

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6411827号  
(P6411827)

(45) 発行日 平成30年10月24日 (2018. 10. 24)

(24) 登録日 平成30年10月5日 (2018.10.5)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C O 7 D 409/10</b>	<b>(2006. 01)</b>	C O 7 D 409/10	C S P
<b>H O 1 L 51/50</b>	<b>(2006. 01)</b>	H O 5 B 33/14	B
C O 7 B 61/00	(2006. 01)	C O 7 B 61/00	3 0 0
C O 9 K 11/06	(2006. 01)	C O 9 K 11/06	6 9 0

請求項の数 9 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2014-186087 (P2014-186087)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成26年9月12日 (2014. 9. 12)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開2015-227324 (P2015-227324A)		神奈川県厚木市長谷398番地
(43) 公開日	平成27年12月17日 (2015. 12. 17)	(72) 発明者	井上 英子
審査請求日	平成29年9月7日 (2017. 9. 7)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-190214 (P2013-190214)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成25年9月13日 (2013. 9. 13)	(72) 発明者	久保田 朋広
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-97738 (P2014-97738)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成26年5月9日 (2014. 5. 9)	(72) 発明者	瀬尾 哲史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
		(72) 発明者	山脇 隼人
			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】 ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体の合成方法、発光素子、発光装置、電子機器、および照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

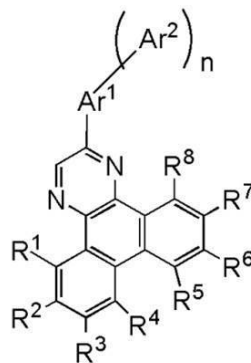
ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン骨格の2位にアリアル基を有し、前記アリアル基は置換基としてアリアル基またはヘテロアリアル基を少なくとも一つ有し、かつ塩素の含有量が10ppm以下であることを特徴とする、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体。

【請求項 2】

式 ( G 1 ) で表され、

かつ塩素の含有量が10ppm以下であることを特徴とする、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体。

## 【化 1】



(G1)

(但し、式(G1)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の炭素数6～13のアリーレン基を表し、かつAr<sup>2</sup>は、置換または無置換の炭素数6～40のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ、水素、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1～6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n = 1～3である。)

## 【請求項3】

2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体と、クロロアリールボロン酸と、をカップリングさせ、得られた2-(クロロアリール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体と、アリールボロン酸またはヘテロアリールボロン酸と、をカップリングさせることにより得られる、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の合成方法。

## 【請求項4】

請求項1または請求項2に記載のジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を有する発光素子。

## 【請求項5】

一対の電極間にEL層を有し、  
 前記EL層は、少なくとも発光層を有し、  
 前記発光層は、主成分として、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を有し、  
 前記ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体は、ジベンゾ[f, h]キノキサリン骨格の2位にアリール基を有し、前記アリール基は置換基としてアリール基またはヘテロアリール基を少なくとも一つ有し、  
 前記ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子。

## 【請求項6】

一対の電極間にEL層を有し、  
 前記EL層は、少なくとも発光層を有し、  
 前記発光層は、主成分として、下記式(G1)で示されるジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を有し、  
 前記ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子。

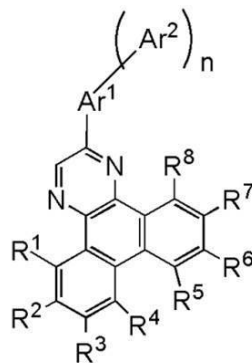
10

20

30

40

## 【化 2】



(G1)

(但し、式(G1)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の炭素数6～13のアリーレン基を表し、かつAr<sup>2</sup>は、置換または無置換の炭素数6～40のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ、水素、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1～6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n = 1～3である。)

## 【請求項 7】

請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一に記載の発光素子を用いた発光装置。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の発光装置を用いた電子機器。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の発光装置を用いた照明装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物(コンポジション・オブ・マター)に関する。特に、本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、本発明の一態様は、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体およびその新規な合成方法に関する。また、上記ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を用いた発光素子、発光装置、電子機器、及び照明装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一対の電極間にEL層を設けた構造を有する発光素子は、電界を印加することにより両電極からキャリア(正孔または電子)が注入され、EL層でのキャリアの再結合によるエネルギーに基づき発光が得られる自発光型の素子である。

## 【0003】

発光素子のEL層に用いられるEL材料としては、主として有機化合物が用いられており、発光素子の素子特性向上に寄与することから、様々な新規の有機化合物の開発が行われている(例えば、特許文献1参照)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2011-201869号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

有機化合物の合成では、簡便で安価な方法を用いるのが望ましいが、技術的に除去できない物質（不純物）が極力含まれないようにすることが重要である。例えば、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体の合成では、モノクロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を原料として用いる方法（例えば、特許文献1参照）が知られているが、この合成方法では複数の塩素を有するジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体が不純物として含まれやすい。このような不純物を完全に除去するのは難しく、最終生成物に混在している場合がある。

10

## 【0006】

なお、発光素子の作製において、EL層の形成はその素子特性に影響を与えるため非常に重要であり、EL層に用いるEL材料に塩化物などの不純物が含まれると、発光素子の素子特性が低下するという問題を有する。

## 【0007】

そこで、本発明の一態様では、不純物を低減させたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体および不純物を低減させたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を合成する新たな合成方法を提供する。また、本発明の別の一態様では、上記のジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体をEL材料として用いた、発光効率および信頼性の高い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を提供する。または、本発明の別の一態様では、新規な材料を提供する。または、本発明の別の一態様では、新規な発光素子、発光装置を提供する。なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、これらの課題の全てを解決する必要はないものとする。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の一態様は、2 - (クロロアリール)ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を合成中間体として經由することで、昇華精製によって最終生成物に含まれる不純物を容易に除去できるため、不純物を低減させることが可能となるジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体の合成方法および不純物を低減させたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体である。

30

## 【0009】

なお、上記合成方法には、2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、クロロアリールボロン酸とのカップリングにより、合成中間体として2 - (クロロアリール)ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を得る。このとき、2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体のジベンゾ [ f , h ] キノキサリン骨格が複数個の塩素で置換された不純物が含まれているが、化学反応によりジベンゾ [ f , h ] キノキサリン骨格の複数個の塩素原子はクロロアリール基もしくは水素原子に置換されている。ゆえに、この反応を經由して得られた、2 - (クロロアリール)ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、アリールボロン酸またはヘテロアリールボロン酸とのカップリングにより、最終生成物として不純物を低減させたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を生成することができる合成方法を含むこととする。また、合成中間体である、上記2 - (クロロアリール)ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体も本発明の一態様に含むこととする。

40

## 【0010】

従って、本発明の一態様は、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン骨格の2位にアリール基を有し、前記アリール基は置換基としてアリール基またはヘテロアリール基を少なくとも一つ有し、かつ塩素の含有量が10ppm以下であることを特徴とする、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体である。

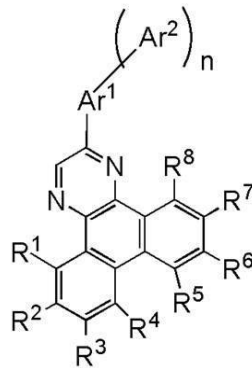
## 【0011】

50

また、本発明の別の一態様は、下記一般式 ( G 1 ) で表され、かつ塩素の含有量が 1 0 p p m 以下であることを特徴とする、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体である。

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



(G1)

10

( 但し、一般式 ( G 1 ) 中、A r <sup>1</sup> は、置換または無置換の炭素数 6 ~ 1 3 のアリーレン基を表し、かつ A r <sup>2</sup> は、置換または無置換の炭素数 6 ~ 4 0 のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R <sup>1</sup> ~ R <sup>8</sup> は、それぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n = 1 ~ 3 である。)

20

【 0 0 1 3 】

また、本発明の別の一態様は、2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、クロロアリールボロン酸と、をカップリングさせ、得られた 2 - ( クロロアリール ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、アリールボロン酸またはヘテロアリールボロン酸と、をカップリングさせることにより得られる、塩素の含有量が 1 0 p p m 以下であるジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体である。

30

【 0 0 1 4 】

また、本発明の別の一態様は、2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、クロロアリールボロン酸と、をカップリングさせ、得られた 2 - ( クロロアリール ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体と、アリールボロン酸またはヘテロアリールボロン酸と、をカップリングさせることにより得られる、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体の合成方法である。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の別の一態様は、上記各構成に示すジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体のいずれかを用いた発光素子である。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の別の一態様は、上記構成に示す合成方法により得られたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を用いた発光素子である。

40

【 0 0 1 7 】

また、本発明の別の一態様は、一对の電極間に E L 層を挟んでなる発光素子であって、E L 層が少なくとも有する発光層に主成分として含まれる物質の塩素の含有量を 1 0 p p m 以下とすることにより、1 0 m A / c m <sup>2</sup> の電流密度で電流を流して生じる 1 0 % の輝度の低下が 2 0 0 時間以上であることを特徴とする発光素子である。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の別の一態様は、一对の電極間に E L 層を挟んでなる発光素子であって、E L 層が少なくとも有する発光層に主成分として用いるジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘

50

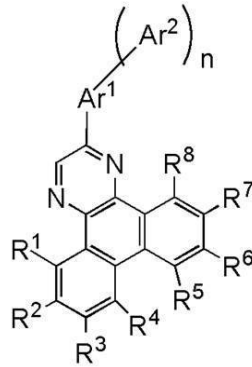
導体の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子である。

【0019】

また、本発明の別の一態様は、一对の電極間にEL層を挟んでなる発光素子であって、EL層が少なくとも有する発光層に主成分として用いる下記一般式(G1)で示されるジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子である。

【化2】

10



20

(G1)

(但し、一般式(G1)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の炭素数6~13のアリーレン基を表し、かつAr<sup>2</sup>は、置換または無置換の炭素数6~40のアリール基またはヘテロアリール基を表す。R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1~6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n=1~3である。)

30

【0020】

また、本発明の別の一態様は、上記各構成に示す発光素子を用いた発光装置である。

【0021】

なお、本発明の一態様は、発光素子を有する発光装置だけでなく、発光装置を適用した電子機器および照明装置も範疇に含めるものである。従って、本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、もしくは光源(照明装置含む)を指す。また、発光装置にコネクタ、例えばFPC(Flexible printed circuit)もしくはTCP(Tape Carrier Package)が取り付けられたモジュール、TCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子に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。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明の一態様により、不純物を低減させたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体、およびその合成方法を提供することができる。また、本発明の一態様により、上記ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体をEL材料として用いた、発光効率および信頼性の高い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を提供することができる。または、本発明の一態様により、新規な材料を提供することができる。または、本発明の一態様では、新規な発光素子、発光装置を提供することができる。なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの効果の全

50

てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】発光素子の構造について説明する図。

【図2】発光素子の構造について説明する図。

【図3】発光装置について説明する図。

【図4】電子機器について説明する図。

【図5】照明器具について説明する図。

【図6】構造式(100)に示す中間体の<sup>1</sup>H-NMRチャート。

【図7】構造式(200)に示すEL材料の<sup>1</sup>H-NMRチャート。

【図8】発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の構造を説明する図。

【図9】発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の電流密度-輝度特性を示す図。

【図10】発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の電圧-輝度特性を示す図。

【図11】発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の信頼性を示す図。

【図12】構造式(101)に示す中間体の<sup>1</sup>H-NMRチャート。

【図13】EL材料の塩素含有量と発光素子の信頼性との相関を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の態様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が可能である。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。

【0025】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の一態様であるジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の合成方法について説明する。なお、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体には、2-アリー

【0026】

ルまたは2-ヘテロアリールジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体が含まれることとする。本発明の一態様は、2-(クロロアリール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を合成中間体として經由することで、昇華精製によって最終生成物に含まれる不純物を容易に除去できるため、不純物を低減させたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を得られることを特徴とする合成方法である。

【0027】

例えば、一般式(G0)で表される2-(クロロアリール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体は、以下のような合成スキーム(A-1)により合成することができる。すな

【0028】

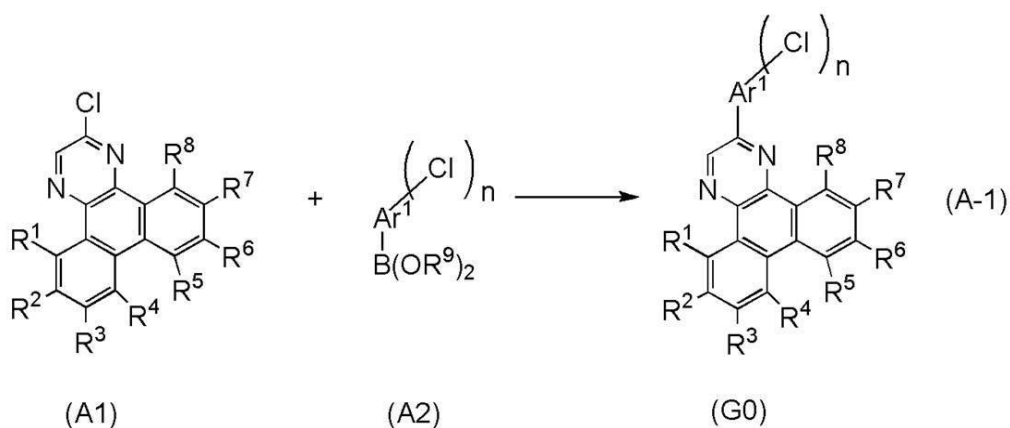
10

20

30

40

## 【化3】



10

## 【0029】

なお、上記合成スキーム(A-1)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の炭素数6~13のアリーレン基を表す。また、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1~6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n=1~3である。またR<sup>9</sup>は、水素またはアルキル基を表す。なお、R<sup>9</sup>は連結して環構造を形成しても良い。例えば、ピナコールボリル基のようなジアルコキシボリル基を用いても良い。

20

## 【0030】

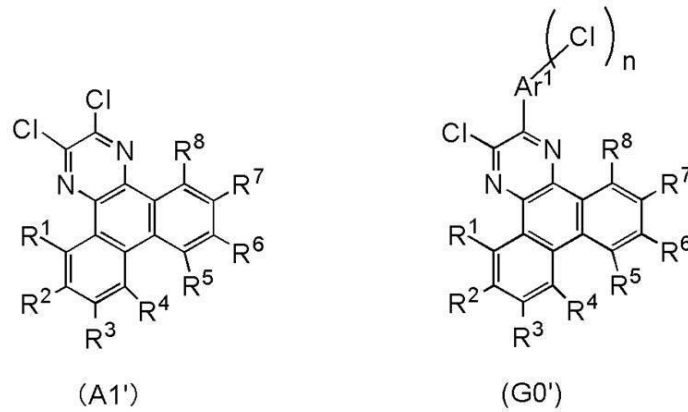
ここで、上記合成スキーム(A-1)において、原料である2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体(一般式(A1))は、通常、2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体のクロロ体(モノクロロ体もしくはジクロロ体)(例えば下記一般式(A1'))を不純物として含む可能性が高い。そのため、2-(クロロアリール)ジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体のクロロ体(モノクロロ体もしくはジクロロ体)(一般式(G0))が複数個の塩素で置換された不純物(例えば下記一般式(G0'))が生成され得る。しかしながら、本実施の形態で示すジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体の合成方法は、反応による目的物の生成収率を保ちつつ、反応系に存在しうる2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体のクロロ体(モノクロロ体もしくはジクロロ体)(一般式(A1))が複数個の塩素で置換された不純物(例えば下記一般式(A1'))、もしくは2-(クロロアリール)ジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体のクロロ体(モノクロロ体もしくはジクロロ体)(一般式(G0))が複数個の塩素で置換された不純物(例えば下記一般式(G0'))に対し、塩素原子を水素原子に置換する脱塩素化反応が起こりやすいことを特徴とするため、下記一般式(G0')のような不純物の生成を抑制することができる。なお、一般式(G0)で表される2-(クロロアリール)ジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体の溶解性を高め、Ar<sup>1</sup>の立体的な障害を小さくすることで、上記脱塩素化反応を促進させることができる。したがって、合成スキーム(A-1)中のAr<sup>1</sup>は、置換または無置換のフェニル基とするのが好ましい。

30

40

## 【0031】

## 【化4】



10

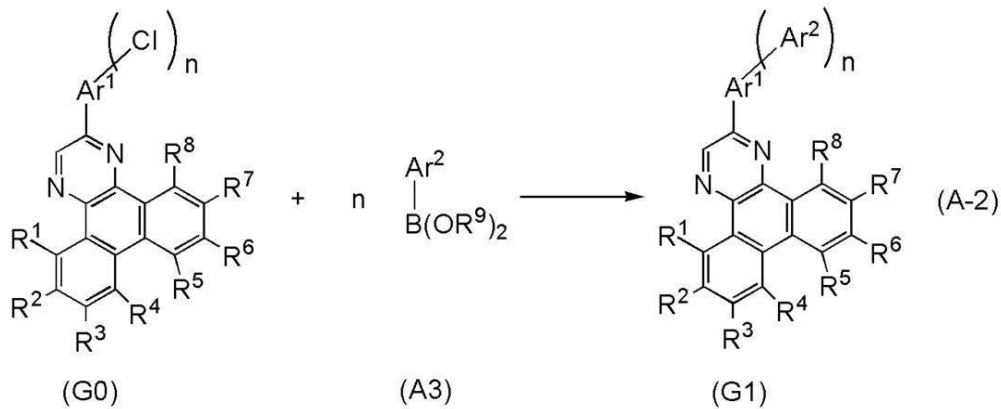
## 【0032】

次に、合成スキーム(A-2)に示すように2-(クロロアール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体(一般式(G0))と、アールポロン酸またはヘテロアールポロン酸(一般式(A3))と、をカップリングさせることにより、アール基またはヘテロアール基を置換基として有するジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体(一般式(G1))を合成する。

20

## 【0033】

## 【化5】



30

## 【0034】

なお、上記合成スキーム(A-2)中、Ar<sup>1</sup>は、置換または無置換の炭素数6~13のアールレン基を表し、かつAr<sup>2</sup>は、置換または無置換の炭素数6~40のアール基またはヘテロアール基を表す。また、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1~6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。また、n=1~3である。またR<sup>9</sup>は、水素またはアルキル基を表す。なお、R<sup>9</sup>は連結して環構造を形成しても良い。例えば、ピナコールボリル基のようなジアルコキシボリル基を用いても良い。

40

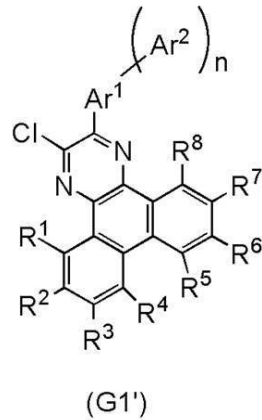
## 【0035】

上述した通り、合成スキーム(A-1)により生成された2-(クロロアール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体(一般式(G0))は、一般式(G0)が複数個の塩素で置換された不純物(例えば上記一般式(G0'))の含有量が極めて少ない。その結果、合成スキーム(A-2)により合成されたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体(一般式(G1))は、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体(下記一般式(G1'))を生じにくいという特徴がある。このことが発光素子の長寿命化につながる。

## 【0036】

50

## 【化6】



10

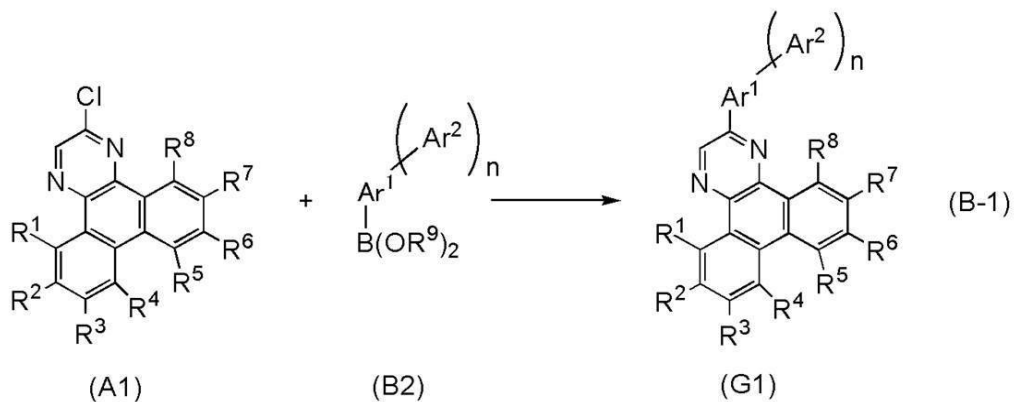
## 【0037】

実際、実施例でも詳述するように、下記合成スキーム（B-1）で示す方法により合成されるジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（G1））に比べ、これを用いた発光素子を長寿命化させることができる。

## 【0038】

## 【化7】

20



30

## 【0039】

なお、上記合成スキーム（B-1）では、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））と、アリール基またはヘテロアリール基（Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>）を置換基として有するボロン酸（一般式（B2））とをカップリングすることにより、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（G1））を合成する。なお、上記合成スキーム（B-1）中に示す記号は、上記合成スキーム（A-2）に準ずる。

## 【0040】

この場合、原料である2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））は、通常、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体もしくはジクロロ体）（一般式（A1'））を不純物として含む可能性が高く、分離・精製も難しい。

40

## 【0041】

## 【化 8】



(A1')

10

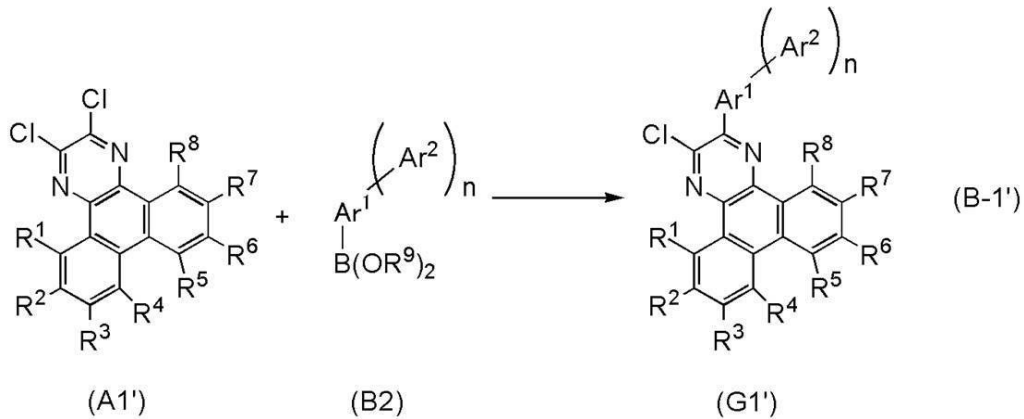
## 【0042】

そして、このような2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体もしくはジクロロ体）（一般式（A1'））を含む2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））を用いて上記合成スキーム（B-1）で示す反応を行うと、下記合成スキーム（B-1'）で示すようにボロン酸（一般式（B2））で終端されない塩素が残り、結果としてジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））が生じてしまう。このことに起因して発光素子の信頼性に大きな悪影響を及ぼす。

## 【0043】

20

## 【化 9】



(A1')

(B2)

(G1')

(B-1')

30

## 【0044】

上記合成スキーム（B-1'）の反応において、ボロン酸（一般式（B2））が、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（A1'））のすべての塩素を終端することができれば、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））の生成を抑えることができ、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））に起因した悪影響を避けることができる。

## 【0045】

40

しかしながら、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体もしくはジクロロ体）（一般式（A1'））は、塩素同士が隣り合う炭素（具体的には、ピラジンの2位および3位）に結合している場合、立体障害が大きいいため、アリールボロン酸（一般式（B2））により、すべての塩素を終端させるのは困難である。すなわち、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体もしくはジクロロ体）（一般式（A1'））が存在する場合には、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））の生成を抑制するのは困難である。

## 【0046】

また、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））は、一旦生成されると、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（G1））と性質が似て

50

いるため、分離することが困難である。特に、 $R^1$  および  $R^2$  が共にフェニル基で、かつ該フェニル基のオルト位が互いに連結してジベンゾ [ f , h ] キノキサリン環を形成している場合、溶解性が悪く、分離が困難となる。

【 0 0 4 7 】

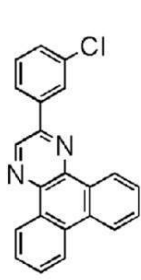
したがって、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体のクロロ体 (一般式 ( G 1 ' )) の生成を抑制することができる本発明の一態様である合成方法 (合成スキーム ( A - 1 ) および合成スキーム ( A - 2 ) に示す) を用いることで、不純物を低減させたジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体を合成することができる。

【 0 0 4 8 】

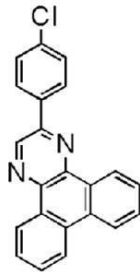
なお、2 - (クロロアリール) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体 (一般式 ( G 0 )) は有用な新規化合物であり、本発明の一態様である。上述の合成方法において、合成スキーム ( A - 1 ) で用いた化合物 (一般式 ( A 1 ) および一般式 ( A 2 )) は、様々な種類が市販されているか、あるいは合成可能であるため、これらを用いることで、2 - (クロロアリール) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体 (一般式 ( G 0 )) として、数多くの種類を合成することができる。以下に、一般式 ( G 0 ) で表される2 - (クロロアリール) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体の具体的な構造式を示す。(下記構造式 ( 1 0 0 ) ~ ( 1 1 6 ) 。) ただし、本発明の一態様はこれらに限定されることはない。

【 0 0 4 9 】

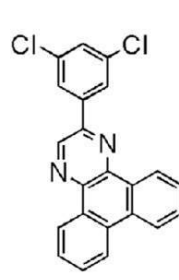
【化 1 0】



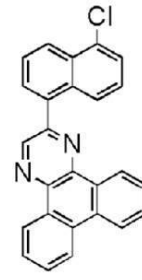
(100)



(101)

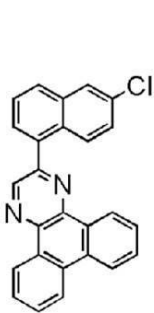


(102)

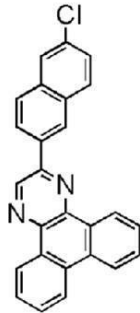


(103)

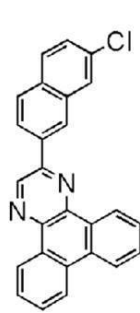
10



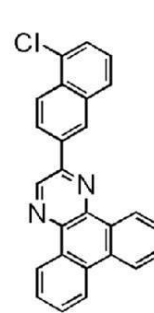
(104)



(105)

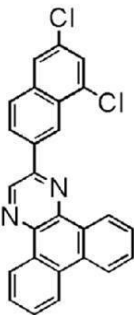


(106)

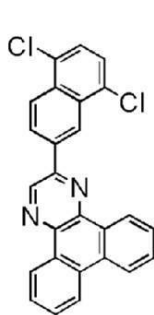


(107)

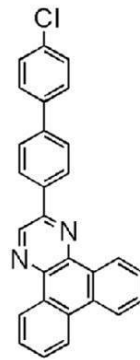
20



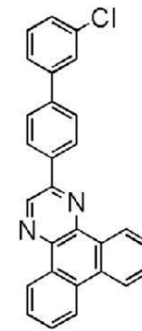
(108)



(109)



(110)

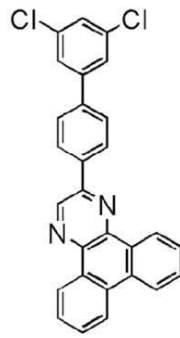


(111)

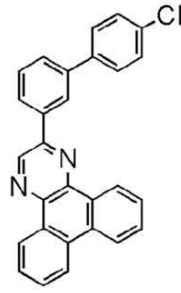
30

【 0 0 5 0】

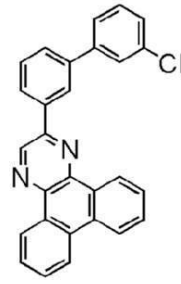
## 【化 1 1】



(112)

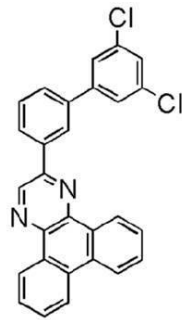


(113)

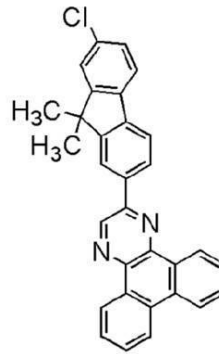


(114)

10



(115)



(116)

20

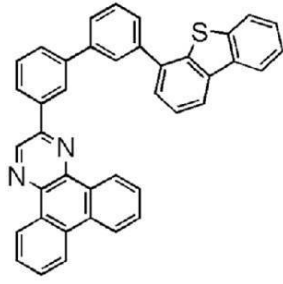
## 【 0 0 5 1】

また、本発明の一態様である合成法において、上述した 2 - (クロロアリール) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体 (一般式 ( G 0 )) を中間体として得られる、ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体 (一般式 ( G 1 )) の具体的な構造式を以下に示す。(下記構造式 ( 2 0 0 ) ~ ( 2 1 3 )。 ) ただし、本発明の一態様はこれらに限定されることはない。

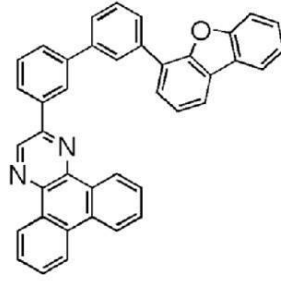
30

## 【 0 0 5 2】

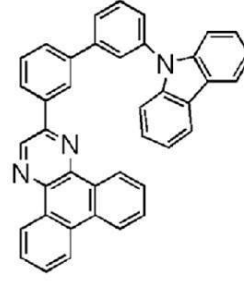
【化 1 2】



(200)

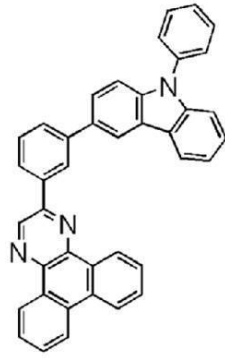


(201)

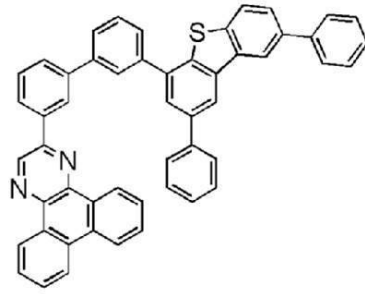


(202)

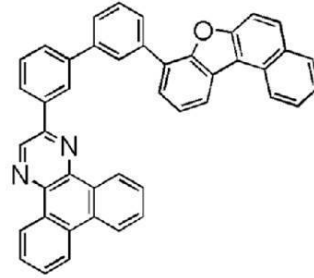
10



(203)

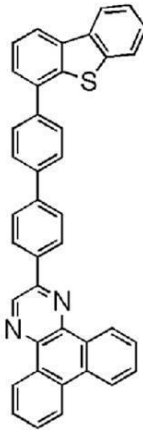


(204)

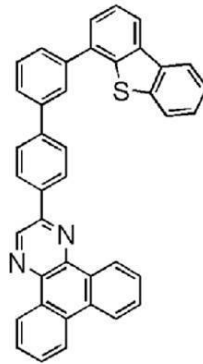


(205)

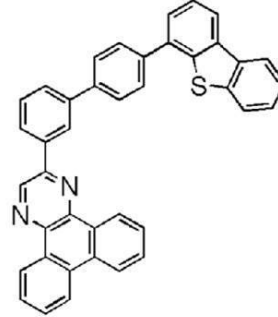
20



(206)



(207)

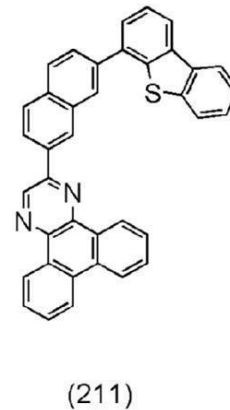
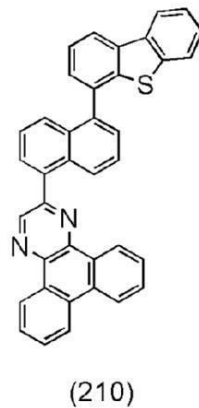
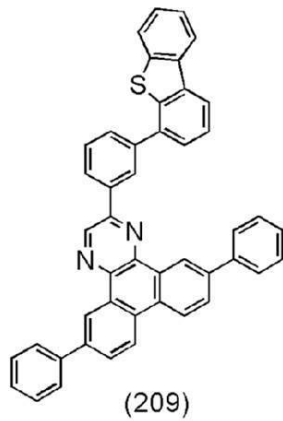


(208)

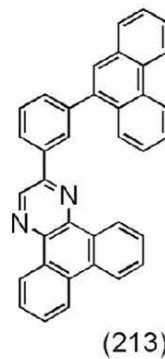
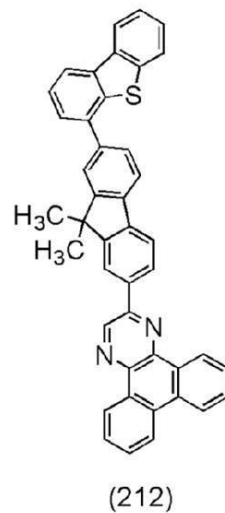
30

【 0 0 5 3 】

## 【化 1 3】



10



20

## 【0054】

なお、本発明の一態様である合成方法により合成される、ジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体（一般式（G1））は、その分子量が400以上2000以下であることが好ましい。これは、分子量が400未満の場合、発光素子を作製する際の結晶化等により、膜質が悪くなり、信頼性に悪影響を及ぼすためである。また、分子量が2000より大きいと、昇華精製や真空蒸着が困難となるためである。

30

## 【0055】

以上、本発明の一態様であるジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体の合成方法について説明したが、この合成方法の場合には、合成中間体として2-(クロロアリアル)ジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体を生成することから、昇華精製によって最終生成物に含まれる不純物を容易に除去することができる。

## 【0056】

すなわち、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体（すなわち、ジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン骨格の2位にアリアル基を有し、前記アリアル基は置換基としてアリアル基またはヘテロアリアル基を少なくとも一つ有するジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体）は、上述した本発明の一態様の合成方法により、塩素の含有量を10 ppm以下とすることができる。

40

## 【0057】

なお、本発明の一態様である合成方法により、不純物を低減させたジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体を合成することができるので、得られたジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体をEL材料として用いることで、発光効率および信頼性の高い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を実現することができる。また、消費電力が低い発光素子

50

、発光装置、電子機器、または照明装置を実現することができる。

【0058】

本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせることができる。

【0059】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体(すなわち、ジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン骨格の2位にアリール基を有し、前記アリール基は置換基としてアリール基またはヘテロアリール基を少なくとも一つ有するジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体)をEL材料として用いることができる発光素子の一態様について図1を用いて説明する。

10

【0060】

本実施の形態に示す発光素子は、図1に示すように一对の電極(第1の電極(陽極)101と第2の電極(陰極)103)間に発光層113を含むEL層102が挟まれており、EL層102は、発光層113の他に、正孔(または、ホール)注入層111、正孔(または、ホール)輸送層112、電子輸送層114、電子注入層115などを含んで形成される。

【0061】

このような発光素子に対して電圧を印加することにより、第1の電極101側から注入された正孔と第2の電極103側から注入された電子とが、発光層113において再結合し、発光層113に含まれる発光物質を励起状態にする。そして、励起状態の発光物質が基底状態に戻る際に発光する。

20

【0062】

なお、本発明の一態様である合成方法により合成されるジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体は、本実施の形態で説明するEL層102のいずれか一層または複数層に用いることができるが、発光層113や、正孔(または、ホール)輸送層112、または電子輸送層114に用いるのがより好ましい。すなわち、以下に説明する発光素子の構成の一部に用いることとする。

【0063】

なお、特に本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体を発光層に用いることにより、本発明の一態様の発光層に主成分として含まれる物質の塩素の含有量を10ppm以下とすることができ、その結果、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上である発光素子を作製することができる。

30

【0064】

すなわち本発明の発光素子の一態様は、一对の電極間にEL層を挟んでなる発光素子であって、前記EL層が少なくとも有する発光層に主成分として含まれる物質の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子である。

【0065】

また、本発明の発光素子の一態様は、一对の電極間にEL層を挟んでなる発光素子であって、前記EL層が少なくとも有する発光層に主成分として用いるジベンゾ[*f*, *h*]キノキサリン誘導体(例えば一般式(G1))の塩素の含有量を10ppm以下とすることにより、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電流を流して生じる10%の輝度の低下が200時間以上であることを特徴とする発光素子である。

40

【0066】

以下に本実施の形態に示す発光素子を作製する上での具体例について説明する。

【0067】

第1の電極(陽極)101および第2の電極(陰極)103には、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できる。具体的には、酸化インジウ

50

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、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)、チタン (Ti) の他、元素周期表の第 1 族または第 2 族に属する元素、すなわちリチウム (Li) やセシウム (Cs) 等のアルカリ金属、およびカルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 等のアルカリ土類金属、マグネシウム (Mg)、およびこれらを含む合金 (MgAg、AlLi)、ユウロピウム (Eu)、イッテルビウム (Yb) 等の希土類金属およびこれらを含む合金、その他グラフェン等を用いることができる。なお、第 1 の電極 (陽極) 101 および第 2 の電極 (陰極) 103 は、例えばスパッタリング法や蒸着法 (真空蒸着法を含む) 等により形成することができる。

10

## 【0068】

正孔注入層 111 は、正孔輸送性の高い正孔輸送層 112 を介して発光層 113 に正孔を注入する層であり、正孔輸送性の高い物質とアクセプター性物質を含む層である。正孔輸送性の高い物質とアクセプター性物質を含むことで、アクセプター性物質により正孔輸送性の高い物質から電子が引き抜かれて正孔 (ホール) が発生し、正孔輸送層 112 を介して発光層 113 に正孔が注入される。なお、正孔輸送層 112 は、正孔輸送性の高い物質を用いて形成される。

## 【0069】

正孔注入層 111 および正孔輸送層 112 に用いる正孔輸送性の高い物質としては、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 (略称: NPB または - NPD) や 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, 4', 4'' - トリス (カルバゾール - 9 - イル) トリフェニルアミン (略称: CTCA)、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 - (スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - イル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (略称: BSPB) などの芳香族アミン化合物、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) 等が挙げられる。その他、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 - アントラセニル) フェニル] - 9H - カルバゾール (略称: CzPA) 等のカルバゾール誘導体、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物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。

20

30

40

## 【0070】

さらに、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を用いることもできる。

## 【0071】

また、正孔注入層 111 に用いるアクセプター性物質としては、遷移金属酸化物や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

50

、酸化モリブデンが特に好ましい。

【0072】

発光層113は、発光物質を含む層である。なお、発光層113は、発光物質のみで構成されていても、ホスト材料中に発光中心物質（ゲスト材料）が分散された状態で構成されていても良い。なお、ホスト材料としては、三重項励起エネルギーの大きい物質を用いる構成が好ましい。

【0073】

発光層113において、発光物質、および発光中心物質として用いることが可能な材料には、特に限定は無く、一重項励起エネルギーを発光に変える発光物質、または三重項励起エネルギーを発光に変える発光物質を用いることができる。なお、上記発光物質および発光中心物質としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

【0074】

一重項励起エネルギーを発光に変える発光物質としては、例えば、蛍光を発する物質が挙げられる。

【0075】

蛍光を発する物質としては、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 - (9H - カルバゾール - 9 - イル) - 4' - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル)トリフェニルアミン (略称: 2YGAPP) 20  
 PA)、N, 9 - ジフェニル - N - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル)フェニル] - 9H - カルバゾール - 3 - アミン (略称: PCAPA)、ペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ - (tert - ブチル)ペリレン (略称: TBP)、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)、N, N'' - (2 - tert - ブチルアントラセン - 9, 10 - ジイルジ - 4, 1 - フェニレン)ビス[N, N', N' - トリフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン] (略称: DPABPA)、N, 9 - ジフェニル - N - [4 - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル)フェニル] - 9H - カルバゾール - 3 - アミン (略称: 2PCAPPA)、N - [4 - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル)フェニル] - N, N', N' - トリフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン (略称: 2DPAPPA) 30  
 PA)、N, N, N', N', N'', N'', N'' - オクタフェニルジベンゾ[g, p]クリセン - 2, 7, 10, 15 - テトラアミン (略称: DBC1)、クマリン30、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: 2DPAPPA)、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 - フェニレンジアミン (略称: 2DPABPhA) 40  
 PhA)、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: DPPhAPhA)、クマリン545T、N, N' - ジフェニルキナクリドン、(略称: DPQd)、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)、2 - (2 - {2 - [4 - (ジメチルアミノ)フェニル]エテニル} - 6 - メチル - 4H - ピラン - 4 - イリデン)プロパンジニトリル (略称: DCM1)、{2 - メチル - 6 - [2 - (2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1H, 5H - ベンゾ[ij]キノリジン - 9 - イル)エテニル] - 4H - ピラン - 4 - イリデン}プロパンジニトリル (略称: DCM2)、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

10

20

30

40

50

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 - m P h A F D ) 、 { 2 - イソプロピル - 6 - [ 2 - ( 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H - ベンゾ [ i j ] キノリジン - 9 - イル ) エテニル ] - 4 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル ( 略称 : D C J T I ) 、 { 2 - tert - ブチル - 6 - [ 2 - ( 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H - ベンゾ [ i j ] キノリジン - 9 - イル ) エテニル ] - 4 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル ( 略称 : D C J T B ) 、 2 - ( 2 , 6 - ビス { 2 - [ 4 - ( ジメチルアミノ ) フェニル ] エテニル } - 4 H - ピラン - 4 - イリデン ) プロパンジニトリル ( 略称 : B i s D C M ) 、 2 - { 2 , 6 - ビス [ 2 - ( 8 - メトキシ - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチル - 2 , 3 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 1 H , 5 H - ベンゾ [ i j ] キノリジン - 9 - イル ) エテニル ] - 4 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル ( 略称 : B i s D C J T M ) など

10

【 0 0 7 6 】

三重項励起エネルギーを発光に変える発光物質としては、例えば、燐光を発する物質や熱活性化遅延蛍光を示す熱活性化遅延蛍光 ( T A D F ) 材料が挙げられる。なお、TADF材料における遅延蛍光とは、通常の蛍光と同様のスペクトルを持ちながら、寿命が著しく長い発光をいう。その寿命は、 $10^{-6}$  秒以上、好ましくは  $10^{-3}$  秒以上である。

【 0 0 7 7 】

燐光を発する物質としては、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 <sup>2</sup> ' } イリジウム ( I I I ) ピコリナート ( 略称 : I r ( C F <sub>3</sub> p p y ) <sub>2</sub> ( p i c ) ) 、 ビス [ 2 - ( 4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル ) ピリジナト - N , C <sup>2</sup> ' ] イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : F I r a c a c ) 、 トリス ( 2 - フェニルピリジナト ) イリジウム ( I I I ) ( 略称 : I r ( p p y ) <sub>3</sub> ) 、 ビス ( 2 - フェニルピリジナト ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p p y ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 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 ) <sub>3</sub> ( P h e n ) ) 、 ビス ( ベンゾ [ h ] キノリナト ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b z q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 2 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - オキサゾラト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( d p o ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス { 2 - [ 4 ' - ( パーフルオロフェニル ) フェニル ] ピリジナト - N , C <sup>2</sup> ' } イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p - P F - p h ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 2 - フェニルベンゾチアゾラト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b t ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス [ 2 - ( 2 ' - ベンゾ [ 4 , 5 - ] チエニル ) ピリジナト - N , C <sup>3</sup> ' ] イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b t p ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 1 - フェニルイソキノリナト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p i q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ( 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 ( I I I ) ( 略称 : I r ( F d p q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ( 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 ( I I I ) ( 略称 : [ I r ( m p p r - M e ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ] ) 、 ( 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 ( I I I ) ( 略称 : [ I r ( m p p r - i P r ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ] ) 、 ( 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 ( I I I ) ( 略称 : I r ( t p p r ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 2 , 3 , 5 - トリフェニルピラジナト ) ( ジピパロイルメタナト ) イリジウム ( I I I ) ( 略称 : [ I r ( t p p r ) <sub>2</sub> ( d p m ) ] ) 、 ( アセチルアセトナト ) ビス ( 6 - tert - ブチル - 4 - フェニルピリミジナト ) イリジウム ( I I I ) ( 略称 : [ I r ( t B u p p m ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ] ) 、 ( アセチルアセトナト ) ビス ( 4 , 6 - ジフェニルピリミジナト ) イリジウム ( I I I ) ( 略称 : [ I r ( d p p m ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ] ) 、 2 , 3 , 7 , 8 , 12 , 13 , 17 , 18 - オクタエチル - 21 H , 23 H -

20

30

40

50

ポルフィリン白金 ( I I ) ( 略称 : P t O E P )、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 )<sub>3</sub> ( 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 )<sub>3</sub> ( P h e n ) ) などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

なお、上述した三重項励起エネルギーを発光に変える発光物質を分散状態にするために用いる物質 ( すなわちホスト材料 ) としては、例えば、2 , 3 - ビス ( 4 - ジフェニルアミノフェニル ) キノキサリン ( 略称 : T P A Q n )、NPB のようなアリアルアミン骨格を有する化合物の他、CBP、4 , 4 ' , 4 ' ' - トリス ( カルバゾール - 9 - イル ) トリフェニルアミン ( 略称 : T C T A ) 等のカルバゾール誘導体や、ビス [ 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) ピリジナト ] 亜鉛 ( 略称 : Z n p p<sub>2</sub> )、ビス [ 2 - ( 2 - ヒドロキシフェニル ) ベンズオキサゾラト ] 亜鉛 ( 略称 : Z n ( B O X )<sub>2</sub> )、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 )、トリス ( 8 - キノリノラト ) アルミニウム ( 略称 : A l q<sub>3</sub> ) 等の金属錯体が好ましい。また、PVK のような高分子化合物を用いることもできる。

【 0 0 7 9 】

また、TADF 材料としては、例えば、フラレンやその誘導体、プロフラビン等のアクリジン誘導体、エオシン等が挙げられる。また、マグネシウム ( M g )、亜鉛 ( Z n )、カドミウム ( C d )、スズ ( S n )、白金 ( P t )、インジウム ( I n )、もしくはパラジウム ( P d ) 等を含む金属含有ポルフィリンが挙げられる。該金属含有ポルフィリンとしては、例えば、プロトポルフィリン - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( P r o t o I X ) )、メソポルフィリン - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( M e s o I X ) )、ヘマトポルフィリン - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( H e m a t o I X ) )、コプロポルフィリントトラメチルエステル - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( C o p r o I I I - 4 M e ) )、オクタエチルポルフィリン - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( O E P ) )、エチオポルフィリン - フッ化スズ錯体 ( S n F<sub>2</sub> ( E t i o I ) )、オクタエチルポルフィリン - 塩化白金錯体 ( P t C l<sub>2</sub> O E P ) 等が挙げられる。さらに、2 - ( ビフェニル - 4 - イル ) - 4 , 6 - ビス ( 1 2 - フェニルインドロ [ 2 , 3 - a ] カルバゾール - 1 1 - イル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン ( P I C - T R Z ) 等の電子過剰型複素芳香環及び電子不足型複素芳香環を有する複素環化合物を用いることもできる。なお、電子過剰型複素芳香環と電子不足型複素芳香環とが直接結合した物質は、電子過剰型複素芳香環のドナー性と電子不足型複素芳香環のアクセプター性が共に強くなり、S1 と T1 のエネルギー差が小さくなるため、特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

なお、発光層 1 1 3 において、上述した一重項励起エネルギーを発光に変える発光物質や三重項励起エネルギーを発光に変える発光物質 ( ゲスト材料 ) とホスト材料とを含んで形成することにより、発光層 1 1 3 からは、発光効率の高い発光を得ることができる。

【 0 0 8 1 】

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。電子輸送層 1 1 4 には、A l q<sub>3</sub>、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<sub>3</sub> )、ビス ( 1 0 - 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<sub>2</sub> )、B A l q、Z n ( B O X )<sub>2</sub>、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 : Z n ( B T Z )<sub>2</sub> ) などの金属錯体を用いることができる。また、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 - t e r t - 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 ( 略称 : T A Z )、3 - ( 4 - t e r t - 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 ( 略称 : p - E t T A

10

20

30

40

50

Z)、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)、4, 4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン(略称: B z O s)などの複素芳香族化合物も用いることができる。また、ポリ(2, 5-ピリジンジイル)(略称: P P y)、ポリ[(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイル)-co-(ピリジン-3, 5-ジイル)](略称: P F - P y)、ポリ[(9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル)-co-(2, 2'-ビピリジン-6, 6'-ジイル)](略称: P F - B P y)のような高分子化合物を用いることもできる。ここに述べた物質は、主に $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 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物質であれば、上記以外の物質を電子輸送層 1 1 4 として用いてもよい。

10

## 【0082】

また、電子輸送層 1 1 4 は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が 2 層以上積層したものとしてもよい。

## 【0083】

電子注入層 1 1 5 は、電子注入性の高い物質を含む層である。電子注入層 1 1 5 には、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、リチウム酸化物(LiO<sub>x</sub>)等のようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、また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(ErF<sub>3</sub>)のような希土類金属化合物を用いることができる。また、電子注入層 1 1 5 にエレクトライドを用いてもよい。該エレクトライドとしては、例えば、カルシウムとアルミニウムの混合酸化物に電子を高濃度添加した物質等が挙げられる。なお、上述した電子輸送層 1 1 4 を構成する物質を用いることもできる。

20

## 【0084】

また、電子注入層 1 1 5 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、電子注入性およ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 1 1 4 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: T T F)等の有機化合物を用いることもできる。

30

## 【0085】

なお、上述した正孔注入層 1 1 1、正孔輸送層 1 1 2、発光層 1 1 3、電子輸送層 1 1 4、電子注入層 1 1 5 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。

## 【0086】

上述した発光素子は、第 1 の電極 1 0 1 および第 2 の電極 1 0 3 との間に生じた電位差により電流が流れ、E L 層 1 0 2 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 1 0 1 および第 2 の電極 1 0 3 のいずれか一方または両方を通して外部に取り出される。従って、第 1 の電極 1 0 1 および第 2 の電極 1 0 3 のいずれか一方、または両方が透光性を有する電極となる。

40

## 【0087】

なお、本実施の形態で示した発光素子は、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を E L 材料として用いた発光素子の一例である。また、上記発光素子を備えた発光装置の構成としては、パッシブマトリクス型の発光装置やアクティブマトリクス型の発光装置の他、マイクロキャビティー構造の発光素子を備え

50

た発光装置などを作製することができ、これらは、いずれも本発明の一態様に含まれるものとする。

【0088】

なお、アクティブマトリクス型の発光装置の場合において、トランジスタ(FET)の構造は、特に限定されない。例えば、スタガ型や逆スタガ型のFETを適宜用いることができる。また、FET基板に形成される駆動用回路についても、N型およびP型のFETからなるものでもよいし、N型のFETまたはP型のFETのいずれか一方のみからなるものであってもよい。さらに、FETに用いられる半導体膜の結晶性についても特に限定されない。例えば、非晶質半導体膜、結晶性半導体膜を用いることができる。また、半導体材料としては、IV族(ケイ素等)半導体、III族(ガリウム等)半導体、化合物半導体(酸化物半導体を含む)の他、有機半導体等を用いることができる。

10

【0089】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示す構成と適宜組み合わせて用いることができるものとする。

【0090】

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体をEL材料としてEL層に用い、電荷発生層を挟んでEL層を複数有する構造の発光素子(以下、タンデム型発光素子という)を作製する場合について説明する。

20

【0091】

本実施の形態に示す発光素子は、図2(A)に示すように一对の電極(第1の電極201および第2の電極204)間に、複数のEL層(第1のEL層202(1)、第2のEL層202(2))を有するタンデム型発光素子である。

【0092】

本実施の形態において、第1の電極201は、陽極として機能する電極であり、第2の電極204は陰極として機能する電極である。なお、第1の電極201および第2の電極204は、実施の形態2と同様な構成を用いることができる。また、複数のEL層(第1のEL層202(1)、第2のEL層202(2))は、実施の形態2で示したEL層と同様な構成であっても良いが、いずれかが同様の構成であっても良い。すなわち、第1のEL層202(1)と第2のEL層202(2)は、同じ構成であっても異なる構成であってもよく、その構成は実施の形態2と同様なものを適用することができる。

30

【0093】

また、複数のEL層(第1のEL層202(1)、第2のEL層202(2))の間には、電荷発生層205が設けられている。電荷発生層205は、第1の電極201と第2の電極204に電圧を印加したときに、一方のEL層に電子を注入し、他方のEL層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201に第2の電極204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205から第1のEL層202(1)に電子が注入され、第2のEL層202(2)に正孔が注入される。

【0094】

なお、電荷発生層205は、光の取り出し効率の点から、可視光に対して透光性を有する(具体的には、電荷発生層205に対する可視光の透過率が、40%以上)ことが好ましい。また、電荷発生層205は、第1の電極201や第2の電極204よりも低い導電率であっても機能する。

40

【0095】

電荷発生層205は、正孔輸送性の高い有機化合物に電子受容体(アクセプター)が添加された構成であっても、電子輸送性の高い有機化合物に電子供与体(ドナー)が添加された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。

【0096】

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

50

送性の高い有機化合物としては、例えば、NPBやTPD、TDATA、MTDATA、4,4'-ビス[N-(スピロ-9,9'-ピフルオレン-2-イル)-Nフェニルアミノ]ビフェニル(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。

【0097】

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: $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ )、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。

10

【0098】

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、Almq<sub>3</sub>、BeBq<sub>2</sub>、BALqなど、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等を用いることができる。また、この他、Zn(BOX)<sub>2</sub>、Zn(BTZ)<sub>2</sub>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。

20

【0099】

また、電子供与体としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属または希土類金属または元素周期表における第2、第13族に属する金属およびその酸化物、炭酸塩を用いることができる。具体的には、リチウム(Li)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、イッテルビウム(Yb)、インジウム(In)、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。

30

【0100】

なお、上述した材料を用いて電荷発生層205を形成することにより、EL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。

【0101】

本実施の形態では、EL層を2層有する発光素子について説明したが、図2(B)に示すように、n層(ただし、nは、3以上)のEL層(202(1)~202(n))を積層した発光素子についても、同様に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EL層を有する場合、EL層とEL層との間にそれぞれ電荷発生層(205(1)~205(n-1))を配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度領域での発光が可能である。電流密度を低く保てるため、長寿命素子を実現できる。また、照明を応用例とした場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となる。また、低電圧駆動が可能で消費電力が低い発光装置を実現することができる。

40

【0102】

また、それぞれのEL層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EL層を有する発光素子において、第1のEL層の発光色と第2のEL層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の光と、発光する物質

50

から得られた光とを混合すると、白色発光を得ることができる。

【0103】

また、3つのEL層を有する発光素子の場合でも同様であり、例えば、第1のEL層の発光色が赤色であり、第2のEL層の発光色が緑色であり、第3のEL層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。

【0104】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせ用いることができる。

【0105】

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を、EL材料として発光層に用いた発光素子を有する発光装置について説明する。

【0106】

また、上記発光装置は、パッシブマトリクス型の発光装置でもアクティブマトリクス型の発光装置でもよい。なお、本実施の形態に示す発光装置には、他の実施形態で説明した発光素子を適用することが可能である。

【0107】

本実施の形態では、アクティブマトリクス型の発光装置について図3を用いて説明する。

【0108】

なお、図3(A)は発光装置を示す上面図であり、図3(B)は図3(A)を鎖線A-A'で切断した断面図である。本実施の形態に係るアクティブマトリクス型の発光装置は、素子基板301上に設けられた画素部302と、駆動回路部(ソース線駆動回路)303と、駆動回路部(ゲート線駆動回路)304a及び304bと、を有する。画素部302、駆動回路部303、及び駆動回路部304a及び304bは、シール材305によって、素子基板301と封止基板306との間に封止されている。

【0109】

また、素子基板301上には、駆動回路部303、及び駆動回路部304a及び304bに外部からの信号(例えば、ビデオ信号、クロック信号、スタート信号、又はリセット信号等)や電位を伝達する外部入力端子を接続するための引き回し配線307が設けられる。ここでは、外部入力端子としてFPC(フレキシブルプリントサーキット)308を設ける例を示している。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基板(PWB)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FPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

【0110】

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301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、ソース線駆動回路である駆動回路部303と、画素部302が示されている。

【0111】

駆動回路部303はFET309とFET310とを組み合わせた構成について例示している。なお、駆動回路部303は、単極性(N型またはP型のいずれか一方のみ)のトランジスタを含む回路で形成されても良いし、N型のトランジスタとP型のトランジスタを含むCMOS回路で形成されても良い。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一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に駆動回路を形成することもできる。

【0112】

また、画素部302はスイッチング用FET311と、電流制御用FET312と電流制御用FET312の配線(ソース電極又はドレイン電極)に電氣的に接続された第1の電極(陽極)313とを含む複数の画素により形成される。また、本実施の形態においては

10

20

30

40

50

、スイッチング用 F E T 3 1 1 と、電流制御用 F E T 3 1 2 との 2 つの F E T により画素部 3 0 2 を構成する例について示したが、これに限定されない。例えば、3 つ以上の F E T と、容量素子とを組み合わせた画素部 3 0 2 としてもよい。

【 0 1 1 3 】

F E T 3 0 9、3 1 0、3 1 1、3 1 2 としては、例えば、スタガ型や逆スタガ型のトランジスタを適用することができる。F E T 3 0 9、3 1 0、3 1 1、3 1 2 に用いることのできる半導体材料としては、例えば、I V 族（シリコン等）半導体、I I I 族半導体、化合物半導体、酸化物半導体、有機半導体を用いることができる。また、該半導体材料の結晶性については、特に限定されず、例えば、非晶質半導体、または結晶性半導体を用いることができる。特に、F E T 3 0 9、3 1 0、3 1 1、3 1 2 としては、酸化物半導体を用いると好ましい。該酸化物半導体としては、例えば、I n - G a 酸化物、I n - M - Z n 酸化物（M は、A l、G a、Y、Z r、L a、C e、または N d）等が挙げられる。F E T 3 0 9、3 1 0、3 1 1、3 1 2 として、例えば、エネルギーギャップが 2 e V 以上、好ましくは 2 . 5 e V 以上、さらに好ましくは 3 e V 以上の酸化物半導体を用いることで、トランジスタのオフ電流を低減することができる。

10

【 0 1 1 4 】

また、第 1 の電極 3 1 3 の端部を覆って絶縁物 3 1 4 が形成されている。ここでは、絶縁物 3 1 4 として、ポジ型の感光性アクリル樹脂を用いることにより形成する。また、本実施の形態においては、第 1 の電極 3 1 3 を陽極として用いる。

【 0 1 1 5 】

また、絶縁物 3 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにするのが好ましい。絶縁物 3 1 4 の形状を上記のように形成することで、絶縁物 3 1 4 の上層に形成される膜の被覆性を良好なものとすることができる。例えば、絶縁物 3 1 4 の材料として、ネガ型の感光性樹脂、或いはポジ型の感光性樹脂のいずれかを使用することができる。有機化合物に限らず無機化合物、例えば、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化シリコン等を使用することができる。

20

【 0 1 1 6 】

第 1 の電極（陽極）3 1 3 上には、E L 層 3 1 5 及び第 2 の電極（陰極）3 1 6 が積層形成されている。E L 層 3 1 5 は、少なくとも発光層が設けられている。また、E L 層 3 1 5 には、発光層の他に正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電荷発生層等を適宜設けることができる。

30

【 0 1 1 7 】

なお、第 1 の電極（陽極）3 1 3、E L 層 3 1 5 及び第 2 の電極（陰極）3 1 6 との積層構造で、発光素子 3 1 7 が形成されている。第 1 の電極（陽極）3 1 3、E L 層 3 1 5 及び第 2 の電極（陰極）3 1 6 に用いる材料としては、実施の形態 2 に示す材料を用いることができる。また、ここでは図示しないが、第 2 の電極（陰極）3 1 6 は外部入力端子である F P C 3 0 8 に電氣的に接続されている。

【 0 1 1 8 】

また、図 3（B）に示す断面図では発光素子 3 1 7 を 1 つのみ図示しているが、画素部 3 0 2 において、複数の発光素子がマトリクス状に配置されているものとする。画素部 3 0 2 には、3 種類（R、G、B）の発光が得られる発光素子をそれぞれ選択的に形成し、フルカラー表示可能な発光装置を形成することができる。また、3 種類（R、G、B）の発光が得られる発光素子の他に、例えば、ホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）等の発光が得られる発光素子を形成してもよい。例えば、3 種類（R、G、B）の発光が得られる発光素子に上述の数種類の発光が得られる発光素子を追加することにより、色純度の向上、消費電力の低減等の効果が得ることができる。また、カラーフィルタと組み合わせることによってフルカラー表示可能な発光装置としてもよい。

40

【 0 1 1 9 】

さらに、シール材 3 0 5 で封止基板 3 0 6 を素子基板 3 0 1 と貼り合わせることにより、素子基板 3 0 1、封止基板 3 0 6、およびシール材 3 0 5 で囲まれた空間 3 1 8 に発光素

50

子317が備えられた構造になっている。なお、空間318には、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305で充填される構成も含むものとする。

【0120】

なお、シール材305にはエポキシ系樹脂やガラスフリット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306に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiber-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、ポリエステルまた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。シール材としてガラスフリットを用いる場合には、接着性の観点から素子基板301及び封止基板306はガラス基板であることが好ましい。

10

【0121】

以上のようにして、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。

【0122】

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

【0123】

（実施の形態5）

本実施の形態では、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体をEL材料として用いた発光装置を適用して完成させた様々な電子機器の一例について、図4を用いて説明する。

20

【0124】

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、又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。これらの電子機器の具体例を図4に示す。

【0125】

図4（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

【0126】

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。

【0127】

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又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）又は双方向（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

【0128】

図4（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することができる。

【0129】

図4（C）は、スマートウォッチであり、筐体7302、表示パネル7304、操作ボタン7311、7312、接続端子7313、バンド7321、留め金7322、等を有す

50

る。

【0130】

ベゼル部分を兼ねる筐体7302に搭載された表示パネル7304は、非矩形状の表示領域を有している。表示パネル7304は、時刻を表すアイコン7305、その他のアイコン7306等を表示することができる。

【0131】

なお、図4(C)に示すスマートウォッチは、様々な機能を有することができる。例えば、様々な情報(静止画、動画、テキスト画像など)を表示部に表示する機能、タッチパネル機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示する機能、様々なソフトウェア(プログラム)によって処理を制御する機能、無線通信機能、無線通信機能を用いて様々なコンピュータネットワークに接続する機能、無線通信機能を用いて様々なデータの送信又は受信を行う機能、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、等を有することができる。

10

【0132】

また、筐体7302の内部に、スピーカ、センサ(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)、マイクロフォン等を有することができる。なお、スマートウォッチは、発光装置をその表示パネル7304に用いることにより作製することができる。

【0133】

図4(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、表示部7402、マイク7406、スピーカ7405、カメラ7407、外部接続部7404、操作ボタン7403などを備えている。また、本発明の一態様に係る発光素子を、可撓性を有する基板に形成した場合、図4(D)に示すような曲面を有する表示部7402に適用することが可能である。

20

【0134】

図4(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。

【0135】

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。

30

【0136】

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又は番号ボタンを表示させることが好ましい。

【0137】

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。

40

【0138】

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。

【0139】

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

50

から表示モードに切り替えるように制御してもよい。

【0140】

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又は近赤外光を発光するセンシング用光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

【0141】

以上のようにして、本発明の一態様である作製方法により作製された発光素子を含む発光装置を適用して電子機器を得ることができる。なお、適用できる電子機器は、本実施の形態に示したものに限らず、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

【0142】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせて用いることができる。

【0143】

(実施の形態6)

本実施の形態では、本発明の一態様である合成方法により得られたジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を含む発光装置を適用した照明装置の一例について、図5を用いて説明する。

【0144】

図5は、発光装置を室内の照明装置8001として用いた例である。なお、発光装置は大面積化も可能であるため、大面積の照明装置を形成することもできる。その他、曲面を有する筐体を用いることで、発光領域が曲面を有する照明装置8002を形成することもできる。本実施の形態で示す発光装置に含まれる発光素子は薄膜状であり、筐体のデザインの自由度が高い。したがって、様々な意匠を凝らした照明装置を形成することができる。さらに、室内の壁面に大型の照明装置8003を備えても良い。

20

【0145】

また、発光装置をテーブルの表面に用いることによりテーブルとしての機能を備えた照明装置8004とすることができる。なお、その他の家具の一部に発光装置を用いることにより、家具としての機能を備えた照明装置とすることができる。

【0146】

以上のように、発光装置を適用した様々な照明装置が得られる。なお、これらの照明装置は本発明の一態様に含まれるものとする。

30

【0147】

また、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせて用いることができる。

【実施例1】

【0148】

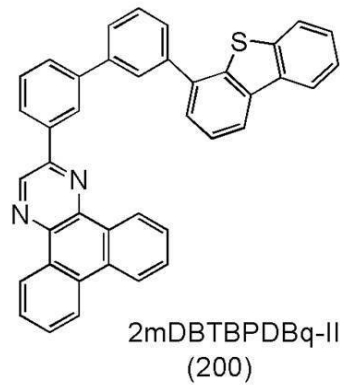
合成例1

本実施例では、本発明の一態様である合成方法として、2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f, h]キノキサリン(略称: 2mDBTBPD B q - I I)(構造式(200))の合成方法について説明する。なお、2mDBTBPD B q - I Iの構造を以下に示す。

40

【0149】

## 【化14】



10

## 【0150】

<ステップ1; 2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリンの合成>

まず、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン(構造式(301)) 19.9 g (75 mmol)、3-クロロフェニルボロン酸 12.9 g (82.5 mmol)、炭酸カリウム 31.1 g (225 mmol)、トルエン 380 mL、エタノール 100 mL、水 115 mL を 1 L 三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を減圧下で攪拌することで脱気した。

20

## 【0151】

次に、この混合物に、酢酸パラジウム(II)(略称: Pd(OAc)<sub>2</sub>) 0.51 g (2.25 mmol)、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン 1.53 g (4.5 mmol) を加えた。この混合物を窒素気流下、約 80 °C で 6 時間攪拌した。反応後、析出した灰色固体を吸引濾過により濾別し、ついでこの固体をエタノール、水、エタノールの順で洗浄した。得られた固体を減圧下、70 °C で乾燥し目的物を 24.3 g、収率 95% で得た。

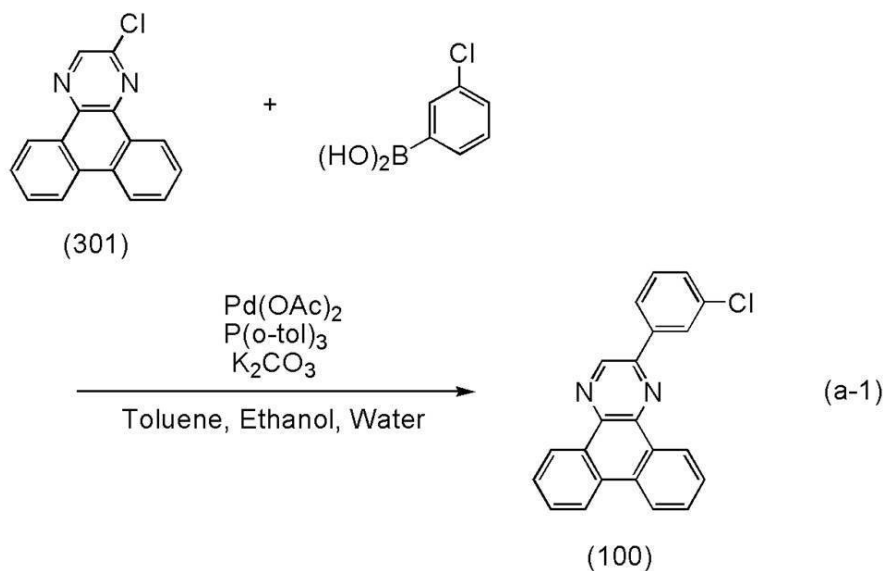
## 【0152】

ステップ1の合成スキームを下記(a-1)に示す。

## 【0153】

30

## 【化15】



40

## 【0154】

上記ステップ1で得られた灰色固体の核磁気共鳴分光法(<sup>1</sup>H-NMR)による分析結果

50

を下記に示す。また、 $^1\text{H}$ -NMRチャートを図6(A)(B)に示す。なお、図6(B)は、図6(A)に対して横軸( )を6.5(ppm)から10(ppm)の範囲とした拡大図である。このことから、上記ステップ1において、2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリン(構造式(100))が得られたことがわかった。

【0155】

$^1\text{H}$  NMR(CDC1<sub>3</sub>, 500MHz): (ppm) = 7.50 - 7.57(m、2H)、7.74 - 7.85(m、4H)、8.20(td、J = 7.5Hz、1.5Hz、1H)、8.38(t、J = 2.0Hz、1H)、8.66(d、J = 8.0Hz、2H)、9.23(dd、J = 8.0Hz、2.0Hz、1H)、9.36(s、1H)、9.40(dd、J = 8.5Hz、2.0Hz、1H)。

10

【0156】

<ステップ2: 2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f, h]キノキサリン(略称: 2mDBTBPD Bq-II)の合成>

次に、上記ステップ1で得られた2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリン23.9g(70mmol)、3-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニルボロン酸23.4g(77mmol)、リン酸三カリウム44.6g(210mmol)、t-ブタノール15.6g(210mmol)、ジオキササン470mLを1L三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を、減圧下で撹拌することで脱気した。

【0157】

次に、この混合物に、酢酸パラジウム(II)157mg(0.70mmol)、ジ(1-アダマンチル)-n-ブチルホスフィン(略称: catacium(登録商標))502mg(1.4mmol)、2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリンを加えた。この混合物を窒素気流下、約100 で14時間撹拌した。反応後、析出した灰色固体を吸引濾過により濾別し、ついでこの固体をエタノール、水、エタノール、トルエンの順で洗浄した。得られた固体を減圧下、100 で乾燥し、目的物を37.6g、収率95%で得た。

20

【0158】

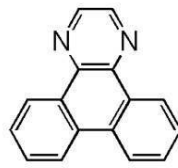
得られた目的物の固体35gをトレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製は、圧力2.7Paの条件で、目的物を温度325 で加熱して行った。冷却後、淡黄色固体を29.6g、収率84%で得た。ステップ2の合成スキームを下記(a-2)に示す。

30

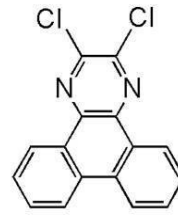
【0159】



## 【化17】



(302)



(303)

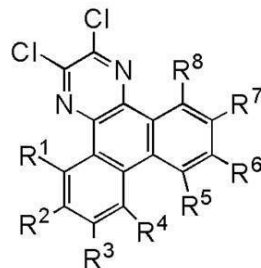
10

## 【0164】

以上のことより、実施形態1の合成方法（合成スキーム（A-1））において、原料として示した2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））は、通常、下記一般式（A1'）で表される2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体またはジクロロ体）を不純物として含んでいることがわかる。

## 【0165】

## 【化18】



(A1')

20

## 【0166】

但し、上記一般式（A1'）中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、または炭素数1～6のアルキル基を置換基として有するフェニル基を表す。

30

## 【0167】

次に、ステップ1で得られた化合物（中間体）である2-（3-クロロフェニル）ジベンゾ[f,h]キノキサリン（構造式（100））の純度分析を同様に行った。これにより、2-（3-クロロフェニル）ジベンゾ[f,h]キノキサリン（構造式（100））以外の不純物として、m/z（質量電荷の比）=265の物質が、面積比で0.1%、m/z=307の物質が、面積比で0.3%、m/z=417の物質が、面積比で0.3%、m/z=493の物質が、面積比で0.1%含まれており、純度は99.2%と算出された。これらの不純物は、それぞれ2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン、2-フェニルジベンゾ[f,h]キノキサリン、2-[3-(3'-クロロフェニル)-フェニル]ジベンゾ[f,h]キノキサリン、2-{3-[3'-(3''-クロロフェニル)-フェニル]-フェニル}ジベンゾ[f,h]キノキサリンと推定される。但し、これらの不純物は、以降の反応で消費されるか、精製により除去可能である。また、純度分析の結果から、本合成法では、原料の2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン（構造式（301））に含まれる不純物である2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリンのモノクロロ体（構造式（303））に由来する不純物（クロロ体（モノクロロ体またはジクロロ体））が、ほとんど検出されないことが分かった。

40

## 【0168】

したがって、実施形態1の合成方法（合成スキーム（A-1））において、原料として示した2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））が、一般式（

50

A 1') で表される 2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン誘導体のクロロ体 (モノクロロ体またはジクロロ体) を不純物として含んでいた場合であっても、中間体以外に生成されるのは除去可能なモノクロロ体であるため、目的物の精製が容易であることがわかる。

【 0 1 6 9 】

また、本実施例の目的物である、2 m D B T B P D B q - I I について、燃焼イオンクロマトグラフィーにより塩素の含有量を測定した。この結果、2 m D B T B P D B q - I I に含まれる塩素の含有量は、1 p p m (  $\mu$  g / g ) と非常に微量であった。

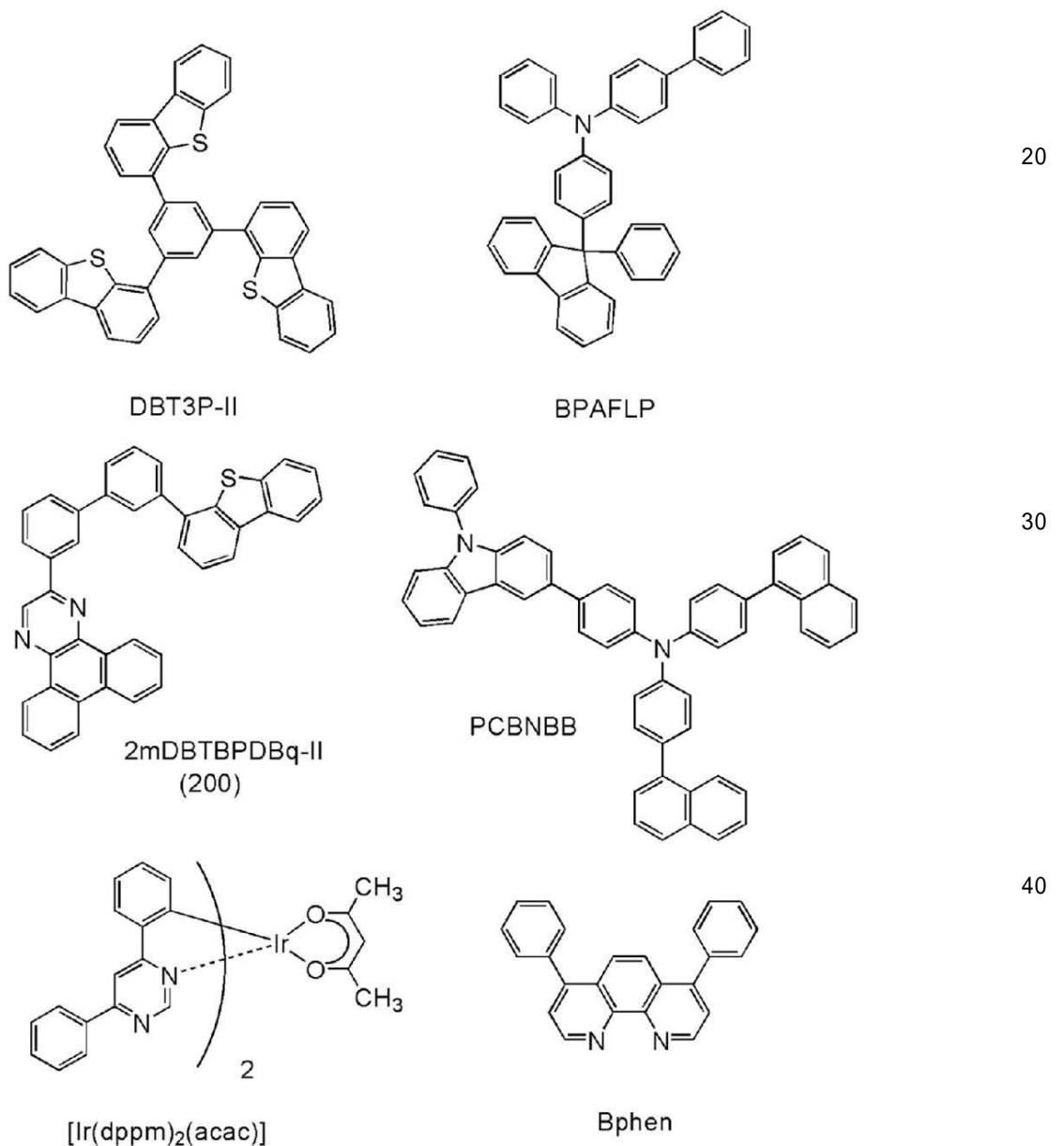
【実施例 2】

【 0 1 7 0 】

本実施例では、本発明の一態様である発光素子 1 およびその比較のために作製した比較発光素子 2 および比較発光素子 3 について図 8 を用いて説明する。なお、本実施例で用いる材料の化学式を以下に示す。

【 0 1 7 1 】

【化 1 9】



【 0 1 7 2 】

発光素子 1、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 の作製

50

まず、ガラス製の基板 800 上に酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (ITO) をスパッタリング法により成膜し、陽極として機能する第 1 の電極 801 を形成した。なお、その膜厚は 110 nm とし、電極面積は 2 mm × 2 mm とした。

【0173】

次に、基板 800 上に発光素子 1、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 を形成するための前処理として、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。

【0174】

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 800 を 30 分程度放冷した。

10

【0175】

次に、第 1 の電極 801 が形成された面が下方となるように、基板 800 を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。本実施例では、真空蒸着法により、EL 層 802 を構成する正孔注入層 811、正孔輸送層 812、発光層 813、電子輸送層 814、電子注入層 815 が順次形成される場合について説明する。

【0176】

真空蒸着装置内を  $10^{-4}$  Pa に減圧した後、1, 3, 5 - トリ (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ベンゼン (略称: DBT3P-II) と酸化モリブデン (VI) とを、DBT3P-II : 酸化モリブデン = 4 : 2 (質量比) となるように共蒸着することにより、第 1 の電極 801 上に正孔注入層 811 を形成した。膜厚は 20 nm とした。なお、共蒸着とは、異なる複数の物質をそれぞれ異なる蒸発源から同時に蒸発させる蒸着法である。

20

【0177】

次に、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: BPAFLP) を 20 nm 蒸着することにより、正孔輸送層 812 を形成した。

【0178】

次に、正孔輸送層 812 上に発光層 813 を形成した。2 - [3' - (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ピフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称: 2mDBTBPD Bq - II)、4, 4' - ジ (1 - ナフチル) - 4'' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: PCBNBB)、(アセチルアセトナト) ビス (4, 6 - ジフェニルピリミジナト) イリジウム (III) (略称: [Ir(dppm)<sub>2</sub>(cac)]<sub>2</sub>) を、2mDBTBPD Bq - II : PCBNBB : [Ir(dppm)<sub>2</sub>(cac)]<sub>2</sub> = 0.7 : 0.3 : 0.05 (質量比) となるよう共蒸着し、20 nm の膜厚で形成した後、2mDBTBPD Bq - II : PCBNBB : [Ir(dppm)<sub>2</sub>(cac)]<sub>2</sub> = 0.8 : 0.2 : 0.05 (質量比) となるよう共蒸着し、20 nm の膜厚で形成することにより積層構造を有する発光層 813 を 40 nm の膜厚で形成した。

30

【0179】

次に、発光層 813 上に 2mDBTBPD Bq - II を 20 nm 蒸着した後、バソフェナントロリン (略称: Bphen) を 10 nm 蒸着することにより、電子輸送層 814 を形成した。さらに電子輸送層 814 上に、フッ化リチウムを 1 nm 蒸着することにより、電子注入層 815 を形成した。

40

【0180】

なお、発光素子 1 (発光層 813 および電子輸送層 814) に用いた 2mDBTBPD Bq - II は、本発明の一態様である合成方法 (具体的には、実施例 1 で示した合成方法) により合成したものをを用いており、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 に用いた 2mDBTBPD Bq - II は、従来 of 合成方法 (具体的には、本実施例で示した参考合成例) により合成したものをを用いた。

【0181】

最後に、電子注入層 815 上にアルミニウムを 200 nm の膜厚となるように蒸着し、陰

50

極となる第2の電極803を形成し、発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3を得た。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。

【0182】

以上により得られた発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の素子構造を表1に示す。

【0183】

【表1】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	発光層		電子輸送層		電子注入層	第2の電極
				*	**				
発光素子1	ITSO (110nm)	DBT3P-II :MoOx (4:2 20nm)	BPAFLP (20nm)	*	**	2mDBTBPDBq-II (本合成方法) (20nm)	Bphen (10nm)	LiF (1nm)	Al (200nm)
比較発光素子2	ITSO (110nm)	DBT3P-II :MoOx (4:2 20nm)	BPAFLP (20nm)	***	****	2mDBTBPDBq-II (従来合成方法) (20nm)	Bphen (10nm)	LiF (1nm)	Al (200nm)
比較発光素子3	ITSO (110nm)	DBT3P-II :MoOx (4:2 20nm)	BPAFLP (20nm)	***	****	2mDBTBPDBq-II (従来合成方法) (20nm)	Bphen (10nm)	LiF (1nm)	Al (200nm)

\* 2mDBTBPDBq-II (本合成方法):PCBNBB:[Ir(dppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.7:0.3:0.05 20nm)

\*\* 2mDBTBPDBq-II (本合成方法):PCBNBB:[Ir(dppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.8:0.2:0.05 20nm)

\*\*\* 2mDBTBPDBq-II (従来合成方法):PCBNBB:[Ir(dppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.7:0.3:0.05 20nm)

\*\*\*\* 2mDBTBPDBq-II (従来合成方法):PCBNBB:[Ir(dppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.8:0.2:0.05 20nm)

【0184】

また、作製した発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3は、大気に曝されないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した(シール材を素子の周囲に塗布し、封止時にUV処理及び80にて1時間熱処理)。

【0185】

発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の動作特性  
作製した発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の動作特性について測定した。なお、測定は室温(25に保たれた雰囲気)で行った。

【0186】

発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の電流密度-輝度特性を図9に示す。なお、図9において、縦軸は、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示す。また、発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の電圧-輝度特性を図10に示す。なお、図10において、縦軸は、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は、電圧(V)を示す。

【0187】

また、 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 付近における発光素子1、比較発光素子2および比較発光素子3の主な初期特性値を以下の表2に示す。なお、いずれの発光素子においても、[Ir(dppm)<sub>2</sub>(acac)]に由来する橙色発光が得られた。

【0188】

【表 2】

	電圧 (V)	電流 (mA)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)
発光素子 1	2.8	0.032	0.81	620	76	86
比較 発光素子 2	3.0	0.054	1.4	1200	86	90
比較 発光素子 3	2.9	0.049	1.2	1000	84	91

10

## 【0189】

また、発光素子 1、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 についての信頼性試験の結果を図 11 に示す。図 11 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。なお、信頼性試験は、初期輝度を 5000 cd/m<sup>2</sup> に設定し、電流密度一定の条件で発光素子 1、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 を駆動させた。

20

## 【0190】

なお、発光素子 1 は、本発明の一態様である合成方法、すなわち、昇華精製による分離除去が可能である 2 - (クロロアリール) ジベンゾ [f, h] キノキサリン誘導体を合成中間体として経由する合成方法により合成された 2mDBTBPD Bq - II を EL 材料として EL 層に用いた発光素子であるのに対して、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 は、本実施例に参考例として示す従来の合成法により合成された 2mDBTBPD Bq - II を EL 材料として EL 層に用いた発光素子である。したがって、本発明の一態様である合成方法により得られた 2mDBTBPD Bq - II を EL 材料として用いて作製された発光素子 1 は、比較発光素子 2 および比較発光素子 3 に比べて、高い信頼性を有する長寿命な発光素子であることがわかった。

30

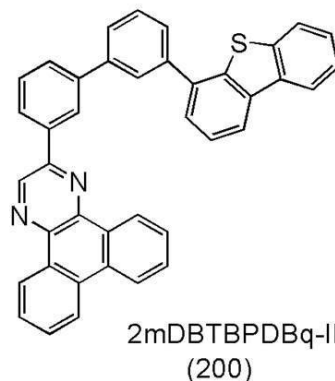
## 【0191】

(参考合成方法：従来の合成方法)

以下に、参考合成方法として、2 - [3' - (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ピフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称：2mDBTBPD Bq - II) の従来の合成方法を示す。

## 【0192】

## 【化 20】



40

## 【0193】

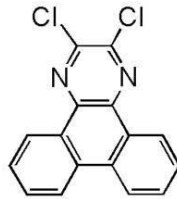
50



ンなどの2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体は、通常、構造式(303)に示すようなジハロゲン化物を不純物として含んでいることがわかる。

【0198】

【化22】



(303)

10

【0199】

以上の合成および精製法で得られた2mDBTBPD B q - I Iの純度分析をUPLC(高速液体クロマトグラフィー)により行った。これにより、不純物としてm/z(質量電荷数の比) = 599が昇華精製の加熱温度高温部より回収したサンプルからは0.1%より小さい面積比で検出され、また、加熱温度中温部より回収したサンプルからは0.1%の面積比で検出された。

【0200】

また、2mDBTBPD B q - I Iに含まれるハロゲン元素濃度を調べるため、燃烧イオンクロマトグラフ法により塩素の定量を行ったところ昇華精製の加熱温度高温部より回収したサンプルからは63ppmの塩素が検出され、また、加熱温度中温部より回収したサンプルからは276ppmの塩素が検出された。

20

【0201】

これらの結果から、この不純物は2mDBTBPD B q - I Iの一塩素置換体(構造式(304))と推定される。構造式(304)を以下に示す。このことから、原料が含有していた構造式(303)で表される2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリンのモノクロ口体が、1当量のボロン酸と反応し、置換基として塩素を含むEL材料(目的物である2mDBTBPD B q - I I)が不純物として残ることがわかった。また、上述した比較発光素子2および比較発光素子3のデータから、この置換基として塩素を含むEL材料のクロ口体は素子の信頼性に悪影響を及ぼすことが示唆され、EL材料中の塩素含有量が63ppmである昇華精製の加熱温度高温部より回収したサンプルを用いた比較発光素子2よりも、塩素含有量が276ppmとより多い昇華精製の加熱温度中温部より回収したサンプルを用いた比較発光素子3は、輝度劣化時間がより早いことがわかる。

30

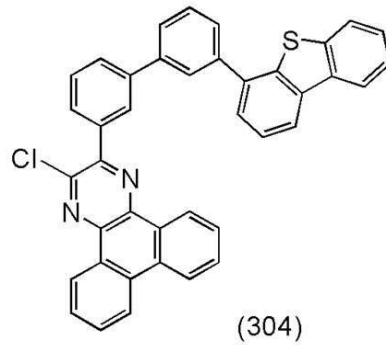
【0202】

ゆえにEL材料中の塩素含有量が定量的に素子の信頼性(劣化率)と相関していることが示唆され、塩素含有量を10ppm以下に抑えられる本発明の一態様の合成方法が素子の劣化率を最小限に抑えられ、高い信頼性を得られることがわかる。

【0203】

40

## 【化23】



10

## 【0204】

以上のことから、実施形態で述べたように、2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（モノクロロ体またはジクロロ体）（一般式（A1'））を含む2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体（一般式（A1））を用いて上記合成スキーム（B-1）で示す反応を行うと、合成スキーム（B-1'）で示すように、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））が生じてしまうことがわかった。また、このようなジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体のクロロ体（一般式（G1'））が発光素子の信頼性に大きな悪影響を及ぼすことがわかった。

20

## 【0205】

EL材料の塩素含有量と発光素子の動作特性

さらに、EL材料の塩素含有量と発光素子の信頼性との相関について詳細に調べた。

## 【0206】

本実施例で発光素子に用いた、2mDBTBPD Bq-IIについて、複数の合成ロットで得られたものをサンプリングし、燃焼イオンクロマトグラフィーにより塩素の含有量を測定した。

## 【0207】

なお、本発明の一態様である合成方法により得られた2mDBTBPD Bq-IIとして、4種類のサンプル（サンプル1～サンプル4）を得たが、いずれも塩素の含有量はすべて1ppm（μg/g）と非常に微量であった。また、下記に示す従来の合成方法により得られた2mDBTBPD Bq-IIとして6種類のサンプル（サンプル5～サンプル10）を得たところ、塩素の含有量は、下記の表3に示す通りであった。

30

## 【0208】

## 【表3】

サンプルNo.	規格化輝度(%)	塩素濃度(ppm)	発光素子
サンプル1	94.13	1	発光素子1
サンプル2	93.66	1	発光素子2
サンプル3	91.97	1	発光素子3
サンプル4	95.63	1	発光素子4
サンプル5	81.96	45	発光素子5
サンプル6	82.16	63	発光素子6
サンプル7	80.38	71	発光素子7
サンプル8	72.16	137	発光素子8
サンプル9	65.02	208	発光素子9
サンプル10	60.66	276	発光素子10

40

## 【0209】

これらのサンプル（サンプル1～サンプル10）を用いた発光素子（発光素子1～発光素

50

子10)を作製し、450時間まで信頼性試験を行った。なお、作製した発光素子の構造や信頼性試験の条件は上述と同じである。

【0210】

各発光素子の450時間経過時の規格化輝度(%)を横軸とし、各発光素子に用いたサンプルの塩素含有量(ppm)を縦軸としたプロットおよびこのプロットから求めた近似曲線を図13に示す。この近似曲線より、塩素の含有量が減少すると信頼性が向上する領域が10~20ppm付近までであるが、それ以下の塩素の含有量であれば信頼性は飽和していく領域であることがわかる。つまりEL材料の塩素の含有量を10ppm以下とすることで、安定した高い信頼性が得られることがわかる。

【実施例3】

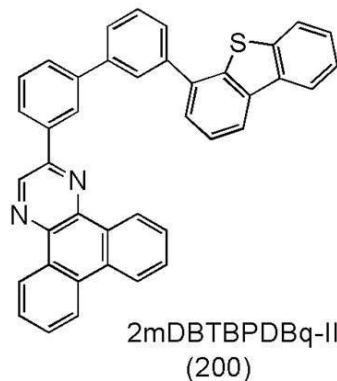
【0211】

合成例2

本実施例では、本発明の一態様である合成方法として、実施例1の反応条件を変えた2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f,h]キノキサリン(略称:2mDBTBPD Bq-II)(構造式(200))の合成方法について説明する。なお、2mDBTBPD Bq-IIの構造を以下に示す。

【0212】

【化24】



【0213】

<ステップ1; 2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f,h]キノキサリンの合成>  
まず、2-クロロジベンゾ[f,h]キノキサリン(構造式(301))132.4g(500mmol)、3-クロロフェニルボロン酸86.0g(550mmol)、炭酸カリウム159.0g(1.5mol)、トルエン 2.5L、エタノール630mL、水750mLを1L三口フラスコに入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。

【0214】

次に、この混合物に、酢酸パラジウム(II)(略称: Pd(OAc)<sub>2</sub>)2.23g(10mmol)、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン8.85g(20mmol)を加え、この混合物を約4時間加熱還流させた。その後、フラスコの温度を室温まで冷却し、析出物を濾別した。この析出物を水、エタノールおよびトルエンにて洗浄した。得られたる物を加熱したトルエンに溶解し、この溶液をセライトでろ過した。得られたる液を室温まで冷却し、析出物をろ別した。得られたる物を100℃で減圧乾燥させ、目的物である淡黄色固体を149.5g、収率88%で得た。

【0215】

ステップ1の合成スキームを下記(c-1)に示す。

【0216】

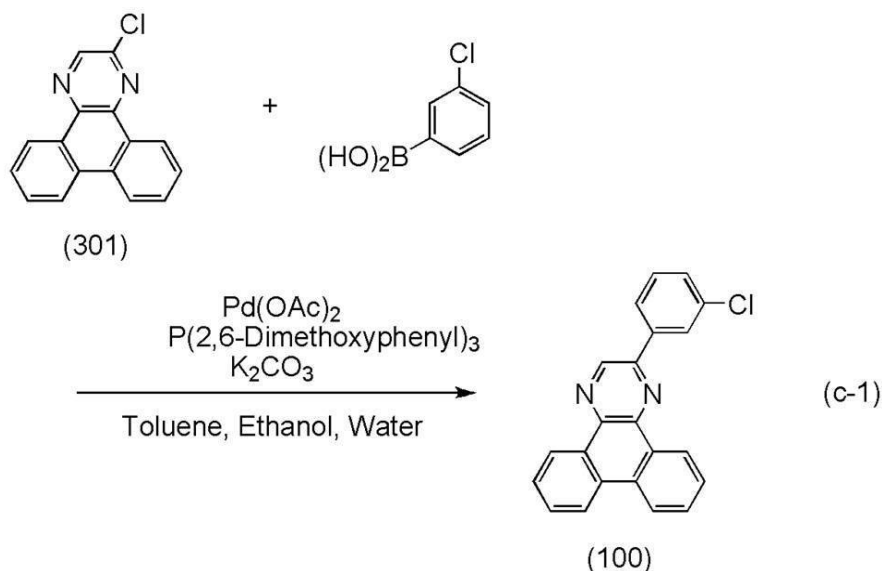
10

20

30

40

## 【化 2 5】



10

## 【0217】

上記ステップ1で得られた淡黄色固体の核磁気共鳴分光法 (<sup>1</sup>H-NMR) による分析を行い、上記ステップ1において、2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリン(構造式(100))が得られたことを確認した。

20

## 【0218】

<ステップ2: 2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f, h]キノキサリン(略称: 2mDBTBPD Bq-II)の合成>

次に、上記ステップ1で得られた2-(3-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリン35.0g(103mmol)、3-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニルボロン酸33.5g(110mmol)、リン酸三カリウム63.7g(300mmol)、t-ブタノール29mL、ジエチレングリコールジメチルエーテル670mLを1L三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を、減圧下で撹拌することで脱気した。

30

## 【0219】

次に、この混合物に、酢酸パラジウム(II)0.69g(3.1mmol)、ジ(1-アダマンチル)-n-ブチルホスフィン(略称: cataCxiium(登録商標))2.22g(6.2mmol)を加え、この混合物を約8時間加熱還流させた。その後、フラスコの温度を室温まで冷却し、析出物を濾別した。この析出物を水、エタノールおよびトルエンにて洗浄した。得られたる物を加熱したトルエンに溶解し、この溶液をセライトでろ過した。得られたる液を室温まで冷却し、析出物をろ別した。得られたる物を100で減圧乾燥させ、目的物である淡黄色結晶性の固体を53.0g、収率94%で得た。

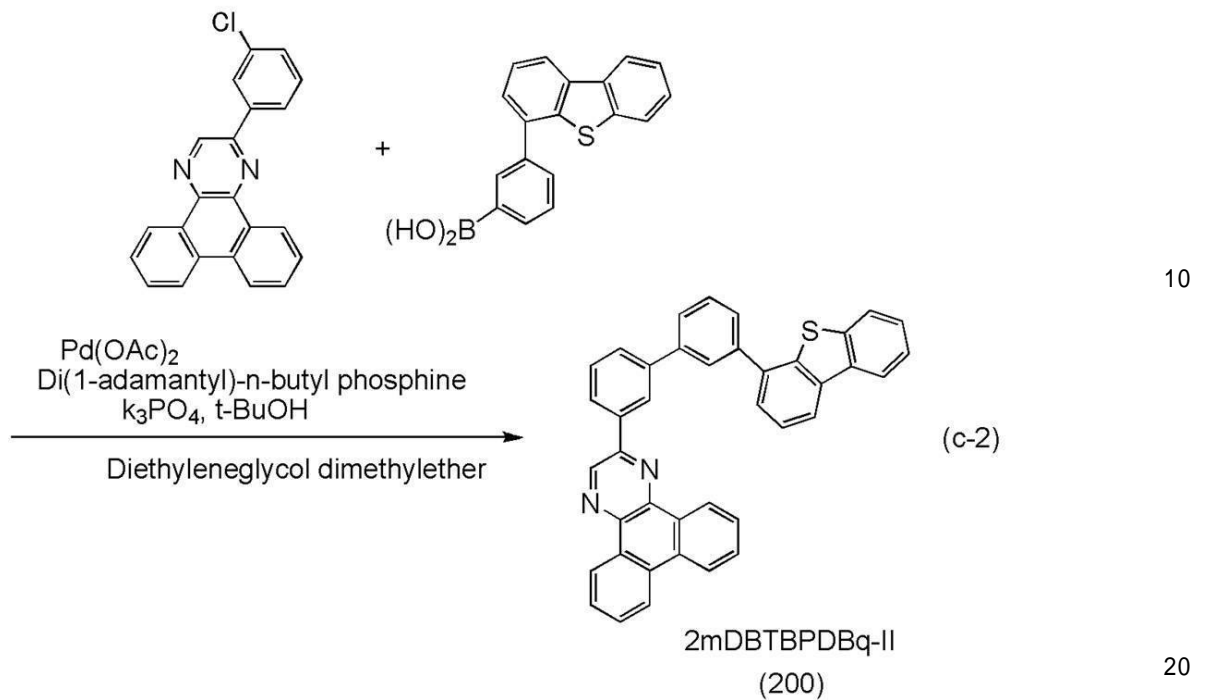
## 【0220】

上記方法を用いてスケールアップした反応で得られた目的物の固体110g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 $5.6 \times 10^{-3}$ Paの条件下、目的物を温度350で加熱して行った。冷却後、淡黄色固体を67.2g、収率62%で得た。ステップ2の合成スキームを下記(c-2)に示す。

40

## 【0221】

## 【化 2 6】



## 【 0 2 2 2】

上記ステップ 2 で得られた淡黄色固体の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) による分析を行い、上記ステップ 2 において、2 - [ 3' - (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ビフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン (略称: 2 m D B T B P D B q - I I) (構造式 (200)) が得られたことを確認した。

## 【 0 2 2 3】

次に、ステップ 1 で得られた化合物 (中間体) である 2 - ( 3 - クロロフェニル ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン (構造式 (100)) の純度分析を同様に行った。これにより、2 - ( 3 - クロロフェニル ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン (構造式 (100)) 以外の不純物として、 $m/z$  (質量電荷の比) = 265 の物質が、面積比で 0.2%、 $m/z = 307$  の物質が、面積比で 0.2%、 $m/z = 417$  の物質が、面積比で 0.1%、 $m/z = 459$  の物質が、面積比で 0.1%、 $m/z = 611$  の物質が、面積比で 0.2% 含まれており、純度は 99.2% と算出された。これらの不純物は、それぞれ 2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン、2 - フェニルジベンゾ [ f , h ] キノキサリン、2 - ( 3 - クロロフェニル ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン、2 - ( 1 , 1' : 3' , 1' - テルフェニル ) ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン、2 , 2' - ( 1 , 1' - ビフェニル - 3 , 3' - ジイル ) ジ ( ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン ) と推定される。但し、これらの不純物は、以降の反応で消費されるか、精製により除去可能である。また、純度分析の結果から、本合成法では、原料の 2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリン (構造式 (301)) に含まれる不純物である 2 - クロロジベンゾ [ f , h ] キノキサリンのモノクロロ体 (構造式 (303)) に由来する不純物 (クロロ体 (モノクロロ体またはジクロロ体)) が、ほとんど検出されないことが分かった。

## 【 0 2 2 4】

また、本実施例の目的物である、2 m D B T B P D B q - I I について、燃焼イオンクロマトグラフィーにより塩素の含有量を測定した。この結果、2 m D B T B P D B q - I I に含まれる塩素の含有量は、1 ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) と非常に微量であった。ゆえに反応条件を変えても、本発明が実施可能であることがわかる。

## 【実施例 4】

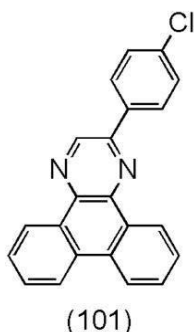
## 【 0 2 2 5 】

## 合成例 3

本実施例では、本発明の一態様であり、昇華精製による分離除去が可能な合成中間体、2-(クロロアリール)ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体の具体的な合成方法として、実施の形態1の構造式(101)に示す2-(4-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリンの合成方法について説明する。なお、2-(4-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリンの構造を以下に示す。

## 【 0 2 2 6 】

## 【化27】



10

20

## 【 0 2 2 7 】

<ステップ；2-(4-クロロフェニル)ジベンゾ[f, h]キノキサリンの合成>  
まず、200 mL三口フラスコに2-クロロジベンゾ[f, h]キノキサリン(構造式(301))4.0 g(15 mmol)、4-クロロフェニルボロン酸2.5 g(17 mmol)、トルエン76 mL、エタノール19 mL、2 Mの炭酸カリウム水溶液22.7 mLを加えた。この混合物を、減圧下で撹拌することで脱気し、フラスコ内を窒素置換した。

## 【 0 2 2 8 】

次に、この混合物に、酢酸パラジウム(II)(略称：Pd(OAc)<sub>2</sub>)68 mg(15 mmol)とトリス(2-メチルフェニル)ホスフィン0.18 g(0.60 mmol)を加えた。この混合物を窒素気流下、80℃で8時間撹拌した。所定時間経過後、析出した固体を濾別し、褐色固体を得た。得られた固体のトルエン溶液をアルミナ、セライトを通して吸引ろ過し、得られたろ液を濃縮して黄色固体を得た。さらに、この固体をトルエンにより再結晶を行ったところ、収量3.8 g、収率75%で黄色固体を得た。

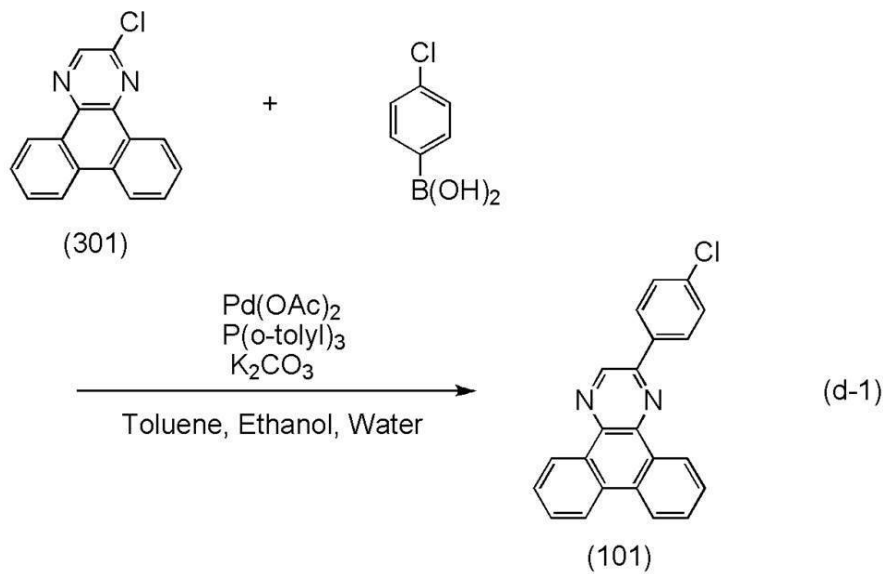
30

## 【 0 2 2 9 】

上記ステップの合成スキームを下記(d-1)に示す。

## 【 0 2 3 0 】

## 【化 2 8】



10

## 【0231】

上記ステップで得られた黄色固体の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H-NMR}$ ) による分析結果を下記に示す。また、 $^1\text{H-NMR}$  チャートを図12(A)(B)に示す。なお、図12(B)は、図12(A)に対して横軸( )を7(ppm)から10(ppm)の範囲とした拡大図である。このことから、上記ステップにおいて、2-(4-クロロフェニル)ジベンゾ[f、h]キノキサリン(構造式(101))が得られたことがわかった。

20

## 【0232】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): (ppm) = 7.45 - 7.50 (m, 3H)、7.54 - 7.60 (m, 3H)、7.64 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 1H)、7.71 (dd,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 1.7 Hz, 1H)、7.82 - 7.86 (m, 3H)、8.17 (dd,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 1.8 Hz, 1H)、8.19 - 8.23 (m, 1H)。

30

## 【符号の説明】

## 【0233】

- 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
- 201 第1の電極
- 202(1) 第1のEL層
- 202(2) 第2のEL層
- 202(n-1) 第(n-1)のEL層
- 202(n) 第(n)のEL層
- 204 第2の電極
- 205 電荷発生層
- 205(1) 第1の電荷発生層
- 205(2) 第2の電荷発生層
- 205(n-2) 第(n-2)の電荷発生層

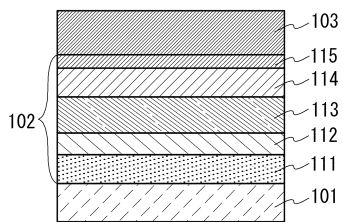
40

50

2 0 5 ( n - 1 )	第 ( n - 1 ) の電荷発生層	
3 0 1	素子基板	
3 0 2	画素部	
3 0 3	駆動回路部 ( ソース線駆動回路 )	
3 0 4 a、3 0 4 b	駆動回路部 ( ゲート線駆動回路 )	
3 0 5	シール材	
3 0 6	封止基板	
3 0 7	配線	
3 0 8	F P C ( フレキシブルプリントサーキット )	
3 0 9	F E T	10
3 1 0	F E T	
3 1 1	スイッチング用 F E T	
3 1 2	電流制御用 F E T	
3 1 3	第 1 の電極 ( 陽極 )	
3 1 4	絶縁物	
3 1 5	E L 層	
3 1 6	第 2 の電極 ( 陰極 )	
3 1 7	発光素子	
3 1 8	空間	
8 0 0	基板	20
8 0 1	第 1 の電極	
8 0 2	E L 層	
8 0 3	第 2 の電極	
8 1 1	正孔注入層	
8 1 2	正孔輸送層	
8 1 3	発光層	
8 1 4	電子輸送層	
8 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	30
7 1 0 3	表示部	
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	40
7 2 0 6	ポインティングデバイス	
7 3 0 2	筐体	
7 3 0 4	表示パネル	
7 3 0 5	時刻を表すアイコン	
7 3 0 6	その他のアイコン	
7 3 1 1	操作ボタン	
7 3 1 2	操作ボタン	
7 3 1 3	接続端子	
7 3 2 1	バンド	
7 3 2 2	留め金	50

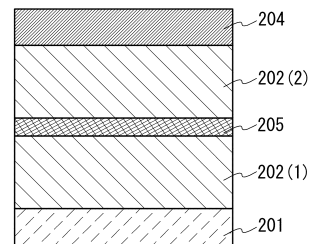
- 7 4 0 0 携帯電話機
- 7 4 0 1 筐体
- 7 4 0 2 表示部
- 7 4 0 3 操作ボタン
- 7 4 0 4 外部接続部
- 7 4 0 5 スピーカ
- 7 4 0 6 マイク
- 7 4 0 7 カメラ
- 8 0 0 1 照明装置
- 8 0 0 2 照明装置
- 8 0 0 3 照明装置
- 8 0 0 4 照明装置

【図1】

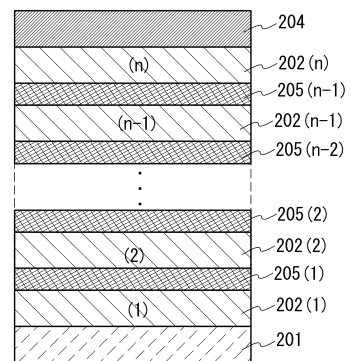


【図2】

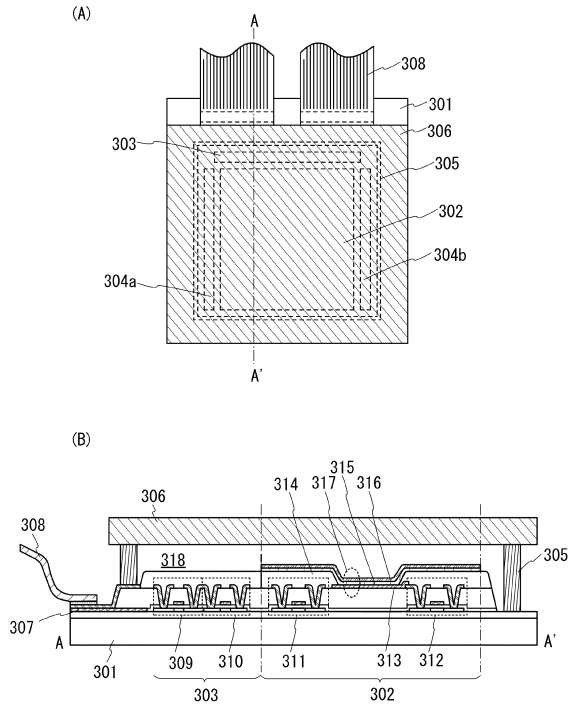
(A)



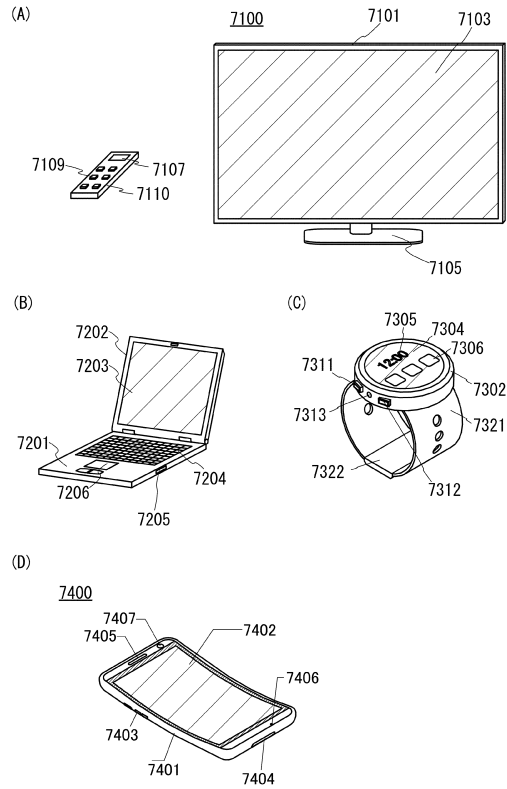
(B)



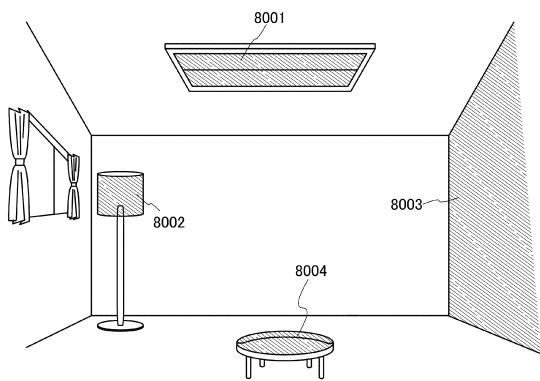
【 図 3 】



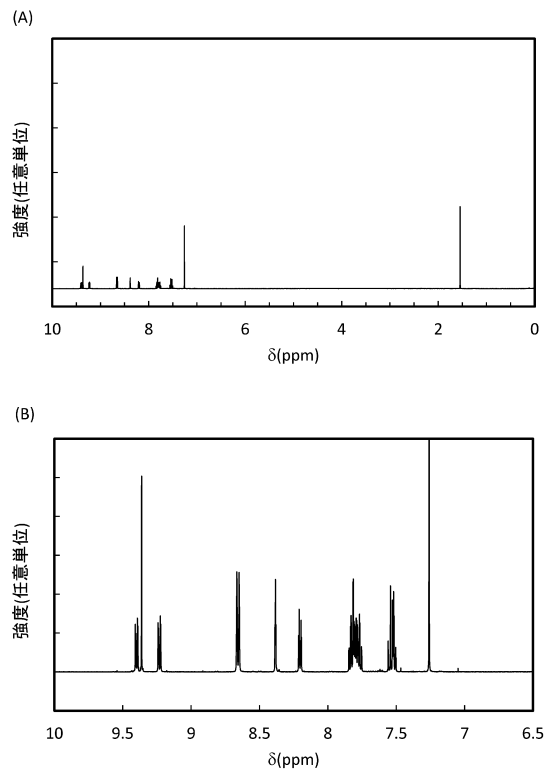
【 図 4 】



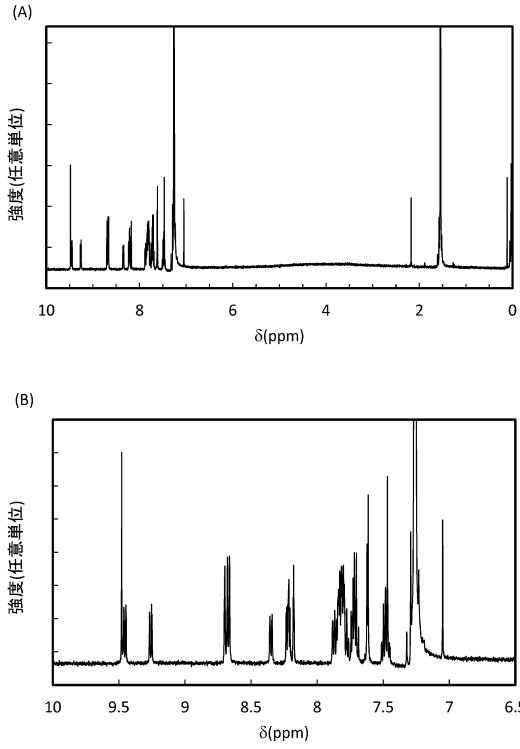
【 図 5 】



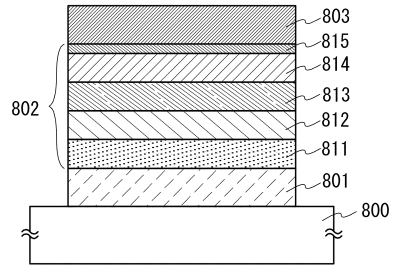
【 図 6 】



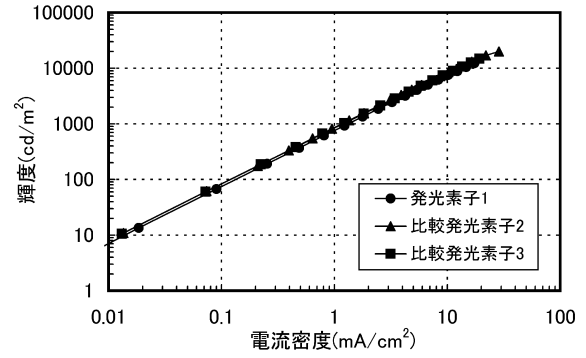
【 図 7 】



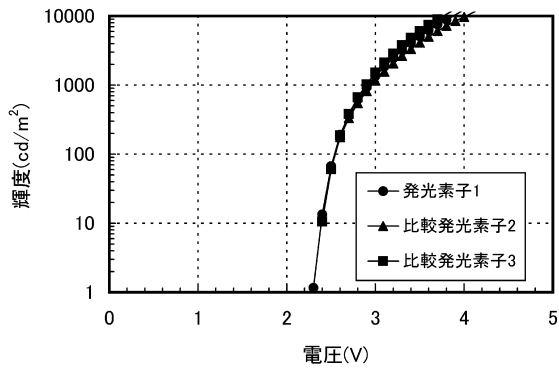
【 図 8 】



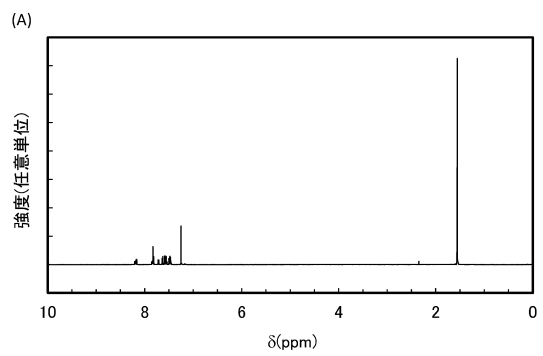
【 図 9 】



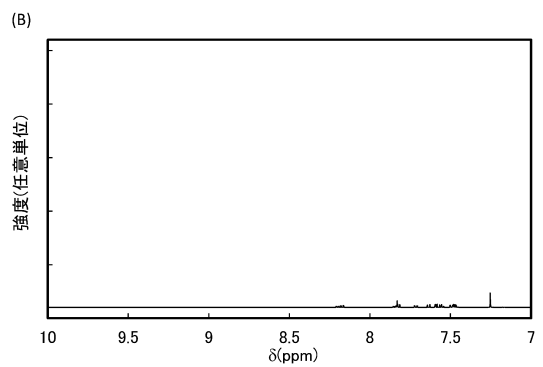
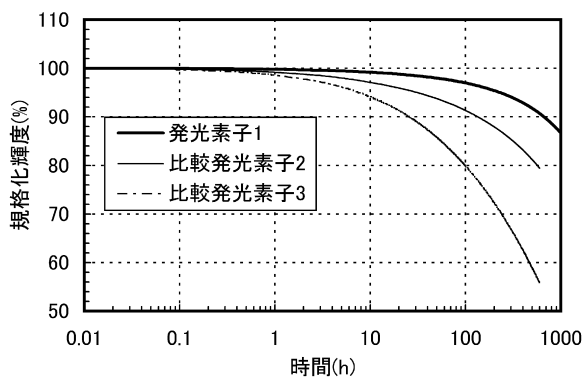
【 図 10 】



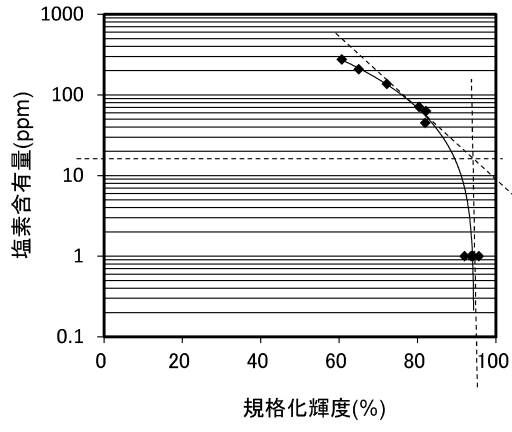
【 図 12 】



【 図 11 】



【図 13】



---

フロントページの続き

(72)発明者 北野 靖

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 吉海 周

(56)参考文献 特開2014-111580(JP,A)  
特開2014-029973(JP,A)  
特開2014-028784(JP,A)  
特開2014-005277(JP,A)  
特開2014-005274(JP,A)  
特開2013-065842(JP,A)  
特表2012-507539(JP,A)  
特開2011-216903(JP,A)  
特開2011-201869(JP,A)  
特開2007-070361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D

C09K 11/06

CAplus/REGISTRY(STN)