

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5815341号
(P5815341)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 D 307/91	(2006.01)	C O 7 D 307/91	C S P
C O 7 D 333/76	(2006.01)	C O 7 D 333/76	
H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/14	A
C O 9 K 11/06	(2006.01)	H O 5 B 33/22	D
		C O 9 K 11/06	6 9 0

請求項の数 5 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2011-193871 (P2011-193871)
 (22) 出願日 平成23年9月6日(2011.9.6)
 (65) 公開番号 特開2013-10731 (P2013-10731A)
 (43) 公開日 平成25年1月17日(2013.1.17)
 審査請求日 平成26年7月31日(2014.7.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-201672 (P2010-201672)
 (32) 優先日 平成22年9月9日(2010.9.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-122799 (P2011-122799)
 (32) 優先日 平成23年5月31日(2011.5.31)
 (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 尾坂 晴恵
 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 高須 貴子
 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 大澤 信晴
 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 能渡 広美
 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

最終頁に続く

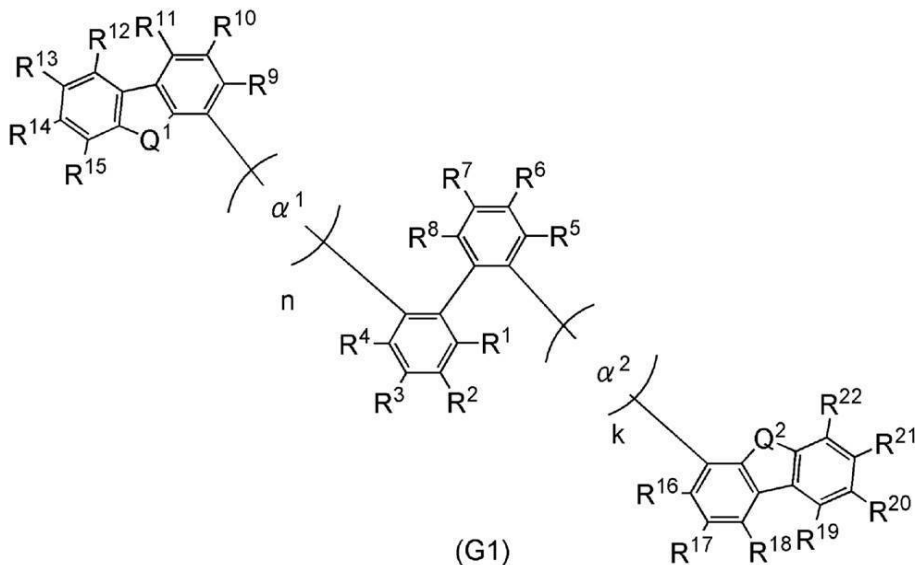
(54) 【発明の名称】 複素環化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(G1)で表される複素環化合物。

【化1】



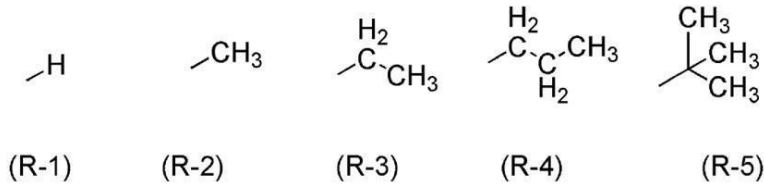
(式中、 1 及び 2 は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリーレン基を表し、 n 及び k は、それぞれ独立に、0 又は 1 を表し、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、硫黄又は酸素を表し、 $R^1 \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。)

【請求項 2】

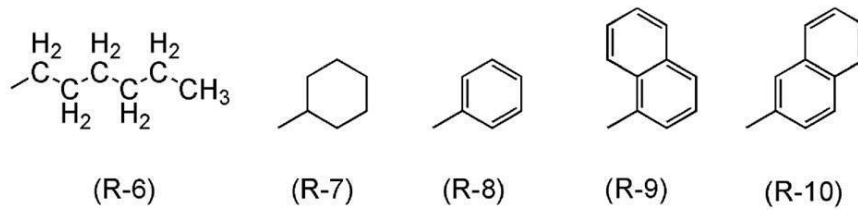
請求項 1 において、

前記 $R^1 \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、式 (R-1) ~ (R-14) のいずれかーを表す複素環化合物。

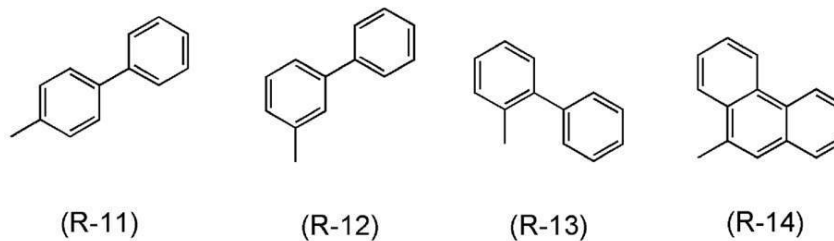
【化 2】



10



20



30

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 において、

前記 1 又は前記 2 は、1 以上の置換基を有する炭素数 6 ~ 13 のアリーレン基を表し、

前記置換基が、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 14 のアリール基である複素環化合物。

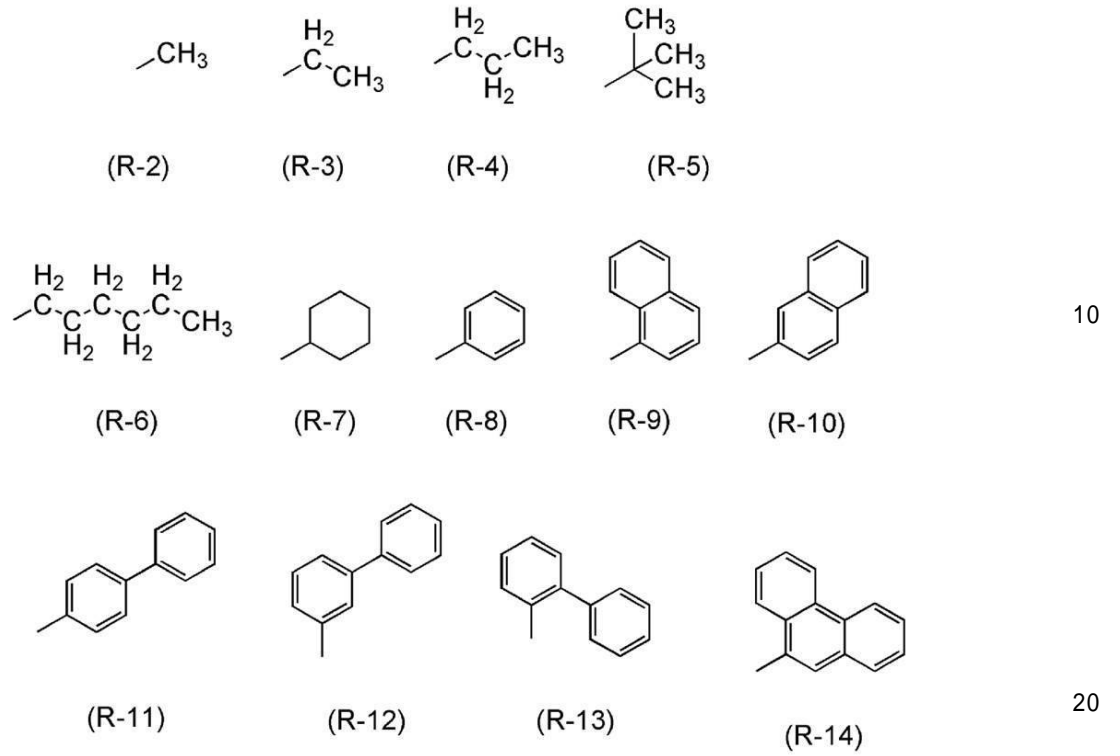
【請求項 4】

請求項 3 において、

前記置換基が、それぞれ独立に、式 (R-2) ~ (R-14) のいずれかーである複素環化合物。

40

【化3】

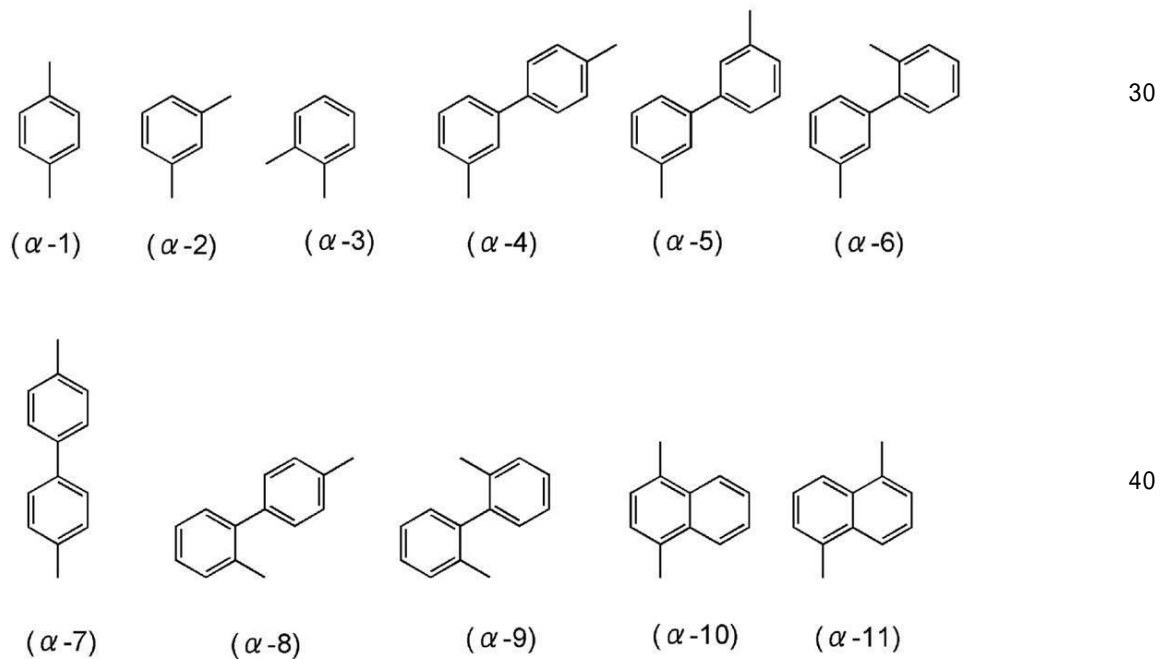


【請求項5】

請求項1又は請求項2において、

前記¹及び²は、それぞれ独立に、式(- 1) ~ (- 1 1) のいずれか一を表す複素環化合物。

【化4】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、複素環化合物、発光素子、発光装置、電子機器、及び照明装置に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、エレクトロルミネッセンス (E L : E l e c t r o l u m i n e s c e n c e) を利用した発光素子の研究開発が盛んに行われている。これら発光素子の基本的な構成は、一对の電極間に発光物質を含む層を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、発光物質からの発光を得ることができる。

【 0 0 0 3 】

このような発光素子は自発光型であるため、液晶ディスプレイに比べ画素の視認性が高く、バックライトが不要である等の利点があり、フラットパネルディスプレイ素子として好適であると考えられている。また、このような発光素子は、薄型軽量に作製できることも大きな利点である。さらに非常に応答速度が速いことも特徴の一つである。

10

【 0 0 0 4 】

また、これらの発光素子は膜状に形成することが可能であるため、面状に発光を得ることができる。よって、大面積の素子を容易に形成することができる。このことは、白熱電球や L E D に代表される点光源、あるいは蛍光灯に代表される線光源では得難い特色であるため、照明等に应用できる面光源としての利用価値も高い。

【 0 0 0 5 】

その E L を利用した発光素子は、発光物質が有機化合物であるか、無機化合物であるかによって大別できる。発光物質に有機化合物を用い、一对の電極間に当該有機化合物を含む層を設けた有機 E L の場合、発光素子に電圧を印加することにより、陰極から電子が、陽極からホール (正孔) がそれぞれ発光性の有機化合物を含む層に注入され、電流が流れる。そして、電子およびホールの両方が発光性の有機分子中で生成した状態である励起状態から、これらキャリア (電子およびホール) が再結合して基底状態に戻ることで発光する。

20

【 0 0 0 6 】

このような発光素子に関しては、その素子特性を向上させる上で、物質に依存した問題が多く、これらを克服するために素子構造の改良や物質開発等が行われている。

【 0 0 0 7 】

有機 E L を利用した発光素子は複数の層で構成されているが、発光層と電極との間にはキャリア輸送層を設けることが一般的である。その理由の一つとして、発光層中の励起エネルギーが電極へとエネルギー移動して消光してしまうのを防ぐためであることが挙げられる。また発光層と隣接するキャリア輸送層も、発光層の励起エネルギーが移動してしまわない様に、そのキャリア輸送層は発光層よりも励起エネルギーの高い材料 (励起子ブロック材料) が望ましい。つまり最高被占有軌道準位 (H O M O 準位) - 最低空軌道準位 (L U M O 準位) 間のバンドギャップ (B g) の広い材料が好ましいと考えられる。

30

【 0 0 0 8 】

また、有機 E L を利用した発光素子において、発光層と電極の間に設けられたキャリア輸送層は、複数の層で構成されることがある。その理由の一つとして、隣接する層間のキャリア注入障壁を調節するためであることが挙げられる。注入障壁があるほど、キャリアの抜けが抑制でき、そのことでより発光層で効率よく再結合させることが出来ると考えられる。

40

【 0 0 0 9 】

また、燐光を発する素子の場合、発光物質と接する材料の三重項励起エネルギーの準位 (T 1 準位) が該発光物質の T 1 準位よりも十分高くないと、発光物質の励起エネルギーが損なわれる。そのため、燐光発光素子における発光層のホスト材料や発光層に隣接するキャリア輸送層の材料には、燐光発光材料よりも T 1 準位が高い材料を用いる。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、一般的なバンドギャップが広い、又は T 1 準位が高い材料の多くは、共役

50

を広げないようにした、分子量が小さい材料である。これら材料はその分子量の小ささゆえに、熱物性が著しく悪く（ガラス転移温度（ T_g ）が低い・結晶化しやすい）、膜質が良好でないなど、課題が多かった。そのため、バンドギャップの広さや T_1 準位の高さを保ちつつ、これらの課題を克服する材料が望まれている。

【0011】

例えば、非特許文献1では、発光素子の正孔輸送層に用いることのできる材料として、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：NPB）が開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

10

【0012】

【非特許文献1】Chem. Mater. 1998, 10, p. 2235 - 2250

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかし、NPBは可視域に吸収がある。したがって、発光素子に用いた場合、発光層から放出した可視光の一部をNPBが吸収し、光取り出し効率が低下してしまう問題がある。またバンドギャップが十分広くなく、LUMO準位が低いため、発光層から隣接したNPBへ、電子の抜けが起こることがある。そしてキャリアバランスを最適化できず、効率低下や色変化を起こすことがある。また発光層側の励起エネルギーが隣接したNPBへ移動してしまい、消光してしまうことがある。

20

【0014】

そこで、本発明の一態様は、正孔輸送性を有し、バンドギャップの広い物質を提供することを目的の一とする。

【0015】

または、本発明の一態様は、該物質を発光素子に適用することにより、発光効率の高い発光素子を提供することを目的の一とする。または、本発明の一態様は、該発光素子を用いた発光装置、該発光装置を用いた電子機器、照明装置を提供することを目的の一とする。

【課題を解決するための手段】

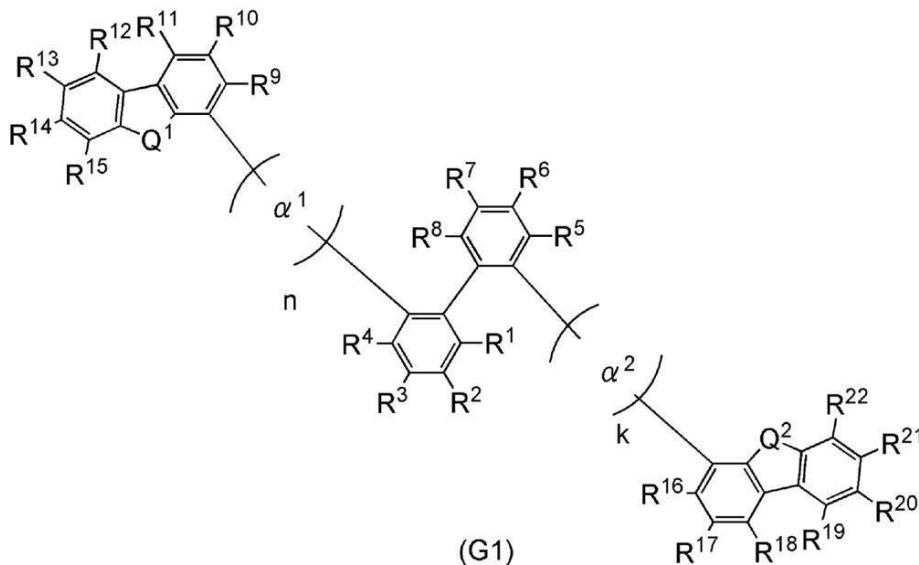
【0016】

30

本発明の一態様は、一般式(G1)で表される複素環化合物である。

【0017】

【化1】



40

【0018】

50

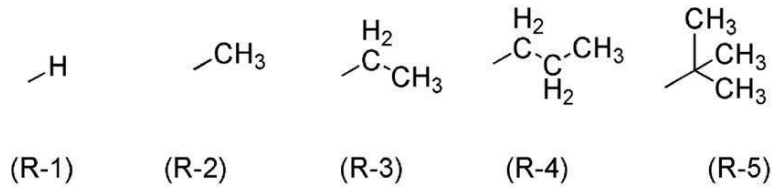
式中、¹及び²は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素数6～13のアリーレン基を表し、n及びkは、それぞれ独立に、0又は1を表し、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、硫黄又は酸素を表し、R¹～R²²は、それぞれ独立に、水素、炭素数1～12のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～14のアリール基を表す。

【0019】

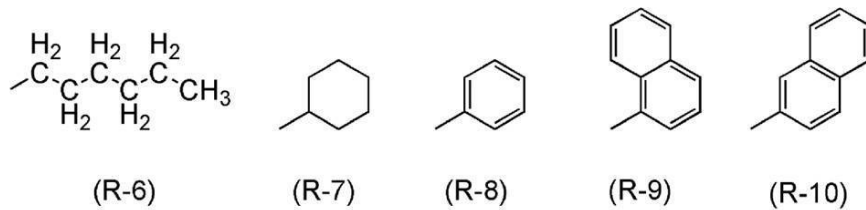
上記複素環化合物において、R¹～R²²は、それぞれ独立に、構造式(R-1)～(R-14)のいずれかーを表すことが好ましい。

【0020】

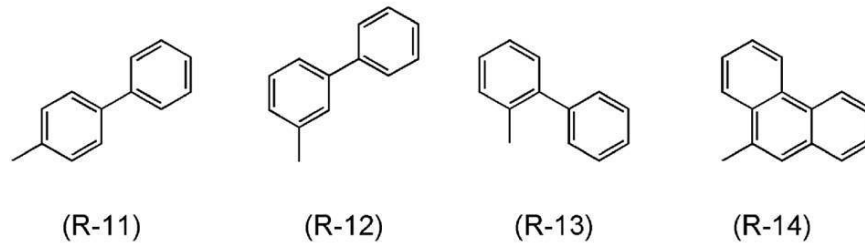
【化2】



10



20



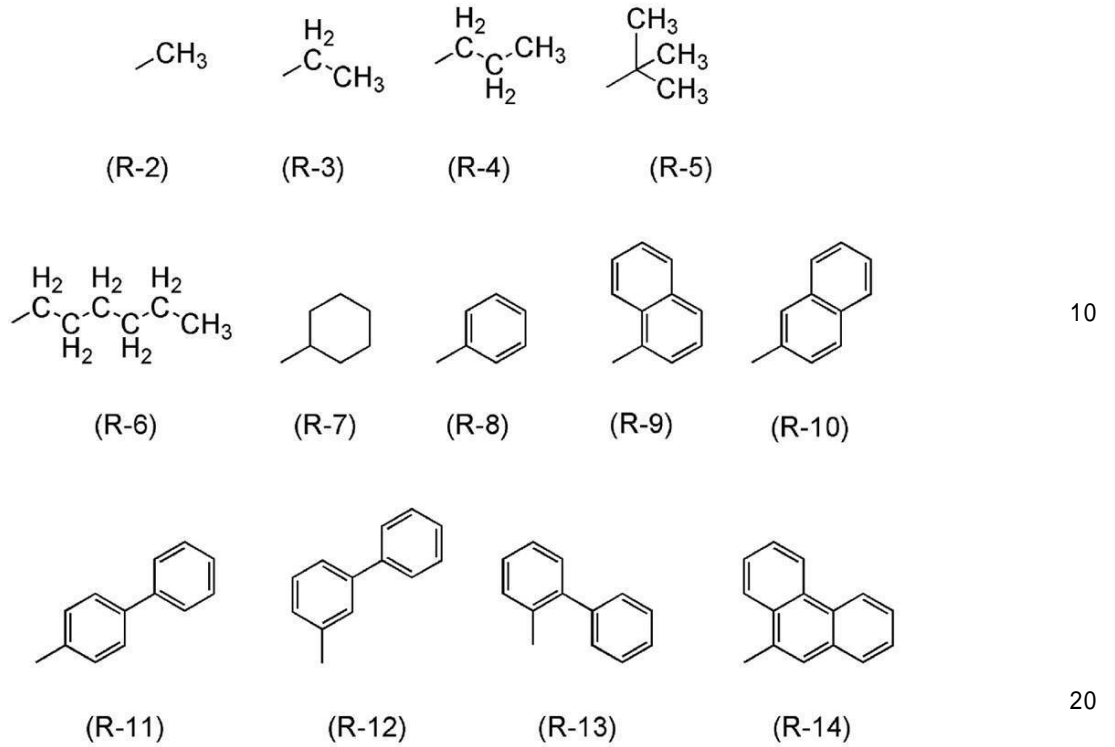
30

【0021】

上記複素環化合物において、¹及び²が有する置換基は、それぞれ独立に、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基であることが好ましい。該置換基は、特に、構造式(R-2)～(R-14)のいずれかーであることが好ましい。

【0022】

【化3】

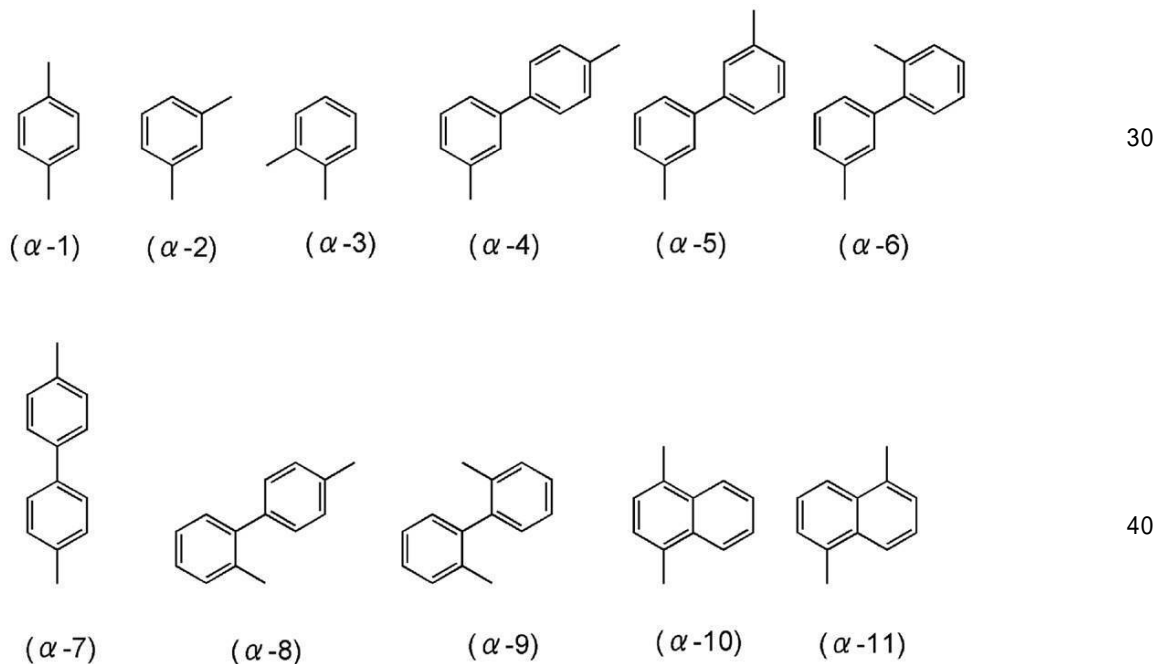


【0023】

または、上記複素環化合物において、¹及び²が、それぞれ独立に、構造式(- 1) ~ (- 11) のいずれか一を表すことが好ましい。

【0024】

【化4】



【0025】

また、本発明の一態様は、上記複素環化合物を含む発光素子である。上記複素環化合物を発光素子に用いることで、高い発光効率を実現することができる。

【0026】

また、本発明の一態様は、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に設けられた発光層とを有し、陽極と発光層との間に、上記複素環化合物を含む層を有する発光素子である。

【0027】

また、上記発光素子において、陽極と接する層が上記複素環化合物を含む層であっても良いし、発光層と接する層が上記複素環化合物を含む層であっても良い。

【0028】

特に、上記複素環化合物を含む層が、陽極と接する場合、上記複素環化合物を含む層は、さらに金属酸化物を含むことが好ましい。特に、酸化モリブデンを含むことが好ましい。

【0029】

また、本発明の一態様は、陽極と、陰極と、陽極と陰極との間に設けられた発光層とを有し、該発光層が上記複素環化合物を含む発光素子である。

【0030】

また、本発明の一態様は、上記発光素子を有する発光装置である。また、本発明の一態様は、上記発光装置を有する電子機器である。また、本発明の一態様は、上記発光装置を有する照明装置である。

【0031】

なお、本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、発光デバイス、光源を含む。また、パネルにコネクタ、例えばFPC(Flexible Printed Circuit)もしくはTAB(Tape Automated Bonding)テープもしくはTCP(Tape Carrier Package)が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、又は発光素子にCOG(Chip On Glass)方式によりIC(集積回路)が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

【発明の効果】

【0032】

本発明の一態様では、正孔輸送性を有し、バンドギャップの広い物質を提供することができる。

【0033】

また、本発明の一態様では、発光効率の高い発光素子を提供することができる。又は、長寿命の発光素子を提供することができる。また、本発明の一態様では、該発光素子を用いた発光装置、該発光装置を用いた電子機器、照明装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明の一態様の発光素子を説明する図。

【図2】本発明の一態様の発光素子を説明する図。

【図3】本発明の一態様の発光装置を説明する図。

【図4】本発明の一態様の発光装置を説明する図。

【図5】本発明の一態様の電子機器を説明する図。

【図6】本発明の一態様の照明装置を説明する図。

【図7】oDBTB P - I Iのヘキサン溶液の吸収スペクトル及びトルエン溶液の発光スペクトルを示す図。

【図8】oDBTB P - I Iの薄膜の吸収スペクトル及び発光スペクトルを示す図。

【図9】実施例の発光素子を説明する図。

【図10】実施例2の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図。

【図11】実施例2の発光素子の輝度 - 電流効率特性を示す図。

【図12】実施例2の発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図13】実施例3の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図。

【図14】実施例3の発光素子の輝度 - 電流効率特性を示す図。

【図15】実施例3の発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図16】oDBTB P - I I Iのトルエン溶液の吸収スペクトル及び発光スペクトルを示す図。

【図17】mZ - DBT 2 - I Iの¹H NMRチャートを示す図。

10

20

30

40

50

【図18】mZ-D BT 2 - I Iのトルエン溶液の吸収スペクトル及び発光スペクトルを示す図。

【図19】実施例6の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図。

【図20】実施例6の発光素子の輝度 - 電流効率を示す図。

【図21】実施例6の発光素子の信頼性試験の結果を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0035】

実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に説明する発明の構成において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。

10

【0036】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様の複素環化合物について説明する。

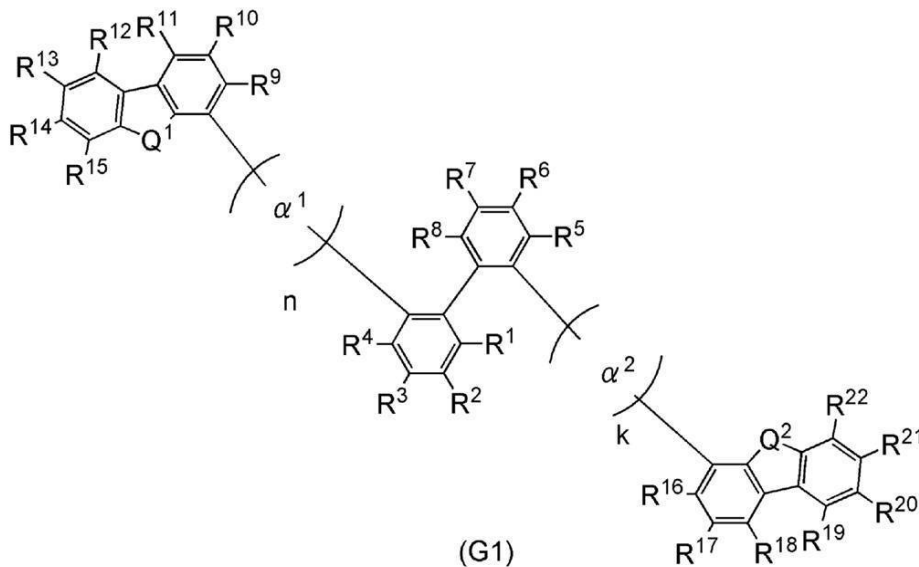
【0037】

本発明の一態様は、一般式(G1)で表される複素環化合物である。

【0038】

【化5】

20



30

【0039】

一般式(G1)中、¹及び²は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素数6~13のアリーレン基を表し、n及びkは、それぞれ独立に、0又は1を表し、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、硫黄又は酸素を表し、R¹~R²²は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~12のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6~14のアリール基を表す。

40

【0040】

一般式(G1)において、ビフェニル骨格の2、2'位にそれぞれの複素環基(Q¹又はQ²を含む基)が結合している。そのため、一般式(G1)で表される複素環化合物は、ビフェニル骨格を中心としてそれぞれの複素環基がねじれた状態となり、立体的な構造をとる。そのため、ビフェニル骨格の2位に結合している複素環基は、2'位に結合している複素環基まで共役が広がりづらく、大きな分子量でありながらも、広いバンドギャップを有することができ、好ましい(ビフェニル骨格の4、4'位や3、3'位に結合している場合は、2、2'位に結合している場合より共役が広がってしまう)。

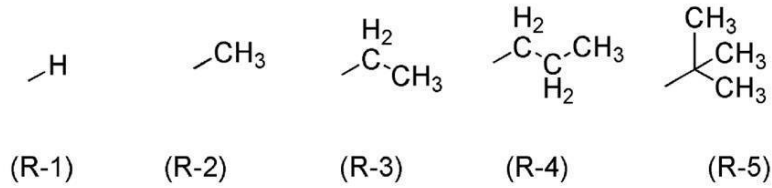
50

【0041】

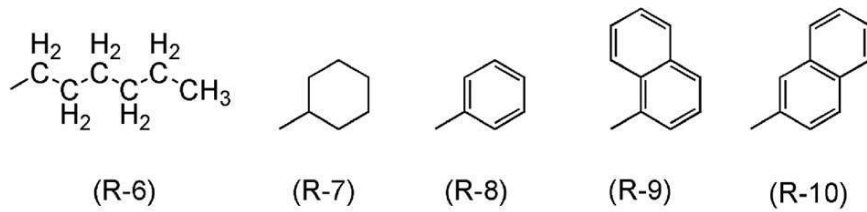
上記複素環化合物において、 $R^1 \sim R^{22}$ は、それぞれ独立に、構造式(R-1)～(R-14)のいずれかーを表すことが好ましい。

【0042】

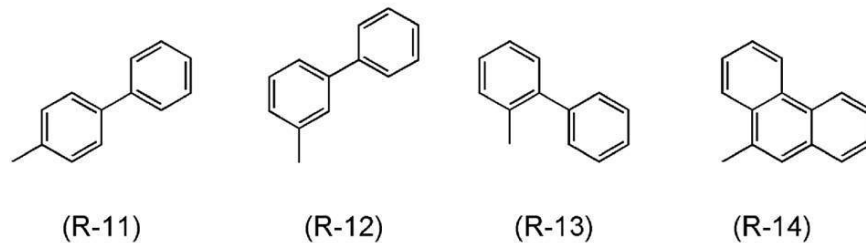
【化6】



10



20



【0043】

$R^1 \sim R^{22}$ としては、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などがあげられる。その内、アルキル基、フェニル基、ビフェニル基であると、バンドギャップをより広く保てるため、好ましい。また、T1準位やS1準位を高くすることができるため、好ましい。また、ナフチル基、フェナントリル基であると、縮合環を有し、キャリアを良く運ぶため、好ましい。

30

【0044】

また、一般式(G1)における $R^1 \sim R^{22}$ のいずれかの位置に置換基を有すると、立体障害により結晶化しづらい材料となるため、好ましい。また、該置換基が前述の構造式(R-2)～(R-6)のようにアルキル基の場合、有機溶剤への溶解性が良好となり、精製や溶液調整が容易となるため、好ましい。また、該置換基がアルキル基や、前述の構造式(R-8)、(R-11)～(R-13)のようにフェニル基又はビフェニル基であると、より広いバンドギャップを保つことができ、好ましい。また、該置換基が前述の構造式(R-8)～(R-14)のようにアリール基であると、キャリア輸送性が向上し、好ましい。

40

【0045】

特に、ジベンゾチオフェン骨格又はジベンゾフラン骨格の2位又は8位(一般式(G1)における R^{10} 、 R^{13} 、 R^{17} 、又は R^{20} の位置)に置換基を有する複素環化合物は、合成が容易であるため、好ましい。ただし、複素環化合物が置換基を有する場合、合成ステップの数が多くなり、副生成物の増加や合成コストが高くなることがある。その点では、置換基を有さないほうが好ましい。

【0046】

50

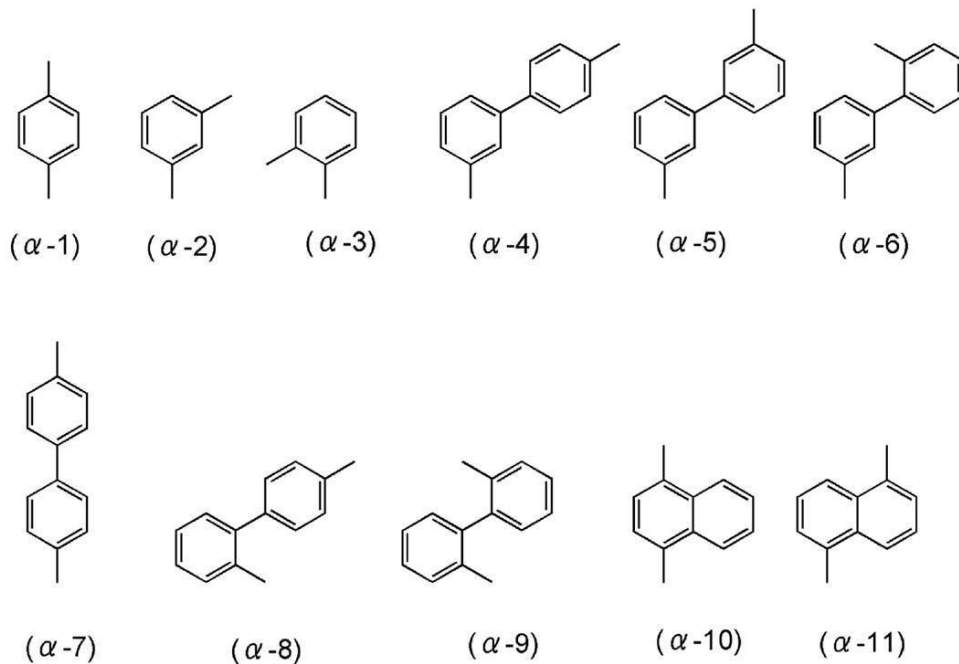
また、上記複素環化合物において、¹ 及び ² は、それぞれ独立に、それぞれ置換もしくは無置換の、フェニレン基、ビフェニレンジイル基、又はナフタレンジイル基を表すことが好ましい。特に、フェニレン基又はビフェニレンジイル基の場合、共役が広がりやすく、バンドギャップが広く保たれ、可視域に吸収が出づらいため、好ましい。また、T1準位やS1準位を高くすることができるため、好ましい。特に蛍光の青や緑など、より短波長の発光素子に用いる場合に好ましい。また、フェニレン基の場合、三重項励起エネルギーの準位（T1準位）がより高く保たれ、好ましい。特に燐光の青や緑など、より短波長の発光素子に用いる場合に好ましい。なお、三重項励起エネルギーとは、基底状態と三重項励起状態とのエネルギー差である。

【0047】

また、上記複素環化合物において、¹ 及び ² は、それぞれ独立に、構造式(- 1) ~ (- 11) のいずれか一を表すことが好ましい。

【0048】

【化7】



【0049】

上記複素環化合物において、¹ が1以上の置換基を有する場合、その置換基としては、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数6~14のアリール基であることが好ましい。特に、前述の構造式(R-2)~(R-14)のいずれか一であることが好ましい。

【0050】

上記複素環化合物において、² が1以上の置換基を有する場合、その置換基としては、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数6~14のアリール基であることが好ましい。特に、前述の構造式(R-2)~(R-14)のいずれか一であることが好ましい。

【0051】

¹ 及び ² が有する置換基としては、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などが挙げられる。その内、アルキル基、フェニル基、ビフェニル基であると、バンドギャップをより広く保てるため、好ましい。

【0052】

下記構造式(100)~(115)、構造式(120)~(135)、及び構造式(14

10

20

30

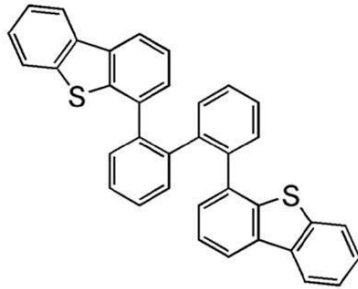
40

50

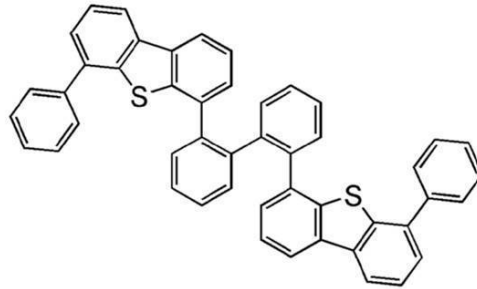
0) ~ (145) に、本発明の一態様の複素環化合物の具体的な構造式を列挙する。ただし、本発明はこれらに限定されることはない。

【0053】

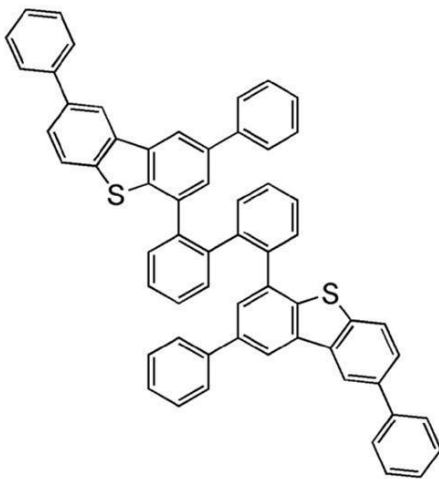
【化8】



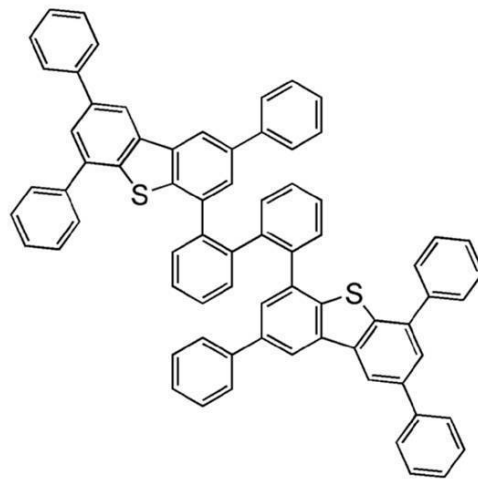
(100)



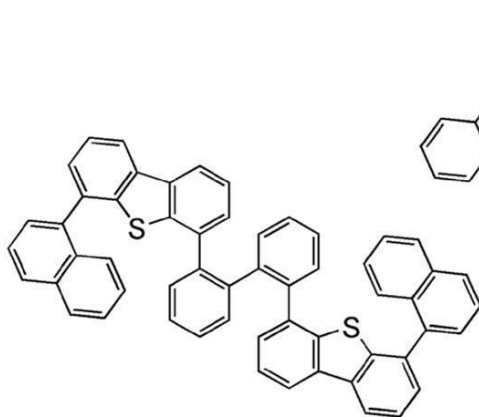
(101)



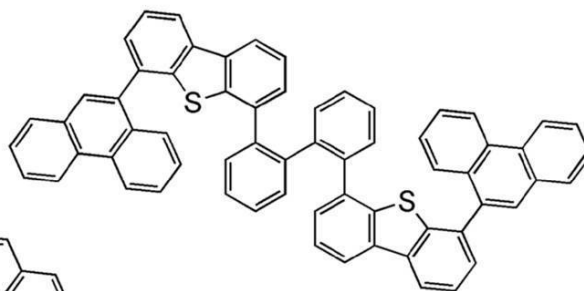
(102)



(103)



(104)



(105)

【0054】

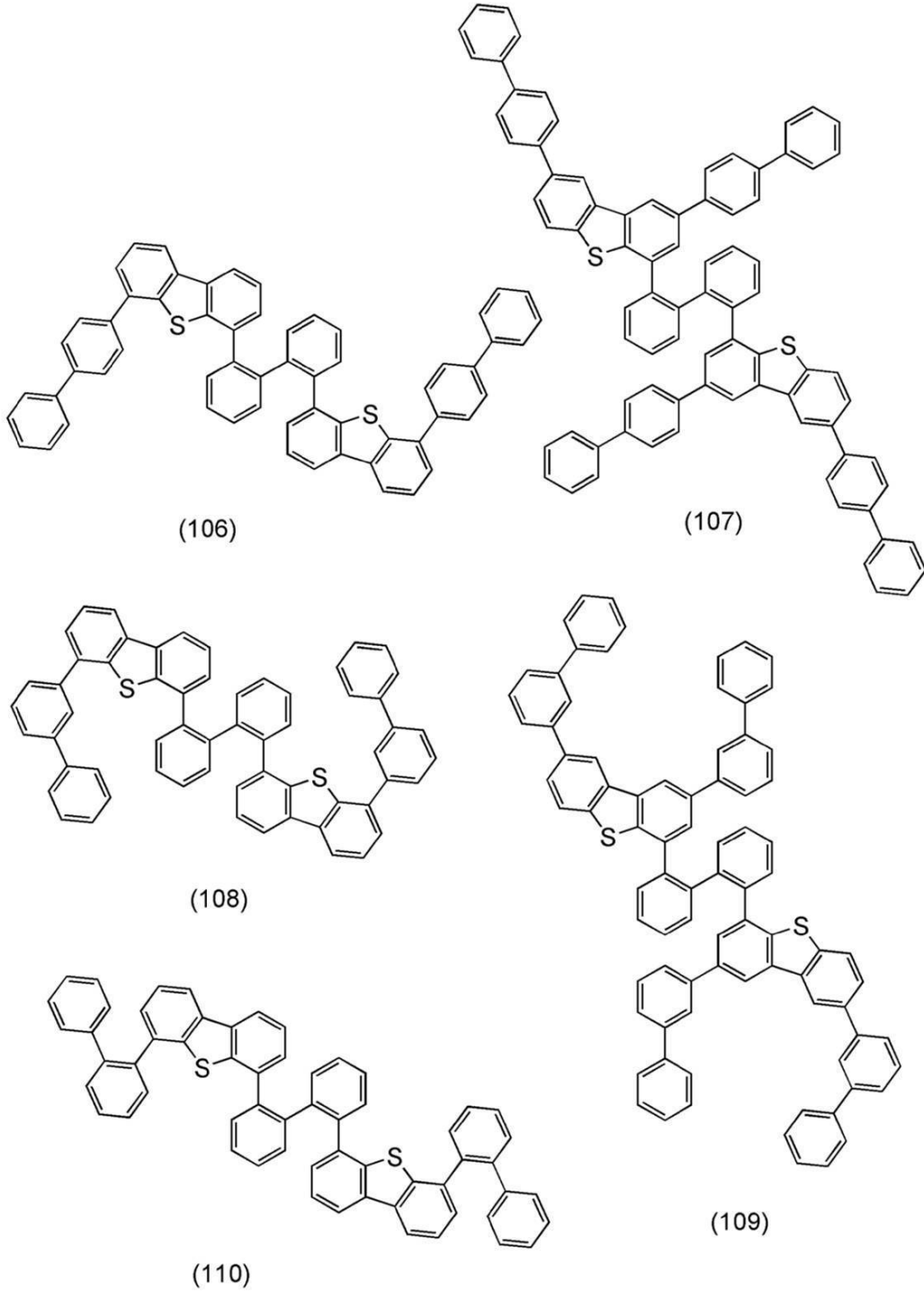
10

20

30

40

【化 9】



10

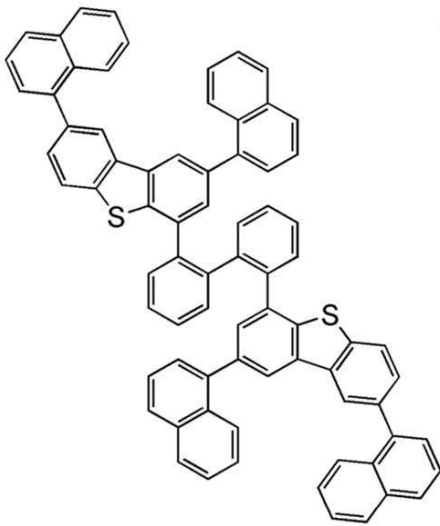
20

30

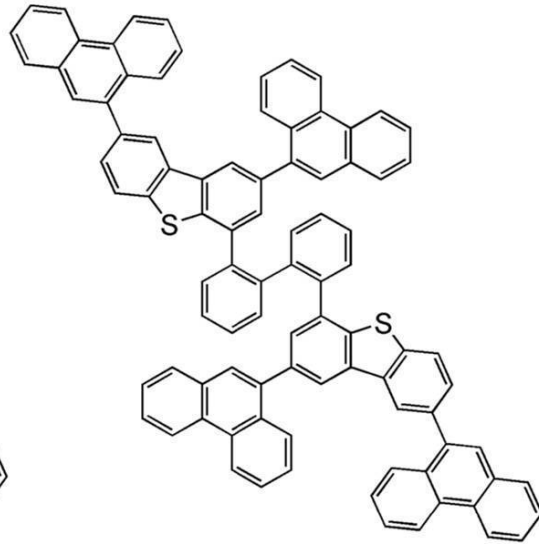
【 0 0 5 5 】

40

【化 1 0】

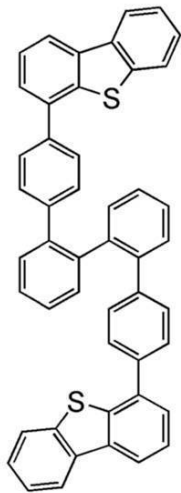


(111)

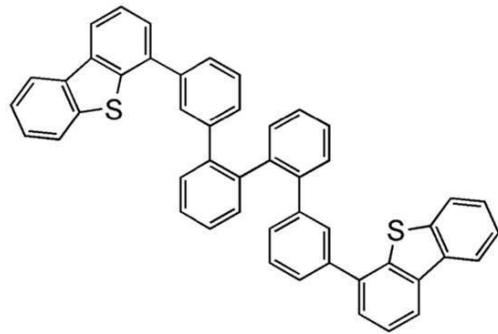


(112)

10

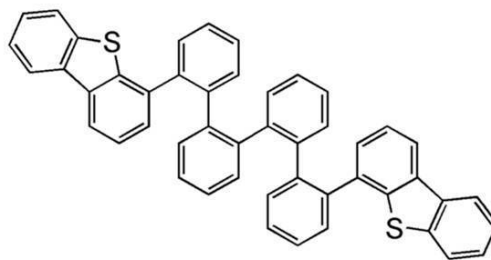


(113)



(114)

20



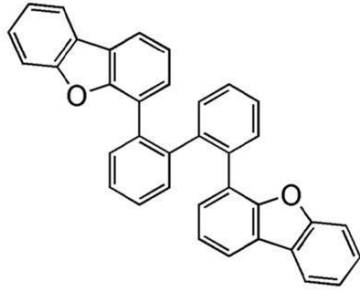
(115)

30

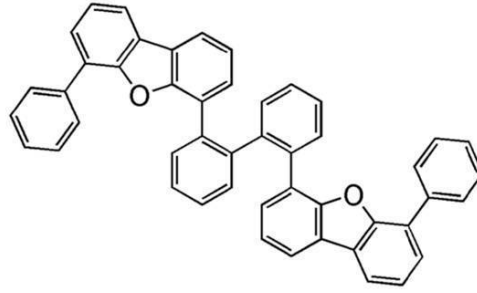
【 0 0 5 6 】

40

【化 1 1】

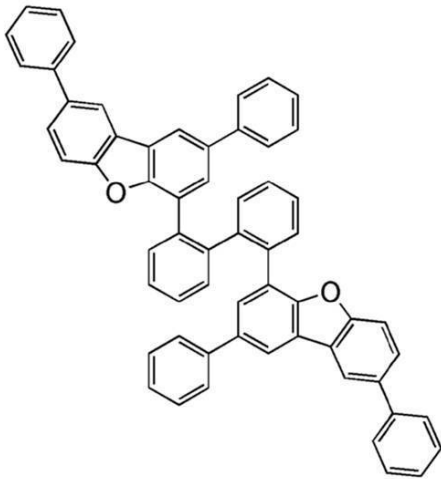


(120)

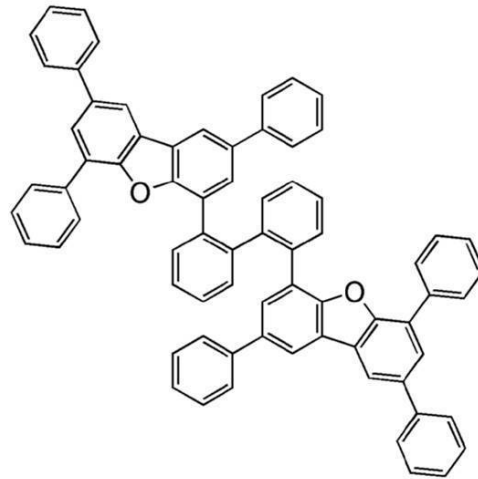


(121)

10

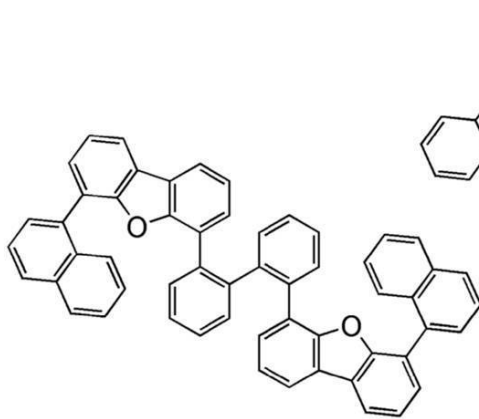


(122)

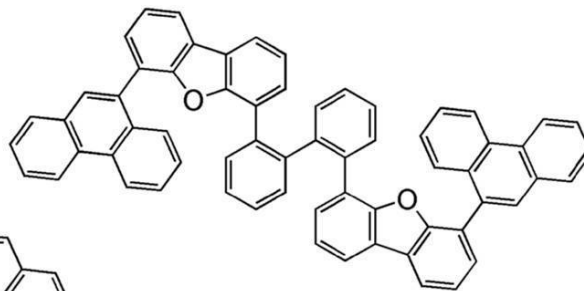


(123)

20



(124)



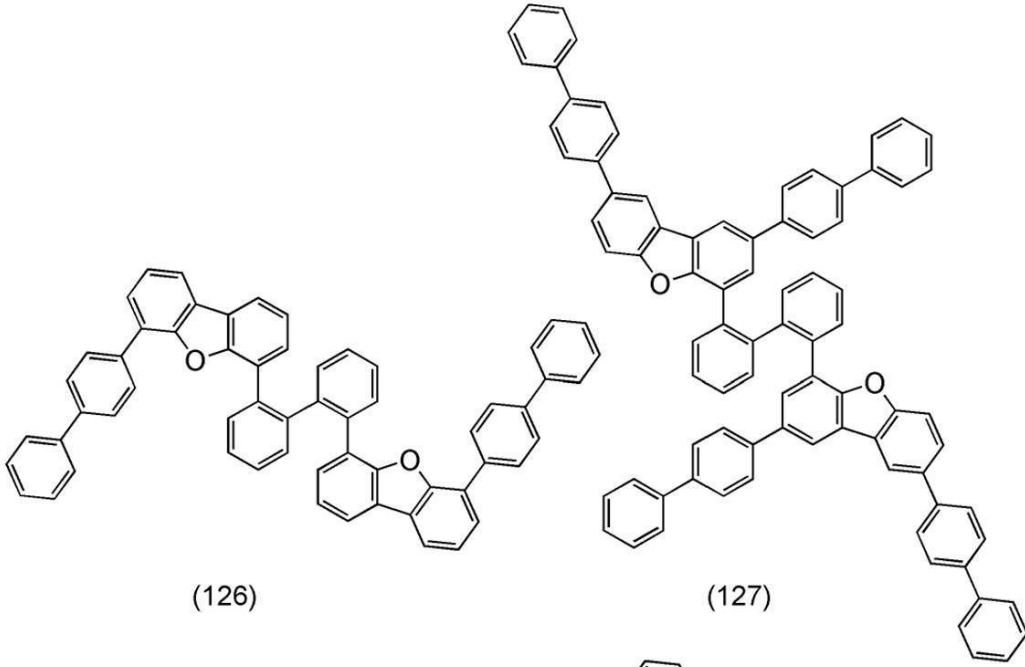
(125)

30

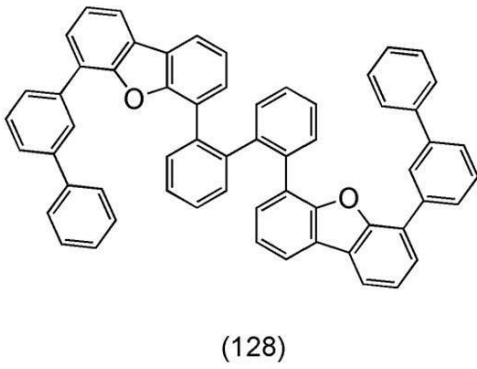
【 0 0 5 7 】

40

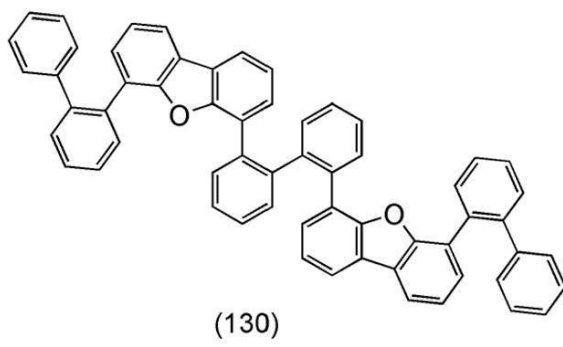
【化 1 2】



10



20

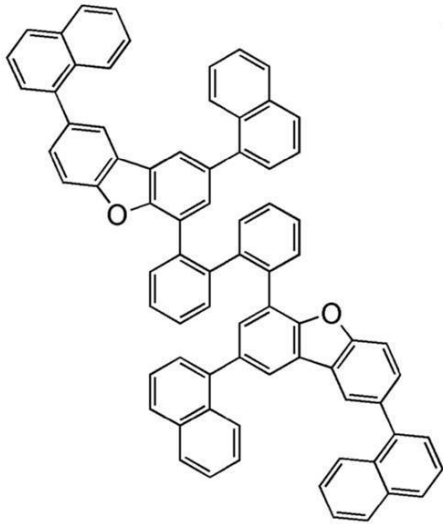


30

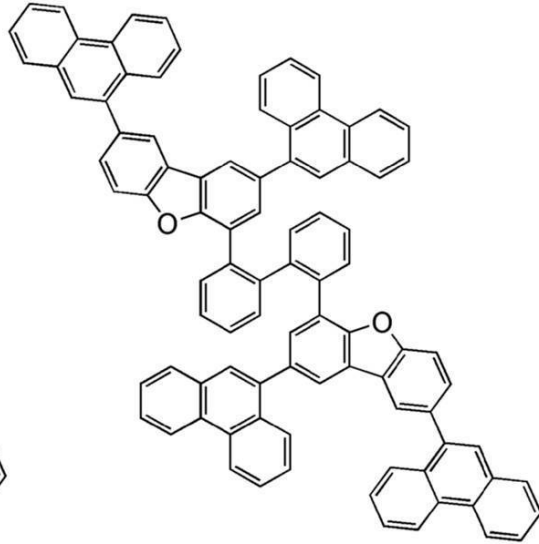
【 0 0 5 8 】

40

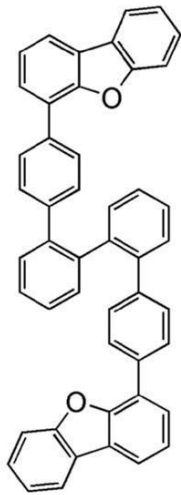
【化 1 3】



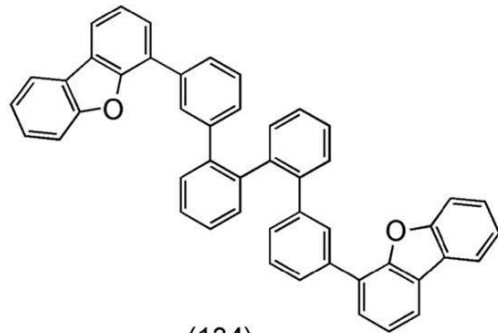
(131)



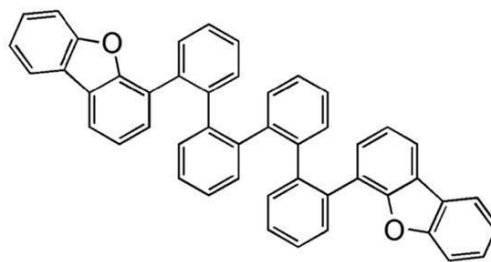
(132)



(133)



(134)



(135)

【 0 0 5 9 】

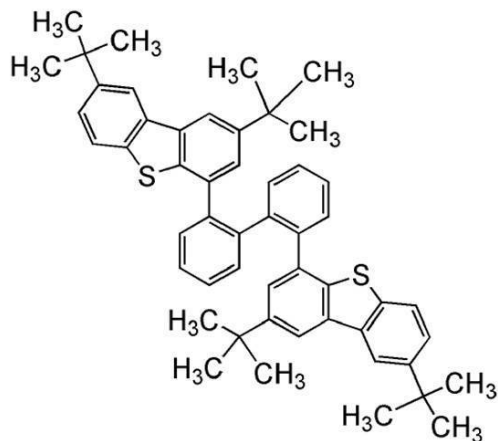
10

20

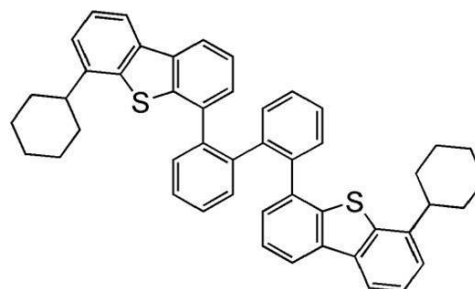
30

40

【化 1 4】

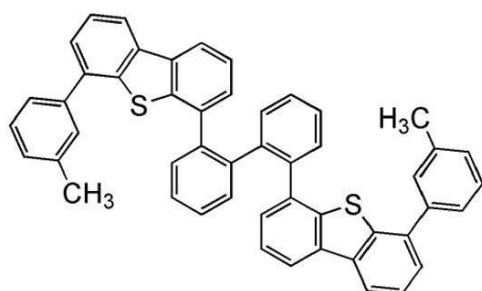


(140)

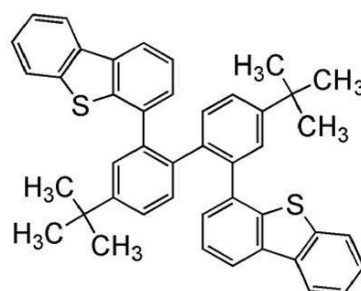


(141)

10

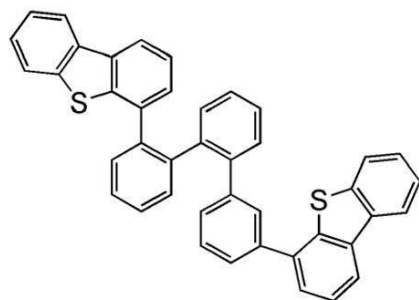


(142)

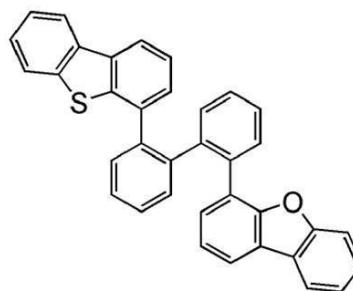


(143)

20



(144)



(145)

30

【 0 0 6 0】

本発明の一態様である複素環化合物の合成方法としては、種々の反応を適用することができる。例えば、以下に示す合成方法を用いて、一般式(G1)で表される本発明の一態様の複素環化合物を合成することができる。なお、本発明の一態様の複素環化合物の合成方法は、以下の方法に限定されない。

40

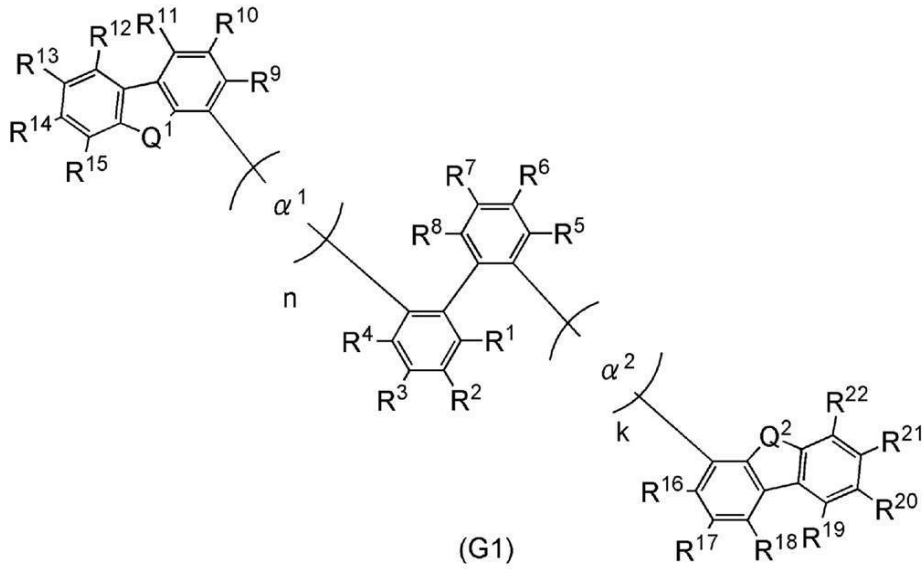
【 0 0 6 1】

一般式(G1)で表される複素環化合物の合成方法

下記一般式(G1)で表される複素環化合物の合成方法の一例について説明する。

【 0 0 6 2】

【化 1 5】



10

【 0 0 6 3 】

一般式 (G 1) 中、¹ 及び ² は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素数 6 ~ 1 3 のアリーレン基を表し、n 及び k は、それぞれ独立に、0 又は 1 を表し、Q¹ 及び Q² は、それぞれ独立に、硫黄又は酸素を表し、R¹ ~ R²² は、それぞれ独立に、水素、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基を表す。

20

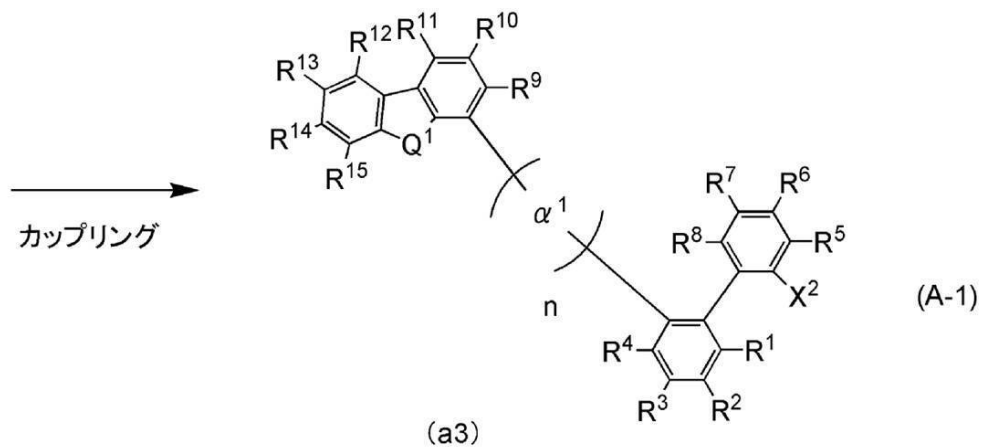
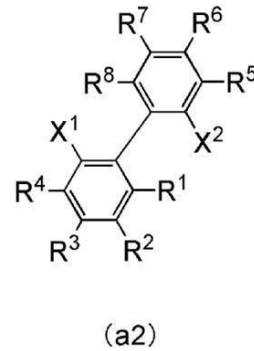
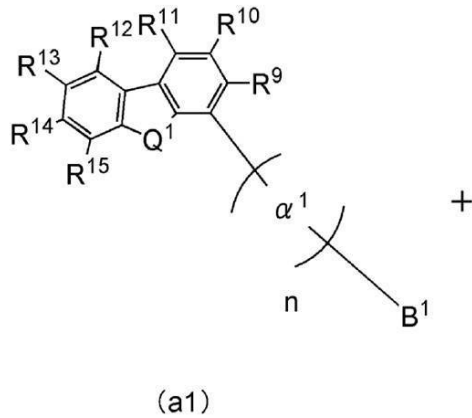
【 0 0 6 4 】

<ステップ 1>

下記合成スキーム (A - 1) に示すように、複素環ホウ素化合物 (a 1) とジハロゲン化合物 (a 2) とをカップリングさせることで、ハロゲン化複素環化合物 (a 3) が得られる。

【 0 0 6 5 】

【化 1 6】



【0066】

合成スキーム(A-1)において、 1 は、置換又は無置換の炭素数6~13のアリーレン基を表し、 n は、0又は1を表し、 Q^1 は、硫黄又は酸素を表し、 $R^1 \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~12のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6~14のアリール基を表し、 X^1 及び X^2 は、ハロゲンを表す。 X^1 及び X^2 は、反応性の高さから、好ましくは臭素又はヨウ素、より好ましくはヨウ素を表す。 B^1 と X^1 とを選択的に反応させたい場合は、 X^1 は X^2 よりもより反応性の高いハロゲンを用いることが好ましい(反応性の高さ:ヨウ素>臭素>塩素)。また、 B^1 はボロン酸又はジアルコキシボロンを表す。

【0067】

なお、合成スキーム(A-1)のカップリング反応は様々な反応条件があるが、その一例として、塩基存在下にて金属触媒を用いた合成方法を適用することができる。

【0068】

合成スキーム(A-1)において、鈴木・宮浦反応を用いる場合について示す。金属触媒としてはパラジウム触媒を用いることができ、該パラジウム触媒としてはパラジウム錯体とその配位子の混合物を用いることができる。該パラジウム錯体としては、酢酸パラジウム(II)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロライド等が挙げられる。また該配位子としては、トリ(オルト-トリル)ホスフィンや、トリフェニルホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。また該塩基として用いることができる物質としては、ナトリウム tert-ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられる。

【0069】

10

20

30

40

50

また、当該反応は溶液中で行うことが好ましく、用いる事ができる溶媒としては、トルエンと水の混合溶媒、トルエンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、キシレンと水の混合溶媒、キシレンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、ベンゼンと水の混合溶媒、ベンゼンとエタノール等のアルコールと水の混合溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類と水の混合溶媒等が挙げられる。ただし、用いる事ができる触媒、塩基、溶媒はこれらに限られるものではない。また該スキームにおいて、アリールボロン酸の代わりに、アリール誘導体の有機ホウ素化合物や、アリールアルミニウム、アリールジルコニウム、アリール亜鉛、アリールスズ化合物等を用いても良い。また当該反応は窒素やアルゴンなど不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

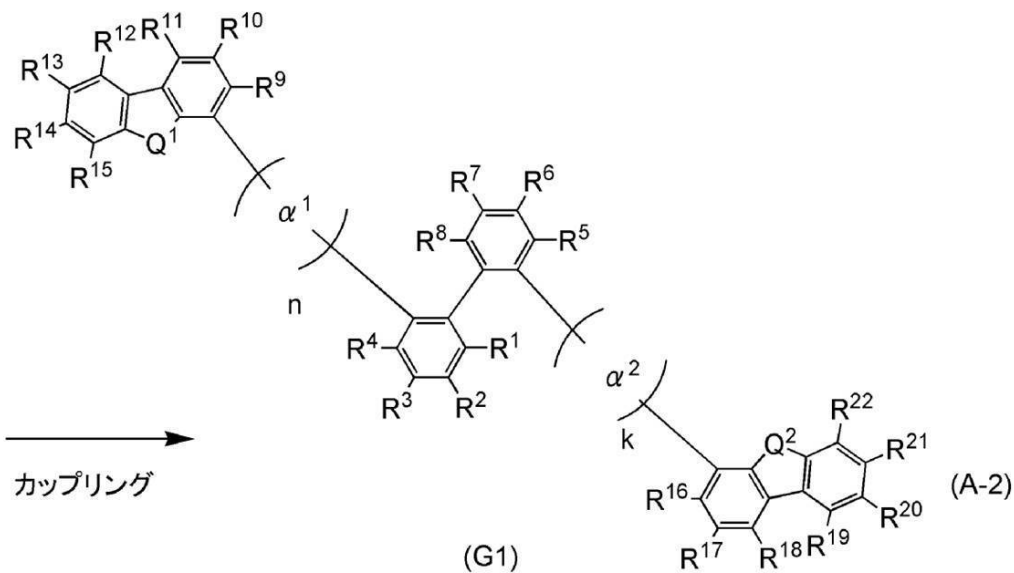
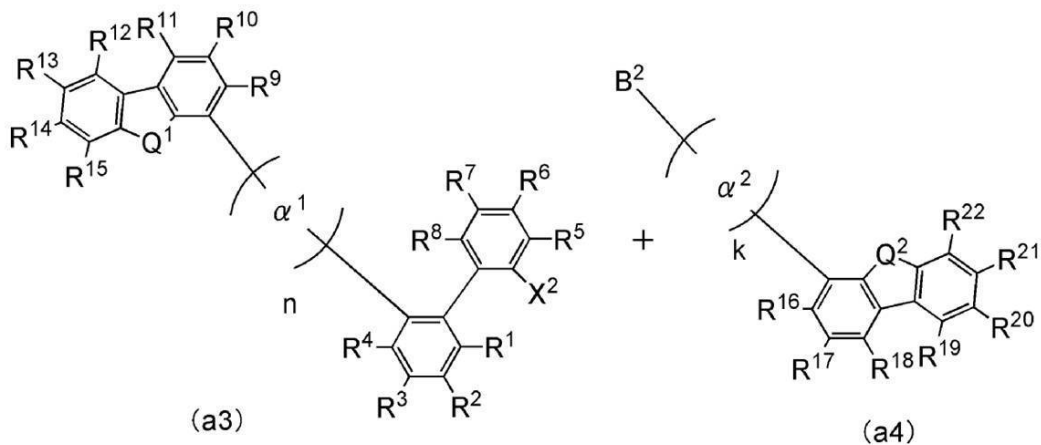
【0070】

<ステップ2>

次に、下記合成スキーム(A-2)に示すように、ハロゲン化複素環化合物(a3)と複素環ホウ素化合物(a4)とをカップリングさせることで、一般式(G1)で表される複素環化合物が得られる。

【0071】

【化17】



【0072】

合成スキーム(A-2)において、¹及び²は、それぞれ独立に、置換又は無置換の炭素数6~13のアリーレン基を表し、n及びkは、それぞれ独立に、0又は1を表し、Q¹及びQ²は、それぞれ独立に、硫黄又は酸素を表し、R¹~R²²は、それぞれ独立

10

20

30

40

50

に、水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表し、 B^2 は、ボロン酸又はジアルコキシボロンを表す。

【0073】

合成スキーム (A-2) のカップリング反応は様々な反応条件があるが、その一例として、塩基存在下にて金属触媒を用いた合成方法を適用することができる。合成スキーム (A-1) と同様に合成できるため、詳細は合成スキーム (A-1) を参照する。

【0074】

また合成スキーム (A-1) ~ (A-2) において、化合物 (a1) と化合物 (a4) について、 B^1 及び B^2 以外が同一構造の場合、化合物 (a2) に対して化合物 (a1) と化合物 (a4) とを同時に化合させても、上記一般式 (G1) で表される複素環化合物が得られる。またその方が、より簡便で好ましい。

10

【0075】

以上によって、本実施の形態の複素環化合物を合成することができる。

【0076】

上述した本発明の一態様の複素環化合物は、正孔輸送性が高い。また、本発明の一態様の複素環化合物は、HOMO準位が低い。また、本発明の一態様の複素環化合物は、LUMO準位が高い。また、本発明の一態様の複素環化合物は、バンドギャップが広い。また、本発明の一態様の複素環化合物は、T1準位が高い。

【0077】

したがって、本発明の一態様の複素環化合物は、発光素子に好適に用いることができる。特に、発光素子の正孔輸送層として用いることが好ましい。また、本発明の一態様の複素環化合物と電子受容体 (アクセプター) とを混合してなる複合材料を発光素子の正孔注入層として用いることができる。

20

【0078】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせ用いることができる。

【0079】

(実施の形態2)

本実施の形態では、実施の形態1で説明した複素環化合物を正孔輸送層に用いた、本発明の一態様の発光素子について図1を用いて説明する。

【0080】

本実施の形態の発光素子は、一对の電極間に、少なくとも正孔輸送層及び発光層を有するEL層を挟持して形成される。EL層は、正孔輸送層及び発光層の他に複数の層を有してもよい。当該複数の層は、電極から離れたところに発光領域が形成されるように、つまり電極から離れた部位でキャリアの再結合が行われるように、キャリア注入性の高い物質やキャリア輸送性の高い物質からなる層を組み合わせ積層されたものである。当該複数の層としては、例えば、正孔注入層、電子注入層、電子輸送層などを有していても良い。

30

【0081】

図1(A)に示す本実施の形態の発光素子において、第1の電極101及び第2の電極103の一对の電極間に、正孔輸送層112及び発光層113を有するEL層102が設けられている。EL層102は、正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115を有している。図1(A)における発光素子は、基板100上に、第1の電極101と、第1の電極101の上に順に積層した正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115と、さらにその上に設けられた第2の電極103から構成されている。なお、本実施の形態に示す発光素子において、第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。

40

【0082】

基板100は発光素子の支持体として用いられる。基板100としては、例えばガラス、石英、又はプラスチックなどを用いることができる。また可撓性基板を用いてもよい。可撓性基板とは、曲げることができる (フレキシブル) 基板のことであり、例えば、ポリカ

50

ーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホンからなるプラスチック基板等が挙げられる。また、フィルム（ポリプロピレン、ポリエステル、ビニル、ポリフッ化ビニル、塩化ビニル等からなる）、無機蒸着フィルムなどを用いることもできる。なお、発光素子の支持体として機能するものであれば、これら以外のものでもよい。

【0083】

第1の電極101としては、仕事関数の大きい（具体的には4.0 eV以上）金属、合金、導電性化合物、及びこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム - 酸化スズ（ITO: Indium Tin Oxide）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム - 酸化スズ、酸化インジウム - 酸化亜鉛（Indium Zinc Oxide）、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム（IWZO）等が挙げられる。これらの導電性金属酸化物膜は、通常スパッタにより成膜されるが、ゾル - ゲル法などを応用して作製しても構わない。例えば、酸化インジウム - 酸化亜鉛膜は、酸化インジウムに対し1 ~ 20 wt %の酸化亜鉛を加えたターゲットを用いてスパッタリング法により形成することができる。また、IWZO膜は、酸化インジウムに対し酸化タングステンを0.5 ~ 5 wt %、酸化亜鉛を0.1 ~ 1 wt %含有したターゲットを用いてスパッタリング法により形成することができる。この他、金、白金、ニッケル、タングステン、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、銅、パラジウム、又は金属材料の窒化物（例えば、窒化チタン）等が挙げられる。

10

【0084】

但し、EL層102のうち、第1の電極101に接して形成される層が、後述する有機化合物と電子受容体（アクセプター）とを混合してなる複合材料を用いて形成される場合には、第1の電極101に用いる物質は、仕事関数の大小に関わらず、様々な金属、合金、導電性化合物、及びこれらの混合物などを用いることができる。例えば、アルミニウム、銀、アルミニウムを含む合金（例えば、Al - Si）等も用いることもできる。

20

【0085】

第1の電極101上に形成されるEL層102は、少なくとも正孔輸送層112及び発光層113を有しており、また正孔輸送層112には、本発明の一態様である複素環化合物を含んで形成される。EL層102の一部には公知の物質を用いることもでき、低分子系化合物及び高分子系化合物のいずれを用いることもできる。なお、EL層102を形成する物質には、有機化合物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。

30

【0086】

また、EL層102は、正孔輸送層112及び発光層113の他、図1に示すように正孔注入層111、電子輸送層114、電子注入層115などを適宜組み合わせることで積層することにより形成される。

【0087】

正孔注入層111は、正孔注入性の高い物質を含む層である。正孔注入性の高い物質としては、例えば、モリブデン酸化物、チタン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等の金属酸化物を用いることができる。また、フタロシアニン（略称：H₂Pc）、銅（II）フタロシアニン（略称：CuPc）等のフタロシアニン系の化合物を用いることができる。

40

【0088】

また、低分子の有機化合物である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（略称：TDATA）、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（略称：MTDATA）、4,4'-ビス〔N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-フェニルアミノ〕ピフェニル（略称：DPAB）、4,4'-ビス（N-〔4-〔N'-（3-メチルフェニル）-N'-フェニルアミノ〕フェニル〕-N-フェニルアミノ）ピフェニル（略称：DNTPD）、1,3,5-トリス〔N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-フェニルアミ

50

ノ]ベンゼン(略称: DPA3B)、3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA1)、3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA2)、3-[N-(1-ナフチル)-N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCN1)等の芳香族アミン化合物等を用いることができる。

【0089】

さらに、高分子化合物(オリゴマー、 dendrimer、ポリマー等)を用いることもできる。例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称: PVK)、ポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称: PVTPA)、ポリ[N-(4-{N'-[4-(4-ジフェニルアミノ)フェニル]フェニル-N'-フェニルアミノ}フェニル)メタクリルアミド](略称: PTPDMA)、ポリ[N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン](略称: Poly-TPD)などの高分子化合物が挙げられる。また、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/ポリ(スチレンスルホン酸)(PANI/PSS)等の酸を添加した高分子化合物を用いることができる。

【0090】

また、正孔注入層111として、有機化合物と電子受容体(アクセプター)とを混合してなる複合材料を用いてもよい。このような複合材料は、電子受容体によって有機化合物に正孔が発生するため、正孔注入性及び正孔輸送性に優れている。この場合、有機化合物は、発生した正孔の輸送に優れた材料(正孔輸送性の高い物質)であることが好ましい。

【0091】

複合材料に用いる有機化合物としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物(オリゴマー、 dendrimer、ポリマー等)など、種々の化合物を用いることができる。なお、複合材料に用いる有機化合物としては、正孔輸送性の高い有機化合物であることが好ましい。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ましい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。以下では、複合材料に用いることのできる有機化合物を具体的に列挙する。

【0092】

本発明の一態様の複素環化合物は、正孔輸送性の高い有機化合物であるため、複合材料に好適に用いることができる。そのほか、複合材料に用いることのできる有機化合物としては、例えば、TDATA、MTDATA、DPAB、DNTPD、DPA3B、PCzPCA1、PCzPCA2、PCzPCN1、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(略称: NPB又は-NPD)、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(略称: TPD)、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン(略称: BPAFLP)等の芳香族アミン化合物や、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(略称: CBP)、1,3,5-トリス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]ベンゼン(略称: TCPB)、9-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: CzPA)、9-フェニル-3-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称: PCzPA)、1,4-ビス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]-2,3,5,6-テトラフェニルベンゼン等のカルバゾール誘導体を用いることができる。

【0093】

また、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: t-BuDNA)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(1-ナフチル)アントラセン、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン(略称: DPPA)、2-tert-ブチル-9,10-ビス(4-フェニルフェニル)アントラセン(略称: t-BuDBA)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称: DNA)、9,10-

10

20

30

40

50

ジフェニルアントラセン（略称：DPAnt h）、2-tert-ブチルアントラセン（略称：t-BuAnt h）、9,10-ビス（4-メチル-1-ナフチル）アントラセン（略称：DMNA）、9,10-ビス〔2-（1-ナフチル）フェニル〕-2-tert-ブチルアントラセン、9,10-ビス〔2-（1-ナフチル）フェニル〕アントラセン、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ（1-ナフチル）アントラセン等の芳香族炭化水素化合物を用いることができる。

【0094】

さらに、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ（2-ナフチル）アントラセン、9,9'-ビアントリル、10,10'-ジフェニル-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス（2-フェニルフェニル）-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス〔（2,3,4,5,6-ペンタフェニル）フェニル〕-9,9'-ビアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレン、ペリレン、2,5,8,11-テトラ（tert-ブチル）ペリレン、ペンタセン、コロネン、4,4'-ビス（2,2-ジフェニルビニル）ビフェニル（略称：DPVBi）、9,10-ビス〔4-（2,2-ジフェニルビニル）フェニル〕アントラセン（略称：DPVPA）等の芳香族炭化水素化合物を用いることができる。

【0095】

また、電子受容体としては、7,7,8,8-テトラシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン（略称：F₄-TCNQ）、クロラニル等の有機化合物や、遷移金属酸化物を挙げることができる。また、元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0096】

なお、上述したPVK、PVTPA、PTPDMA、Poly-TPD等の高分子化合物と、上述した電子受容体を用いて複合材料を形成し、正孔注入層111に用いてもよい。

【0097】

正孔輸送層112は、正孔輸送性の高い物質を含む層である。本実施の形態における正孔輸送層112は、本発明の一態様の複素環化合物を含む。

【0098】

発光層113は、発光物質を含む層である。発光物質としては、例えば、蛍光を発光する蛍光性化合物や、燐光を発光する燐光性化合物を用いることができる。

【0099】

本発明の一態様の複素環化合物は蛍光を発する材料のため、発光物質として用いることができる。

【0100】

発光層113に用いることができる蛍光性化合物としては、例えば、青色系の発光材料として、N,N'-ビス〔4-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル〕-N,N'-ジフェニルスチルベン-4,4'-ジアミン（略称：YGAS）、4-（9H-カルバゾール-9-イル）-4'-（10-フェニル-9-アントリル）トリフェニルアミン（略称：YGAPA）、4-（10-フェニル-9-アントリル）-4'-（9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル）トリフェニルアミン（略称：PCBAPA）などが挙げられる。また、緑色系の発光材料として、N-（9,10-ジフェニル-2-アントリル）-N,9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：2PCAPA）、N-〔9,10-ビス（1,1'-ビフェニル-2-イル）-2-アントリル〕-N,9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン（略称：2PCABPhA）、N-（9,10-ジフェニル-2-アントリル）-N,N',N'-トリフェニル-1,4-フェニレンジアミン（略称：2DPAPA）、N-〔9,10-ビス（1,1'-ビフェニル-2-イル）-2-アントリル〕-N,N',N'-トリフェニル-1,4-フェニレン

10

20

30

40

50

ジアミン(略称: 2DPABPhA)、N-[9,10-ビス(1,1'-ビフェニル-2-イル)]-N-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N-フェニルアントラセン-2-アミン(略称: 2YGABPhA)、N,N,9-トリフェニルアントラセン-9-アミン(略称: DP h A Ph A)などが挙げられる。また、黄色系の発光材料として、ルブレン、5,12-ビス(1,1'-ビフェニル-4-イル)-6,11-ジフェニルテトラセン(略称: BPT)などが挙げられる。また、赤色系の発光材料として、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)テトラセン-5,11-ジアミン(略称: p-mPhTD)、7,14-ジフェニル-N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)アセナフト[1,2-a]フルオランテン-3,10-ジアミン(略称: p-mPhAFD)などが挙げられる。

10

【0101】

また、発光層113に用いることができる燐光性化合物としては、例えば、青色系の発光材料として、ビス[2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C^{2'}']イリジウム(III)テトラキス(1-ピラゾリル)ボラート(略称: FI r 6)、ビス[2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C^{2'}']イリジウム(III)ピコリナート(略称: FI r p i c)、ビス{2-[3',5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジナト-N,C^{2'}'}イリジウム(III)ピコリナート(略称: Ir(CF₃ppy)₂(pic))、ビス[2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C^{2'}']イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: FI r (a c a c))などが挙げられる。また、緑色系の発光材料として、トリス(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'}')イリジウム(III)(略称: Ir(ppy)₃)、ビス(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'}')イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(ppy)₂(acac))、ビス(1,2-ジフェニル-1H-ベンゾイミダゾラト)イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(pbi)₂(acac))、ビス(ベンゾ[h]キノリナト)イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(bzq)₂(acac))、トリス(ベンゾ[h]キノリナト)イリジウム(III)(略称: Ir(bzq)₃)などが挙げられる。また、黄色系の発光材料として、ビス(2,4-ジフェニル-1,3-オキサゾラト-N,C^{2'}')イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(dpo)₂(acac))、ビス[2-(4'-パーフルオロフェニルフェニル)ピリジナト]イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(p-PF-ph)₂(acac))、ビス(2-フェニルベンゾチアゾラト-N,C^{2'}')イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(bt)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス[2,3-ビス(4-フルオロフェニル)-5-メチルピラジナト]イリジウム(III)(略称: Ir(Fdppr-Me)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス{2-(4-メトキシフェニル)-3,5-ジメチルピラジナト}イリジウム(III)(略称: Ir(dmmoppr)₂(acac))などが挙げられる。また、オレンジ系の発光材料として、トリス(2-フェニルキノリナト-N,C^{2'}')イリジウム(III)(略称: Ir(pq)₃)、ビス(2-フェニルキノリナト-N,C^{2'}')イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(pq)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス(3,5-ジメチル-2-フェニルピラジナト)イリジウム(III)(略称: Ir(mppr-Me)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス(5-イソプロピル-3-メチル-2-フェニルピラジナト)イリジウム(III)(略称: Ir(mppr-iPr)₂(acac))などが挙げられる。また、赤色系の発光材料として、ビス[2-(2'-ベンゾ[4,5-]チエニル)ピリジナト-N,C^{3'}']イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(btp)₂(acac))、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N,C^{2'}')イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Ir(piq)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス[2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリナト]イリジウム(III)(略称: Ir(Fdpq)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス(2,3,5-トリフェニルピラジナト)イリジウム(III)(略称: Ir

20

30

40

50

(t p p r)₂ (a c a c))、(ジピバロイルメタナト)ビス(2, 3, 5 - トリフェニルピラジナト)イリジウム(I I I) (略称: I r (t p p r)₂ (d p m))、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタエチル - 2 1 H, 2 3 H - ポルフィリン白金(I I) (略称: P t O E P)等の有機金属錯体が挙げられる。また、トリス(アセチルアセトナト)(モノフェナントロリン)テルビウム(I I I) (略称: T b (a c a c)₃ (P h e n))、トリス(1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオナト)(モノフェナントロリン)ユーロピウム(I I I) (略称: E u (D B M)₃ (P h e n))、トリス[1 - (2 - テノイル) - 3, 3, 3 - トリフルオロアセトナト](モノフェナントロリン)ユーロピウム(I I I) (略称: E u (T T A)₃ (P h e n))等の希土類金属錯体は、希土類金属イオンからの発光(異なる多重度間の電子遷移)であるため、燐光性化合物として用いることができる。

10

【0102】

また、発光物質として高分子化合物を用いることができる。具体的には、青色系の発光材料として、ポリ(9, 9 - ジオクチルフルオレン - 2, 7 - ジイル)(略称: P F O)、ポリ[(9, 9 - ジオクチルフルオレン - 2, 7 - ジイル) - c o - (2, 5 - ジメトキシベンゼン - 1, 4 - ジイル)](略称: P F - D M O P)、ポリ{(9, 9 - ジオクチルフルオレン - 2, 7 - ジイル) - c o - [N, N' - ジ - (p - ブチルフェニル) - 1, 4 - ジアミノベンゼン]}(略称: T A B - P F H)などが挙げられる。また、緑色系の発光材料として、ポリ(p - フェニレンビニレン)(略称: P P V)、ポリ[(9, 9 - ジヘキシルフルオレン - 2, 7 - ジイル) - a l t - c o - (ベンゾ[2, 1, 3]チアジアゾール - 4, 7 - ジイル)](略称: P F B T)、ポリ[(9, 9 - ジオクチル - 2, 7 - ジピニレンフルオレニレン) - a l t - c o - (2 - メトキシ - 5 - (2 - エチルヘキシロキシ) - 1, 4 - フェニレン)]などが挙げられる。また、橙色～赤色系の発光材料として、ポリ[2 - メトキシ - 5 - (2' - エチルヘキソキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン](略称: M E H - P P V)、ポリ(3 - ブチルチオフェン - 2, 5 - ジイル)(略称: R 4 - P A T)、ポリ{[9, 9 - ジヘキシル - 2, 7 - ビス(1 - シアノピニレン)フルオレニレン] - a l t - c o - [2, 5 - ビス(N, N' - ジフェニルアミノ) - 1, 4 - フェニレン]}、ポリ{[2 - メトキシ - 5 - (2 - エチルヘキシロキシ) - 1, 4 - ビス(1 - シアノピニレンフェニレン)] - a l t - c o - [2, 5 - ビス(N, N' - ジフェニルアミノ) - 1, 4 - フェニレン]}(略称: C N - P P V - D P D)などが挙げられる。

20

30

【0103】

なお、発光層113としては、上述した発光物質(ゲスト材料)を他の物質(ホスト材料)に分散させた構成としてもよい。ホスト材料としては、各種のものを用いることができ、発光物質よりもLUMO準位が高く、HOMO準位が低い物質を用いることが好ましい。

【0104】

本発明の一態様の複素環化合物は、LUMO準位が高く、HOMO準位が低い物質であるため、ホスト材料として好適に用いることができる。

【0105】

また、発光物質が燐光性化合物の場合、そのホスト材料はその発光物質よりもT1準位が高い物質を用いることが好ましい。本発明の一態様の複素環化合物は、T1準位が高い物質であるため、燐光発光物質のホスト材料に好適に用いることができる。

40

【0106】

また、発光物質が蛍光性化合物の場合、そのホスト材料はその発光物質よりも一重項励起エネルギーの準位(S1準位)が高い物質を用いることが好ましい。本発明の一態様の複素環化合物は、S1準位が高い物質であるため、蛍光発光物質のホスト材料に好適に用いることができる。

【0107】

そのほかのホスト材料としては、具体的には、トリス(8 - キノリノラト)アルミニウム

50

(I I I) (略称 : A l q)、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム (I I I) (略称 : A l m q ₃)、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリノラト) ベリリウム (I I) (略称 : B e B q ₂)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) (4 - フェニルフェノラト) アルミニウム (I I I) (略称 : B A l q)、ビス (8 - キノリノラト) 亜鉛 (I I) (略称 : Z n q)、ビス [2 - (2 - ベンゾオキサゾリル) フェノラト] 亜鉛 (I I) (略称 : Z n P B O)、ビス [2 - (2 - ベンゾチアゾリル) フェノラト] 亜鉛 (I I) (略称 : Z n B T Z) などの金属錯体、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (略称 : P B D)、1, 3 - ビス [5 - (p - t e r t - 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 (略称 : O X D - 7)、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (略称 : T A Z)、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール) (略称 : T P B I)、バソフェナントロリン (略称 : B P h e n)、バソキュプロイン (略称 : B C P) などの複素環化合物や、9 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール (略称 : C z P A)、3, 6 - ジフェニル - 9 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール (略称 : D P C z P A)、9, 10 - ビス (3, 5 - ジフェニルフェニル) アントラセン (略称 : D P P A)、9, 10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (略称 : D N A)、2 - t e r t - ブチル - 9, 10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (略称 : t - B u D N A)、9, 9' - ビアントリル (略称 : B A N T)、9, 9' - (スチルベン - 3, 3' - ジイル) ジフェナントレン (略称 : D P N S)、9, 9' - (スチルベン - 4, 4' - ジイル) ジフェナントレン (略称 : D P N S 2)、3, 3', 3'' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル) トリピレン (略称 : T P B 3)、9, 10 - ジフェニルアントラセン (略称 : D P A n t h)、6, 12 - ジメトキシ - 5, 11 - ジフェニルクリセンなどの縮合芳香族化合物、N, N - ジフェニル - 9 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称 : C z A 1 P A)、4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) トリフェニルアミン (略称 : D P h P A)、N, 9 - ジフェニル - N - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称 : P C A P A)、N, 9 - ジフェニル - N - { 4 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] フェニル } - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称 : P C A P B A)、N - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル) - N, 9 - ジフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称 : 2 P C A P A)、N P B (または - N P D)、T P D、D F L D P B i、B S P B などの芳香族アミン化合物などを用いることができる。

【 0 1 0 8 】

また、ホスト材料は複数種用いることができる。例えば、結晶化を抑制するためにルブレン等の結晶化を抑制する物質をさらに添加してもよい。また、ゲスト材料へのエネルギー移動をより効率良く行うために N P B、あるいは A l q 等をさらに添加してもよい。

【 0 1 0 9 】

ゲスト材料をホスト材料に分散させた構成とすることにより、発光層 1 1 3 の結晶化を抑制することができる。また、ゲスト材料の濃度が高いことによる濃度消光を抑制することができる。

【 0 1 1 0 】

電子輸送層 1 1 4 は、電子輸送性の高い物質を含む層である。電子輸送性の高い物質としては、例えば、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : A l q)、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : A l m q ₃)、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリノラト) ベリリウム (略称 : B e B q ₂)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) (4 - フェニルフェノラト) アルミニウム (略称 : B A l q) など、キノリン骨格又はベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等が挙げられる。また、この他ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (略称 : Z n (B O X) ₂)

10

20

30

40

50

)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: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なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ピフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:PBD)や、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(略称:OXD-7)、3-(4-ピフェニリル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:TAZ)、バソフェナントロリン(略称:BPhen)、バソキュプロイン(略称:BCP)なども用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。また、電子輸送層は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

10

【0111】

電子注入層115は、電子注入性の高い物質を含む層である。電子注入層115には、リチウム、セシウム、カルシウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、リチウム酸化物等のようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はそれらの化合物を用いることができる。また、フッ化エルビウムのような希土類金属化合物を用いることができる。また、上述した電子輸送層114を構成する物質を用いることもできる。

【0112】

あるいは、電子注入層115に、有機化合物と電子供与体(ドナー)とを混合してなる複合材料を用いてもよい。このような複合材料は、電子供与体によって有機化合物に電子が発生するため、電子注入性及び電子輸送性に優れている。この場合、有機化合物としては、発生した電子の輸送に優れた材料であることが好ましく、具体的には、例えば上述した電子輸送層114を構成する物質(金属錯体や複素芳香族化合物等)を用いることができる。電子供与体としては、有機化合物に対し電子供与性を示す物質であればよい。具体的には、アルカリ金属やアルカリ土類金属や希土類金属が好ましく、リチウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、エルビウム、イッテルビウム等が挙げられる。また、アルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物が好ましく、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、バリウム酸化物等が挙げられる。また、酸化マグネシウムのようなルイス塩基を用いることもできる。また、テトラチアフルバレン(略称:TTF)等の有機化合物を用いることもできる。

20

30

【0113】

なお、上述した正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115は、それぞれ、蒸着法(真空蒸着法を含む)、インクジェット法、塗布法等の方法で形成することができる。

【0114】

第2の電極103は、第2の電極103が陰極として機能する際は仕事関数の小さい(好ましくは 3.8 eV 以下)金属、合金、導電性化合物、及びこれらの混合物などを用いて形成することが好ましい。具体的には、元素周期表の第1族又は第2族に属する元素、すなわちリチウムやセシウム等のアルカリ金属、及びマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、及びこれらを含む合金(例えば、Mg-Ag、Al-Li)、ユーロピウム、イッテルビウム等の希土類金属及びこれらを含む合金の他、アルミニウムや銀などを用いることができる。

40

【0115】

但し、EL層102のうち、第2の電極103に接して形成される層が、上述する有機化合物と電子供与体(ドナー)とを混合してなる複合材料を用いる場合には、仕事関数の大小に関わらず、アルミニウム、銀、ITO、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム-酸化スズ等様々な導電性材料を用いることができる。

【0116】

なお、第2の電極103を形成する場合には、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることができる。また、銀ペーストなどを用いる場合には、塗布法やインクジェット法などを

50

用いることができる。

【0117】

上述した発光素子は、第1の電極101と第2の電極103との間に生じた電位差により電流が流れ、EL層102において正孔と電子とが再結合することにより発光する。そして、この発光は、第1の電極101又は第2の電極103のいずれか一方又は両方を通して外部に取り出される。従って、第1の電極101又は第2の電極103のいずれか一方、又は両方が可視光に対する透光性を有する電極となる。

【0118】

なお、第1の電極101と第2の電極103との間に設けられる層の構成は、上記のものに限定されない。発光領域と金属とが近接することによって生じる消光を防ぐように、第1の電極101及び第2の電極103から離れた部位に正孔と電子とが再結合する発光領域を設けた構成であれば上記以外のものでもよい。

10

【0119】

つまり、層の積層構造については特に限定されず、電子輸送性の高い物質、正孔輸送性の高い物質、電子注入性の高い物質、正孔注入性の高い物質、バイポーラ性（電子及び正孔の輸送性の高い物質）の物質、又は正孔ブロック材料等から成る層を、発光層及び本発明の一態様の複素環化合物を含む正孔輸送層と自由に組み合わせて構成すればよい。

【0120】

また、本発明の一態様の複素環化合物は、HOMO準位が低い物質であるため、正孔ブロック材料として好適に用いることができる。

20

【0121】

図1(B)に示す発光素子は、基板100上において、第1の電極101及び第2の電極103の一对の電極間に、EL層102が設けられている。EL層102は、正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115を有している。図1(B)における発光素子は、基板100上に、陰極として機能する第2の電極103と、第2の電極103上に順に積層した電子注入層115、電子輸送層114、発光層113、正孔輸送層112、正孔注入層111と、さらにその上に設けられた陽極として機能する第1の電極101から構成されている。

【0122】

なお、本実施の形態の発光素子は、正孔輸送層に本発明の一態様の複素環化合物を用いる構成としたが、本発明の発光素子の構成はこれに限られない。

30

【0123】

例えば、発光素子の正孔注入層に本発明の一態様の複素環化合物を含んでいても良い。この場合、正孔輸送層は、本発明の一態様の複素環化合物を用いて形成しても良いし、他の正孔輸送性の高い材料を用いても形成しても良い。そのほか、前述のように、蛍光発光材料や、緑色までの燐光発光材料のホスト材料として、本発明の一態様の複素環化合物を用いても良い。

【0124】

また本発明の一態様の複素環化合物はHOMO準位が低く、LUMO準位が高い。またバンドギャップが広い。そのため、発光層に隣接するキャリア輸送層（正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層など）として好適に用いることができる。そのことで、高効率な素子を得ることができる。

40

【0125】

以下、具体的な発光素子の形成方法を示す。

【0126】

本実施の形態の発光素子は一对の電極間にEL層が挟持される構造となっている。EL層は少なくとも正孔輸送層及び発光層を有し、正孔輸送層は、本発明の一態様の複素環化合物を含んで形成される。また、EL層には、発光層、正孔輸送層の他に正孔注入層、電子輸送層、電子注入層などを含んでもよい。電極（第1の電極及び第2の電極）、及びEL層は液滴吐出法（インクジェット法）、スピコート法、印刷法などの湿式法を用いて形

50

成してもよく、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの乾式法を用いて形成してもよい。湿式法を用いれば、大気圧下で形成することができるため、簡易な装置及び工程で形成することができ、工程が簡略化し、生産性が向上するという効果がある。一方乾式法は、材料を溶解させる必要がないために溶液に難溶の材料も用いることができ、材料の選択の幅が広い。

【0127】

発光素子を構成する薄膜のすべての形成を湿式法で行ってもよい。この場合、湿式法に必要な設備のみで発光素子を作製することができる。また、発光層を形成するまでの積層を湿式法で行い、発光層上に積層する機能層や第1の電極などを乾式法により形成してもよい。さらに、発光層を形成する前の第2の電極や機能層を乾式法により形成し、発光層、及び発光層上に積層する機能層や第1の電極を湿式法によって形成してもよい。もちろん、本実施の形態はこれに限定されず、用いる材料や必要とされる膜厚、界面状態によって適宜湿式法と乾式法を選択し、組み合わせることで発光素子を作製することができる。

10

【0128】

本実施の形態においては、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に発光素子を作製している。一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブマトリクス型の発光装置を作製することができる。また、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に、例えば薄膜トランジスタ(TFT)を形成し、TFTと電氣的に接続された電極上に発光素子を作製してもよい。これにより、TFTによって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、TFTの構造は、特に限定されない。スタガ型のTFTでもよいし逆スタガ型のTFTでもよい。また、TFTに用いる半導体の結晶性についても特に限定されず、非晶質半導体を用いてもよいし、結晶性半導体を用いてもよい。また、TFT基板に形成される駆動回路についても、N型及びP型のTFTからなるものでもよいし、若しくはN型又はP型のいずれか一方からのみなるものであってもよい。

20

【0129】

以上のように、実施の形態1に記載の本発明の一態様の複素環化合物を用いて発光素子を作製することができる。本発明の一態様では発光効率が高い発光素子を実現することができる。

【0130】

また、このようにして得られた本発明の一態様の発光素子を用いた発光装置(画像表示デバイス)は低消費電力を実現できる。

30

【0131】

なお、本実施の形態で示した発光素子を用いて、パッシブマトリクス型の発光装置や、薄膜トランジスタ(TFT)によって発光素子の駆動が制御されたアクティブマトリクス型の発光装置を作製することができる。

【0132】

本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることで用いることができる。

【0133】

(実施の形態3)

本実施の形態は複数の発光ユニットを積層した構成の発光素子(以下、積層型素子という)の態様について、図2を参照して説明する。この発光素子は、第1の電極と第2の電極との間に複数の発光ユニットを有する発光素子である。

40

【0134】

図2(A)において、第1の電極301と第2の電極303との間には、第1の発光ユニット311と第2の発光ユニット312が積層されている。本実施の形態において、第1の電極301は陽極として機能する電極であり、第2の電極303は陰極として機能する電極である。なお、第1の電極301と第2の電極303は実施の形態2と同様なものを適用することができる。また、第1の発光ユニット311と第2の発光ユニット312は同じ構成であっても異なる構成であっても良い。また、第1の発光ユニット311と、第

50

2の発光ユニット312は、その構成として、実施の形態2と同様なものを適用しても良いし、いずれかが異なる構成であっても良い。

【0135】

また、第1の発光ユニット311と第2の発光ユニット312の間には、電荷発生層313が設けられている。電荷発生層313は、第1の電極301と第2の電極303に電圧を印加したときに、一方の発光ユニットに電子を注入し、他方の発光ユニットに正孔を注入する機能を有する。本実施の形態の場合には、第1の電極301に第2の電極303よりも電位が高くなるように電圧を印加すると、電荷発生層313から第1の発光ユニット311に電子が注入され、第2の発光ユニット312に正孔が注入される。

【0136】

なお、電荷発生層313は、光の取り出し効率の点から、可視光に対する透光性を有することが好ましい。また、電荷発生層313は、第1の電極301や第2の電極303よりも低い導電率であっても機能する。

【0137】

電荷発生層313は、正孔輸送性の高い有機化合物と電子受容体（アクセプター）とを含む構成であっても、電子輸送性の高い有機化合物と電子供与体（ドナー）とを含む構成であってもよい。また、これらの両方の構成が積層されていても良い。なお、電子受容体や電子供与体は、少なくとも電界のアシストにより電子を授受するものであればよい。

【0138】

正孔輸送性の高い有機化合物に電子受容体が添加された構成とする場合において、正孔輸送性の高い有機化合物としては、本発明の一態様の複素環化合物を用いることができる。そのほか、NPBやTPD、TDATA、MTDATA、4,4'-ビス[N-(スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル)-Nフェニルアミノ]ピフェニル（略称：BSPB）などの芳香族アミン化合物等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質である。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い有機化合物であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

【0139】

また、電子受容体としては、7,7,8,8-テトラシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン（略称：F₄-TCNQ）、クロラニル等を挙げることができる。また、遷移金属酸化物を挙げることができる。また元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0140】

一方、電子輸送性の高い有機化合物に電子供与体が添加された構成とする場合において、電子輸送性の高い有機化合物としては、例えば、Alq、Almq₃、BeBq₂、BALqなど、キノリン骨格又はベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等を用いることができる。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なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、PBDやOXD-7、TAZ、BPhen、BCPなども用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い有機化合物であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

【0141】

また、電子供与体としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、又は元素周期表における第13族に属する金属及びその酸化物、炭酸塩などを用いることができる。具体的には、リチウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、イッテルビウム、インジウム、酸化リチウム、炭酸セシウムなどを用いることが好ましい。また、テトラチアナフタセンのような有機化合物を電子供与体として用いてもよい。

【0142】

10

20

30

40

50

なお、上述した材料を用いて電荷発生層 3 1 3 を形成することにより、E L 層が積層された場合における駆動電圧の上昇を抑制することができる。

【 0 1 4 3 】

本実施の形態では、2つの発光ユニットを有する発光素子について説明したが、同様に、図 2 (B) に示すように、3つ以上の発光ユニットを積層した発光素子も適用することが可能である。本実施の形態に係る発光素子のように、一対の電極間に複数の発光ユニットを電荷発生層で仕切って配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度で発光する長寿命素子を実現できる。

【 0 1 4 4 】

また、それぞれの発光ユニットの発光色を異なるものにするすることで、発光素子全体として、所望の色の発光を得ることができる。例えば、2つの発光ユニットを有する発光素子において、第 1 の発光ユニットの発光色と第 2 の発光ユニットの発光色を補色の関係になるようにすることで、発光素子全体として白色発光する発光素子を得ることも可能である。なお、補色とは、混合すると無彩色になる色同士の関係をいう。つまり、補色の関係にある色を発光する物質から得られた光を混合すると、白色発光を得ることができる。また、3つの発光ユニットを有する発光素子の場合でも同様であり、例えば、第 1 の発光ユニットの発光色が赤色であり、第 2 の発光ユニットの発光色が緑色であり、第 3 の発光ユニットの発光色が青色である場合、発光素子全体としては、白色発光を得ることができる。

【 0 1 4 5 】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

【 0 1 4 6 】

(実施の形態 4)

本実施の形態では、本発明の一態様の、発光素子を有する発光装置について図 3 を用いて説明する。なお、図 3 (A) は、発光装置を示す上面図、図 3 (B) は図 3 (A) を A - B 及び C - D で切断した断面図である。

【 0 1 4 7 】

図 3 (A) において、点線で示された 4 0 1 は駆動回路部 (ソース側駆動回路)、4 0 2 は画素部、4 0 3 は駆動回路部 (ゲート側駆動回路) である。また、4 0 4 は封止基板、4 0 5 はシール材であり、シール材 4 0 5 で囲まれた内側は、空間になっている。

【 0 1 4 8 】

なお、引き回し配線 4 0 8 はソース側駆動回路 4 0 1 及びゲート側駆動回路 4 0 3 に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット) 4 0 9 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは F P C しか図示されていないが、この F P C にはプリント配線基板 (P W B) が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それに F P C 又は P W B が取り付けられた状態をも含むものとする。

【 0 1 4 9 】

次に、断面構造について図 3 (B) を用いて説明する。素子基板 4 1 0 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 4 0 1 と、画素部 4 0 2 中の一つの画素が示されている。

【 0 1 5 0 】

なお、ソース側駆動回路 4 0 1 は n チャネル型 T F T 4 2 3 と p チャネル型 T F T 4 2 4 とを組み合わせた C M O S 回路が形成される。また、駆動回路は、T F T で形成される種々の C M O S 回路、P M O S 回路又は N M O S 回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

【 0 1 5 1 】

また、画素部 4 0 2 はスイッチング用 T F T 4 1 1 と、電流制御用 T F T 4 1 2 とそのドレインに電気的に接続された第 1 の電極 4 1 3 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 4 1 3 の端部を覆って絶縁物 4 1 4 が形成されている。ここでは、ポジ型

10

20

30

40

50

の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

【0152】

また、被覆性を良好なものとするため、絶縁物414の上端部又は下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物414の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物414の上端部のみに曲率半径(0.2 μm ~ 3 μm)を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物414として、光の照射によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光の照射によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

【0153】

第1の電極413上には、EL層416、及び第2の電極417がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極413に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO膜、又は珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2~20wt%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれる。

【0154】

また、EL層416は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法などの液滴吐出法、印刷法、スピコート法等の種々の方法によって形成される。EL層416は、実施の形態1で示した複素環化合物を含んでいる。また、EL層416を構成する他の材料としては、低分子材料、オリゴマー、 dendrimer、又は高分子材料であっても良い。

【0155】

さらに、EL層416上に形成され、陰極として機能する第2の電極417に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料(Al、Mg、Li、Ca、又はこれらの合金や化合物、Mg-Ag、Mg-In、Al-Li等)を用いることが好ましい。なお、EL層416で生じた光が第2の電極417を透過するためには、第2の電極417として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜(ITO、2~20wt%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム-酸化スズ、酸化亜鉛等)との積層を用いるのが良い。

【0156】

さらにシール材405で封止基板404を素子基板410と貼り合わせることにより、素子基板410、封止基板404、及びシール材405で囲まれた空間407に発光素子418が備えられた構造になっている。なお、空間407には、充填材が充填されており、不活性気体(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、シール材405で充填される場合もある。

【0157】

なお、シール材405にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板404に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP(Fiber glass-Reinforced Plastics)、PVF(ポリビニルフロライド)、ポリエステル又はアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

【0158】

以上のようにして、本発明の一態様の発光素子を有するアクティブマトリクス型の発光装置を得ることができる。

【0159】

また、本発明の発光素子は、上述したアクティブマトリクス型の発光装置のみならずパッシブマトリクス型の発光装置に用いることもできる。図4に本発明の発光素子を用いたパッシブマトリクス型の発光装置の斜視図及び断面図を示す。なお、図4(A)は、発光装置を示す斜視図、図4(B)は図4(A)をX-Yで切断した断面図である。

10

20

30

40

50

【0160】

図4において、基板501上の第1の電極502と第2の電極503との間にはEL層504が設けられている。第1の電極502の端部は絶縁層505で覆われている。そして、絶縁層505上には隔壁層506が設けられている。隔壁層506の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなるような傾斜を有する。つまり、隔壁層506の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層505と接する辺）の方が上辺（絶縁層505と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層506を設けることで、クロストーク等に起因した発光素子の不良を防ぐことができる。

【0161】

以上により、本発明の一態様の発光素子を有するパッシブマトリクス型の発光装置を得ることができる。

10

【0162】

なお、本実施の形態で示した発光装置（アクティブマトリクス型、パッシブマトリクス型）は、いずれも本発明の一態様の発光素子を用いて形成されることから、消費電力の低い発光装置を得ることができる。

【0163】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

【0164】

（実施の形態5）

本実施の形態では、本発明を適用した一態様である発光装置を用いて完成させた様々な電子機器および照明器具の一例について、図5、図6を用いて説明する。

20

【0165】

発光装置を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、またはテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。これらの電子機器および照明器具の具体例を図5に示す。

【0166】

図5（A）は、テレビジョン装置の一例を示している。テレビジョン装置7100は、筐体7101に表示部7103が組み込まれている。表示部7103により、映像を表示することが可能であり、発光装置を表示部7103に用いることができる。また、ここでは、スタンド7105により筐体7101を支持した構成を示している。

30

【0167】

テレビジョン装置7100の操作は、筐体7101が備える操作スイッチや、別体のリモコン操作機7110により行うことができる。リモコン操作機7110が備える操作キー7109により、チャンネルや音量の操作を行うことができ、表示部7103に表示される映像を操作することができる。また、リモコン操作機7110に、当該リモコン操作機7110から出力する情報を表示する表示部7107を設ける構成としてもよい。

【0168】

なお、テレビジョン装置7100は、受信機やモデムなどを備えた構成とする。受信機により一般のテレビ放送の受信を行うことができ、さらにモデムを介して有線または無線による通信ネットワークに接続することにより、一方向（送信者から受信者）または双方向（送信者と受信者間、あるいは受信者間同士など）の情報通信を行うことも可能である。

40

【0169】

図5（B）はコンピュータであり、本体7201、筐体7202、表示部7203、キーボード7204、外部接続ポート7205、ポインティングデバイス7206等を含む。なお、コンピュータは、発光装置をその表示部7203に用いることにより作製される。

【0170】

図5（C）は携帯型遊技機であり、筐体7301と筐体7302の2つの筐体で構成されており、連結部7303により、開閉可能に連結されている。筐体7301には表示部7

50

304が組み込まれ、筐体7302には表示部7305が組み込まれている。また、図5(C)に示す携帯型遊技機は、その他、スピーカ部7306、記録媒体挿入部7307、LEDランプ7308、入力手段(操作キー7309、接続端子7310、センサ7311(力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、におい又は赤外線を測定する機能を含むもの)、マイクロフォン7312)等を備えている。もちろん、携帯型遊技機の構成は上述のものに限定されず、少なくとも表示部7304および表示部7305の両方、または一方に発光装置を用いていればよく、その他付属設備が適宜設けられた構成とすることができる。図5(C)に示す携帯型遊技機は、記録媒体に記録されているプログラム又はデータを読み出して表示部に表示する機能や、他の携帯型遊技機と無線通信を行って情報を共有する機能を有する。なお、図5(C)に示す携帯型遊技機が有する機能はこれに限定されず、様々な機能を有することができる。

10

【0171】

図5(D)は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機7400は、筐体7401に組み込まれた表示部7402の他、操作ボタン7403、外部接続ポート7404、スピーカ7405、マイク7406などを備えている。なお、携帯電話機7400は、発光装置を表示部7402に用いることにより作製される。

【0172】

図5(D)に示す携帯電話機7400は、表示部7402を指などで触れることで、情報を入力することができる。また、電話を掛ける、或いはメールを作成するなどの操作は、表示部7402を指などで触れることにより行うことができる。

20

【0173】

表示部7402の画面は主として3つのモードがある。第1は、画像の表示を主とする表示モードであり、第2は、文字等の情報の入力を主とする入力モードである。第3は表示モードと入力モードの2つのモードが混合した表示+入力モードである。

【0174】

例えば、電話を掛ける、或いはメールを作成する場合は、表示部7402を文字の入力を主とする文字入力モードとし、画面に表示させた文字の入力操作を行えばよい。この場合、表示部7402の画面のほとんどにキーボードまたは番号ボタンを表示させることが好ましい。

30

【0175】

また、携帯電話機7400内部に、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサを有する検出装置を設けることで、携帯電話機7400の向き(縦か横か)を判断して、表示部7402の画面表示を自動的に切り替えるようにすることができる。

【0176】

また、画面モードの切り替えは、表示部7402を触れること、又は筐体7401の操作ボタン7403の操作により行われる。また、表示部7402に表示される画像の種類によって切り替えるようにすることもできる。例えば、表示部に表示する画像信号が動画のデータであれば表示モード、テキストデータであれば入力モードに切り替える。

【0177】

また、入力モードにおいて、表示部7402の光センサで検出される信号を検知し、表示部7402のタッチ操作による入力が一定期間ない場合には、画面のモードを入力モードから表示モードに切り替えるように制御してもよい。

40

【0178】

表示部7402は、イメージセンサとして機能させることもできる。例えば、表示部7402に掌や指で触れ、掌紋、指紋等を撮像することで、本人認証を行うことができる。また、表示部に近赤外光を発光するバックライトまたは近赤外光を発光するセンシング光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

【0179】

図5(E)は卓上照明器具であり、照明部7501、傘7502、可変アーム7503、

50

支柱 7504、台 7505、電源 7506 を含む。なお、卓上照明器具は、発光装置を照明部 7501 に用いることにより作製される。なお、照明器具には天井固定型の照明器具または壁掛け型の照明器具なども含まれる。

【0180】

図 6 は、発光装置を、室内の照明装置 801 として用いた例である。発光装置は大面積化も可能であるため、大面積の照明装置として用いることができる。その他、ロール型の照明装置 802 として用いることもできる。なお、図 6 に示すように、室内の照明装置 801 を備えた部屋で、図 5 (E) で説明した卓上照明器具 803 を併用してもよい。

【0181】

以上のようにして、発光装置を適用して電子機器や照明器具を得ることができる。発光装置の適用範囲は極めて広く、あらゆる分野の電子機器に適用することが可能である。

10

【0182】

なお、本実施の形態に示す構成は、実施の形態 1 乃至実施の形態 4 に示した構成を適宜組み合わせ用いることができる。

【実施例 1】

【0183】

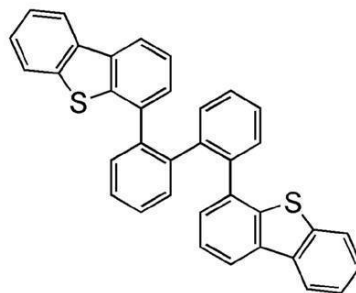
合成例 1

本実施例では、実施の形態 1 で構造式 (100) に示した本発明の一態様の複素環化合物である、4,4'-(ピフェニル-2,2'-ジイル)-ビス-ジベンゾチオフェン(略称: oDBTBP-II) の合成方法について説明する。

20

【0184】

【化 18】



oDBTBP-II

30

【0185】

100 mL 三口フラスコに 2,2'-ジプロモピフェニルを 1.6 g (5.0 mmol)、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸を 3.2 g (11 mmol)、酢酸パラジウム (II) を 44 mg (0.2 mmol)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン を 120 mg (0.4 mmol)、トルエン 30 mL、エタノール 3 mL、2 mol/L 炭酸カリウム水溶液 20 mL を加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気した後、窒素雰囲気下、90 °C で 10 時間加熱攪拌し、反応させた。

40

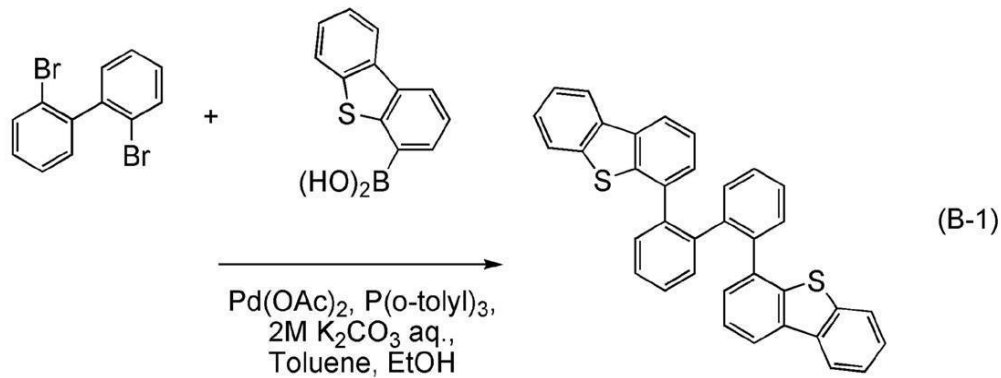
【0186】

反応後、この反応混合液にトルエン 150 mL を加えた後、この有機層をフロリジール(和光純薬工業株式会社、カタログ番号: 540-00135)、アルミナ(メルク、中性)、セライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号: 531-16855)の順で濾過して濾液を得た。得られた濾物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:ヘキサン=1:3)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶化したところ、目的物である oDBTBP-II の白色粉末を収量 1.8 g、収率 69% で得た。また、上記合成法の反応スキームを下記 (B-1) に示す。

【0187】

50

【化19】



10

【0188】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのRf値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、oDBTBPIIでは0.56、2,2'-ジブromoビフェニルでは0.77だった。

【0189】

また、oDBTBPIIのヘキサン溶液の吸収スペクトルを図7(A)に、トルエン溶液の発光スペクトルを図7(B)にそれぞれ示す。また、oDBTBPIIの薄膜の吸収スペクトルを図8(A)に、発光スペクトルを図8(B)にそれぞれ示す。測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れ、薄膜は石英基板に蒸着してサンプルを作製した。吸収スペクトルに関して、溶液については石英セルにヘキサンのみを入れて測定した吸収スペクトルを差し引いた吸収スペクトルを示し、薄膜については石英基板の吸収スペクトルを差し引いた吸収スペクトルを示した。図7(A)及び図8(A)において横軸は波長（nm）、縦軸は吸収強度（任意単位）を表す。図7(B)及び図8(B)において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。ヘキサン溶液の場合では、289及び323nm付近に吸収ピークが見られ、トルエン溶液の場合では、発光波長のピークは、352nm（励起波長270nm）であった。また、薄膜の場合では、291、及び337nm付近に吸収ピークが見られ、発光波長のピークは382nm（励起波長339nm）であった。図7(A)及び図8(A)から、oDBTBPIIは、可視域に吸収が少ない物質であることがわかる。つまり、本発明の一態様の複素環化合物であるoDBTBPIIを発光素子に用いた場合、発光層から放出された可視光はoDBTBPIIに再吸収されづらいため、素子の光取り出し効率の低下を抑制できることが示唆された。

20

30

【0190】

また、oDBTBPIIは、発光スペクトルのピークが非常に短波長であるため、可視光を発する蛍光素子において、発光層のホスト材料や発光層に隣接するキャリア輸送層としても用いることができることがわかった。

【0191】

上記合成方法で得られた化合物の分子量を、GC/MS検出器（Thermo Fisher製、ITQ1100イオントラップ型GCMSシステム）により測定した。これにより、分子量518.16（モードはEI+）をメインとするピークを検出し、目的物であるoDBTBPIIが得られたことを確認した。

40

【0192】

また、薄膜を大気中にて光電子分光法（理研計器社製、AC-2）で測定した結果、HOMO準位は-5.89eVであった。薄膜の吸収スペクトルのTaucプロットから吸収端は3.45eVであった。従って、固体状態のエネルギーギャップは3.45eVと見積もられ、このことはLUMO準位が-2.44eVであることを意味する。このことから、oDBTBPIIは、低いHOMO準位をもち、広いバンドギャップをもつことがわかった。

50

【 0 1 9 3 】

また、真空蒸着にて oDBTBP-II の薄膜を作製した。この薄膜は白濁がみられず、透明であった。このことから、 oDBTBP-II は、結晶化し難い物質であることがわかった。

【 実施例 2 】

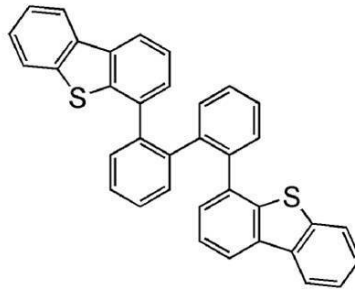
【 0 1 9 4 】

本実施例では、本発明の一態様の発光素子について、図 9 (A) を用いて説明する。本実施例で用いた材料の化学式を以下に示す。

【 0 1 9 5 】

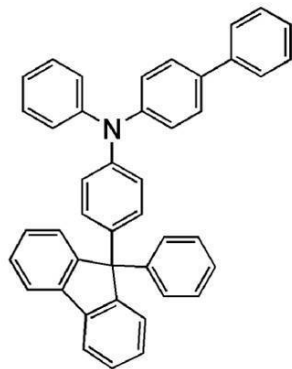
【 化 2 0 】

10

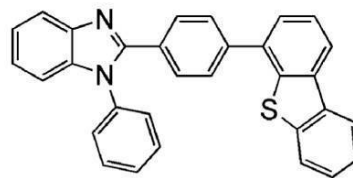


oDBTBP-II

20

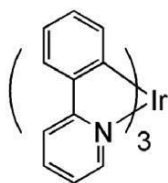
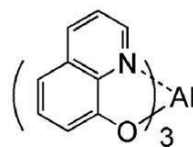


BPAFLP

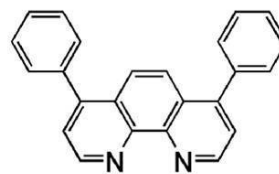


DBTBIm-II

30

Ir(ppy)₃

Alq



BPhen

40

【 0 1 9 6 】

以下に、本実施例の発光素子 1 及び発光素子 2 の作製方法を示す。

【 0 1 9 7 】

(発光素子 1)

まず、ガラス基板 1 1 0 0 上に、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (I T S O) をスパッタリング法にて成膜し、陽極として機能する第 1 の電極 1 1 0 1 を形成した。なお、その膜厚は 1 1 0 n m とし、電極面積は 2 m m × 2 m m とした。

50

【0198】

当該基板1100上に発光素子を形成するための前処理としては、基板表面を水で洗浄し、200で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0199】

その後、 10^{-4} Pa程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170で30分間の真空焼成を行った後、基板1100を30分程度放冷した。

【0200】

次に、第1の電極1101が形成された面が下方となるように、第1の電極1101が形成された基板1100を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、 10^{-4} Pa程度まで減圧した後、第1の電極1101上に、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン(略称:BPAPLP)と酸化モリブデン(VI)を共蒸着することで、正孔注入層1111を形成した。その膜厚は、50nmとし、BPAPLPと酸化モリブデン(VI)の比率は、重量比で4:2(=BPAPLP:酸化モリブデン)となるように調節した。なお、共蒸着法とは、一つの処理室内で、複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。

10

【0201】

次に、正孔注入層1111上に、BPAPLPを10nmの膜厚となるように成膜し、正孔輸送層1112を形成した。

【0202】

さらに、2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール(略称:DBTBIm-II)、実施例1で合成した4,4'-(ピフェニル-2,2'-ジイル)-ビス-ジベンゾチオフェン(略称:oDBTBPII)及びトリス(2-フェニルピリジナト-N,C^{2'})イリジウム(III)(略称:Ir(ppy)₃)を共蒸着し、正孔輸送層1112上に第1の発光層1113aを形成した。ここで、DBTBIm-II、oDBTBPII及びIr(ppy)₃の重量比は、1:0.25:0.08(=DBTBIm-II:oDBTBPII:Ir(ppy)₃)となるように調節した。また、第1の発光層1113aの膜厚は20nmとした。

20

【0203】

次に、DBTBIm-II及びIr(ppy)₃を共蒸着し、第1の発光層1113a上に、第2の発光層1113bを形成した。ここで、DBTBIm-II及びIr(ppy)₃の重量比は、1:0.08(=DBTBIm-II:Ir(ppy)₃)となるように調節した。また、第2の発光層1113bの膜厚は20nmとした。

30

【0204】

次に、第2の発光層1113b上に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Alq)を膜厚15nmとなるように成膜し、第1の電子輸送層1114aを形成した。

【0205】

その後、第1の電子輸送層1114a上に、バソフェナントロリン(略称:BPhen)を膜厚15nmとなるように成膜し、第2の電子輸送層1114bを形成した。

40

【0206】

さらに、第2の電子輸送層1114b上に、フッ化リチウム(LiF)を1nmの膜厚で蒸着し、電子注入層1115を形成した。

【0207】

最後に、陰極として機能する第2の電極1103として、アルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着することで、本実施例の発光素子1を作製した。

【0208】

なお、上述した蒸着過程において、蒸着は全て抵抗加熱法を用いた。

【0209】

(発光素子2)

50

発光素子2の正孔注入層1111は、oDBTBP-II及び酸化モリブデン(VI)を共蒸着することで形成した。その膜厚は、50nmとし、oDBTBP-IIと酸化モリブデン(VI)の比率は、重量比で4:2(=oDBTBP-II:酸化モリブデン)となるように調節した。

【0210】

さらに、発光素子の正孔輸送層1112は、oDBTBP-IIを用いて形成した。正孔輸送層1112の膜厚は、10nmとした。正孔注入層1111及び正孔輸送層1112以外は、発光素子1と同様に作製した。

【0211】

以上により得られた発光素子1及び発光素子2の素子構造を表1に示す。

【0212】

【表1】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	第1の発光層	第2の発光層	第1の電子輸送層	第2の電子輸送層	電子注入層	第2の電極
発光素子1	ITO 110nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 50nm	BPAFLP 10nm	DBTBIm-II:oDBTBP-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.25:0.08) 20nm	DBTBIm-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.08) 20nm	Alq 15nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
発光素子2	ITO 110nm	oDBTBP-II:MoOx (=4:2) 50nm	oDBTBP-II 10nm	DBTBIm-II:oDBTBP-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.25:0.08) 20nm	DBTBIm-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.08) 20nm	Alq 15nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

【0213】

これらの発光素子を、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、これらの発光素子の動作特性について測定を行った。なお、測定は室温(25℃)に保たれた雰囲気で行った。

【0214】

なお、発光素子1及び発光素子2は、同一基板上に形成した。また、上記2つの発光素子の第1の電極、第1の発光層~第2の電極、封止は、同時に形成・操作を行っている。

【0215】

発光素子1、及び発光素子2の電圧-輝度特性を図10に示す。図10において、横軸は電圧(V)を、縦軸は輝度(cd/m²)を表す。また、輝度-電流効率特性を図11に示す。図11において、横軸は輝度(cd/m²)を、縦軸は電流効率(cd/A)を表す。また、各発光素子における輝度1100cd/m²のときの電圧(V)、電流密度(mA/cm²)、CIE色度座標(x、y)、電流効率(cd/A)、パワー効率(lm/W)、外部量子効率(%)を表2に示す。

【0216】

【表2】

	電圧(V)	電流密度(mA/cm ²)	色度x	色度y	電流効率(cd/A)	パワー効率(lm/W)	外部量子効率(%)
発光素子1	6.4	2.5	0.34	0.60	44	22	13
発光素子2	6.8	2.3	0.34	0.61	50	24	15

【0217】

また、各発光素子に0.1mA/cm²の電流密度で電流を流した際の発光スペクトルを、図12に示す。図12において、横軸は波長(nm)、縦軸は強度(任意単位)を表す。図12に示す通り、各発光素子の1000cd/m²付近の発光スペクトルは、いずれも510nmにピークを有し、同様のスペクトルを有していた。また、表2に示す通り、それぞれ1000cd/m²の輝度の時の発光素子1のCIE色度座標は(x、y)=(0.34, 0.60)であり、発光素子2のCIE色度座標は(x、y)=(0.34, 0.61)であった。これらの結果から、発光素子1、及び発光素子2は、Ir(ppy

10

20

30

40

50

)₃に由来する緑色発光が得られたことがわかった。

【0218】

図10及び図11からわかるように、発光素子1及び発光素子2は、発光効率が良好であった。特に、発光素子2は高い発光効率を示していた。

【0219】

以上の結果から、本発明の一態様の複素環化合物を、燐光性化合物を含む発光層のホスト材料として用いることで、高い発光効率の素子を実現できることが示された。

【0220】

燐光性化合物を含む発光層を用いた発光素子を、高効率で発光させるためには、発光層のホスト材料に三重項励起エネルギーの準位(T1準位)が十分に高い物質を適用することが好ましい。発光素子1及び発光素子2において、発光層は、本発明の一態様の複素環化合物をホスト材料として含んでおり、前述の図及び表から、発光素子2は、発光効率が高いことがわかった。よって、本発明の一態様の複素環化合物は、T1準位が十分に高いことがわかった。なお、三重項励起エネルギーとは、基底状態と三重項励起状態とのエネルギー差である。

10

【0221】

さらに、本発明の一態様の複素環化合物と電子受容体(アクセプター)とを混合してなる複合材料を正孔注入層として用い、本発明の一態様の複素環化合物を正孔輸送層に用いることで、より発光効率の高い素子を実現できることが示された。

【0222】

これは、本発明の一態様の複素環化合物を含む複合材料は、正孔注入性及び正孔輸送性が十分高い材料であるためと考えられる。また、本発明の一態様の複素環化合物のLUMO準位が十分高く、発光層からの電子の抜けが抑制されているためと考えられる。また、HOMO準位が十分低く、発光層への正孔の注入性が良好であるためと考えられる。

20

【実施例3】

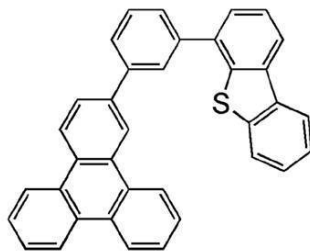
【0223】

本実施例では、本発明の一態様の発光素子について、図9(B)を用いて説明する。本実施例で用いた材料の化学式を以下に示す。

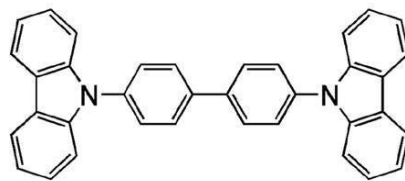
【0224】

【化21】

30



mDBTTPp-II



CBP

40

【0225】

以下に本実施例の発光素子3及び比較発光素子4の作製方法を示す。

【0226】

(発光素子3)

まず、ガラス基板1100上に、ITOをスパッタリング法にて成膜し、第1の電極1101を形成した。なお、その膜厚は110nmとし、電極面積は2mm×2mmとした。

【0227】

当該基板1100上に発光素子を形成するための前処理としては、基板表面を水で洗浄し

50

、200 で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0228】

その後、 10^{-4} Pa程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170 で30分間の真空焼成を行った後、基板1100を30分程度放冷した。

【0229】

次に、第1の電極1101が形成された面が下方となるように、第1の電極1101が形成された基板1100を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、 10^{-4} Pa程度まで減圧した後、第1の電極1101上に、実施例1にて合成したoDBTPP-IIと酸化モリブデン(VI)を共蒸着することで、正孔注入層1111を形成した。その膜厚は、50nmとし、oDBTPP-IIと酸化モリブデン(VI)の比率は、重量比で4:2(=oDBTPP-II:酸化モリブデン)となるように調節した。

10

【0230】

次に、正孔注入層1111上に、oDBTPP-IIを10nmの膜厚となるように成膜し、正孔輸送層1112を形成した。

【0231】

さらに、4-[3-(トリフェニレン-2-イル)フェニル]ジベンゾチオフェン(略称:mDBTPTP-II)及びIr(ppy)₃を共蒸着し、正孔輸送層1112上に発光層1113を形成した。ここで、mDBTPTP-II及びIr(ppy)₃の重量比は、1:0.08(=mDBTPTP-II:Ir(ppy)₃)となるように調節した。また、発光層1113の膜厚は40nmとした。

20

【0232】

次に、発光層1113上に、Alqを膜厚15nmとなるように成膜し、第1の電子輸送層1114aを形成した。

【0233】

その後、第1の電子輸送層1114a上にBPhenを膜厚15nmとなるように成膜し、第2の電子輸送層1114bを形成した。

【0234】

さらに、第2の電子輸送層1114b上に、LiFを1nmの膜厚で蒸着し、電子注入層1115を形成した。

30

【0235】

最後に、陰極として機能する第2の電極1103として、アルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着することで、本実施例の発光素子3を作製した。

【0236】

なお、上述した蒸着過程において、蒸着は全て抵抗加熱法を用いた。

【0237】

(比較発光素子4)

比較発光素子4の正孔注入層1111は、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ピフェニル(略称:CBP)及び酸化モリブデン(VI)を共蒸着することで形成した。その膜厚は、50nmとし、CBPと酸化モリブデン(VI)の比率は、重量比で4:2(=CBP:酸化モリブデン)となるように調節した。

40

【0238】

さらに、比較発光素子4の正孔輸送層1112は、CBPを用いて形成した。正孔輸送層1112の膜厚は、10nmとした。正孔注入層1111及び正孔輸送層1112以外は、発光素子3と同様に作製した。

【0239】

以上により得られた発光素子3及び比較発光素子4の素子構造を表3に示す。

【0240】

【表 3】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	第1の電子輸送層	第2の電子輸送層	電子注入層	第2の電極
発光素子3	ITSO 110nm	oDBTBP-II:MoOx (=4:2) 50nm	oDBTBP-II 10nm	mDBTTP-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.08) 40nm	Alq 15nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
比較発光素子4	ITSO 110nm	CBP:MoOx (=4:2) 50nm	CBP 10nm	mDBTTP-II:Ir(ppy) ₃ (=1:0.08) 40nm	Alq 15nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

10

【0241】

これらの発光素子を、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、これらの発光素子の動作特性について測定を行った。なお、測定は室温（25℃）に保たれた雰囲気で行った。

【0242】

なお、発光素子3及び比較発光素子4は、同一基板上に素子を形成した。また、上記2つの発光素子の第1の電極、発光層～第2の電極、封止は、同時に形成・操作を行っている。

【0243】

発光素子3、及び比較発光素子4の電圧-輝度特性を図13に示す。図13において、横軸は電圧（V）を、縦軸は輝度（cd/m²）を表す。また、輝度-電流効率特性を図14に示す。図14において、横軸は輝度（cd/m²）を、縦軸は電流効率（cd/A）を表す。また、各発光素子における輝度1000cd/m²付近のときの電圧（V）、電流密度（mA/cm²）、CIE色度座標（x、y）、輝度（cd/m²）、電流効率（cd/A）、外部量子効率（%）を表4に示す。

20

【0244】

【表 4】

	電圧(V)	電流密度 (mA/cm ²)	色度x	色度y	輝度 (cd/m ²)	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)	エネルギー 効率(%)	外部 量子効率(%)
発光素子3	7.0	1.4	0.34	0.61	900	60	27	5.6	17
比較発光素子4	7.0	1.9	0.35	0.61	1000	53	24	4.9	15

30

【0245】

また、各発光素子に0.1mA/cm²の電流密度で電流を流した際の発光スペクトルを、図15に示す。図15において、横軸は波長（nm）、縦軸は強度（任意単位）を表す。図15に示す通り、発光素子3の発光スペクトルは、514nmにピークを有し、比較発光素子4の発光スペクトルは518nmにピークを有している。また、表4に示す通り、900cd/m²の輝度の時の発光素子3のCIE色度座標は（x、y）=（0.34、0.61）であり、1000cd/m²の輝度の時の比較発光素子4のCIE色度座標は（x、y）=（0.35、0.61）であった。発光素子3及び比較発光素子4は、Ir(ppy)₃に由来する緑色発光が得られたことがわかった。

40

【0246】

図14及び表4からわかるように、発光素子3は、比較発光素子4に比べて、高い発光効率を示していた。

【0247】

以上の結果から、本発明の一態様の複素環化合物は、緑色の燐光性化合物を発光層に用いた発光素子の正孔輸送層として好適に用いることができると示された。また、本発明の一態様の複素環化合物と電子受容体（アクセプター）とを混合してなる複合材料は、正孔注入層として好適に用いることができると示された。

50

【0248】

これは、本発明の一態様の複素環化合物を含む複合材料は、正孔注入性及び正孔輸送性が十分高い材料であるためと考えられる。また、本発明の一態様の複素環化合物のLUMO準位が十分高く、発光層からの電子の抜けが抑制されているためと考えられる。また、HOMO準位が十分低く、発光層への正孔の注入性が良好であるためと考えられる。

【実施例4】

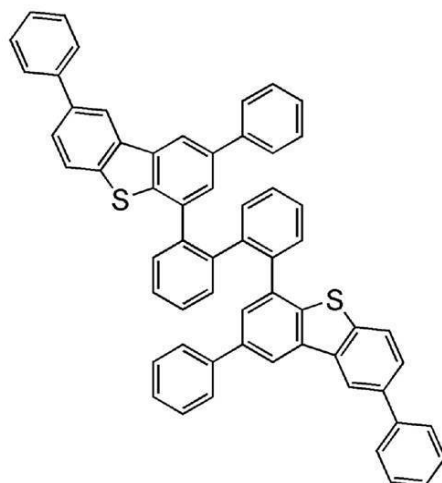
【0249】

合成例2

本実施例では、実施の形態1で構造式(102)に示した本発明の一態様の複素環化合物である、4,4'-(ピフェニル-2,2'-ジイル)-ビス-(2,8-ジフェニル-ジベンゾチオフェン)(略称: oDBTBP-III)の合成方法について説明する。

【0250】

【化22】



oDBTBP-III

【0251】

100 mL三口フラスコへ2,2'-ジプロモピフェニルを0.3 g (1.0 mmol)、2,8-ジフェニル-ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸を0.8 g (2.2 mmol)、酢酸パラジウム(II)を22 mg (0.1 mmol)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン(OTfP)を60 mg (0.2 mmol)、トルエン20 mL、エタノール2 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液2.5 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気した後、窒素雰囲気下、90℃で5時間加熱攪拌し、反応させた。

【0252】

反応後、この反応混合液にトルエンを加えて濾過し、水層を除いた後、得られた有機層はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン:ヘキサン=1:3)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶した。得られた粉末の一部を高速液体クロマトグラフィー(略称: HPLC)で分取したところ、目的物の白色粉末を得た。また、上記合成法の反応スキームを下記(C-1)に示す。

【0253】

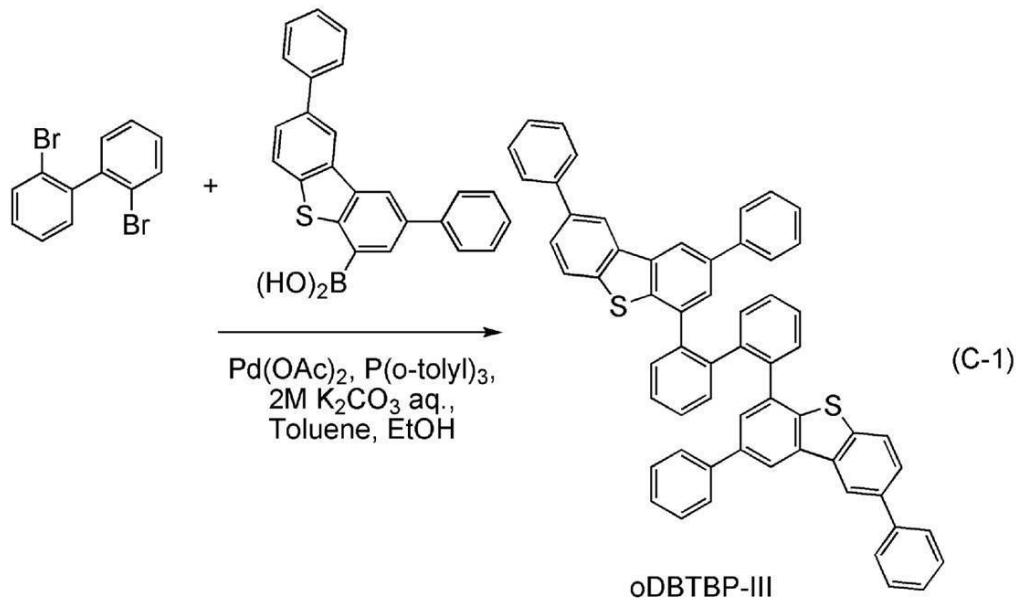
10

20

30

40

【化 2 3】



10

【 0 2 5 4 】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのRf値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、目的物は0.42、2,2'-ジプロモビフェニルは0.73だった。

20

【 0 2 5 5 】

また、oDBTBP-IIIのトルエン溶液の吸収スペクトルを図16(A)に、発光スペクトルを図16(B)にそれぞれ示す。測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れてサンプルを作製した。吸収スペクトルに関しては、石英セルにトルエンのみを入れて測定した吸収スペクトルを差し引いた吸収スペクトルを示した。図16(A)において横軸は波長（nm）、縦軸は吸収強度（任意単位）を表す。図16(B)において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。トルエン溶液の場合では、355 nm付近に吸収ピークが見られ、トルエン溶液の場合では、発光波長のピークは、318 nm（励起波長300 nm）であった。図16(A)から、oDBTBP-IIIは、可視域に吸収が少ない物質であることがわかる。つまり、本発明の一態様の複素環化合物であるoDBTBP-IIIを発光素子に用いた場合、発光層から放出された可視光はoDBTBP-IIIに再吸収されづらいため、素子の光取り出し効率の低下を抑制できることが示唆された。

30

【 0 2 5 6 】

上記合成方法で得られた化合物の分子量を、TOF-MS検出器（Waters製、Waters Micromass LCT Premier）により測定した。溶媒は、アセトニトリルと0.1%蟻酸水との混合液（混合比は80/20 vol/vol）を用いた。これにより、分子量823（モードはES+）をメインとするピークを検出し、目的物のoDBTBP-IIIが得られたことを確認した。

40

【実施例 5】

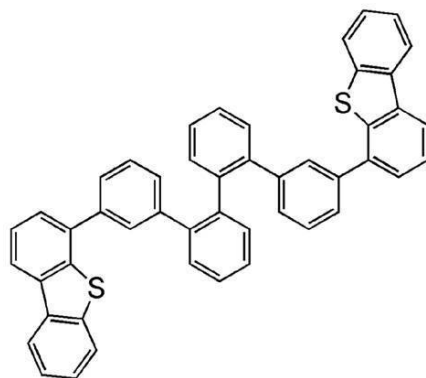
【 0 2 5 7 】

合成例 3

本実施例では、実施の形態1で構造式(114)に示した本発明の一態様の複素環化合物である、4,4'-{(1,1':2',1'':2'',1''':2''')} -クアテルフェニル-3,3''''-イル} -ビスジベンゾチオフェン（略称：mZ-DBT2-II）の合成方法について説明する。

【 0 2 5 8 】

【化24】



mZ-DBT2-II

10

【0259】

200 mL三口フラスコにて、2,2'-ジプロモビフェニル1.0 g (3.2 mmol)、3-(ジベンゾチオフェン-4-イル)-フェニルボロン酸2.1 g (6.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)47 mg (40 μmol)、トルエン20 mL、エタノール2 mL、2 mol/L炭酸カリウム水溶液7 mLの混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気した後、窒素雰囲気下、85℃で6時間加熱攪拌し、その後、100℃で6時間加熱攪拌し、反応させた。さらに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)47 mg (40 μmol)を混合物に加え、窒素雰囲気下、100℃で2時間加熱攪拌し、反応させた。

20

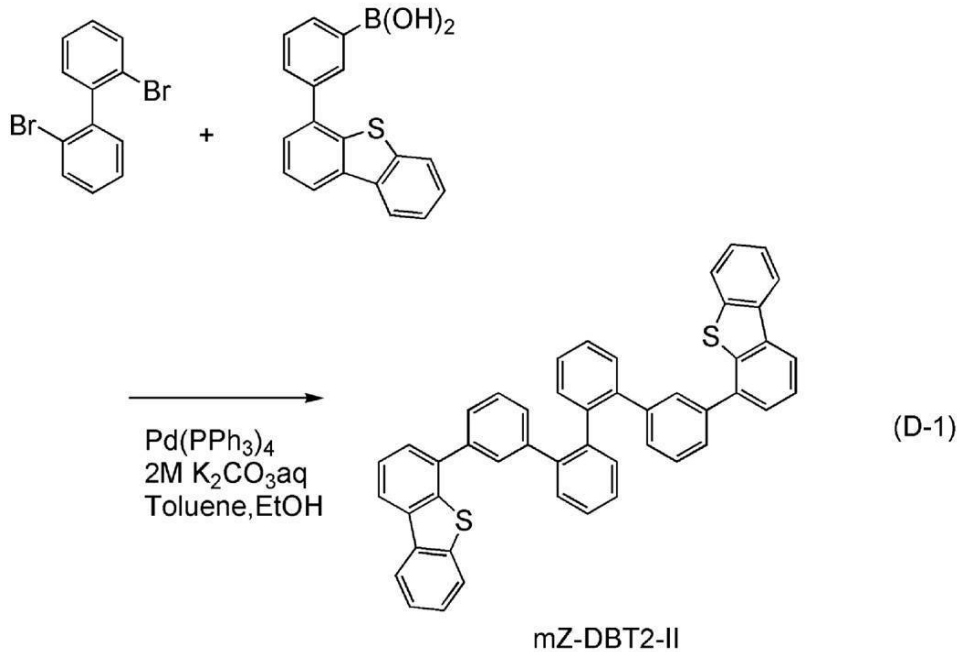
【0260】

反応後、この反応混合液にトルエン300 mLを加え、この混合液の有機層をフロリジール(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:540-00135)、アルミナ(メルク、中性)、セライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:531-16855)を通して濾過した。得られた濾液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を吸着させた。この懸濁液を濾過して濾液を得た。得られた濾液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。このとき、クロマトグラフィーの展開溶媒として、トルエンとヘキサンの混合溶媒(トルエン:ヘキサン=1:5)を用いた。得られたフラクションを濃縮し、ヘキサンを加えて超音波をかけたのち、再結晶したところ、目的物の白色粉末を収量2.2 g、収率51%で得た。また、上記合成法の反応スキームを下記(D-1)に示す。

30

【0261】

【化25】



10

【0262】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのR_f値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、目的物は0.25だった。

20

【0263】

核磁気共鳴法（NMR）によって、この化合物が目的物であるmZ-DBT2-IIであることを確認した。

【0264】

得られた化合物の¹H NMRデータを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): (ppm) = 6.73 (td, J = 0.98 Hz, 1.95 Hz, 7.4 Hz, 2H), 7.01 - 7.06 (m, 4H), 7.34 - 7.39 (m, 4H), 7.41 - 7.47 (m, 11H), 7.53 - 7.59 (m, 3H), 7.69 - 7.72 (m, 2H), 7.98 (dd, J = 1.5 Hz, 6.8 Hz, 2H), 8.08 - 8.11 (m, 2H)。

30

【0265】

また、¹H NMRチャートを図17に示す。なお、図17(B)は、図17(A)における6.5 ppm ~ 8.5 ppmの範囲を拡大して表したチャートである。

【0266】

また、mZ-DBT2-IIのトルエン溶液の吸収スペクトルを図18(A)に、発光スペクトルを図18(B)にそれぞれ示す。測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V550型）を用いた。溶液は石英セルに入れてサンプルを作製した。吸収スペクトルに関しては、石英セルにトルエンのみを入れて測定した吸収スペクトルを差し引いた吸収スペクトルを示した。図18(A)において横軸は波長（nm）、縦軸は吸収強度（任意単位）を表す。図18(B)において横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（任意単位）を表す。トルエン溶液の場合では、331 nm付近に吸収ピークが見られ、トルエン溶液の場合では、発光波長のピークは、351 nm（励起波長292 nm）であった。図18(A)から、mZ-DBT2-IIは、可視域に吸収が少ない物質であることがわかる。つまり、本発明の一態様の複素環化合物であるmZ-DBT2-IIを発光素子に用いた場合、発光層から放出された可視光はmZ-DBT2-IIに再吸収されづらいため、素子の光取り出し効率の低下を抑制できることが示唆された。

40

【実施例6】

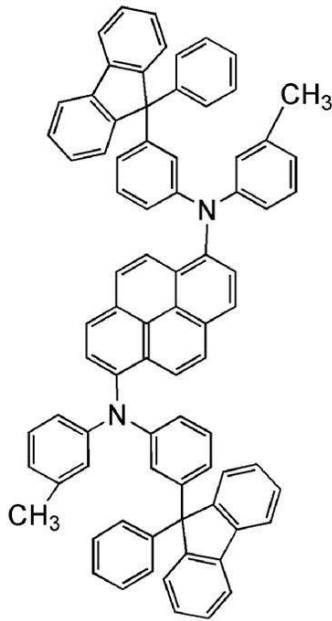
【0267】

50

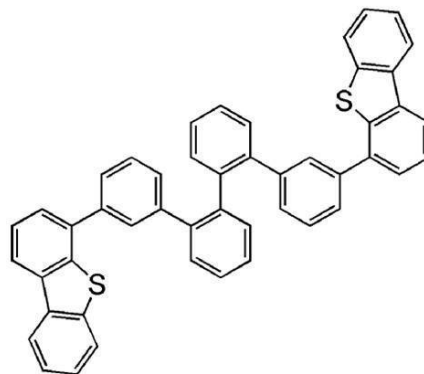
本実施例では、本発明の一態様の発光素子について、図9(B)を用いて説明する。本実施例で用いた材料の構造式を以下に示す。なお、既に示した材料については省略する。

【0268】

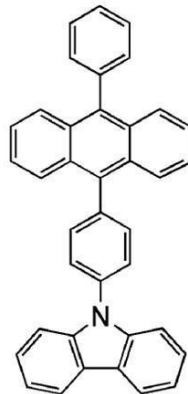
【化26】



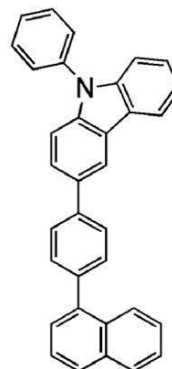
1,6mMemFLPAPrn



mZ-DBT2-II



CzPA



PCPN

【0269】

以下に、本実施例の発光素子5の作製方法を示す。

【0270】

(発光素子5)

まず、実施例3に示した発光素子3と同様に、ガラス基板1100上にITOを成膜することで、第1の電極1101を形成した。

【0271】

次に、第1の電極1101が形成された面が下方となるように、第1の電極1101が形成された基板1100を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、 10^{-4} Pa程度まで減圧した後、第1の電極1101上に、4,4'-{(1,1':2',1':2'',1''')} - クアテルフェニル - 3,3'''' - イル} - ビスジベンゾチオフェン(略称:mZ-DBT2-II)と酸化モリブデン(VI)を共蒸着することで、正孔注入層1111を形成した。その膜厚は、50nmとし、mZ-DBT2-IIと酸

10

20

30

40

50

化モリブデン (V I) の比率は、質量比で 4 : 2 (= m Z - D B T 2 - I I : 酸化モリブデン) となるように調節した。

【 0 2 7 2 】

次に、正孔注入層 1 1 1 1 上に、 3 - [4 - (1 - ナフチル) - フェニル] - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール (略称 : P C P N) を 1 0 n m の膜厚となるように成膜し、正孔輸送層 1 1 1 2 を形成した。

【 0 2 7 3 】

さらに、 9 - [4 - (1 0 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール (略称 : C z P A) 、及び N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - N , N ' - ビス (3 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル) - ビレン - 1 , 6 - ジアミン (略称 : 1 , 6 m M e m F L P A P r n) を共蒸着し、正孔輸送層 1 1 1 2 上に発光層 1 1 1 3 を形成した。ここで、 C z P A 、及び 1 , 6 m M e m F L P A P r n の質量比は、 1 : 0 . 0 4 (= C z P A : 1 , 6 m M e m F L P A P r n) となるように調節した。また、発光層 1 1 1 3 の膜厚は 3 0 n m とした。

10

【 0 2 7 4 】

次に、発光層 1 1 1 3 上に、 C z P A を膜厚 1 0 n m となるように成膜し、第 1 の電子輸送層 1 1 1 4 a を形成した。

【 0 2 7 5 】

その後、第 1 の電子輸送層 1 1 1 4 a 上に B P h e n を膜厚 1 5 n m となるように成膜し、第 2 の電子輸送層 1 1 1 4 b を形成した。

20

【 0 2 7 6 】

さらに、第 2 の電子輸送層 1 1 1 4 b 上に、 L i F を 1 n m の膜厚で蒸着し、電子注入層 1 1 1 5 を形成した。

【 0 2 7 7 】

最後に、陰極として機能する第 2 の電極 1 1 0 3 として、アルミニウムを 2 0 0 n m の膜厚となるように蒸着することで、本実施例の発光素子 5 を作製した。

【 0 2 7 8 】

なお、上述した蒸着過程において、蒸着は全て抵抗加熱法を用いた。

【 0 2 7 9 】

以上により得られた発光素子 5 の素子構造を表 5 に示す。

30

【 0 2 8 0 】

【表 5】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	第1の電子輸送層	第2の電子輸送層	電子注入層	第2の電極
発光素子 5	ITO 110nm	mZ-DBT2-II:MoOx (=4:2) 50nm	PCPN 10nm	CzPA:1.6mMemFLPAPrn (=1:0.04) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

【 0 2 8 1 】

発光素子 5 を、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、発光素子が大気に曝されないように封止する作業を行った後、発光素子 5 の動作特性について測定を行った。なお、測定は室温 (2 5 ° C に保たれた雰囲気) で行った。

40

【 0 2 8 2 】

発光素子 5 の電圧 - 輝度特性を図 1 9 に示す。図 1 9 において、横軸は電圧 (V) を、縦軸は輝度 (c d / m ²) を表す。また、輝度 - 電流効率特性を図 2 0 に示す。図 2 0 において、横軸は輝度 (c d / m ²) を、縦軸は電流効率 (c d / A) を表す。また、発光素子 5 における輝度 1 0 0 0 c d / m ² のときの電圧 (V) 、 C I E 色度座標 (x , y) 、電流効率 (c d / A) 、外部量子効率 (%) を表 6 に示す。

【 0 2 8 3 】

【表 6】

	電圧(V)	電流密度 (mA/cm ²)	色度 (x, y)	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)	外部 量子効率(%)
発光素子5	3.1	9.3	(0.14, 0.16)	10	11	8.8

【0284】

表6に示す通り、 1000 cd/m^2 の輝度の時の発光素子5のCIE色度座標は $(x, y) = (0.14, 0.16)$ であった。この結果から、発光素子5は、1,6mMemFLPArnに由来する青色発光が得られたことがわかった。

【0285】

図19、図20及び表6からわかるように、発光素子5は、高い発光効率を示している。また、発光素子5は、駆動電圧が低い発光素子であることがわかる。

【0286】

次に、発光素子5の信頼性試験を行った。信頼性試験の結果を図21に示す。図21において、縦軸は初期輝度を100%とした時の規格化輝度(%)を示し、横軸は素子の駆動時間(h)を示す。

【0287】

信頼性試験は、初期輝度を 5000 cd/m^2 に設定し、電流密度一定の条件で発光素子5を駆動した。

【0288】

図21から、発光素子5の280時間後の輝度は、初期輝度の54%を保っていた。

【0289】

以上の結果から、本発明の一態様の複素環化合物と電子受容体(アクセプター)とを混合してなる複合材料を、発光素子の正孔注入層として用いることで、高い発光効率の素子を実現できることが示された。また、該複合材料を、発光素子の正孔注入層として用いることで、駆動電圧の低い発光素子を提供できることが示された。また、該複合材料を正孔注入層として用いることで、長寿命な発光素子を作製できることが示された。

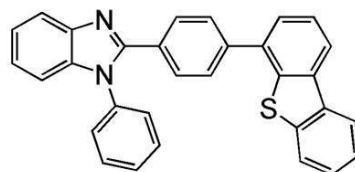
【0290】

(参考例1)

上記実施例で用いた、2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール(略称:DBTBI m-II)の合成方法について説明する。

【0291】

【化27】



DBTBI m-II

【0292】

2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール(略称:DBTBI m-II)の合成

2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール(略称:DBTBI m-II)の合成スキームを(x-1)に示す。

【0293】

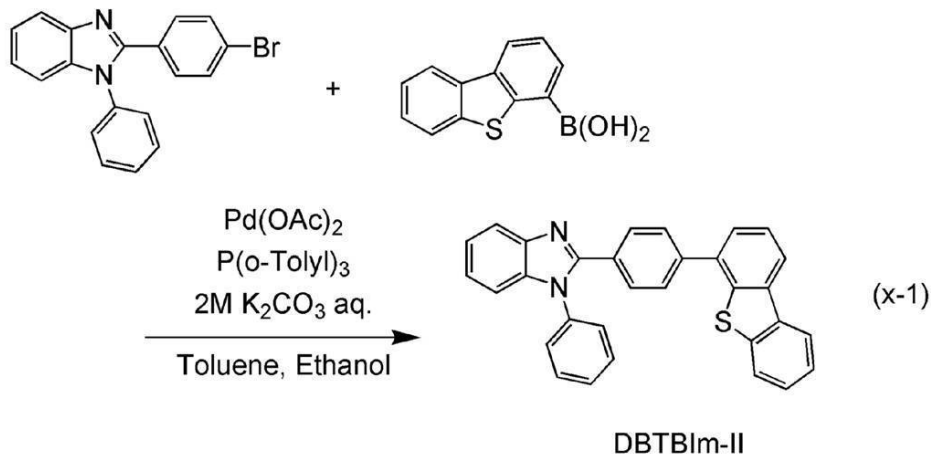
10

20

30

40

【化28】



10

【0294】

2-(4-ブロモフェニル)-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール 5.1 g (15 mmol) と、ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸 3.7 g (16 mmol) と、トリ(オルト-トリル)ホスフィン 0.2 g (0.7 mmol) を 500 mL の三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物に 2.0 mmol/L 炭酸カリウム水溶液 16 mL と、トルエン 55 mL と、エタノール 18 mL を加え、減圧下で攪拌することにより脱気した。この混合物に酢酸パラジウム (II) 33 mg (0.2 mmol) を加え、窒素気流下、80 °C で 6 時間攪拌した。

20

【0295】

所定時間経過後、得られた混合物に水を加え、水層から有機物をクロロホルムで抽出した。得られた抽出溶液と有機層を合わせ、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。この混合物を自然濾過した。得られた濾液を濃縮して油状物を得た。この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、トルエンを展開溶媒に用いて行った。得られたフラクションを濃縮して固体を得た。この固体にヘキサンを加えて超音波を照射し、固体を吸引濾過したところ、目的物である白色粉末を収量 5.8 g、収率 88% で得た。

30

【0296】

得られた白色粉末 2.8 g をトレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製は、圧力 2.4 Pa、アルゴン流量 5 mL/min の条件で、白色粉末を 235 °C で加熱して行った。昇華精製後、目的物の淡黄色ガラス状固体を収量 2.2 g、収率 79% で得た。

【0297】

核磁気共鳴法 (NMR) によって、この化合物が目的物である 2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール (略称: DBTBIm-II) であることを確認した。

【0298】

得られた物質の ¹H NMR データを以下に示す。

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): (ppm) = 7.27 - 7.30 (m, 2H)、7.32 - 7.60 (m, 10H)、7.67 - 7.75 (m, 4H)、7.82 - 7.85 (m, 1H)、7.83 (dd, J = 8.4 Hz, 1.5 Hz, 1H)、8.13 - 8.19 (m, 2H)。

40

【0299】

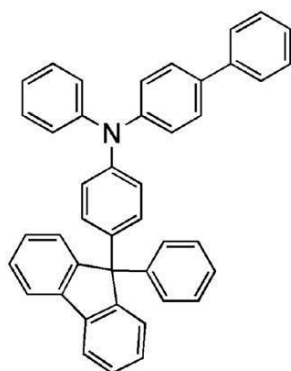
(参考例 2)

上記実施例で用いた 4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン (略称: BPAFLP) の合成方法について具体的に説明する。BPAFLP の構造を以下に示す。

50

【 0 3 0 0 】

【 化 2 9 】



BPAFLP

10

【 0 3 0 1 】

ステップ 1 : 9 - (4 - ブロモフェニル) - 9 - フェニルフルオレンの合成法
 1 0 0 m L 三口フラスコにて、マグネシウム 1 . 2 g (5 0 m m o l) を、減圧下で 3 0 分加熱攪拌し、マグネシウムを活性化させた。これを室温まで冷ましてフラスコ内を窒素雰囲気にした後、ジブロモエタン数滴を加えて発泡、発熱するのを確認した。ここにジエチルエーテル 1 0 m L 中に溶かした 2 - ブロモビフェニルを 1 2 g (5 0 m m o l) ゆっくり滴下した後、2 . 5 時間加熱還流攪拌してグリニヤール試薬とした。

20

【 0 3 0 2 】

4 - ブロモベンゾフェノン 1 0 g (4 0 m m o l) と、ジエチルエーテル 1 0 0 m L を 5 0 0 m L 三口フラスコに入れた。ここに先に合成したグリニヤール試薬をゆっくり滴下した後、9 時間加熱還流攪拌した。

【 0 3 0 3 】

反応後、この混合液を濾過して濾物を得た。得られた濾物を酢酸エチル 1 5 0 m L に溶かし、ここに 1 N - 塩酸を酸性になるまで加えて 2 時間攪拌した。この液体の有機層の部分を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を取り除いた。この懸濁液を濾過し、得られた濾液を濃縮し粘性の高い物質を得た。

30

【 0 3 0 4 】

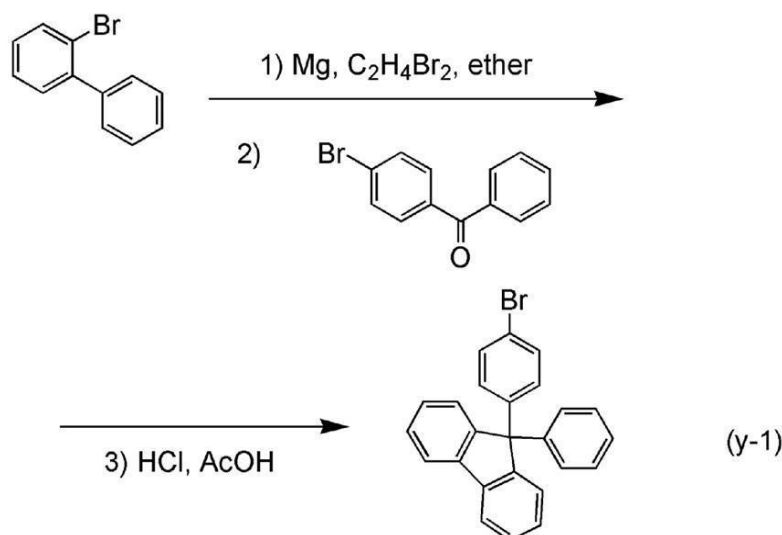
5 0 0 m L なすフラスコに、この粘性の高い物質と、氷酢酸 5 0 m L と、塩酸 1 . 0 m L とを入れ、窒素雰囲気下、1 3 0 で 1 . 5 時間加熱攪拌し、反応させた。

【 0 3 0 5 】

反応後、この反応混合液を濾過して濾物を得た。得られた濾物を水、水酸化ナトリウム水溶液、水、メタノールの順で洗浄したのち乾燥させ、目的物の白色粉末を収量 1 1 g、収率 6 9 % で得た。また、上記合成法の反応スキームを下記 (y - 1) に示す。

【 0 3 0 6 】

【化30】



10

【0307】

ステップ2：4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン(略称：BPAFLP)の合成法

100 mL三口フラスコへ、9-(4-プロモフェニル)-9-フェニルフルオレン3.2 g (8.0 mmol)、4-フェニル-ジフェニルアミン2.0 g (8.0 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシド1.0 g (10 mmol)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)23 mg (0.04 mmol)を加え、フラスコ内の雰囲気窒素置換した。この混合物へ、脱水キシレン20 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気した後、トリ(tert-ブチル)ホスフィン(10 wt%ヘキサン溶液)0.2 mL(0.1 mmol)を加えた。この混合物を、窒素雰囲気下、110で2時間加熱攪拌し、反応させた。

20

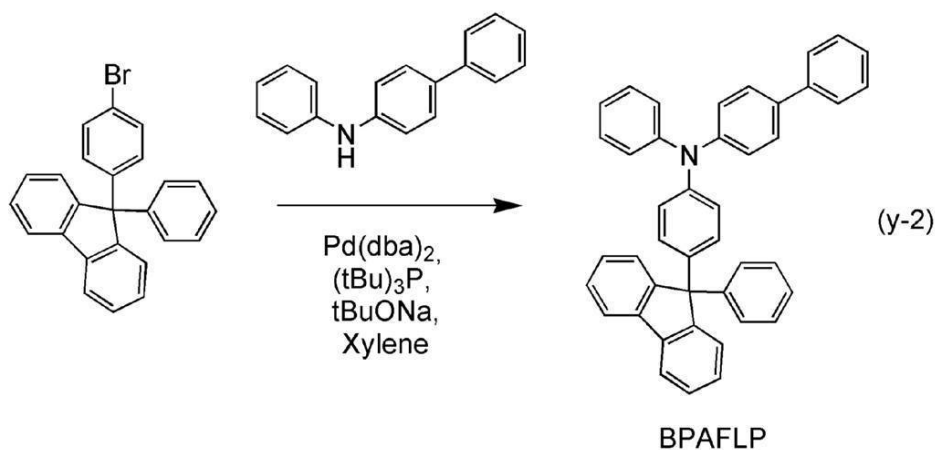
【0308】

反応後、この反応混合液にトルエン200 mLを加え、この懸濁液をフロリジール(和光純薬工業株式会社、カタログ番号：540-00135)、セライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号：531-16855)を通して濾過した。得られた濾液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン：ヘキサン=1：4)による精製を行った。得られたフラクションを濃縮し、アセトンとメタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶化したところ、目的物の白色粉末を収量4.1 g、収率92%で得た。また、上記合成法の反応スキームを下記(y-2)に示す。

30

【0309】

【化31】



40

50

【0310】

シリカゲル薄層クロマトグラフィー（TLC）でのRf値（展開溶媒 酢酸エチル：ヘキサン = 1：10）は、目的物は0.41、9-（4-ブロモフェニル）-9-フェニルフルオレンは0.51、4-フェニル-ジフェニルアミンは0.27だった。

【0311】

上記ステップ2で得られた化合物を核磁気共鳴法（NMR）により測定した。以下に測定データを示す。測定結果から、フルオレン誘導体であるBPALP（略称）が得られたことがわかった。

【0312】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : (ppm) = 6.63 - 7.02 (m, 3H), 7.06 - 7.11 (m, 6H), 7.19 - 7.45 (m, 18H), 7.53 - 7.55 (m, 2H), 7.75 (d, $J = 6.9$, 2H)。

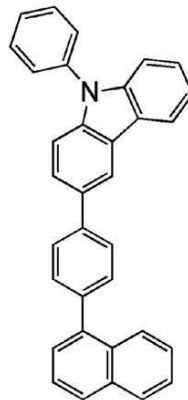
【0313】

（参考例3）

上記実施例で用いた3-[4-(1-ナフチル)-フェニル]-9-フェニル-9H-カルバゾール（略称：PCPN）を製造する合成例を示す。

【0314】

【化32】



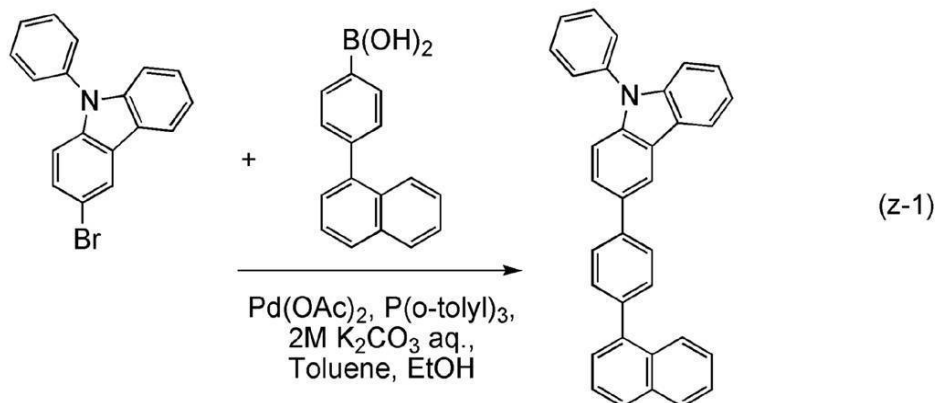
PCPN

【0315】

PCPNの合成スキームを（z-1）に示す。

【0316】

【化33】



【0317】

200 mL三口フラスコにて、3-ブロモ-9-フェニル-9H-カルバゾール5.0 g (15.5 mmol)、4-(1-ナフチル)-フェニルボロン酸4.2 g (17.1 mmol)、酢酸パラジウム(II)38.4 mg (0.2 mmol)、トリ(オルト-ト

リル)ホスフィン104mg(0.3mmol)、トルエン50mL、エタノール5mL、2mol/L炭酸カリウム水溶液30mLの混合物を、減圧下で攪拌しながら脱気した後、窒素雰囲気下、85℃で9時間加熱攪拌し、反応させた。

【0318】

反応後、この反応混合液にトルエン500mLを加え、この混合液の有機層をフロリジール(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:540-00135)、アルミナ、セライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号:531-16855)を通して濾過した。得られた濾液を水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて水分を吸着させた。この懸濁液を濾過して濾液を得た。得られた濾液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。このとき、クロマトグラフィーの展開溶媒として、トルエンとヘキサンの混合溶媒(トルエン:ヘキサン=1:4)を用いた。得られたフラクションを濃縮し、メタノールを加えて超音波をかけたのち、再結晶化したところ、目的物の白色粉末を収量6.24g、収率90%で得た。

10

【0319】

核磁気共鳴分光法($^1\text{H-NMR}$)によって、この化合物が目的物である3-[4-(1-ナフチル)-フェニル]-9-フェニル-9H-カルバゾール(略称:PCPN)であることを確認した。

【0320】

得られた物質の $^1\text{H-NMR}$ データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): (ppm) = 7.30 - 7.35 (m, 1H), 7.44 - 7.67 (m, 14H), 7.76 (dd, $J = 8.7\text{Hz}$, 1.8Hz, 1H), 7.84 - 7.95 (m, 4H), 8.04 (d, $J = 7.8$, 1H), 8.23 (d, $J = 7.8$, 1H), 8.46 (d, $J = 1.5$, 1H)。

20

【符号の説明】

【0321】

- 100 基板
- 101 第1の電極
- 102 EL層
- 103 第2の電極
- 111 正孔注入層
- 112 正孔輸送層
- 113 発光層
- 114 電子輸送層
- 115 電子注入層
- 301 第1の電極
- 303 第2の電極
- 311 発光ユニット
- 312 発光ユニット
- 313 電荷発生層
- 401 ソース側駆動回路
- 402 画素部
- 403 ゲート側駆動回路
- 404 封止基板
- 405 シール材
- 407 空間
- 408 配線
- 409 FPC(フレキシブルプリントサーキット)
- 410 素子基板
- 411 スイッチング用TFE
- 412 電流制御用TFE

30

40

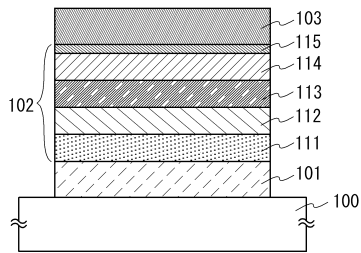
50

4 1 3	第 1 の電極	
4 1 4	絶縁物	
4 1 6	E L 層	
4 1 7	第 2 の電極	
4 1 8	発光素子	
4 2 3	n チャンネル型 T F T	
4 2 4	p チャンネル型 T F T	
5 0 1	基板	
5 0 2	第 1 の電極	
5 0 3	第 2 の電極	10
5 0 4	E L 層	
5 0 5	絶縁層	
5 0 6	隔壁層	
8 0 1	照明装置	
8 0 2	照明装置	
8 0 3	卓上照明器具	
1 1 0 0	基板	
1 1 0 1	第 1 の電極	
1 1 0 3	第 2 の電極	
1 1 1 1	正孔注入層	20
1 1 1 2	正孔輸送層	
1 1 1 3	発光層	
1 1 1 3 a	発光層	
1 1 1 3 b	発光層	
1 1 1 4 a	電子輸送層	
1 1 1 4 b	電子輸送層	
1 1 1 5	電子注入層	
7 1 0 0	テレビジョン装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 3	表示部	30
7 1 0 5	スタンド	
7 1 0 7	表示部	
7 1 0 9	操作キー	
7 1 1 0	リモコン操作機	
7 2 0 1	本体	
7 2 0 2	筐体	
7 2 0 3	表示部	
7 2 0 4	キーボード	
7 2 0 5	外部接続ポート	
7 2 0 6	ポインティングデバイス	40
7 3 0 1	筐体	
7 3 0 2	筐体	
7 3 0 3	連結部	
7 3 0 4	表示部	
7 3 0 5	表示部	
7 3 0 6	スピーカ部	
7 3 0 7	記録媒体挿入部	
7 3 0 8	L E D ランプ	
7 3 0 9	操作キー	
7 3 1 0	接続端子	50

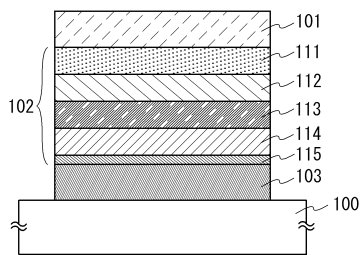
- 7 3 1 1 センサ
- 7 3 1 2 マイクロフォン
- 7 4 0 0 携帯電話機
- 7 4 0 1 筐体
- 7 4 0 2 表示部
- 7 4 0 3 操作ボタン
- 7 4 0 4 外部接続ポート
- 7 4 0 5 スピーカ
- 7 4 0 6 マイク
- 7 5 0 1 照明部
- 7 5 0 2 傘
- 7 5 0 3 可変アーム
- 7 5 0 4 支柱
- 7 5 0 5 台
- 7 5 0 6 電源

【図1】

(A)

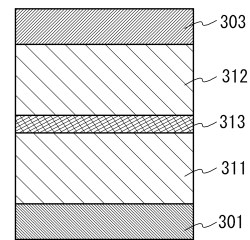


(B)

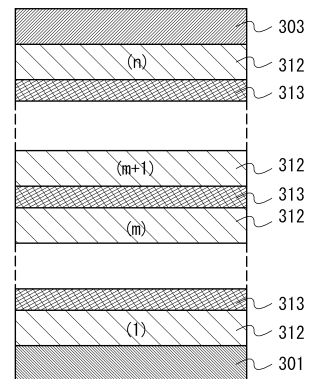


【図2】

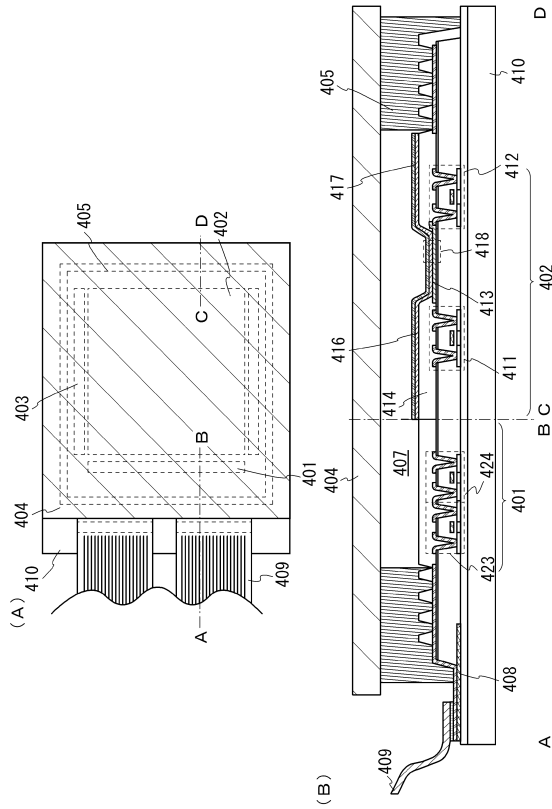
(A)



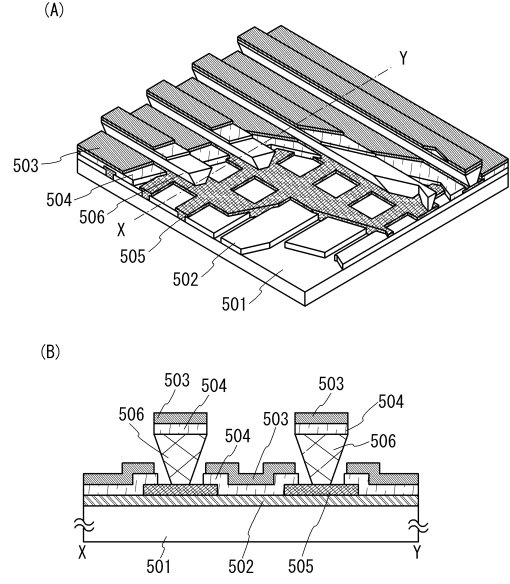
(B)



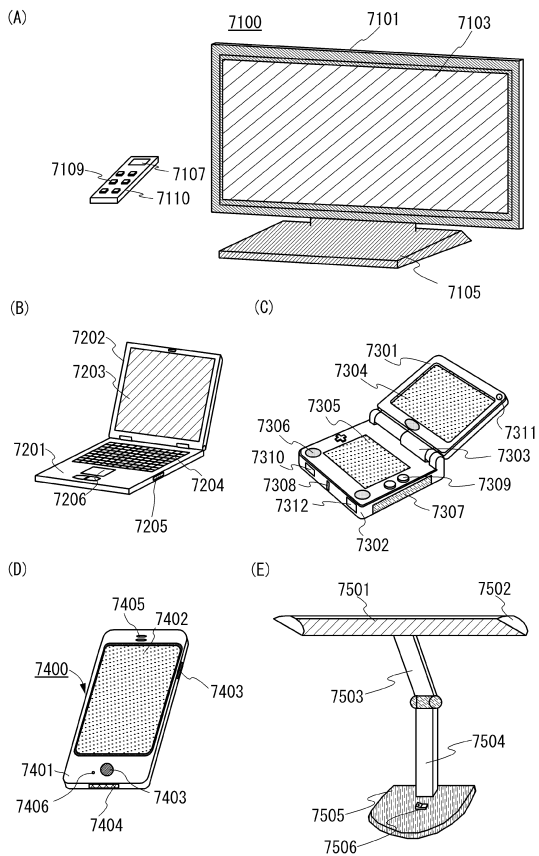
【図3】



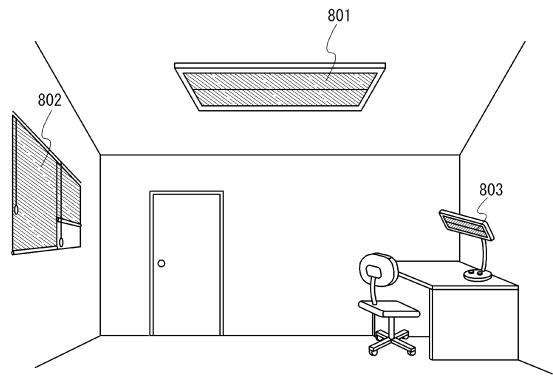
【図4】



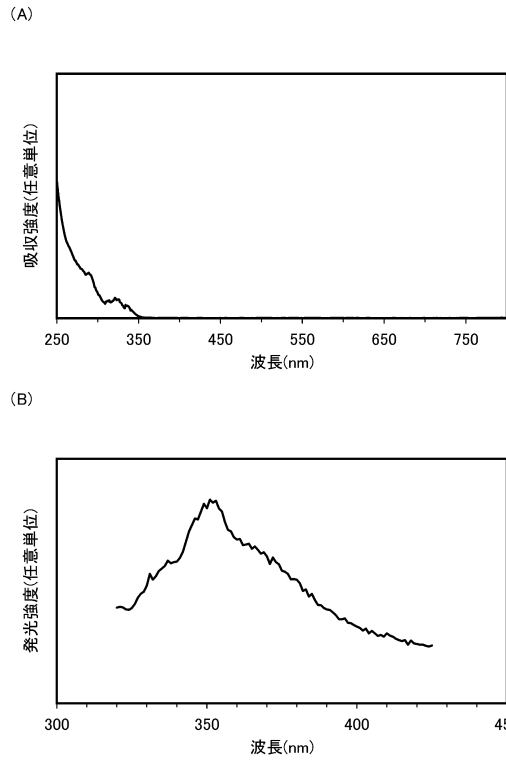
【図5】



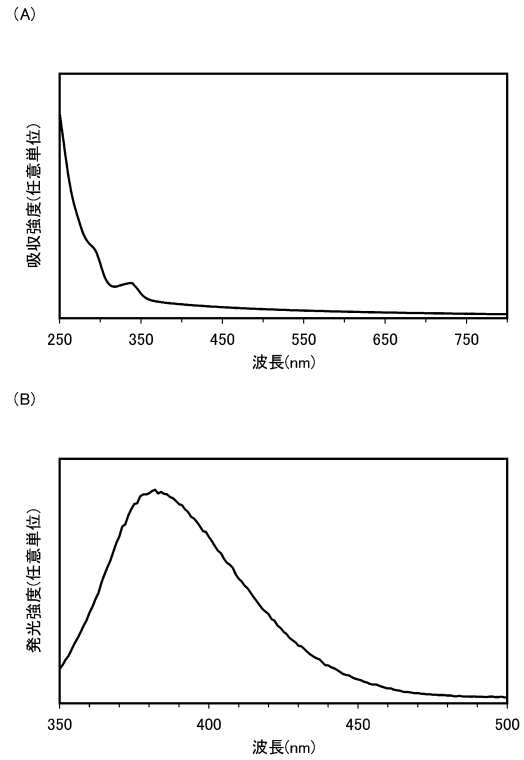
【図6】



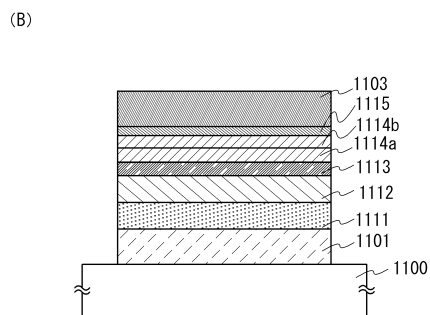
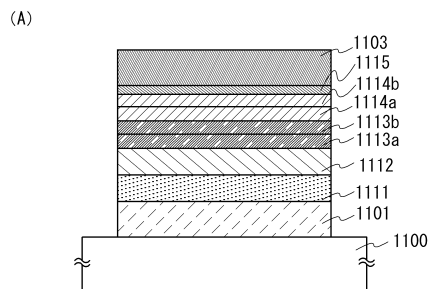
【 図 7 】



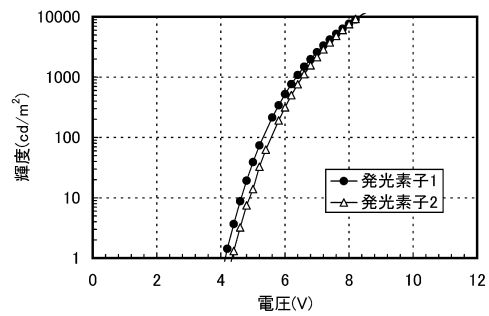
【 図 8 】



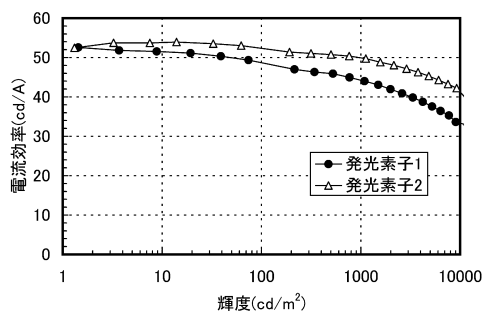
【 図 9 】



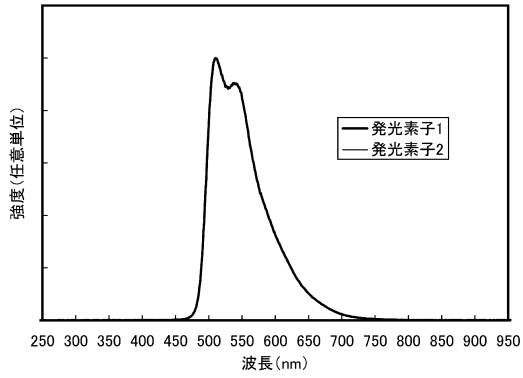
【 図 10 】



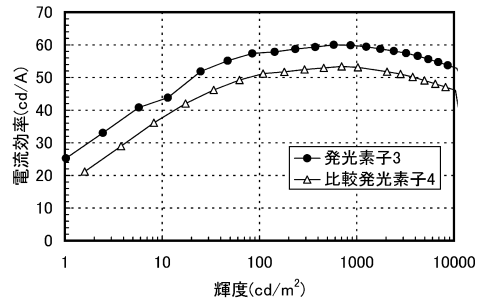
【 図 11 】



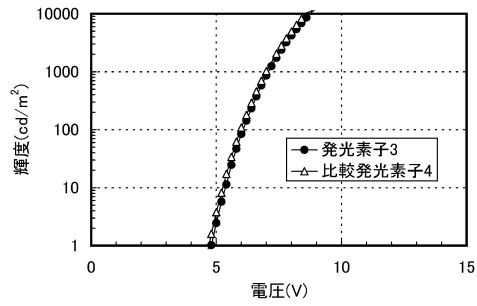
【 図 1 2 】



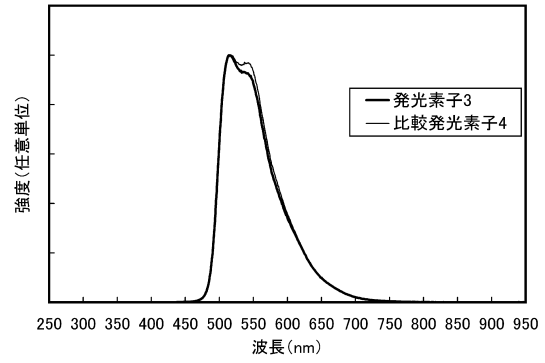
【 図 1 4 】



【 図 1 3 】

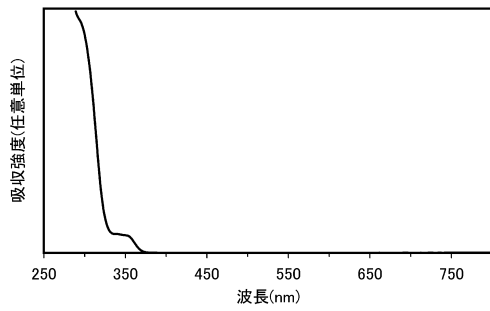


【 図 1 5 】

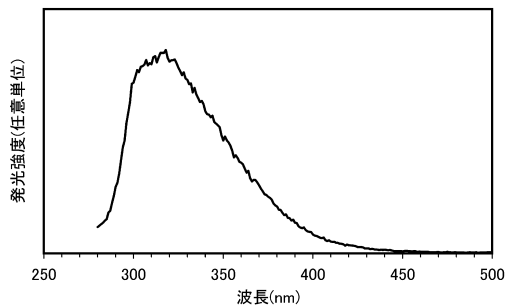


【 図 1 6 】

(A)

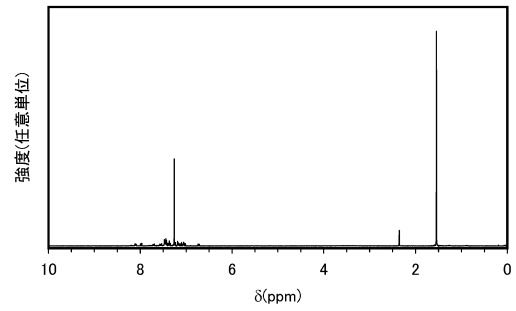


(B)

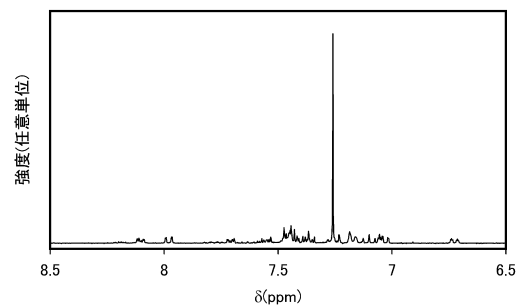


【 図 1 7 】

(A)

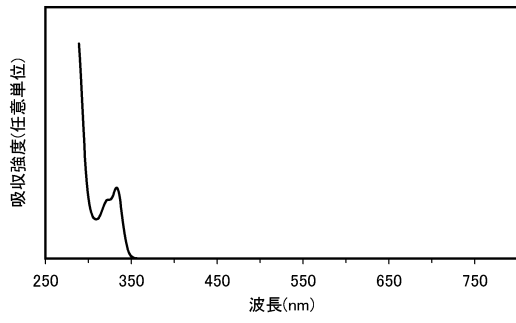


(B)

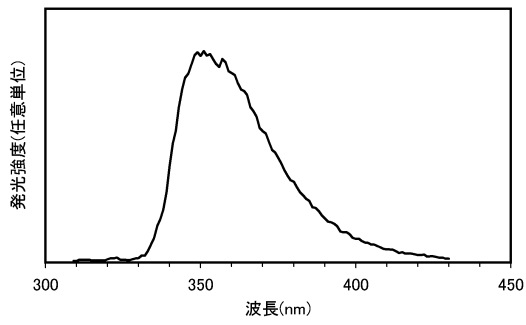


【 図 18 】

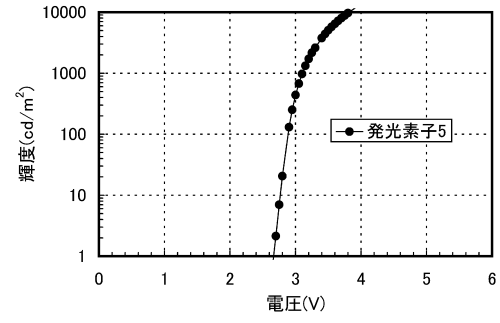
(A)



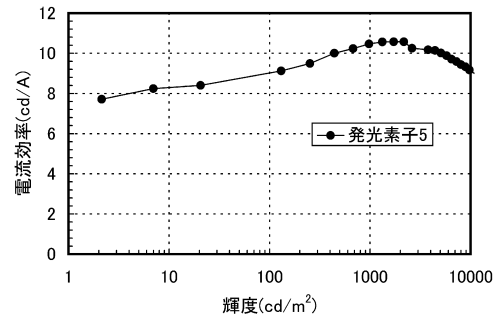
(B)



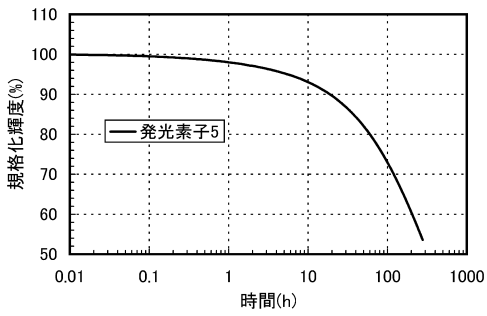
【 図 19 】



【 図 20 】



【 図 21 】



フロントページの続き

(72)発明者 瀬尾 哲史

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 三上 晶子

(56)参考文献 特表2010-515255(JP,A)

国際公開第2005/101912(WO,A1)

特開2008-074939(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D307/00 - 307/94

C07D327/00 - 347/00

C09K 11/00 - 11/89

H01L 51/50

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)