

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588637号  
(P4588637)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 D 333/32 (2006.01)	C O 7 D 333/32 C S P
C O 7 D 519/00 (2006.01)	C O 7 D 519/00
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
	C O 9 K 11/06 6 3 5
	請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-510975 (P2005-510975)  
 (86) (22) 出願日 平成16年3月10日(2004.3.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/003101  
 (87) 国際公開番号 W02005/002288  
 (87) 国際公開日 平成17年1月6日(2005.1.6)  
 審査請求日 平成19年3月7日(2007.3.7)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-70806 (P2003-70806)  
 (32) 優先日 平成15年3月14日(2003.3.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-70780 (P2003-70780)  
 (32) 優先日 平成15年3月14日(2003.3.14)  
 (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 野村 亮二  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 瀬尾 哲史  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 山崎 寛子  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 (72) 発明者 高須 貴子  
 日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株  
 式会社半導体エネルギー研究所内  
 最終頁に続く

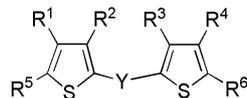
(54) 【発明の名称】 共役分子、電界発光素子、及び電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式[化2]で示される共役分子。

【化2】



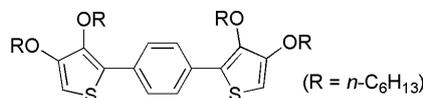
(式中、Yは1,4-フェニレン基又は4,4'-ビフェニレン基を示し、R<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>はアルコキシ基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、またはアルコキシ基を示す。)

10

【請求項2】

下記式[化11]で示される共役分子。

【化11】

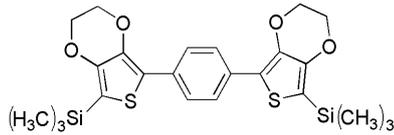


【請求項3】

下記式[化12]で示される共役分子。

20

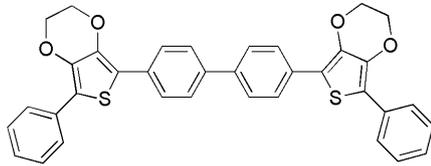
## 【化 1 2】



## 【請求項 4】

下記式 [化 1 3] で示される共役分子。

## 【化 1 3】

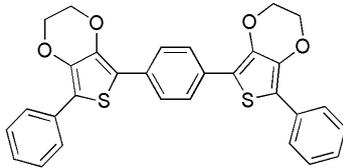


10

## 【請求項 5】

下記式 [化 1 5] で示される共役分子。

## 【化 1 5】

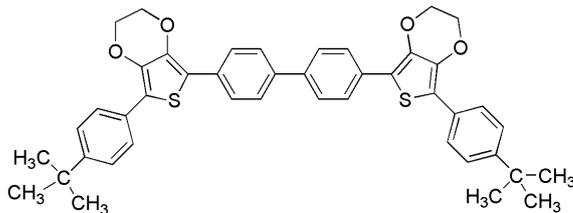


20

## 【請求項 6】

下記式 [化 1 6] で示される共役分子。

## 【化 1 6】



30

## 【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかーにおいて、25、1 気圧におけるクロロホルムへの溶解度が 1 wt % 以上 20 wt % 以下であることを特徴とする共役分子。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかーに記載の共役分子を正孔注入層、正孔輸送層、または発光層に用いることを特徴とする電界発光素子。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の電界発光素子を有することを特徴とする電子機器。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、陽極と陰極との間にエレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と記す。）と呼ばれる現象により発光する薄膜を挟んだ構造からなる素子（以下、「電界発光素子」と記す。）を基板上に備えた表示装置に係る技術分野に属する。

## 【背景技術】

## 【0002】

映像表示用ディスプレイは、近代生活には欠かせない発光素子の一つであり、いわゆる

50

テレビモニターに始まり、近年急速に発展した液晶ディスプレイや、今後の発展が期待されている有機ELディスプレイなど、用途に合わせて様々な形態をとる。なかでも有機ELディスプレイは、次世代のフラットパネルディスプレイ素子として最も注目されている。

#### 【0003】

有機ELディスプレイを構成する電界発光素子の発光機構は、電極間に発光体組成物から構成される発光層を設置して電流を流すことにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際に放出する光子を利用するものである。従って、有機薄膜などから成る発光層に効率よく正孔と電子を注入することが効率の良い発光素子を作製するための必要条件の一つである。

10

#### 【0004】

典型的な電界発光素子の動作条件では、元來電気抵抗の高い有機薄膜に $100\text{ mA/cm}^2$ 前後の電流が注入されている。このような高密度の電流注入を実現するためには、陽極からの正孔注入障壁と陰極からの電子注入障壁を可能な限り小さくする必要がある。すなわち、陰極としては仕事関数の小さな金属を用い、陽極としては逆に仕事関数の大きい電極を選ばなければならない。陰極に関しては、さまざまな金属、あるいは合金を選択することによって、仕事関数を事実上任意に制御することが可能である。これに対し、一般的な電界発光素子では、陽極には透明性が求められるため、透明な導電性酸化物に限られるのが現状であり、安定性や透明度、抵抗率などを考慮すると、現時点ではインジウム - 錫酸化物（以下、「ITO」と記す）に代表される幾つかの酸化物導電膜を選ばざるを得ない。ITO膜の仕事関数は成膜時の履歴や表面処理によってある程度変化させることができるが、このような手法には限界がある。これが正孔注入障壁を低減させることを阻害している。

20

#### 【0005】

ITO陽極からの正孔注入障壁を低減させる一つの手法として、ITO膜上にバッファ層を挿入することが知られている。バッファ層のイオン化ポテンシャルを最適化することによって、正孔注入障壁を下げるができる。このようなバッファ層を正孔注入層と言う。正孔注入層として機能するものとしては、大まかに分類すると金属酸化物、低分子有機化合物、および高分子系化合物とに分けられる。金属酸化物の例としては、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどが知られている（非特許文献1、2）。低分子有機化合物の例としては、*m*-MTDAに代表されるスターバースト型アミン（非特許文献3）や金属フタロシアン（特許文献1、非特許文献4）などが挙げられる。一方高分子系化合物材料としては、ポリアニリン（非特許文献5）やポリチオフェン誘導体（非特許文献6）などの共役高分子が知られている。前記した材料を正孔注入層として用いることにより、正孔注入障壁が低減し、効率よく正孔が注入され、その結果、電界発光素子の効率や寿命が向上し、駆動電圧も低下させることができる。

30

【非特許文献1】S. Tokito, et al., J. Phys. D 1996, 29, 2750 - 2753

【非特許文献2】黒坂剛孝ら、信学技報、1998, 98, 63 - 68

40

【非特許文献3】Y. Shirota, et al., Appl. Phys. Lett. 1994, 65, 807 - 809

【特許文献1】S. A. VanSlyke, et al., U.S. Patent, No. 4,720,432

【非特許文献4】S. A. VanSlyke, et al., Appl. Phys. Lett. 1996, 69, 2160 - 2162

【非特許文献5】Y. Yang, et al., Appl. Phys. Lett. 1994, 64, 1245 - 1247

【非特許文献6】S. A. Carter, et al., Appl. Phys. Lett. 1997, 70, 2067 - 2069

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

これらの中で頻繁に利用されているものは、スターバースト型アミンや金属フタロシアニンに代表される低分子化合物と、ポリアニリンなどの高分子材料である（例えば特許文献5、6参照）。特に、銅フタロシアニンは最も頻繁に利用される正孔注入材料の一つである。これは容易に入手可能であり、化学的・熱的に安定であるからである。しかしながら、金属フタロシアニン類は溶解性が極めて低く、化学的な修飾が困難な化合物である。また、これらの材料は正孔注入材料として優れた特性を示すものの、多くの場合着色しており、このため素子の発光面自身が着色するという欠点を有する。従って、可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな正孔注入材料を用いた電界発光素子が望まれている。

10

## 【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、可視部に吸収の無い、あるいは吸収強度の小さな新規材料を提供し、これを電界発光素子へ応用することによって、正孔注入性に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、下記(1)から(7)の各構成を有する。

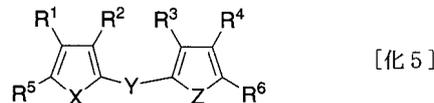
## 【0009】

(1)一般式[化5]で示される共役分子が含まれている電界発光素子。

20

## 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

(式中、XならびにZは同一、あるいは異なっていても良く、硫黄原子、酸素原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を持つ窒素原子ならびに珪素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

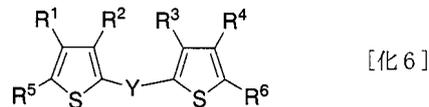
30

## 【0012】

(2)一般式[化6]で示される共役分子が含まれている電界発光素子。

## 【0013】

## 【化2】



## 【0014】

(式中、Yはアリーレン基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

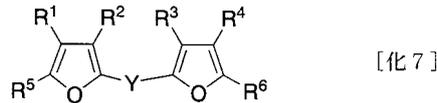
40

## 【0015】

(3)一般式[化7]で示される共役分子が含まれている電界発光素子。

## 【0016】

## 【化3】



## 【0017】

(式中、Yはアリーレン基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示す。)

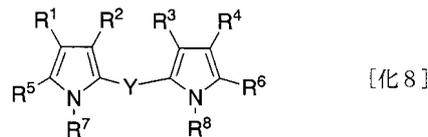
## 【0018】

(4)一般式[化8]で示される共役分子が含まれている電界発光素子。

10

## 【0019】

## 【化4】



## 【0020】

(式中、Yはアリーレン基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>はアルキル基、あるいはアリール基を示す。)

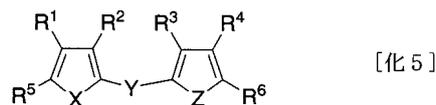
20

## 【0021】

(5)上記一般式[化5]で示される共役分子。

## 【0022】

## 【化5】



30

## 【0023】

(式中、XならびにZは同一、あるいは異なっていても良く、酸素原子、硫黄原子、あるいはアルキル基もしくはアリーレン基を有する珪素原子、ならびに窒素原子を示し、Yはアリーレン基を示し、炭素数6から20の炭化水素芳香環からなる二価の基、もしくは酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種を含む炭素数4から30の二価の複素芳香環式基を示し、R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、あるいはアルコキシ基を示し、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は、炭化水素芳香環基、または酸素、窒素、硫黄、及び珪素の中から選ばれる少なくとも一種を含む複素芳香環式基、アルキル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、チオアルコキシ基、またはシリル基を示す。)

40

## 【0024】

(6)上記一般式[化5]で示され、25℃、1気圧におけるクロロホルムへの溶解度が1wt%以上20wt%以下であることを特徴とする共役分子である。

## 【0025】

(7)上記一般式[化5]で示される共役分子が含まれている電界発光素子を用いたことを特徴とする電子機器である。

## 【0026】

上記一般式[化5]から[化8]で表される化合物は、元来イオン化ポテンシャルの低い電子過剰型芳香環であるチオフエン、フラン、ピロール基二つをフェニレン環などの共役分子に導入したものである。このように設計された分子は低いイオン化ポテンシャルを

50

持つことが期待される。特に  $R^1$  から  $R^6$  がアルコキシ基などの電子供与性置換基の場合、さらに小さなイオン化ポテンシャルを持つ分子を提供することができる。従って、優れた正孔注入性、あるいは正孔輸送性を示すことが期待される。また、 $R^5$  と  $R^6$  は水素原子以外の置換基が導入されると、一般式 [化5] で表される化合物が容易に酸化重合してしまうことを防ぐことができ、さらに、本化合物に溶解性を付与することができる。このような分子設計に基づき本発明では、上記一般式 [化5] から [化8] に示す化合物を電界発光素子に用いることを提唱する。

#### 【0027】

本発明者らは、これら一連の新規化合物を合成し、詳細に検討した結果、可視領域における吸収強度が小さく、かつイオン化ポテンシャルが小さいことを見出した。また、 $R^5$  と  $R^6$  は水素原子以外の置換基が導入されることにより、溶解性が高く、可視領域における吸収強度が非常に小さく、かつイオン化ポテンシャルが小さい化合物を得られることを見出した。さらにこれらの化合物を電界発光素子に応用した結果、実施例に示すように、優れた正孔注入特性を有する電界発光素子が作製可能であることを見出した。

#### 【発明の効果】

#### 【0028】

本発明で提唱する新規有機材料は可視部における吸収が小さく、また、酸化還元電位が小さいことが特徴である。すなわち、正孔注入性に優れた材料であるといえる。また、 $R^5$  と  $R^6$  に水素以外の置換基を導入した化合物については、溶解性も高く、これを反映して結晶性が小さい。したがって、膜質の良い蒸着膜を形成することができる。これらの材料を電界発光素子に応用することにより、正孔注入性に優れた電界発光素子を作製することができる。また、結晶性が低いことに起因して、信頼性すなわち寿命の長い素子が作製できることが期待される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0029】

本発明の実施形態について、以下に説明する。

#### 【0030】

#### (実施の形態1)

本実施の形態では、本発明を実施するに適した化合物の構造を示す。一般式 [化5] で示される化合物において、 $X$  ならびに  $Z$  は同一、あるいは異なっても良く、硫黄原子、酸素原子、もしくはアルキル基あるいはアリール基を有する窒素原子、あるいは珪素原子である。ここで窒素、あるいは珪素原子上のアルキル基とは、炭素数1から4までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基など）、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基（シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など）を指す。窒素、あるいは珪素原子上のアリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。

#### 【0031】

一般式 [化5] から [化8] で示される化合物において、 $Y$  は芳香族置換基を示す。より具体的にはフェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ピレニレン基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などによって置換されていても良い。また、 $Y$  はヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。

#### 【0032】

一般式 [化5] から [化8] で示される化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。ここでアルキル基とは、炭素数1から6までの脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソブ

10

20

30

40

50

ロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基など)、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基(シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など)を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。または、ヘテロ芳香族基であっても良い。具体的には、ピリジル基、インドリル基、カルバゾリル基、チエニル基、フリル基、などが挙げられる。ジアルキルアミノ基とは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などを示す。ジアリールアミノ基とは、ジフェニルアミノ基やジナフチルアミノ基などの置換基を示し、これらの置換基中の芳香環はアルキル基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>で示される置換基は、電子供与性置換基であることがより好ましく、例えばメトキシ基やエトキシ基、ヘキシルオキシ基などのアルコキシ基や、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などのアミノ基、炭素数6以下のチオアルコキシ基などを導入することによって分子のイオン化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の置換位置、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>の位置でベンゼン環などのアリール基と縮合してもよい。さらに好ましくは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は酸素原子などのヘテロ原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合し、かつ環構造を形成するのが良い。これは実施例で示すように、環構造を形成することにより、分子のバンドギャップが小さくなり、このため、化合物の酸化電位、すなわちイオン化ポテンシャルが減少するためである。これにより、正孔注入性が向上する。

10

20

## 【0033】

一般式[化5]から[化8]で示される化合物において、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1から6までの直鎖、あるいは分岐構造を持つアルキル基、フェニル基やアントリル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基などの芳香族置換基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、あるいはハロゲン原子を示す。これらの置換基はカルボニル基、カルボキシル基を介して該当する芳香環と結合していても良い。また、アルキル基、ならびに芳香族置換基は珪素原子を介して該当するチオフェン環、フラン環、あるいはピロール環と結合されても良い。R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>として好ましくは水素以外の電子供与性置換基であり、たとえばアルコキシ基やアミノ基、チオアルコキシ基を導入することによって分子のイオン化ポテンシャルをさらに低下させることができる。また、水素原子以外の置換基を導入することで、該当するヘテロ芳香環の酸化重合を抑制することができる。

30

## 【0034】

一般式[化8]で示される化合物において、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を指す。ここでアルキル基とは、炭素数1から4までの脂肪族炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基など)、あるいは炭素数4から6までの脂環式炭化水素基(シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など)を指す。アリール基とは、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などの芳香族基であり、これらの芳香族基は水素原子が炭化水素基やアルコキシ基などによって置換されていても良い。

40

## 【0035】

(実施の形態2)

本実施の形態では、上記一般式[化5]から[化8]で示される化合物を用いた電界発光素子の基本構造を、図1を用いて説明する。なお、本発明の実施で示す素子構造は、陰極と陽極間に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を設けたものであるが、本発明はこれに限定するものではなく、種々の電界発光素子構造、例えば、陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔ブロッキング層/電子輸送層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔ブロッキング層/電子輸送層/電子注入層/陰極等の構造でも構わない。これらの電界発光素子において、正孔注入層

50

、正孔輸送層、または発光層に前記化合物を用いることができる。

【0036】

図1において、電界発光素子を支持する基板11は、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。陽極12は、仕事関数の大きい(仕事関数4.0 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、ITO、酸化インジウムに2~20[%]の酸化亜鉛(ZnO)を混合したIZO(indium zinc oxide)の他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、または金属材料の窒化物(TiN)等を用いることができる。

10

【0037】

正孔注入層13は、本発明で提唱する材料、すなわち一般式[化5]から[化8]に示す材料を用いることとする。正孔輸送層14は、公知の材料を用いることができる。典型的な例としては、芳香族アミン系化合物であり、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、NPDと示す)や、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、TDATAと示す)、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと示す)などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。15は発光層であり、既知のものでも良く、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq<sub>3</sub>と示す)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Almq<sub>3</sub>と示す)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[ ]-キノリナト)ベリリウム(以下、BeBq<sub>2</sub>と示す)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム(以下、BALqと示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(以下、Zn(BOX)<sub>2</sub>と示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(以下、Zn(BTZ)<sub>2</sub>と示す)などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。なお、実施例で示すように、本発明で提唱する化合物、すなわち一般式[化5]から[化8]に示す材料は、実施例に示すように、発光性も有しており、発光層15で使用することもできる。電子輸送層16は、公知材料を使用することが可能である。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下、Alq<sub>3</sub>と記す)に代表されるような、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体やその混合配位子錯体などが好ましい。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(以下、PBDと示す)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(以下、OXD-7と示す)などのオキサジアゾール誘導体、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZと示す)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(以下、p-ETTAZと示す)などのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリン(以下、BPhenと示す)、バソキュプロイン(以下、BCPと示す)などのフェナントロリン誘導体を用いることができる。

20

30

40

【0038】

図1で示した素子においては、これらの各機能層の上に陰極17が形成される。陰極としては仕事関数の小さい金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などがよい。具体的には、1族または2族の典型元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金(Mg:Ag、Al:Li)や化合物(LiF、CsF、CaF<sub>2</sub>)の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属(合金を含む)との積層により形成することもできる。

【0039】

50

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等によって形成される。膜厚は、10～500nmとするのが好ましい。

【0040】

図1に示した電界発光素子の電極間に通電することにより、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が再結合し、発光に至る。

【0041】

(実施の形態3)

本実施の形態では、あらかじめTFTが搭載された基板上に作製する電界発光素子について図2を用いて説明する。

【0042】

図2(A)に示す画素構成において、101はデータ信号線、102はゲート信号線、103は電源線、104はスイッチング用のTFT(スイッチングTFTという。以下、同じ)、105は電荷保持用のコンデンサ、106は発光素子に電流を供給するための駆動用TFT(駆動TFTという。以下、同じ)、107は駆動TFTのドレインに接続された画素電極であり、画素電極107は発光素子の陽極として機能する。また、112は対向電極であり、対向電極112は発光素子の陰極として機能する。

【0043】

このときのA-A'における切断面に相当する図面を図2(B)に示す。図2(B)において、110は基板であり、ガラス基板、石英基板、プラスチック基板その他の透光性基板を用いることができる。基板110の上には半導体プロセスを用いて駆動TFT106が形成される。また、駆動TFT106に接続されるように形成された画素電極107の端部及び少なくとも駆動TFT及びスイッチングTFTを覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体108が設けられる。

【0044】

これら画素電極107の上には、一般式[化5]から[化8]で示される化合物を用いて正孔注入層111a～111cが形成され、その後発光層をはじめとする機能層114a～114cが積層される。その後、陰極として機能する対向電極112及びパッシベーション膜113が設けられる。機能層114a～114cは、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層、その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。これらの各層には、実施の形態2で挙げたような一連の化合物を用いることができる。

【0045】

また、対向電極112としては、周期表の1族もしくは2族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができるが、本実施の形態の場合、発光層を含む機能層114a～114cから発した光を透過する必要があるため、膜厚を50nm以下にすることが望ましい。また、パッシベーション膜113としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いプロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

【0046】

(実施の形態4)

本実施の形態では、あらかじめTFTが搭載された基板上に作製する電界発光素子の一例を、図3を用いて説明する。

【0047】

図3(A)に示す画素構成において、201はデータ信号線、202はゲート信号線、203は電源線、204はスイッチングTFT、205は電荷保持用のコンデンサ、206は駆動TFT、207は駆動TFTのドレイン電極、208は駆動TFTのドレイン電極に接続された画素電極であり、画素電極208は発光素子の陽極として機能する。この画素電極208は、発光層から発した光が透過しうるように、可視光に対して透明な導電膜を用いることが好ましく、ITO(酸化インジウムと酸化スズの化合物)や酸化インジウムと酸化亜鉛の化合物といった酸化物導電膜を用いることが好ましい。また、212は

10

20

30

40

50

、対向電極であり、対向電極 212 は発光素子の陰極として機能する。

【0048】

A - A' における切断面に相当する図面を図 3 (B) に示す。図 3 (B) において、210 は基板であり、ガラス基板、石英基板、プラスチック基板その他の透光性基板を用いることができる。基板 210 の上には半導体プロセスを用いて駆動 TFT 206 が形成される。また、駆動 TFT 206 に接続されるように形成された画素電極 208 の端部及び少なくとも駆動 TFT 及びスイッチング TFT を覆い隠すように、格子状にパターン化された絶縁体 209 が設けられる。

【0049】

これら画素電極 208 の上には一般式 [化 5] から [化 8] で示される化合物を用いて正孔注入層 211a ~ 211c が形成される。その後発光層をはじめとする機能層 214a ~ 214c が積層される。機能層 214a ~ 214c は、キャリア注入層、キャリア輸送層、キャリア阻止層、発光層その他のキャリアの再結合に寄与する有機化合物もしくは無機化合物またはこれらの積層体を指す。この機能層 214a ~ 214c の積層構造及び材料は、公知の材料を用いても良い。

10

【0050】

また、対向電極 212 としては、周期表の 1 族もしくは 2 族に属する元素を含むアルミニウム膜もしくは銀薄膜等を用いることができる。また、パッシベーション膜 213 としては、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜、ダイヤモンドライクカーボン膜その他の水分や酸素に高いブロッキング性を示す絶縁膜を用いることができる。

20

【0051】

(実施の形態 5)

本実施の形態では、本発明で提唱する材料、すなわち一般式 [化 5] から [化 8] に示す材料を用いる電界発光素子において、蛍光材料 (以下、ドーパントともいう) をドーブすることによって白色の発光を得るために使用する素子の基本構造を示す。なおこの素子構造は、実施の形態 2 および 3 で示したような、あらかじめ TFT が搭載された基板上に適用することも可能である。

【0052】

図 4 (A) において、301 は基板であり、ガラスに限らず石英やプラスチック基板を用いることもできる。301 の上に透明導電性膜である ITO からなる陽極 302 が形成される。その後、一般式 [化 5] から [化 8] で示される青色発光化合物を蒸着によって成膜するが、その際、前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光するドーパント (緑) 312 と、同様に前記青色発光化合物 311 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光するドーパント (赤) 313 を共蒸着する。ドーパントとしては既存の材料を用いることができ、具体的にはキナクリドン、ジアルキルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、DPT、DCM などの他、トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウムや 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタエチル - 21H, 23H - ポルフィリン - 白金錯体等の三重項発光可能な有機金属化合物などが挙げられる。これにより、ドーパント (312, 313) がドーブされた発光層が ITO 上に形成される。

30

【0053】

この後に、陰極 320 をスパッタ法や蒸着法によって形成する。なお、図 4 (A) で示した構造は、白色電界発光素子の最も基礎的な構造の一つである。従って、発光層以外に正孔注入層や正孔輸送層、電子輸送層、あるいは電子注入層を導入することも可能である。

40

【0054】

図 4 で示した発光素子では、青色発光化合物 311 から発光される青色光のみならず、ドーパント (312, 313) が青色光を吸収して再発光する緑色と赤色の発光が観測される。この三原色を同時に発光させることによって、白色の発光を得ることができる。

【0055】

その他にも、図 4 (B)、図 4 (C) に示す様な素子構造とすることによって白色の発

50

光を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

すなわち、図 4 ( B ) に示す構造は、基板上に前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層 ( 緑 ) 3 3 2 と、同様に前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層 ( 赤 ) 3 3 3 をパターンニングして、その上に絶縁膜 3 2 1 を形成し、さらに陽極 3 0 2 をパターンニングした後、前記青色発光化合物 3 1 1 を形成し、その上に陰極 3 2 0 を形成することにより得られる。なお、この場合、陽極 3 0 2 は透光性を有し、陰極 3 2 0 は遮光性を有するため、基板 3 0 1 側から白色発光が得られる。

【 0 0 5 7 】

また、図 4 ( C ) に示す構造は、基板上に陽極 3 0 2 をパターンニングした後、前記青色発光化合物 3 1 1 を形成し、その上に陰極 3 2 0 が形成される。一方、対向基板 3 3 0 上には、前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して緑色に発光する蛍光材料からなる色変換層 ( 緑 ) 3 3 2 と、同様に前記青色発光化合物 3 1 1 から放出される蛍光を吸収して赤色に発光する蛍光材料からなる色変換層 ( 赤 ) 3 3 3 がパターンニングされており、この対向基板 3 3 0 と基板 3 0 1 とを貼り合わせるにより得られる。なお、この場合、陽極 3 0 2 は遮光性を有し、陰極 3 2 0 は透光性を有するため、対向基板 3 3 0 側から白色発光が得られる。

【 0 0 5 8 】

本実施の形態に示す白色発光を呈する電界発光素子は、照明器具等に用いることができ、これらの照明器具も、本発明に含むものとする。

【 0 0 5 9 】

( 実施の形態 6 )

本発明を実施して得た発光素子を表示部に組み込むことによって電子機器を作製することができる。電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ ( ヘッドマウントディスプレイ )、ナビゲーションシステム、音響再生装置 ( カーオーディオ、オーディオコンポ等 )、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末 ( モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等 )、記録媒体を備えた画像再生装置 ( 具体的には Digital Versatile Disc ( DVD ) 等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうるディスプレイを備えた装置 ) などが挙げられる。それらの電子機器の具体例を図 5 に示す。

【 0 0 6 0 】

図 5 ( A ) はテレビであり、筐体 2 0 0 1、支持台 2 0 0 2、表示部 2 0 0 3、スピーカー部 2 0 0 4、ビデオ入力端子 2 0 0 5 等を含む。本発明は表示部 2 0 0 3 に適用することができる。なお、パソコン用、TV 放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用のテレビが含まれる。

【 0 0 6 1 】

図 5 ( B ) はデジタルカメラであり、本体 2 1 0 1、表示部 2 1 0 2、受像部 2 1 0 3、操作キー 2 1 0 4、外部接続ポート 2 1 0 5、シャッター 2 1 0 6 等を含む。本発明は、表示部 2 1 0 2 に適用することができる。

【 0 0 6 2 】

図 5 ( C ) はノート型パーソナルコンピュータであり、本体 2 2 0 1、筐体 2 2 0 2、表示部 2 2 0 3、キーボード 2 2 0 4、外部接続ポート 2 2 0 5、ポインティングマウス 2 2 0 6 等を含む。本発明は、表示部 2 2 0 3 に適用することができる。

【 0 0 6 3 】

図 5 ( D ) はモバイルコンピュータであり、本体 2 3 0 1、表示部 2 3 0 2、スイッチ 2 3 0 3、操作キー 2 3 0 4、赤外線ポート 2 3 0 5 等を含む。本発明は、表示部 2 3 0 2 に適用することができる。

【 0 0 6 4 】

図 5 ( E ) は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置 ( 具体的には DVD 再生装置 ) で

10

20

30

40

50

あり、本体 2 4 0 1、筐体 2 4 0 2、表示部 A 2 4 0 3、表示部 B 2 4 0 4、記録媒体（DVD 等）読み込み部 2 4 0 5、操作キー 2 4 0 6、スピーカー部 2 4 0 7 等を含む。表示部 A 2 4 0 3 は主として画像情報を表示し、表示部 B 2 4 0 4 は主として文字情報を表示するが、本発明は表示部 A、B 2 4 0 3、2 4 0 4 に適用することができる。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

【0065】

図 5（F）はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体 2 5 0 1、表示部 2 5 0 2、アーム部 2 5 0 3 を含む。本発明は、表示部 2 5 0 2 に適用することができる。

【0066】

図 5（G）はビデオカメラであり、本体 2 6 0 1、表示部 2 6 0 2、筐体 2 6 0 3、外部接続ポート 2 6 0 4、リモコン受信部 2 6 0 5、受像部 2 6 0 6、バッテリー 2 6 0 7、音声入力部 2 6 0 8、操作キー 2 6 0 9、接眼部 2 6 1 0 等を含む。本発明は、表示部 2 6 0 2 に適用することができる。

【0067】

図 5（H）は携帯電話であり、本体 2 7 0 1、筐体 2 7 0 2、表示部 2 7 0 3、音声入力部 2 7 0 4、音声出力部 2 7 0 5、操作キー 2 7 0 6、外部接続ポート 2 7 0 7、アンテナ 2 7 0 8 等を含む。本発明は、表示部 2 7 0 3 に適用することができる。なお、表示部 2 7 0 3 は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電流を抑えることができる。

【0068】

以上の様に、本発明を実施して得た発光装置は、あらゆる電子機器の表示部として用いても良い。

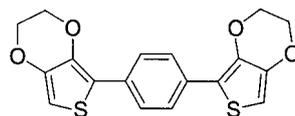
【実施例 1】

【0069】

本実施例では、一般式 [化 5] から [化 8] で示される化合物の代表として、下式 [化 9] で示される 1, 4 - ジ ( 3, 4 - エチレンジオキシ - 2 - チエニル ) ベンゼンを発光材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に銅フタロシアニン（以下、「CuPc」と記す。）を正孔注入層として成膜し、その上に正孔輸送材料である NPB を成膜した。さらに、[化 9] で示される化合物を発光層として成膜した。この後、電子輸送材料である BCP、電子注入材料である CaF、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の膜厚は各々、20 nm、30 nm、20 nm、30 nm、2 nm であった。

【0070】

【化 6】



[化 9]

【0071】

作製した素子の電圧 - 輝度曲線を図 6 に示す。5 V 付近から発光が開始し、最高輝度約  $1000 \text{ cd/m}^2$  が達成された。この時の色度座標は  $x = 0.15$ 、 $y = 0.14$  であり、純度の高い青色の発光が確認された。

【実施例 2】

【0072】

本実施例では、一般式 [化 5] から [化 8] で示される化合物の代表として、上述した化合物 [化 9] である 1, 4 - ジ ( 3, 4 - エチレンジオキシ - 2 - チエニル ) ベンゼンを正孔注入材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に [化 9] を成膜し、その上に正孔輸送材料である NPB を成膜し

10

20

30

40

50

た。さらに  $Alq_3$  を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、 $CaF$ 、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層（電子輸送層を兼ねる）、電子注入層の膜厚は各々、 $20\text{ nm}$ 、 $30\text{ nm}$ 、 $50\text{ nm}$ 、 $2.5\text{ nm}$ であった。

【0073】

作製した素子の電圧 - 輝度曲線を図7(A)に示す。 $3.5\text{ V}$ から発光が開始し、 $9\text{ V}$ において約 $10000\text{ cd/m}^2$ が達成された。式[化9]で示される化合物の代わりに $CuPc$ を正孔注入材料として用いた場合の電圧 - 輝度曲線を図7(B)に示す。[化9]を用いた時と殆ど代わらない特性を示している。すなわち、式[化9]で示される化合物の正孔注入特性は $CuPc$ のそれに匹敵すると言える。これは式[化9]で示される化合物のイオン化ポテンシャルが小さいことに起因するものと思われる。

10

【実施例3】

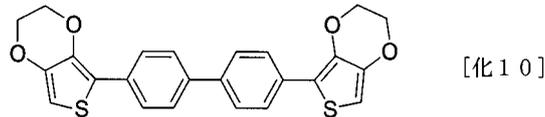
【0074】

本実施例では、一般式[化5]から[化8]で示される化合物の代表として、下式[化10]で示される4,4'-ジ(3,4-エチレンジオキシ-2-チエニル)ピフェニルを正孔注入材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO基板上に式[化10]で表される化合物を成膜し、その上に正孔輸送材料であるNPBを成膜した。さらに $Alq_3$ を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、 $CaF$ 、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層（電子輸送層を兼ねる）、電子注入層の膜厚は各々、 $20\text{ nm}$ 、 $30\text{ nm}$ 、 $50\text{ nm}$ 、 $2\text{ nm}$ であった。

20

【0075】

【化7】



【0076】

本素子の初期特性の内、電圧 - 輝度曲線を図8(A)に示す。 $3\text{ V}$ 付近から発光が開始し、 $9\text{ V}$ において約 $10000\text{ cd/m}^2$ が達成された。式[化10]で表される化合物の代わりに $CuPc$ を正孔注入材料として用いた場合の電圧 - 輝度曲線を図8(B)に示す。[化10]を用いた時と殆ど代わらない特性を示している。すなわち、[化10]の正孔注入特性は $CuPc$ のそれに匹敵すると言える。

30

【実施例4】

【0077】

実施例1から3で示したように、化合物[化9]ならびに[化10]は電界発光素子のための材料として、特に正孔注入材料として優れた特性を示す。これらの結果が示すように、本発明で提唱する化合物、すなわち一般式[化5]から[化8]で表される化合物においては、 $R^1$ と $R^2$ 、および $R^3$ と $R^4$ で環構造を形成していることが好ましい。これは環構造を形成することで分子全体の有効共役長が拡張するからである。これを以下の実施例で示す。

40

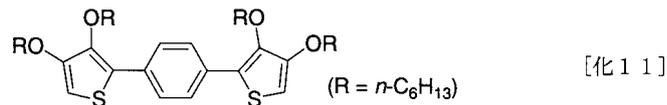
【0078】

図9は1,4-ジ(3,4-エチレンジオキシ-2-チエニル)ベンゼン([化9])とその類縁体である、1,4-ビス(3,4-ジヘキシルオキシ-2-チエニル)ベンゼンの紫外 - 可視吸収スペクトルである。1,4-ビス(3,4-ジヘキシルオキシ-2-チエニル)ベンゼンの構造を[化11]に示す。図9(A)に示すように前者の吸収極大は $380\text{ nm}$ に見られるのに対し、図9(B)に示すように後者のそれは $300\text{ nm}$ に観測され、環構造を有する[化9]がより拡張された共役系を有していることが分かる。なお、図9(A)で示すように、[化9]の可視光領域における吸収強度は非常に小さく、これは従来の正孔注入材料と比べて著しく異なる点である。

50

【0079】

【化8】



【0080】

さらにサイクリックボルタンメトリーの測定結果からも、[化9]が、より拡張された共役系を有していることが示される。サイクリックボルタンメトリーの測定は、アセトニトリルを溶媒として用い、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として用いて行った。作用電極、ならびに対極は白金である。また、参照電極は銀/塩化銀を用いた。[化9]の酸化電位は1.20V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)であるのに対し、[化11]の酸化電位は1.68Vであり、後者がより酸化しにくくなっていることが分かる。従って、一般式[化5]から[化8]で表される一連の化合物において、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>で環構造を形成していることが好ましく、このことは本実施例の結果からも支持される。

10

【実施例5】

【0081】

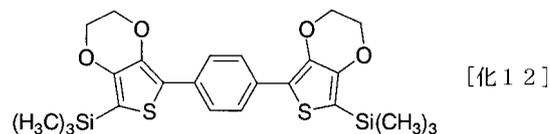
本実施例では、一般式[化5]から[化8]で示される化合物の代表として、下式[化12]で示される1,4-ジ(3,4-エチレンジオキシ-5-トリメチルシリル-2-チエニル)ベンゼンの合成について述べる。合成スキームを図10に示す。3,4-エチレンジオキシチオフェン(図10中の化合物A、10.30g、72.5mmol)の乾燥THF溶液(100mL)に1.56Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(48mL、74.9mmol)を-78にて滴下した。滴下終了後、-78にて1時間攪拌した。この溶液にクロロトリメチルシラン(8.93g、82.3mmol)を滴下し、この後反応溶液を室温まで徐々に昇温した。3時間攪拌した後、反応混合物を減圧下において濃縮し、この後ヘキサンで抽出した。ヘキサン層は硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過した。ろ液を濃縮し、残渣を減圧蒸留(200Pa, 94-100)することにより、図10中(B)で示される化合物、2-トリメチルシリル-3,4-エチレンジオキシチオフェンを得た。収率84%。<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.286(s, 9H)、4.16(s, 2H)、4.17(s, 2H)、6.54(s, 1H) : <sup>13</sup>C NMR(75MHz, CDCl<sub>3</sub>) -0.74、64.42、64.51、104.68、111.28、142.63、147.25。

20

30

【0082】

【化9】



【0083】

図10中(B)で示される化合物、2-トリメチルシリル-3,4-エチレンジオキシチオフェン(18.6g、86.0mmol)の乾燥THF溶液(150mL)に、-78において1.56Nのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(55mL、86.0mmol)を滴下した。滴下終了後、-78にて1時間、0において30分攪拌した。この溶液を塩化亜鉛(11.69g、85.8mmol)の乾燥THF懸濁液(100mL)に室温にて滴下した。その後1時間攪拌して図10中(C)で表される化合物を系中で得た。この後、1,4-ジプロモベンゼン(6.759g、28.7mmol)とテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム(0)(1.28g、1.11mmol)を加え、さらに10時間加熱還流した。反応混合物を水約1Lへ投入し、沈殿物をろ過した。ろ過物を乾燥させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液、ヘキサン/酢酸

40

50

エチル 10 / 1 から 2 / 1 ) によって精製し、更にヘキサン / 酢酸エチル ( 5 / 1 ) によって再結晶することにより、図 10 中 ( D ) で表される化合物、すなわち下式 [ 化 1 2 ] で表される化合物、1, 4 - ジ ( 3, 4 - エチレンジオキシ - 5 - トリメチルシリル - 2 - チエニル ) ベンゼンを得た。収率 43 %。<sup>1</sup>H NMR ( 300 MHz, CDCl<sub>3</sub> ) 0.311 ( s, 18 H ), 4.27 ( s, 4 H ), 4.29 ( s, 4 H ), 7.69 ( s, 4 H )。

【 0084 】

合成した上式 [ 化 1 2 ] で表される化合物の紫外 可視吸収スペクトルを図 11 に示す。図 11 に示すように、可視光領域における吸収は極めて小さく、これに起因して素子の着色を大幅に低減できることが可能である。

10

【 実施例 6 】

【 0085 】

本実施例では、一般式 [ 化 5 ] から [ 化 8 ] で表される化合物において、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> に水素以外の置換基を導入する効果について述べる。R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> が水素原子の場合、溶解性が極めて低い。例えば、実施例 1 で示した、式 [ 化 9 ] で表される化合物は、25 において、クロロホルムに対する溶解度は 1 wt % にも満たない。これに対し、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> がトリメチルシリル基の場合、25 におけるクロロホルムへの溶解度は 15.4 wt % である。このように、R<sup>5</sup> と R<sup>6</sup> に置換基を導入することによって、溶解性を著しく向上させることができる。

【 0086 】

20

さらに式 [ 化 9 ] で表される化合物は、低い溶解性に示唆されるように結晶性が高く、膜質の良い蒸着膜を得ることができない。したがって、式 [ 化 9 ] で表される化合物を発光層として用いる場合、均一な面発光を得ることが困難である。これに対し式 [ 化 1 2 ] で表される化合物は、高い溶解性を反映して膜質の良い蒸着膜を与えた。

【 実施例 7 】

【 0087 】

本実施例では、上式 [ 化 1 2 ] で示される 1, 4 - ジ ( 3, 4 - エチレンジオキシ - 5 - トリメチルシリル - 2 - チエニル ) ベンゼンを正孔注入層に用いた素子の作製、ならびに素子の初期特性について述べる。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO 基板上に式 [ 化 1 2 ] で示される化合物を成膜し、その上に正孔輸送材料である NPB を成膜した。さらに Alq<sub>3</sub> を発光材料かつ電子輸送材料として成膜し、この後、CaF、ならびにアルミニウム陰極を形成した。いずれの膜も蒸着法によって形成した。正孔注入層、正孔輸送層、発光層 ( 電子輸送層を兼ねる )、電子注入層の膜厚は各々、20 nm、30 nm、50 nm、2 nm であった。なお、対照実験として、式 [ 化 1 2 ] で表される化合物の代わりに銅フタロシアニン ( 以下、「CuPc」と記す ) を用いた素子も作製した。

30

【 0088 】

作製した素子は 3.6 V より発光を開始し、この電位は CuPc を用いた素子の発光開始電圧 ( 3.6 V ) と同一である。このことは、式 [ 化 1 2 ] で示される新規化合物の正孔注入特性は CuPc のそれとほぼ同一であることを意味する。

【 実施例 8 】

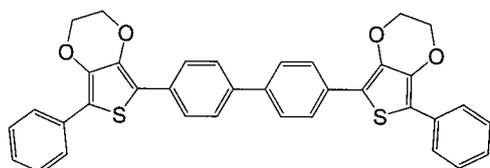
40

【 0089 】

本実施例では、一般式 [ 化 5 ] から [ 化 8 ] で示される化合物の代表として、下式 [ 化 1 3 ] で示される 4, 4' - ビス ( 5 - フェニル - 3, 4 - エチレンジオキシ - 2 - チエニル ) ビフェニル ( 以下、DPEBP と呼ぶ ) の合成について述べる。

【 0090 】

## 【化10】



[化13]

## 【0091】

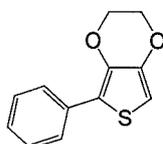
まず、中間体である下式【化14】（以下、中間体 a と呼ぶ）の合成について述べる。2,3-ジヒドロチエノ-[3,4-b]-1,4-ジオキシン 22.41 g に乾燥 THF 250 ml を加え、-78 に冷却した。n-ブチルリチウム（1.58 M ヘキサン溶液）100 ml を滴下し、1時間攪拌した。得られた混合物を室温にて塩化亜鉛 25.84 g に加え、室温にてさらに1時間攪拌した。これに、プロモベンゼン 18.3 ml とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1.83 g を添加し、加熱還流下5時間攪拌した。室温に冷却した溶液に酢酸エチル、1 M 塩酸、水を加え、有機層を分取した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を濃縮した。カラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル）で精製した。NMR データを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ) 7.72 ppm (d, 2H)、7.36 ppm (t, 2H)、7.21 ppm (t, 1H)、6.29 ppm (s, 1H)、4.29 ppm (m, 4H)。

10

## 【0092】

## 【化11】

20



[化14]

## 【0093】

次に、上記で得られた中間体 a 10.36 g に THF 100 ml を加え、-78 に冷却した。n-ブチルリチウム（1.58 M ヘキサン溶液）33.1 ml を滴下し、1時間攪拌した。得られた混合物を室温にて塩化亜鉛 7.77 g に加え、室温にてさらに1時間攪拌した。これに、4,4'-ジヨードビフェニル 8.77 g とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 549 mg を添加し、加熱還流下5時間攪拌した。これをろ過して得られた固体をエタノールにて洗浄した。クロロホルムにて再結晶を行い、本発明の有機化合物 DPEBP を得た（黄色粉末）。NMR データを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ) 7.77 ppm (m, 12H)、7.44 ppm (t, 4H)、7.28 ppm (t, 2H)、4.45 ppm (s, 8H)。

30

## 【実施例9】

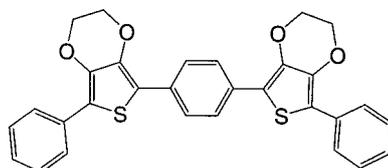
## 【0094】

本実施例では、一般式【化5】から【化8】で示される化合物の代表として、下式【化15】で示される 1,4-ビス(5-フェニル-3,4-エチレンジオキシ-2-チエニル)ベンゼン（以下、DPEBZ と呼ぶ）の合成について述べる。

40

## 【0095】

## 【化12】



[化15]

## 【0096】

実施例 8 で得られた中間体 a 6.07 g に THF 100 ml を加え、-78 に冷却した。n-ブチルリチウム（1.58 M ヘキサン溶液）19.4 ml を滴下し、1時間攪拌

50

した。得られた混合物を室温にて塩化亜鉛 4.50 g に加え、室温にてさらに 1 時間攪拌した。これに、1,4-ジヨードベンゼン 4.12 g とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 321 mg を添加し、加熱還流下 5 時間攪拌した。これをろ過して得られた固体をエタノールにて洗浄した。クロロホルムにて再結晶を行い、本発明の有機化合物 DPEBZ を得た (橙色粉末)。NMR データを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ) 7.77 ppm (m, 8H)、7.38 ppm (t, 4H)、7.23 ppm (t, 2H)、4.38 ppm (s, 8H)。

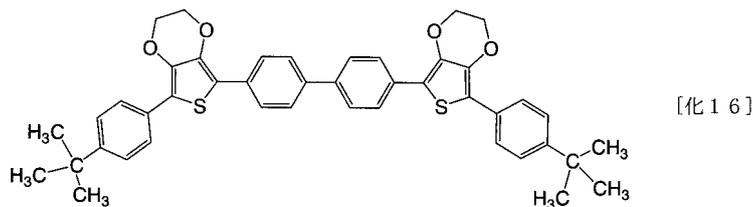
## 【実施例 10】

## 【0097】

本実施例では、一般式 [化 5] から [化 8] で示される化合物の代表として、下式 [化 16] で示される 4,4'-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-3,4-エチレンジオキシ-2-チエニル]ビフェニル (以下、DtBuPEBP と呼ぶ) の合成について述べる。

## 【0098】

## 【化 13】



10

20

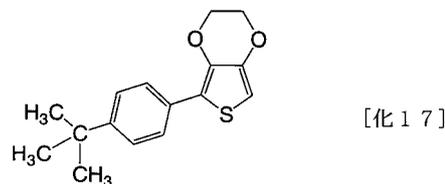
## 【0099】

まず、中間体である下式 [化 17] (以下、中間体 b と呼ぶ) の合成について述べる。まず、2,3-ジヒドロチエノ-[3,4-b]-1,4-ジオキシン 10.57 g に THF 100 ml を加え、-78 に冷却した。LDA (2.0 M) 37.2 ml を滴下し、1 時間攪拌した。塩化亜鉛 12.14 g を添加し、室温にてさらに 1 時間攪拌した。これに、1-ブロモ-4-tert-ブチルベンゼン 14.3 ml とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 859 mg を添加し、加熱還流下 8 時間攪拌した。室温に冷却した溶液に酢酸エチル、水を加え、有機層を分取した。硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒を濃縮した。その後カラムクロマトグラフィー (トルエン) で精製した。NMR データを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ) 7.67 ppm (d, 2H)、7.45 ppm (d, 2H)、6.32 ppm (s, 1H)、1.40 ppm (s, 9H)。

30

## 【0100】

## 【化 14】



40

## 【0101】

次に、上記で得られた中間体 b 2.56 g に THF 50 ml を加え、-78 に冷却した。LDA (2.0 M) 5.12 ml を滴下し、1 時間攪拌した。塩化亜鉛 1.53 g を添加し、室温にてさらに 1 時間攪拌した。これに、4,4'-ジヨードビフェニル 1.71 g とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 107 mg を添加し、加熱還流下 6 時間攪拌した。室温に冷却した溶液に酢酸エチル、1 M 塩酸、水を加え、有機層を分取した。硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を濃縮した。クロロホルムにて再結晶を行い、本発明の有機化合物 DtBuPEBP を得た。NMR データを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ) 7.80 ppm (d, 4H)、7.66 ppm (m, 8H)、7.41 ppm (d, 4H)、4.36 ppm (s, 8H)、1.32 ppm (s, 9H)。

50

## 【実施例 11】

## 【0102】

本実施例では、一般式 [化5] から [化8] で示される化合物の代表として、上述した化合物 [化13] である DPEBP を発光材料として用いて電界発光素子を作製した。作製した素子構造は以下のとおりである。ITO が成膜されたガラス基板上にホール注入材料である銅フタロシアニン、ホール輸送材料である NPB を順次真空蒸着法によって成膜した。膜厚はそれぞれ、20 nm、40 nm である。この積層膜の上に 2-t-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセンと DPEBP を 40 nm の膜厚で共蒸着して発光層を形成した。さらに電子輸送材料である Alq を 20 nm 積層した。この上に電子注入材料である CaF<sub>2</sub> を成膜し、さらに Al 電極を成膜した。発光層における 2-t-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセンと DPEBP の比は 100 対 1 である。

10

## 【0103】

この素子に通電することによって、色度座標が  $x = 0.15$ 、 $y = 0.16$  である、純度の高い青色の発光が得られた。発光開始電圧は 4 V であり、10 V 印加することで 10000 cd/m<sup>2</sup> の輝度が得られた。効率は 3.9 cd/A であり、青色発光素子として良好な値を示した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0104】

【図1】図1は、本発明を実施して作製しうる電界発光素子の構造図である。

20

【図2】図2は、本発明を実施して作製しうる発光装置の図である。

【図3】図3は、本発明を実施して作製しうる発光装置の図である。

【図4】図4は、本発明を実施して得られる白色発光装置の基本構造の図である。

【図5】図5は、本発明を実施して得られる発光装置を備えた電子機器の一例を示す図である。

【図6】図6は、本発明を実施して得られる発光装置の電圧-輝度曲線である。

【図7】図7は、本発明を実施して得られる発光装置の電圧-輝度曲線である。

【図8】図8は、本発明を実施して得られる発光装置の電圧-輝度曲線である。

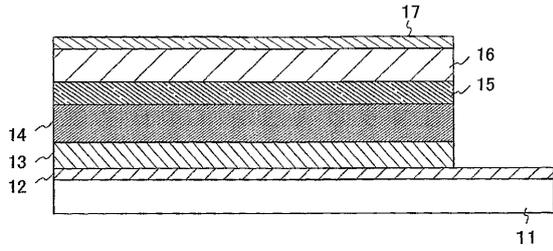
【図9】図9は、本発明を実施する際に用いる有機材料の紫外-可視スペクトルである。

【図10】図10は、本発明で提唱する新規化合物の代表例の合成スキームである。

30

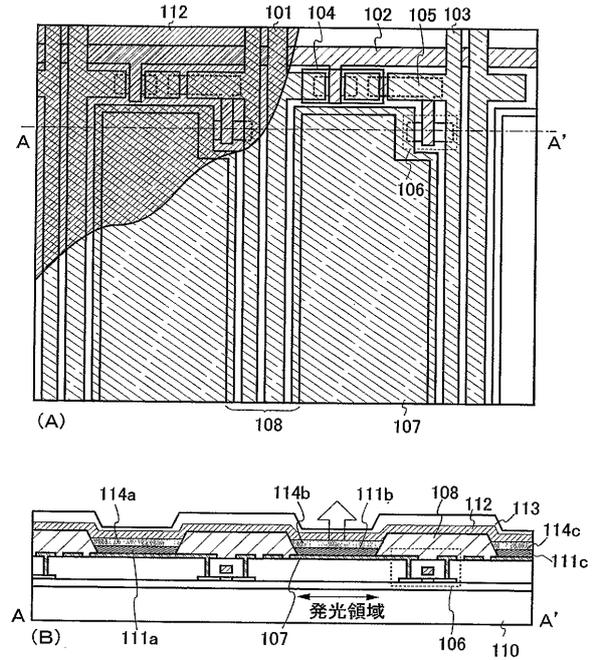
【図11】図11は、本発明で提唱する新規化合物の代表例の紫外-可視吸収スペクトル(塩化メチレン中、 $2.55 \times 10^{-5} M$ ) である。

【図1】



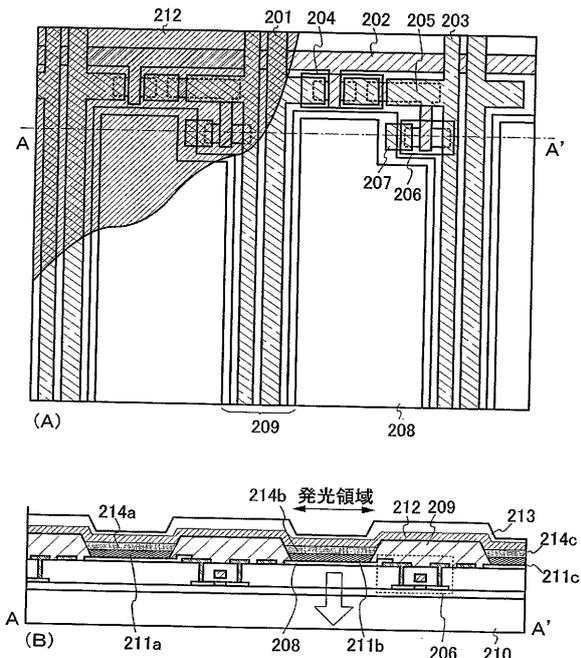
第1図

【図2】



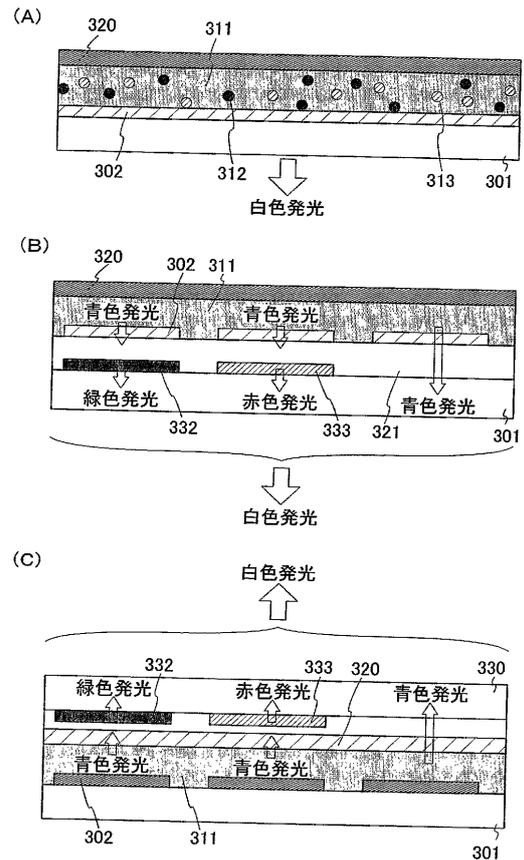
第2図

【図3】



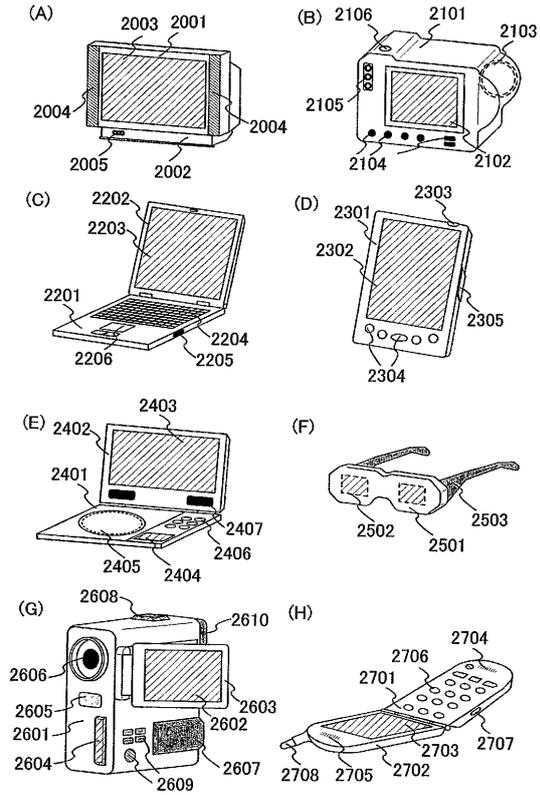
第3図

【図4】



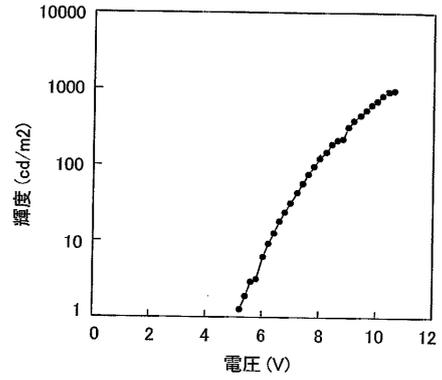
第4図

【 図 5 】



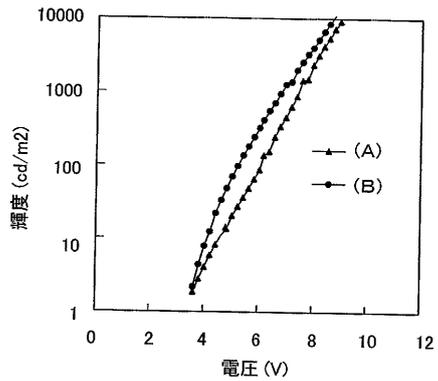
第5図

【 図 6 】



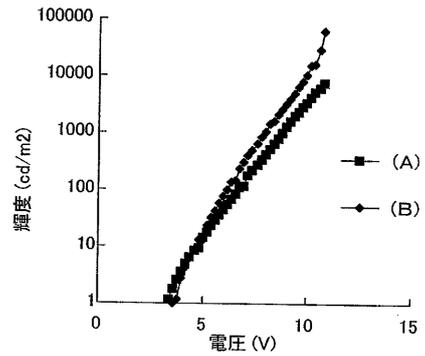
第6図

【 図 7 】



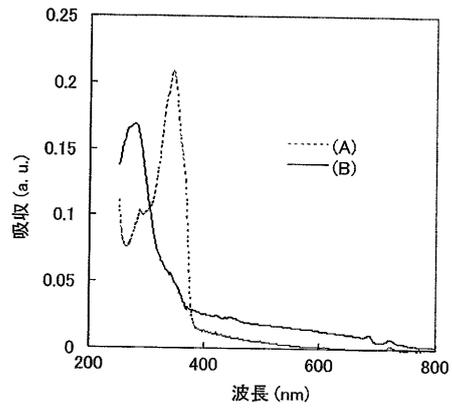
第7図

【 図 8 】



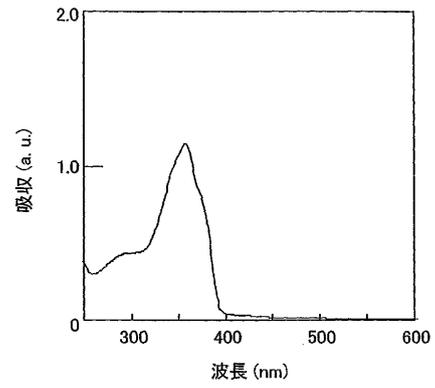
第8図

【 図 9 】



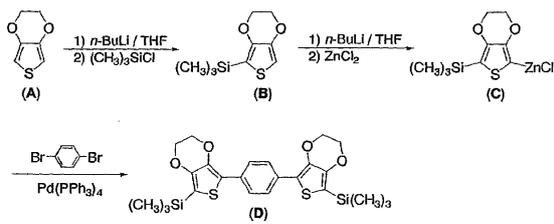
第9図

【 図 1 1 】



第11図

【 図 1 0 】



第10図

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/06 6 6 0  
C 0 9 K 11/06 6 4 5

(72)発明者 井上 英子  
日本国神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 荒木 英則

(56)参考文献 国際公開第01/057140(WO, A1)  
米国特許第06291621(US, B1)  
米国特許第06359149(US, B1)  
特開2000-098919(JP, A)  
特開平10-092576(JP, A)  
PEPITONE, M.F., et al., Chem. Mater., 15(2), pp.557-563 (2003)  
IRVIN, J.A., et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 39, pp.2164-2178 (2001)  
GROENENDAAL, L., et al., Adv. Mater., 12(7), pp.481-494 (2000)  
IRVIN, D.J., et al., Polym. Adv. Technol., 9, pp.260-265 (1998)  
SOTZING, G.A., et al., Chem. Mater., 8(4), pp.882-889 (1996)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 333/00-333/80

C07D 519/00

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus(JDreamII)