1 至 20）、鹵代烷基（但，碳數為 1 至 20）、烷氧基（但，碳數為 1 至 20）、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基。)

再者，本發明之咪唑衍生物之中，其特徵為：上述的一般式（（2）至（4））中之 R_1 至 R_8 ，以及前述一般式（6）中之 R_9 ，為構造式（8）所表示的雜環殘基之中的任一。

(25)

晶，按收率 57% 製得乳色粉末之標題的化合物（如化學式（9））。熔點為 300 °C，常壓下之升華溫度為 385 °C。又，玻璃化溫度（T_g）為 138 °C，結晶化溫度為 182 °C。又，HOMO（Highest occupied molecular orbital，最高已佔分子軌道）準位為 -5.57eV，LUMO（Lowest unfilled molecular orbital，最低未佔分子軌道）準位為 -2.31eV。再者，本化合物如採用真空沈積法時，則能在基板上形成均勻的薄膜。將 NMR（Nuclear magnetic resonance，核磁共振）資料表示於第 13 圖（¹H NMR），第 14 圖（¹³C NMR）。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.63 (t, J=7.2 Hz, 3H), 4.55 (q, J=7.2 Hz, 2H), 7.22-7.40 (m, 12H), 7.65 (d, J=1.2 Hz, 4H), 8.13 (d, J=7.5 Hz, 4H), 8.22 (s, 2H)。

¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ 14.0、38.2、109.8、109.9、119.7、120.0、120.3、123.4、123.8、123.9、126.1、129.8、140.0、142.2。

另外，就 N-乙基-3,6-二(N-咪唑基)咪唑之薄膜，以及溶液（溶劑·二氯甲烷）實施螢光光譜之測定的結果

(29)

加碳酸氫鈉水溶液至液體成爲中性止。過濾該混合物並用水洗淨、乾燥所得的固體，以製得收率 85% 之 N-苯基-3,6-二碘代咔唑（以下，簡記 PhI_2Cz ）。

使用所得的 PhI_2Cz ，與前述 N-苯基-3,6-二（N-咔唑基）咔唑之合成同樣方式實施與咔唑的偶合反應，作爲米黃色之固體而製得標題化合物，N-苯基-3,6-二（N-咔唑基）咔唑（收率爲 85%）。將 NMR 資料表示於第 15 圖（ ^1H NMR），第 16 圖（ ^{13}C NMR）。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.23-7.72 (m, 21H), 8.15 (d, $J=7.8\text{ Hz}$, 4H), 8.27 (s, 2H)。

^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 109.7、111.3、119.7、120.3、123.2、123.9、125.9、126.3、127.2、128.2、130.2、130.4、137.1、140.7、141.8。

熔點爲 283 $^{\circ}\text{C}$ ，常壓下之升華點爲 410 $^{\circ}\text{C}$ 。經確認如依真空沈積法即可在基板上製得均勻的薄膜。吸收極大值係在甲醇中爲 341 nm，沈積膜爲 344 nm。顯示有螢光性，並在甲醇中爲 435 nm，沈積膜爲 409 nm。顯示螢光之極大值。HOMO 準位爲 -5.64 eV，LUMO 準位爲 -2.33 eV。第 10 圖中表示甲醇溶液，及沈積膜之吸收光譜。又在第 11 圖中表示各螢光光譜、及激發光譜。

（合成例 3）

（3,6-二（N-咔唑基）咔唑之合成）

(30)

96. 5. - 3
年 月 日修正替換頁

在氮氣氛中，徐徐對氫化鈉（45 毫莫耳）之乾燥 THF（四氫呋喃）（100mL）之懸濁液添加 3，6-二溴代咪唑（9.75g，30 毫莫耳）後，在室溫下攪拌 30 分鐘。於反應混合液中滴下苄基溴（6.72g，40 毫莫耳），然後攪拌 20 小時。加水（約 100mL）後過濾所析出的固體，並使用碳酸氫鈉水溶液洗淨濾渣（過濾後之殘渣）。然後，使濾渣溶解於乙醇中，並使用硫酸鎂乾燥此溶液，再加以過濾、濃縮。使用乙醇使殘渣再結晶，製得白色固體的 N-苄基-3，6-二溴代咪唑。收率為 61%。

所得的 N-苄基-3，6-二溴代咪唑，係與 N-乙基-3，6-二溴代咪唑之合成（實施例 1）同樣方式實施與咪唑的偶合反應，製得 N-苄基-3，6-二（N-咪唑基）咪唑。收率為 70%。

在氮氣氛下，將 N-苄基-3，6-二（N-咪唑基）咪唑（2.06g，3.5 毫莫耳），伸苄基苯胺（1.27g，7.0 毫莫耳），t-BuOK（5.06g，50 毫莫耳）之乾燥 DMF（30mL）懸濁液在 75 °C 下攪拌 4 小時。加水（約 150mL）並過濾所析出的黑色焦油。將此焦油狀者溶解於熱氯仿中，添加無水硫酸鎂及活性碳，並加熱攪拌 30 分鐘。過濾該混合物，並濃縮濾液後，使用氯仿/乙醇將殘渣再結晶，製得米黃色粉末的標題化合物（3，6-二（N-咪唑基）咪唑。收率為 29%。熔點為 185 至 187 °C。第 17 圖（¹H NMR）、第 18 圖（¹³H NMR）中表示 NMR 資料。

¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 7.25-7.42(m, 12H), 7.58-

(31)

7.61(m, 2H), 7.67(d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 8.15(d, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 8.18(d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H), 8.40(s, 1H)。 ^{13}C NMR(75.5MHz, CDCl_3) δ 109.7、112.0、119.7、120.0、120.3、123.1、124.0、125.9、126.2、130.0、139.3、141.8。

(元件製作例)

將 N-苯基-3, 6-二(N-咪唑基)咪唑作為電洞傳輸材料使用的元件之製作

依真空沈積法，於成膜有ITO的玻璃基板上成膜屬於電洞注入材料銅酞菁。膜厚為200nm。在此膜上，依真空沈積法按400nm之膜厚將N-苯基-3, 6-二(N-咪唑基)咪唑成膜，再將屬於電子傳輸材料的Alq按500nm之膜厚成膜。在此上面，將屬於電洞注入材料的 CaF_2 按10nm之膜厚成膜，再將Al電極按2000nm之膜厚成膜。第12圖中表示該元件之電壓—亮度曲線。該元件係從3.5V開始發光，施加8.6V即可得 1000cd/m^2 之亮度，而顯示作為電致發光元件的良好特性。

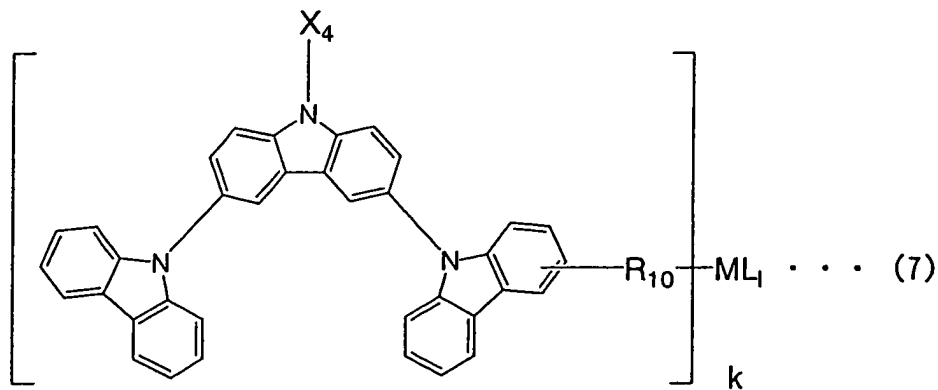
該元件之發光之色度座標，係x為0.29，y為0.56，而顯然係來自Alq的綠色發光。此現象表示載子之再結合在Alq層發生之意。具體而言，於ITO銅酞菁層內所注入的電洞，被注入至N-苯基-3, 6-二(N-咪唑基)咪唑層內，再被傳輸至Alq。然後，從Al陰極所注入的電子即被傳輸至Alq層，並與ITO側所傳輸過來的電洞再結合，生成Alq之激發子。當Alq之激發子回返基態(ground state)

第093112679號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 8 月 2 日修正

拾、申請專利範圍

1. 一種咪唑衍生物，係可以一般式（7）表示者，



（式中，表示 $1 < k < 8$ ， $0 < l < 8$ 、 R_{10} 為分別獨立的烷基（但，碳數為 1 至 20）、鹵代烷基（但，碳數為 1 至 20）、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基、 M 為 0 至 6 價之金屬離子， L 為芳基、二烷基磷基、二芳基磷基、 X_4 為氫、烷基（但，碳數為 1 至 20）、鹵代烷基（但，碳數為 1 至 20）、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環殘基）。

2. 一種有機半導體元件，其特徵為：使用申請專利範圍第 1 項之咪唑衍生物。

3. 一種發光元件，其特徵為：使用申請專利範圍第 1 項之咪唑衍生物。

4. 一種發光元件，其特徵為：將申請專利範圍第 1 項之咪唑衍生物作為發光性材料使用。

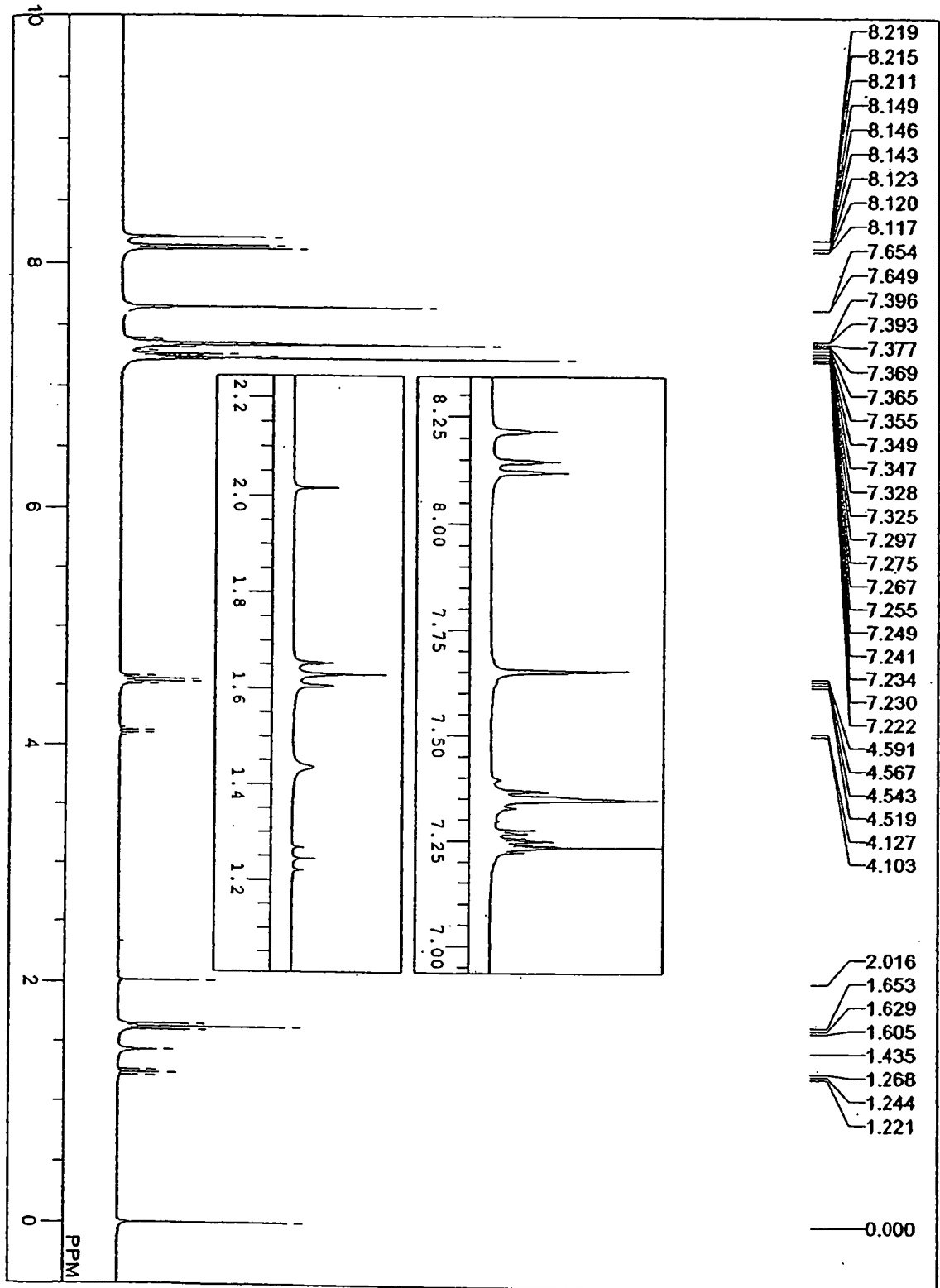
5. 一種發光元件，其特徵為：具有含有申請專利範圍第 1 項之咪唑衍生物及客材料的發光層。

6. 一種發光元件，其特徵為：具有含有申請專利範圍第1項之咪唑衍生物及主材料的發光層。

7. 一種發光元件，其特徵為：將申請專利範圍第1項之咪唑衍生物作為電洞傳輸性材料使用。

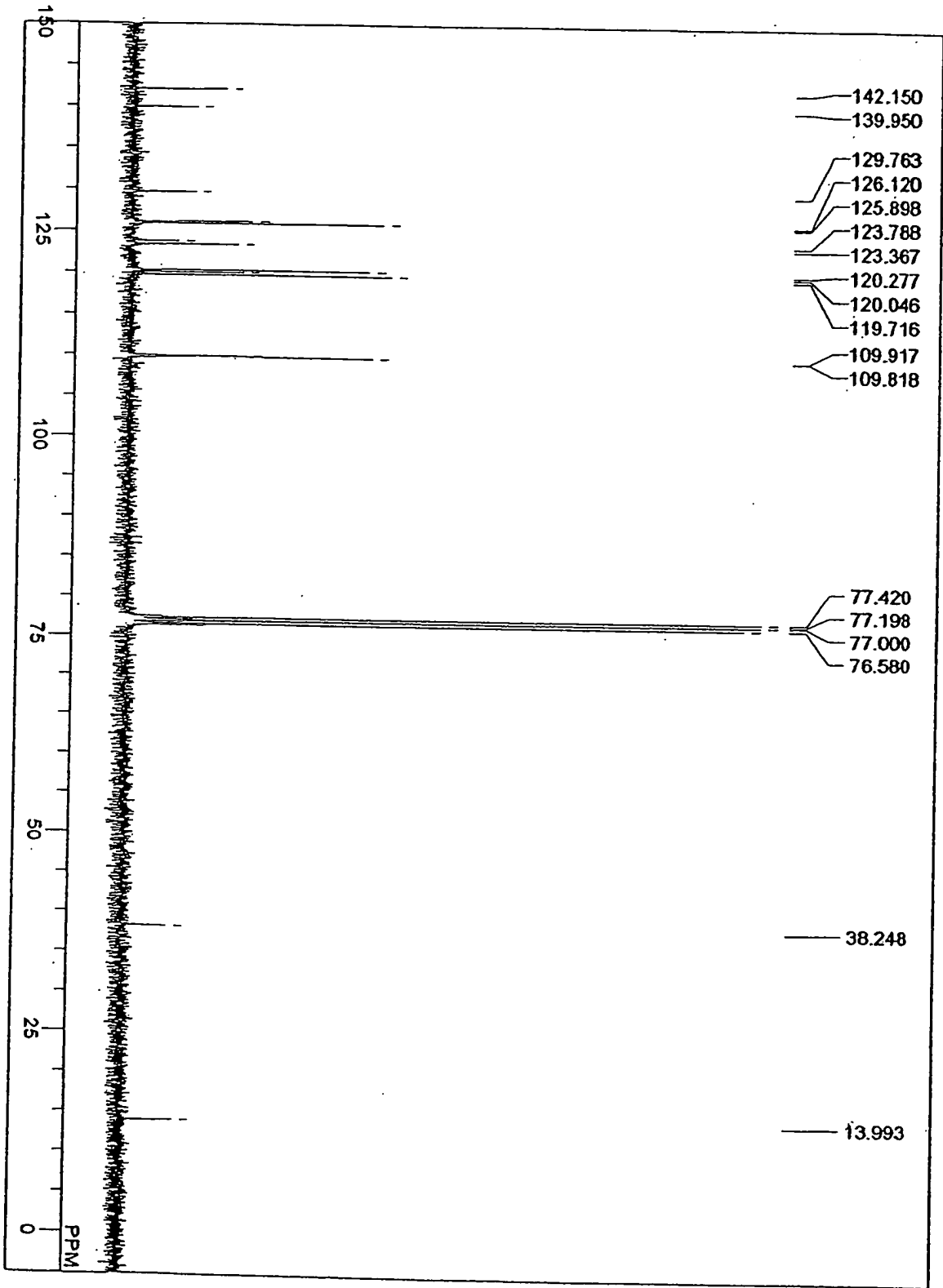
8. 一種電子機器，係含有一具有申請專利範圍第3項至第7項中任一項之發光元件的發光裝置，而其特徵為：前述電子機器，係選自：顯示裝置、數位靜照照相器、個人電腦、移動式電腦、影像再生裝置、風鏡型顯示器、視訊攝影機、行動電話之群組中。

9. 一種電子機器，係含有一具有申請專利範圍第2項之有機半導體元件的發光裝置，而其特徵為：前述電子機器，係選自：顯示裝置、數位靜照照相器、個人電腦、移動式電腦、影像再生裝置、風鏡型顯示器、視訊攝影機、行動電話之群組中。

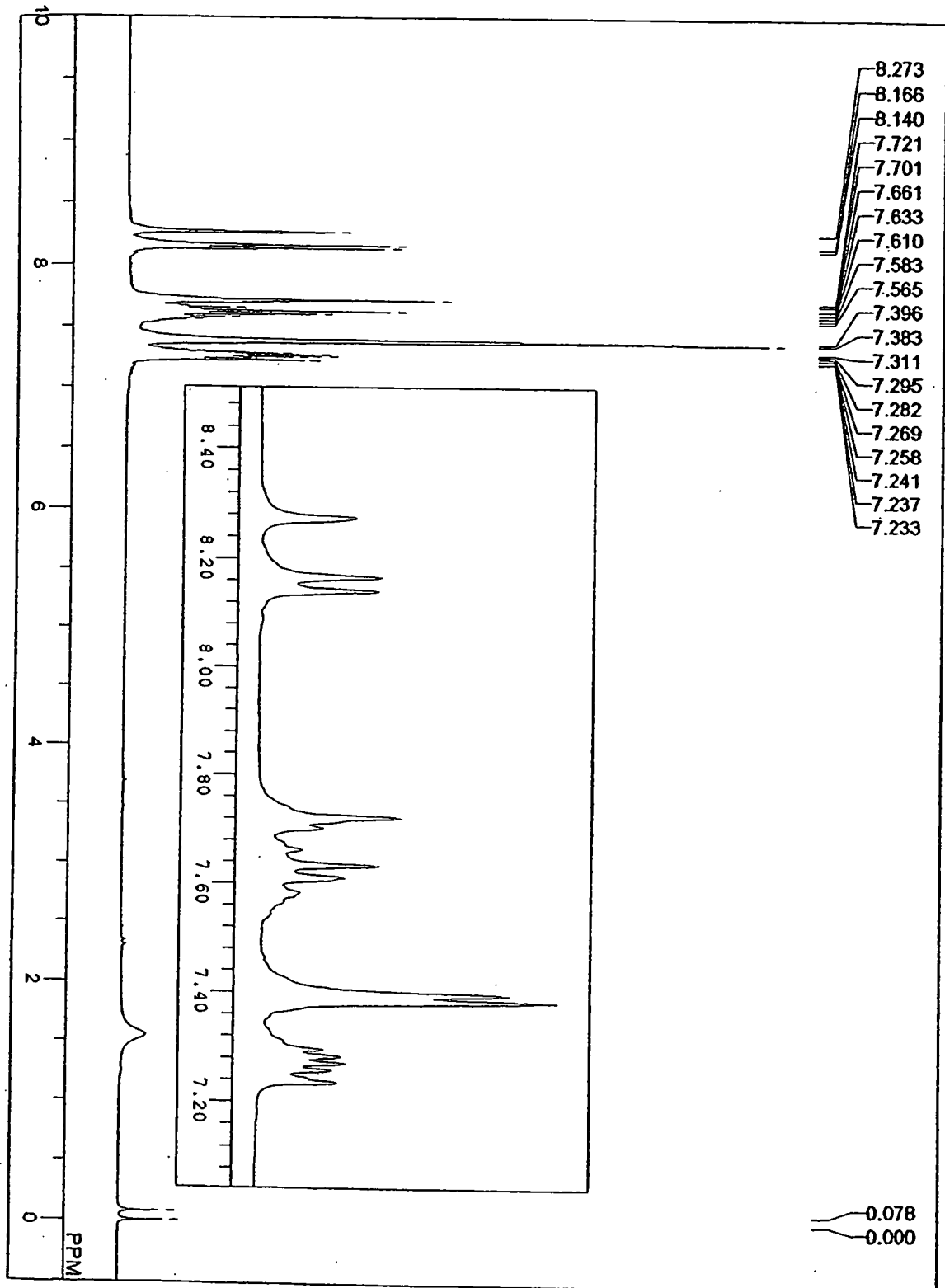


第13圖

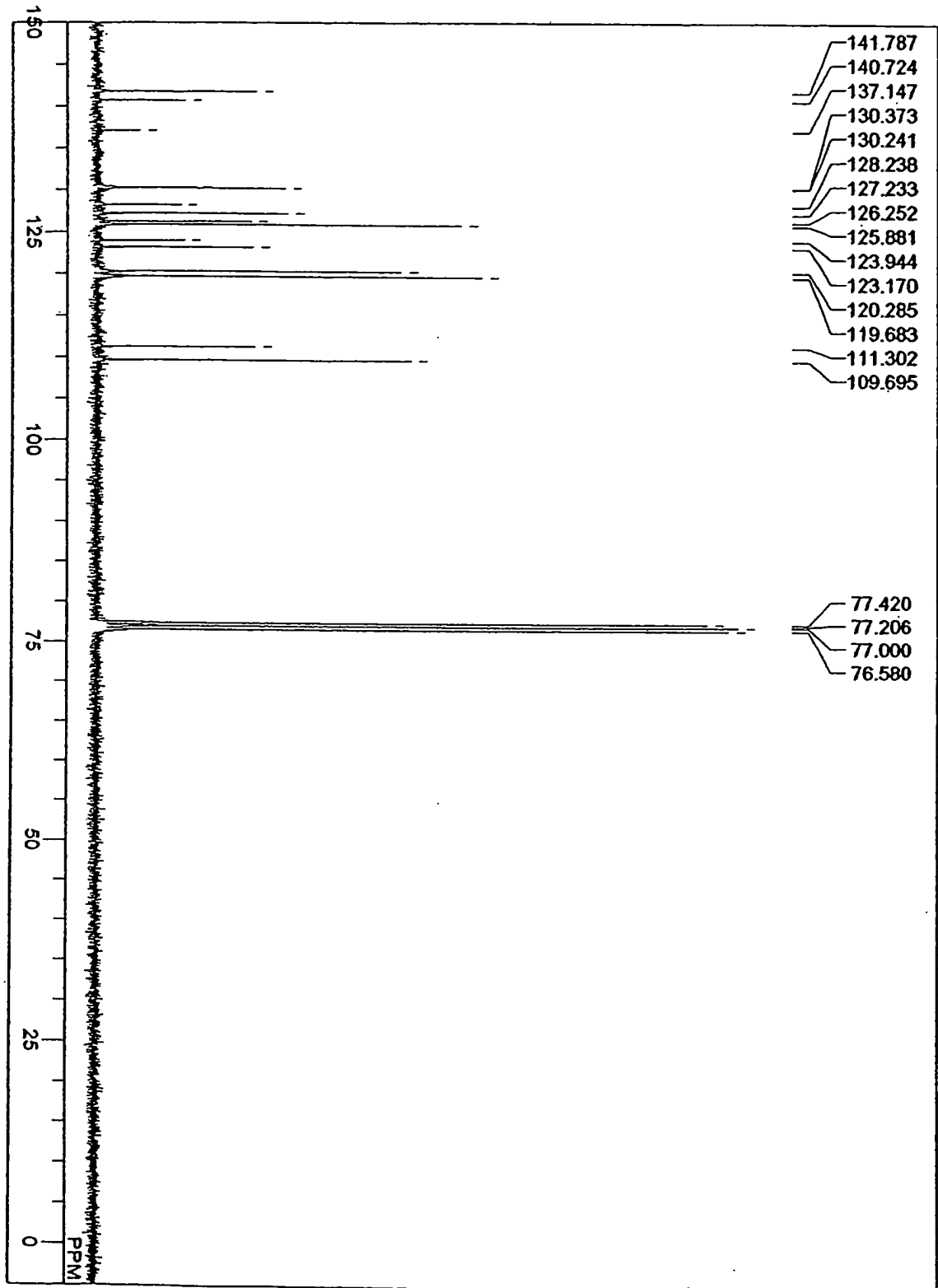
100. 8. -2
年 月 日修正替換頁



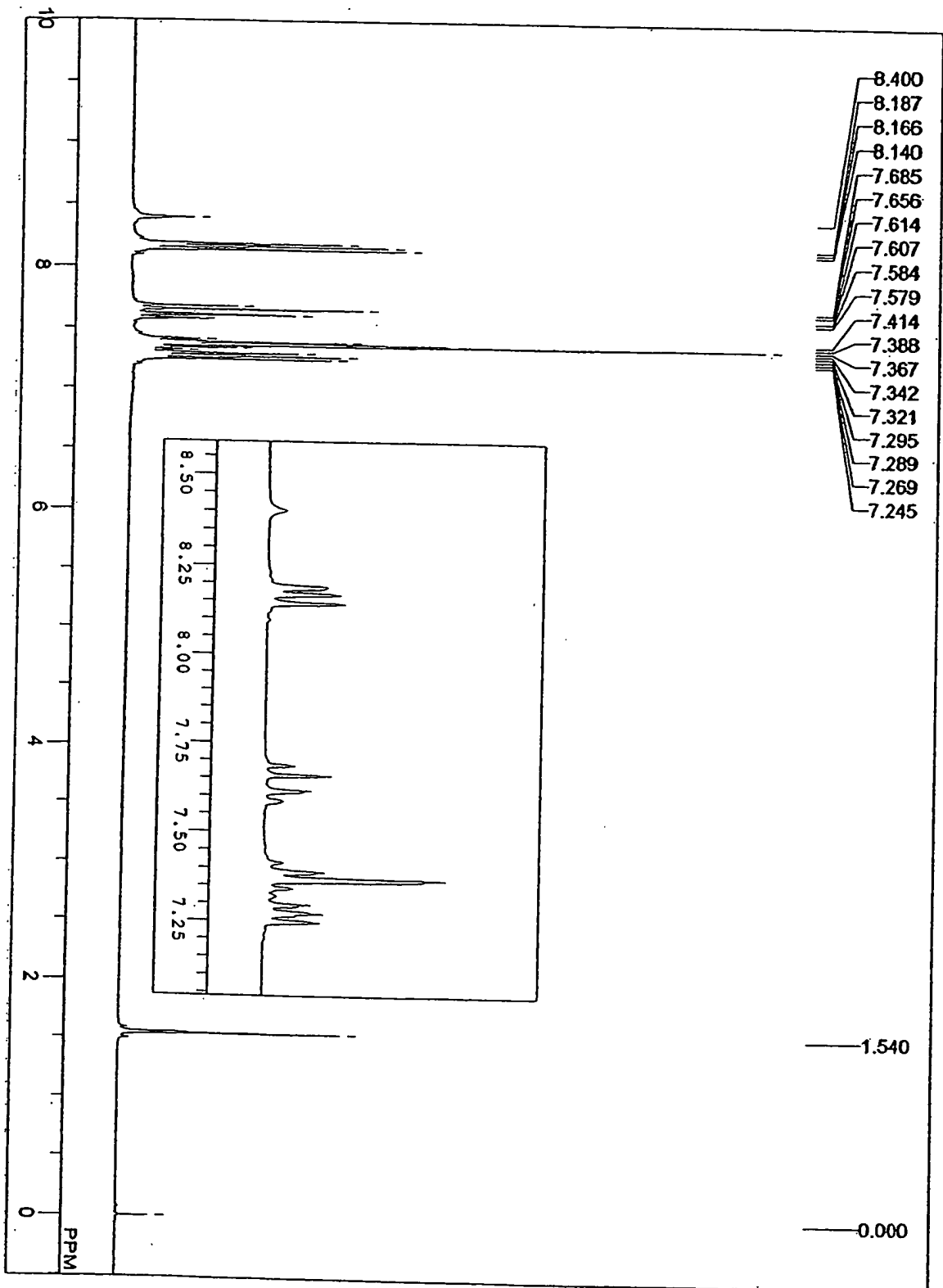
第14圖



第15圖

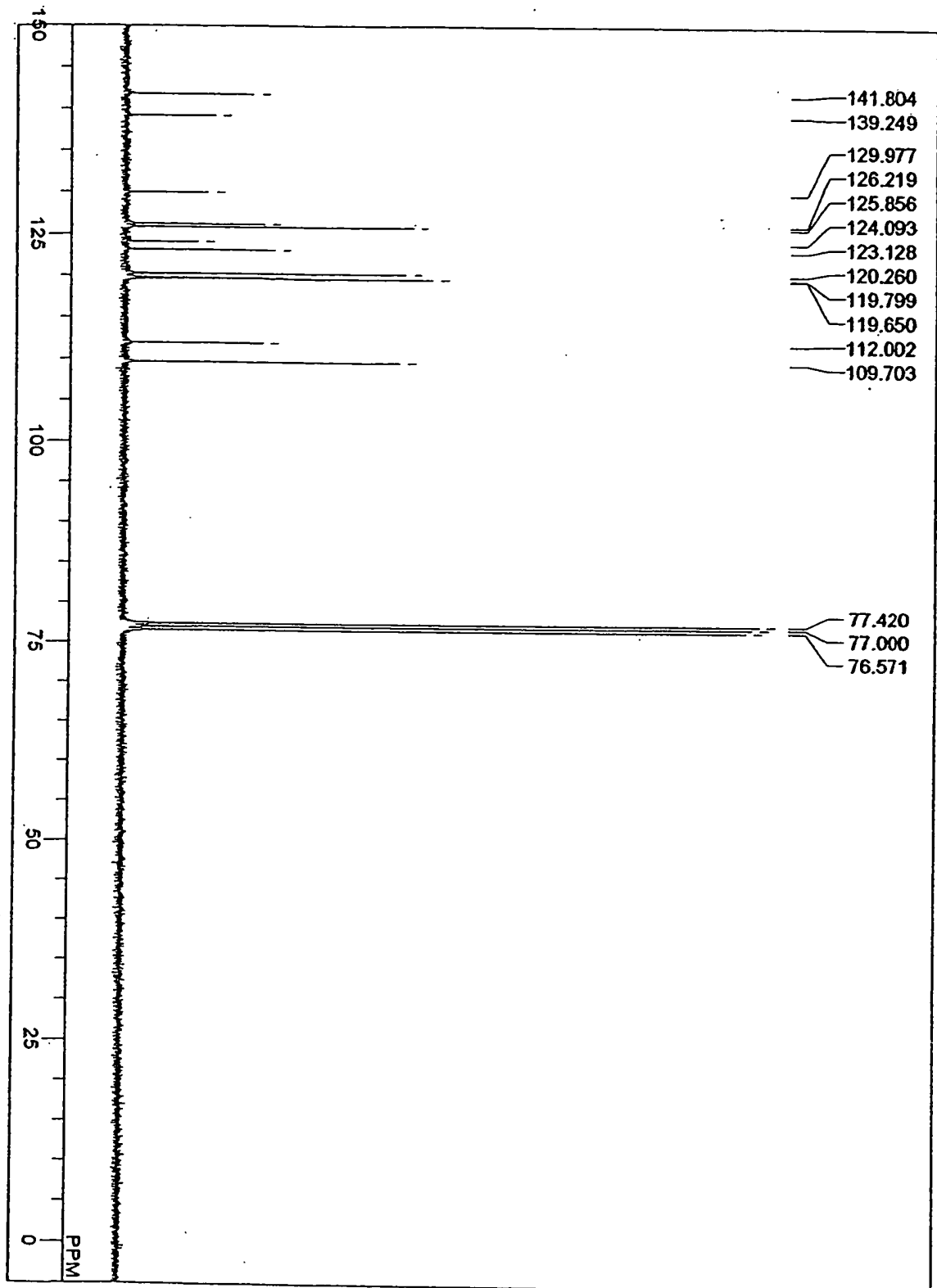


第16圖



第17圖

100年 8月 -2日 修正替换頁



第18圖