

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4842587号

(P4842587)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 471/04 (2006.01)

C O 7 D 471/04 1 1 2 T

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 7 D 471/04 C S P

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 13 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2005-233382 (P2005-233382)
 (22) 出願日 平成17年8月11日 (2005.8.11)
 (65) 公開番号 特開2007-45780 (P2007-45780A)
 (43) 公開日 平成19年2月22日 (2007.2.22)
 審査請求日 平成20年6月13日 (2008.6.13)

(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
 (74) 代理人 100108741
 弁理士 渡邊 順之
 (72) 発明者 野村 亮二
 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 井上 英子
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 櫛引 明佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェナントロリン誘導体化合物、並びにそれを利用する電子輸送性材料、発光素子、発光装置及び電子機器

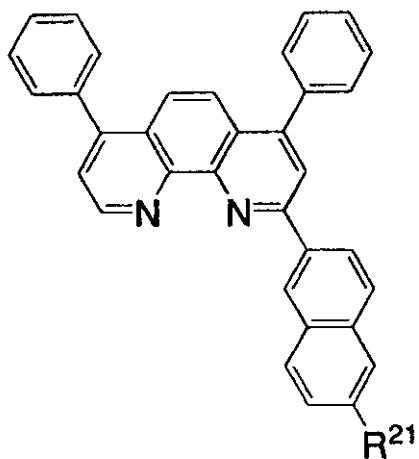
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(3)又は(4)で表されることを特徴とするフェナントロリン誘導体化合物。

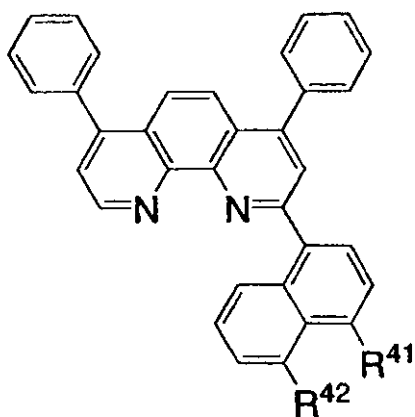
(ただし、式中、 R^{21} は、水素、アルキル基又はアリール基、 R^{41} 、 R^{42} は、水素、アルキル基又はアリール基を表す)

【化 1】



一般式(3)

10



一般式(4)

20

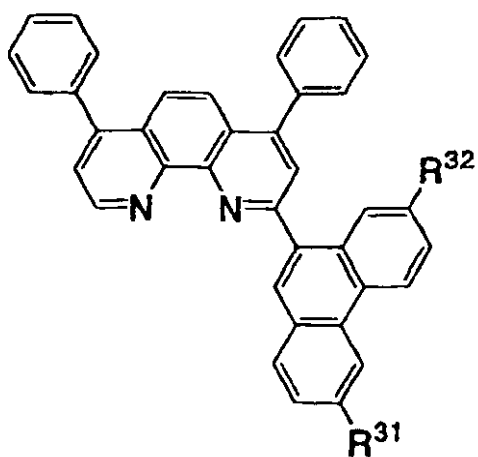
30

【請求項 2】

下記一般式(5)又は(6)で表されることを特徴とするフェナントロリン誘導体化合物。

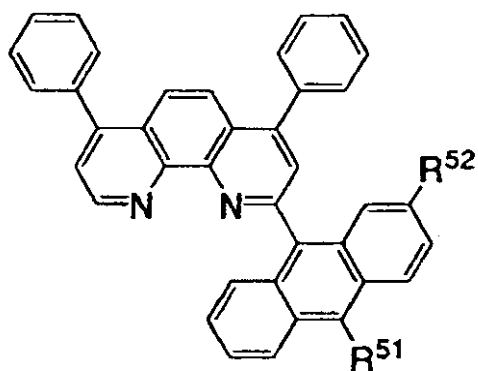
(ただし、式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{51} 、 R^{52} は、それぞれ、水素、アルキル基又はアリール基を表す)

【化 2】



一般式 (5)

10



一般式 (6)

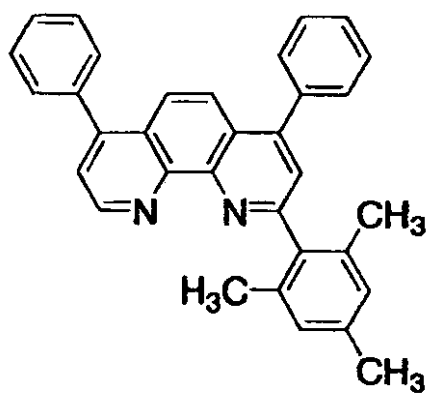
20

【請求項 3】

下記構造式 (A) で表されることを特徴とするフェナントロリン誘導体化合物。

30

【化 3】



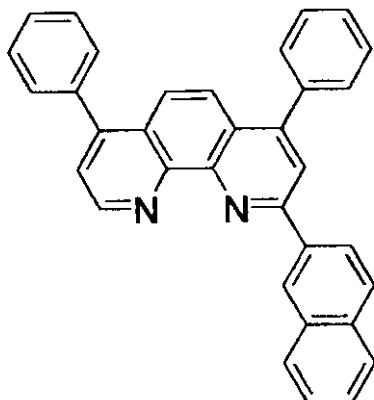
構造式 (A)

40

【請求項 4】

下記構造式 (B) で表されることを特徴とするフェナントロリン誘導体化合物。

【化 4】



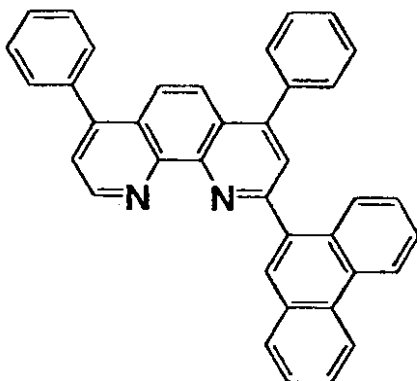
10

構造式 (B)

【請求項 5】

下記構造式 (C) で表されることを特徴とするフェナントロリン誘導体化合物。

【化 5】



20

構造式 (C)

30

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物からなる電子輸送性材料。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する層を持つ発光素子。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する発光層を持つ発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物及び発光性物質を含む発光層を持つ発光素子。

40

【請求項 10】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する電子輸送層を持つ発光素子。

【請求項 11】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有するブロック層を持つ発光素子。

【請求項 12】

請求項 7 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の発光素子を具備する発光装置。

【請求項 13】

請求項 7 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の発光素子を具備する電子機器。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なフェナントロリン誘導体化合物及びその製造方法に関する。

さらに、それを利用する電子輸送性材料、発光素子、発光装置及び電子機器に関する。

より詳しくは、本発明は、電子輸送性に優れ、かつ結晶化が起こり難く、その結果素子寿命が長期化できる、発光素子用に好適な新規なフェナントロリン誘導体化合物及びその製造方法に関し、更にそれを利用する電子輸送性材料、発光素子、発光装置及び電子機器に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、発光性の有機化合物を用いたエレクトロルミネッセンス素子といわれる発光素子の研究開発が盛んに行われている。

この発光素子は有機EL素子とも略称され、その基本的な構成は、一对の電極間に発光性の有機化合物を含む層を挟んだものである。

この素子に電圧を印加することにより、一对の電極から電子及びホールがそれぞれ発光性の有機化合物を含む層に注入され、電流が流れる。

そして、それらキャリア（電子及びホール）が再結合することにより、発光性の有機化合物が励起状態を形成し、その励起状態が基底状態に戻る際に発光する。

【0003】

20

その具体的な構造としては、典型的には図12及び図13に図示する構造ものがあり、図12に図示するものは、陰極である金属電極1と陽極である透明電極2との間に互いに積層された蛍光体薄膜（発光層）3及び正孔輸送層4が配された2層構造のものである。

また、図13に図示するものは、金属電極1と透明電極2との間に互いに積層された電子輸送層5、発光層3及び正孔輸送層4が配された3層構造のものである。

ここで、正孔輸送層4は陽極から正孔を注入させ易くする機能と電子をブロックする機能とを有し、電子輸送層5は陰極から電子を注入させ易くする機能を有している。

【0004】

この発光性の有機化合物を用いる発光素子において、透明電極2の外側にはガラス基板6が配されており、金属電極1から注入された電子と透明電極2から注入された正孔との再結合によって、励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極2及びガラス板6を介して外部に放出され発光する。

30

このようなメカニズムから、前記発光素子は電流励起型の発光素子とも呼ばれる。

なお、有機化合物が形成する励起状態の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、一重項励起状態からの発光が蛍光、三重項励起状態からの発光が燐光と呼ばれている。

【0005】

この発光素子においては、発光層に発光性の有機化合物が用いられるのは勿論のこと、それ以外にも、正孔輸送層及び電子輸送層にもそれぞれに適した性質の有機化合物が用いられている。

40

例えば、電子輸送層には電子輸送性の有機化合物が用いられており、その性質を有する有機化合物としてはフェナントロリン及びその誘導体等の各種のものが既に提案されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特許第3562652号公報

【0006】

このような状況下において、本出願人企業は、この発光性有機化合物を用いる発光素子の研究開発に鋭意努めており、その中において、本発明者らは発光素子用の各種有機化合物の研究開発に鋭意努めている。

そのようなことで、本発明者らはフェナントロリン誘導体の特性に着目し、その性質を調査したところ、フェナントロリン誘導体は電子輸送性に優れ、初期特性の優れた素子を

50

提供できることがわかった。

また、それに加えてフェナントロリン骨格自身がバンドギャップが大きく、正孔ブロック層としても優れた特性を有することもわかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前記したとおりであり、フェナントロリン誘導体は優れた特性を有するものである。

しかしながら、本発明者らが調査したところ、既知のフェナントロリン誘導体は結晶性が高い欠点を有しており、そのため素子中で結晶化が起こり、その結果発光素子の寿命が短くなることが判明した。

10

本発明者らは、この欠点を解消した新規なフェナントロリン誘導体を開発すべく、鋭意研究開発に努め、その結果開発に成功したのが、本発明のフェナントロリン誘導体化合物である。

【0008】

したがって、本発明は、前記欠点を解消した新規なフェナントロリン誘導体及びその製造方法を提供することを発明の解決べき課題とするものである。

すなわち、本発明は、結晶性が低く、そのため素子中で結晶化が起こり難く、その結果発光素子を長寿命化できる、新規なフェナントロリン誘導体及びその製造方法を提供することを発明の解決べき課題とするものである。

【0009】

20

さらに、それに加えて、本発明は、既知のフェナントロリン誘導体と同様に電子輸送性に優れ、初期特性の優れた発光素子を提供することを課題とするものであり、かつフェナントロリン骨格を有し、バンドギャップが大きく、電子輸送層あるいは正孔ブロック層としても優れた特性を有する新規なフェナントロリン誘導体を提供することも解決べき課題とするものである。

また、その優れた特性を有するフェナントロリン誘導体を利用する電子輸送性材料、発光素子、発光装置及び電子機器を提供することも課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、前記したとおり前記課題を解決する新規なフェナントロリン誘導体化合物及びその製造方法、並びにそれを利用する電子輸送性材料、発光素子及び電子機器を提供するものである。

30

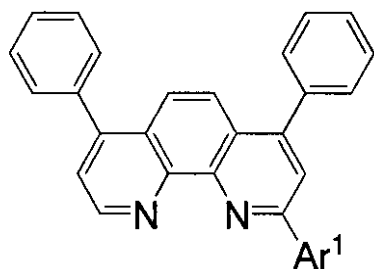
そのうちの新規なフェナントロリン誘導体化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とするものである。

【0011】

一般式(1)

(ただし、一般式(1)中、Ar¹は、アリール基を表し、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のアントリル基、又は置換もしくは無置換のフェナントリル基がよい)

【化5】



一般式(1)

10

【0012】

さらに、その新規なフェナントロリン誘導体化合物は、より好ましくは下記の一般式(2)ないし(6)のいずれかで表されることを特徴とするものがよい。

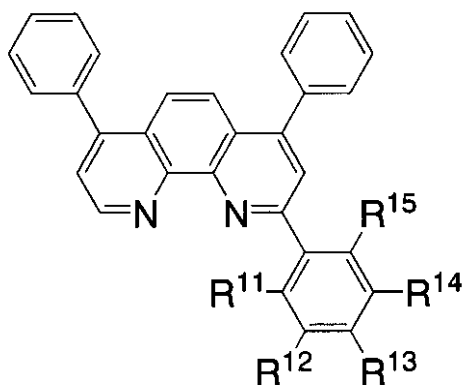
【0013】

一般式(2)

(ただし、一般式(2)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、水素、アルキル基又はアリル基を表す)

【化6】

20



一般式(2)

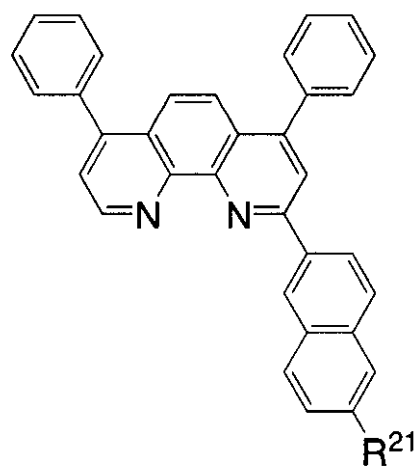
30

【0014】

一般式(3)及び(4)

(ただし、一般式(3)又は(4)中、 R^{21} は、水素、アルキル基又はアリル基、 R^{41} 、 R^{42} は水素、アルキル基又はアリル基を表す)

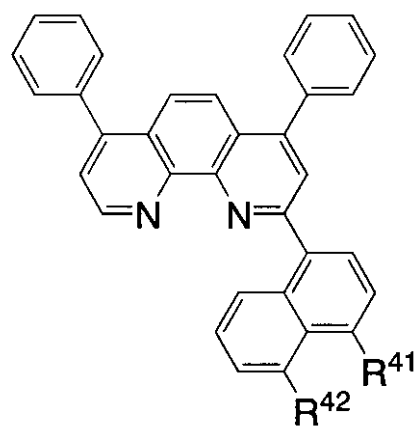
【化 7】



一般式(3)

10

20



一般式(4)

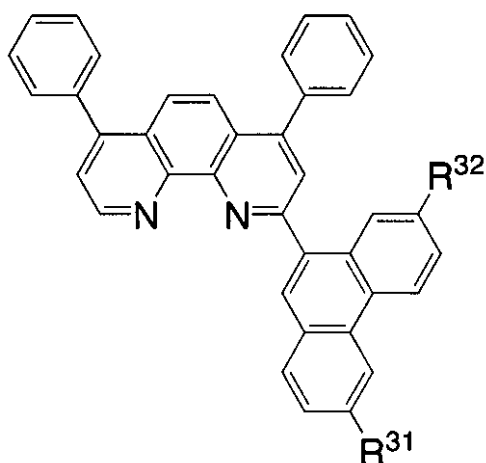
30

【 0 0 1 5 】

一般式(5)及び(6)

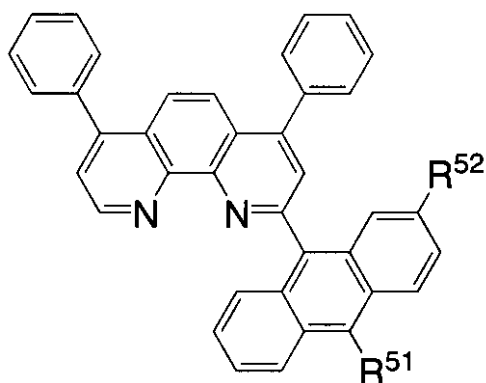
(ただし、一般式(5)又は(6)中、R³¹、R³²、R⁵¹、R⁵²は、それぞれ、水素、アルキル基又はアリール基を表す)

【化 8】



一般式(5)

10



一般式(6)

20

30

【0016】

また、本発明の新規なフェナントロリン誘導体化合物の製造方法は、以下のとおりである。

すなわち、その製造方法は、所定のアリール基を形成することができるハロゲン化アリールとMgまたはBuLiとを反応させ、その後4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンと反応させ、その後水またはアルコールと反応させて1:1の付加体を生成し、次いで生成した付加体をMnO₂によって1位の窒素と2位の炭素に結合している水素2原子を脱離することを特徴とするものである。

【0017】

そして、本発明の電子輸送性材料は、前記請求項1ないし5のいずれか1項に記載の化合物からなるものである。

40

また、本発明の発光素子は、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の化合物を含有する層を持つものであり、それは発光層、電子輸送層又はブロック層であるのがよく、特に発光層を形成する場合には、発光層のホストとして利用するのがよく、その場合には、発光性物質に加えて他のホスト材料や、ホストの励起エネルギーを効率良く発光性物質へ移動させるための第2の物質が含有されていてもよい。

さらに、本発明の発光装置及び電子機器は前記した本発明の発光素子を具備するものである。

【発明の効果】

【0018】

50

本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、電子輸送性に優れ、かつ結晶化が起こり難く、その結果素子寿命が長期化できる優れた特性を持ち、かつ発光素子に好適な新規な化合物であり、本発明のフェナントロリン誘導体化合物の製造方法は、その優れた特性を持つ化合物を製造する方法を提供するものである。

また、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、前記したとおりの優れた特性を有することから、電子輸送性材料、発光素子、発光装置又は電子機器に好適に利用することができる。

【 0 0 1 9 】

特に、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、発光素子として利用する際にはフェナントロリン骨格を有し、バンドギャップが大きく、電子輸送層あるいは正孔ブロック層として優れた特性を発現することができる。

10

さらに、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、発光層の形成特にホストとして利用するのが好ましく、その場合には、発光性物質に加えて他のホスト材料や、ホストの励起エネルギーを効率良く発光性物質へ移動させるための第2の物質が含有されていてもよい。

なお、発光層のホストとはそれ自体発光しないもののホスト中に分散した発光性物質に対して効率良くキャリアを注入するあるいは励起エネルギーを与えるものを意味するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 0 】

20

以下において、本発明のフェナントロリン誘導体化合物及びその製造方法、並びにそれを利用する電子輸送性材料、発光素子、発光装置及び電子機器に関し、発明を実施するための最良の形態を含む実施の形態に関し詳細に説明するが、本発明は、それらの形態によって何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

【 0 0 2 1 】

〔実施の形態 1〕

まず、本発明の化合物の実施の形態について以下において詳述する。

本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、新規な化合物であり、下記の一般式(1)で表されることを特徴とするものである。

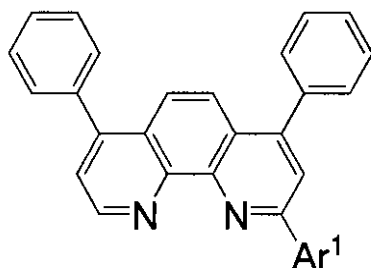
30

但し、一般式(1)において、 Ar^1 は、アリール基を表し、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のアントリル基、又は置換もしくは無置換のフェナントリル基がよい。

【 0 0 2 2 】

一般式(1)

【化 9】



40

一般式(1)

【 0 0 2 3 】

そして、その新規なフェナントロリン誘導体化合物は、より好ましくは下記の一般式(2)ないし(6)のいずれかで表されることを特徴とするものがよい。

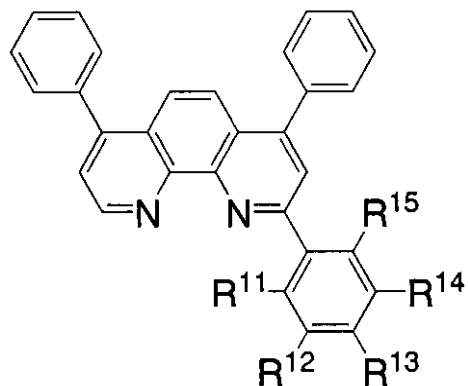
一般式(2)

50

ただし、一般式(2)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、水素、アルキル基又はアリール基を表す。

なお、アルキル基は、直鎖状アルキル基のみでなく、環状アルキル基すなわちシクロアルキル基であってもよく、この点は一般式(2)のみでなく、下記一般式(3)ないし(6)においても同様である。

【化10】



一般式(2)

10

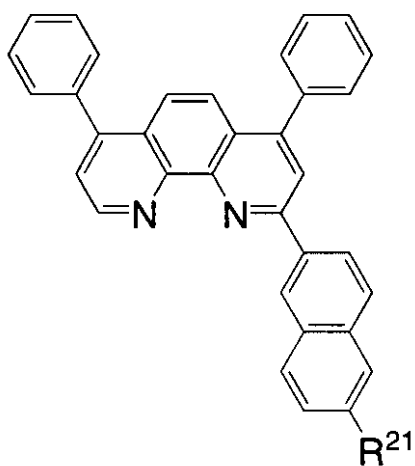
【0024】

一般式(3)及び(4)

20

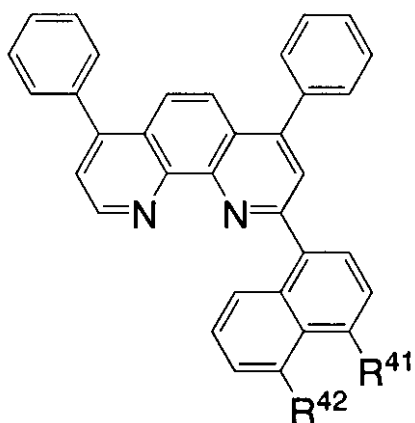
ただし、一般式(3)又は(4)中、 R^{21} は、水素、アルキル基又はアリール基、 R^{41} 、 R^{42} は水素、アルキル基又はアリール基を表す。

【化 1 1】



一般式(3)

10



一般式(4)

20

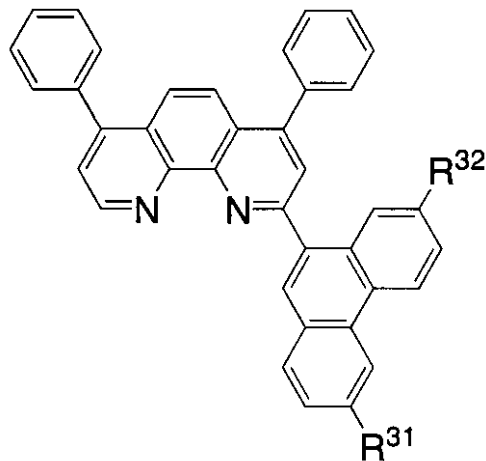
30

【0025】

一般式(5)及び(6)

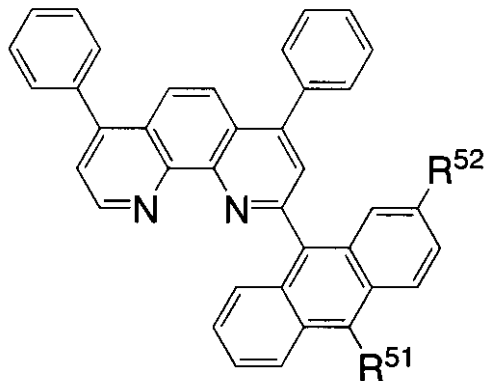
ただし、一般式(5)又は(6)中、R³¹、R³²、R⁵¹、R⁵²は、それぞれ水素、アルキル基又はアリール基を表す。

【化 1 2】



一般式(5)

10



一般式(6)

20

30

【0026】

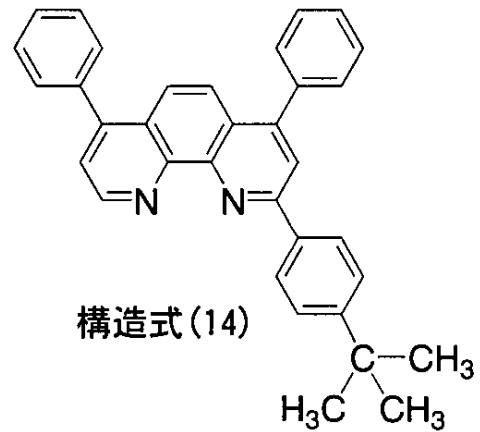
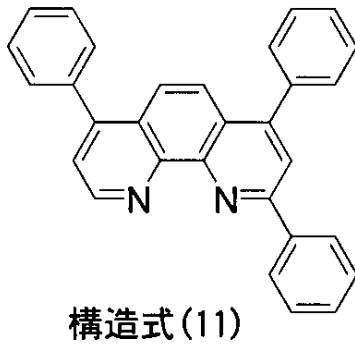
また、それら一般式(2)ないし(6)の具体的化合物を順に例示すると以下のとおりである。

まず、その一般式(2)に該当する具体的化合物を示すと、2,4,7-トリフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(11))、2-(4-メチルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(12))、4,7-ジフェニル-2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-1,10-フェナントロリン(構造式(13))、2-(4-*t*-ブチルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(14))、2-(4-*i*-プロピルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(15))、及び2-(4-シクロヘキシルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(16))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(11)ないし(16)のとおりである。

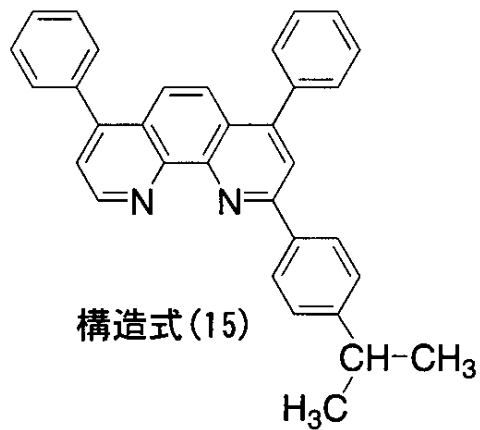
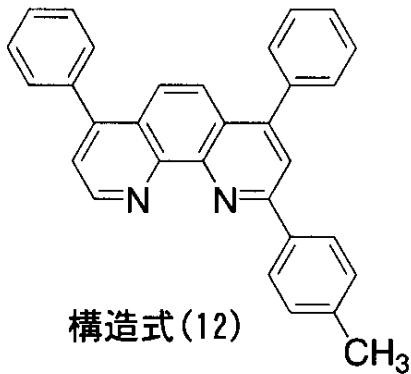
40

【0027】

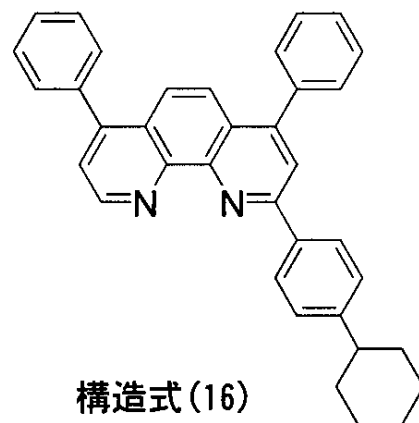
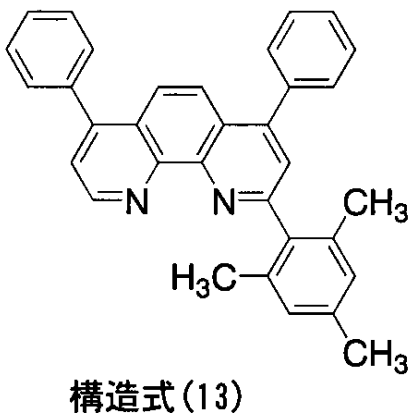
【化 1 3】



10



20



30

40

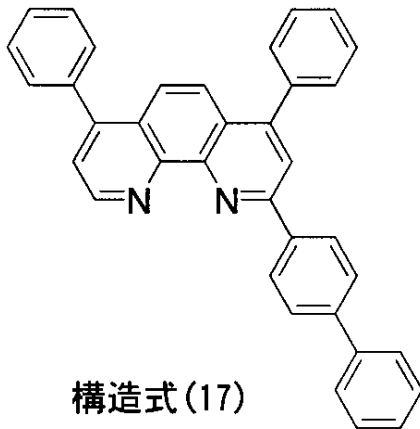
【0028】

さらに、一般式(2)に該当する具体的化合物を示すと、2-(4-フェニルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(17))、2-(2-フェニルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(18))、及び2-(3,5-ジフェニルフェニル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(19))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(17)ないし(19)のとおりである。

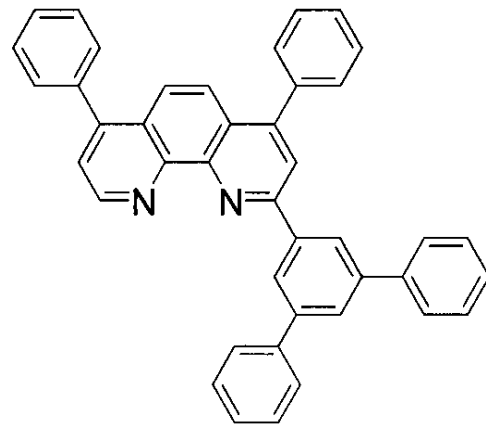
50

【 0 0 2 9 】

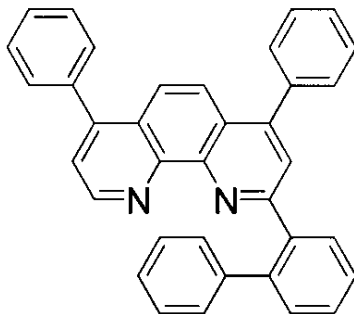
【 化 1 4 】



構造式(17)



構造式(19)



構造式(18)

10

20

30

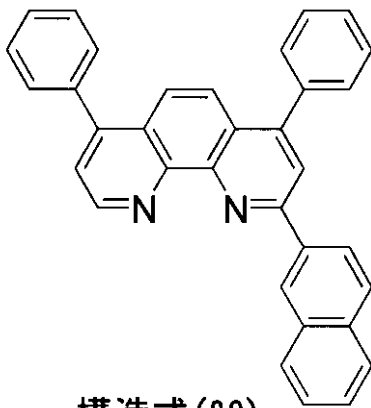
【 0 0 3 0 】

続いて、一般式(3)に該当する具体的化合物を示すと、2-(2-ナフチル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(20))、2-[2-(6-tert-ブチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(21))、2-[2-(6-メチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(22))及び2-[2-(6-フェニル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(23))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(20)ないし(23)のとおりである。

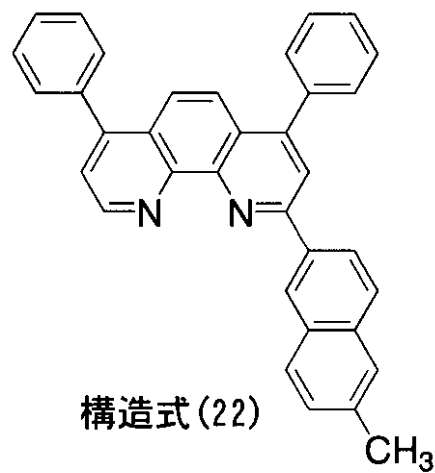
【 0 0 3 1 】

40

【化 1 5】

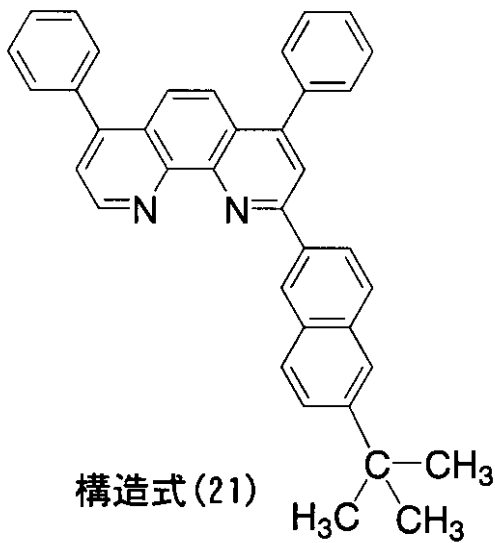


構造式(20)

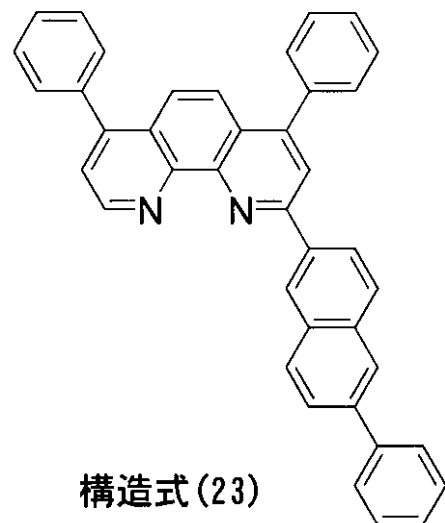


構造式(22)

10



構造式(21)



構造式(23)

20

30

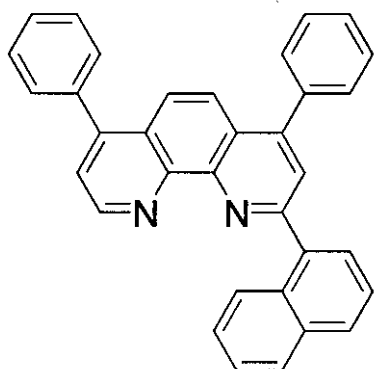
【0032】

それについて、さらに一般式(4)に該当する具体的化合物を示すと、2-(1-ナフチル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(24))、2-[1-(4-*t*-ブチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(25))、2-[1-(5-*t*-ブチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(26))、2-[1-(4-メチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(27))、2-[1-(5-メチル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(28))、及び2-[1-(5-フェニル)ナフチル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(29))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(24)ないし(29)のとおりである。

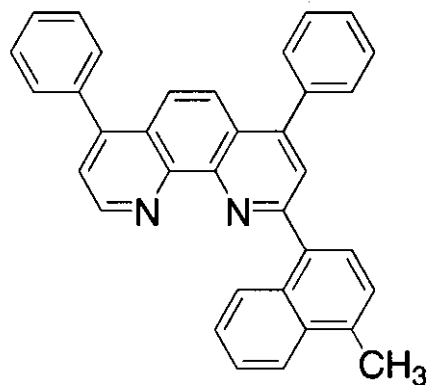
40

【0033】

【化 16】

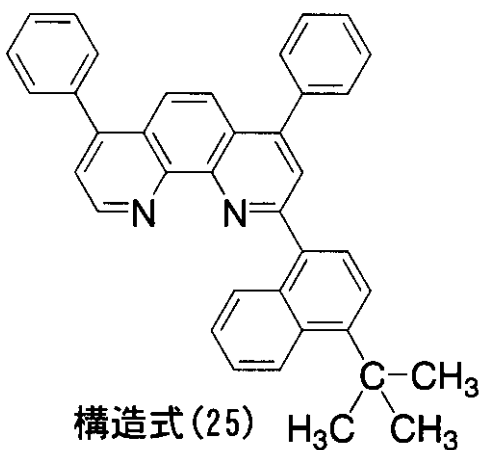


構造式 (24)

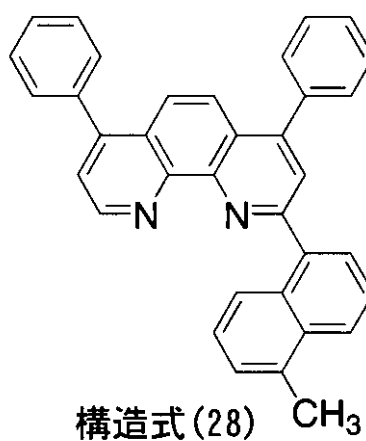


構造式 (27)

10

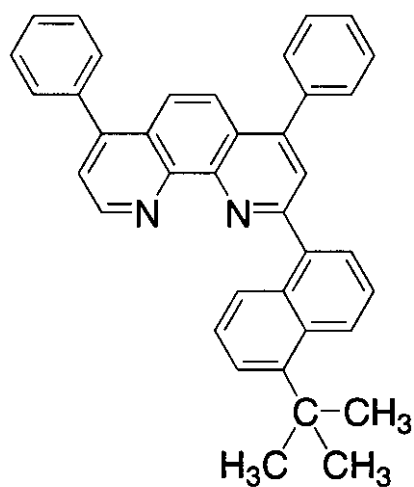


構造式 (25)

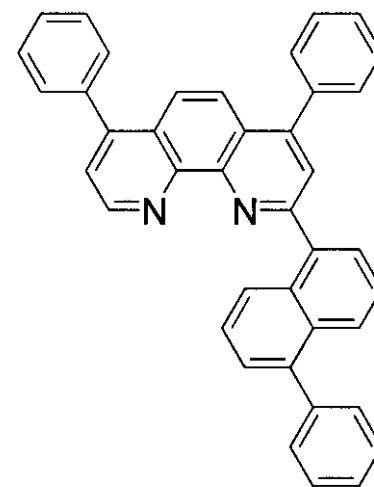


構造式 (28)

20



構造式 (26)



構造式 (29)

30

40

【0034】

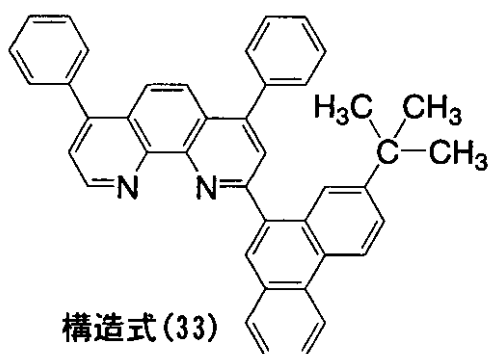
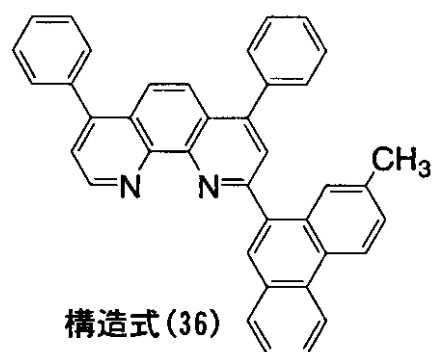
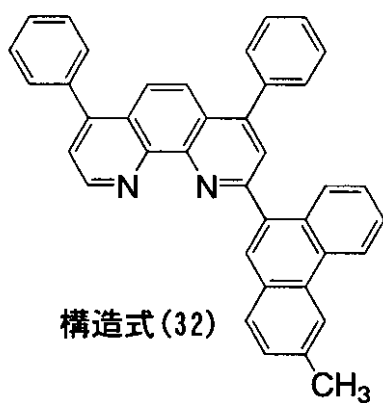
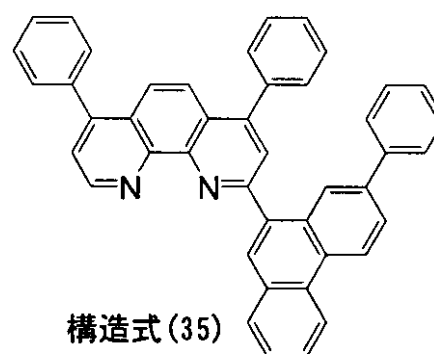
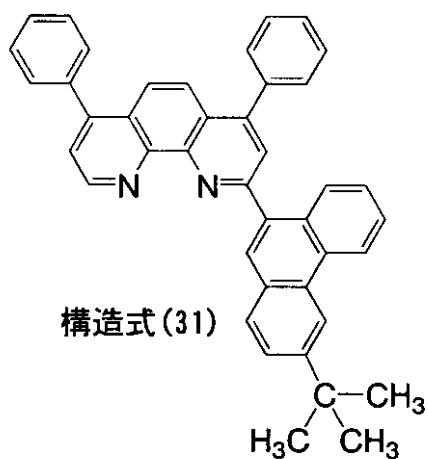
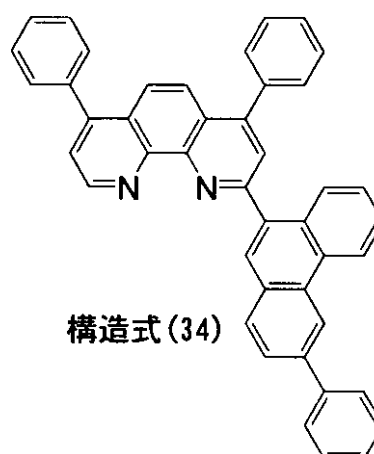
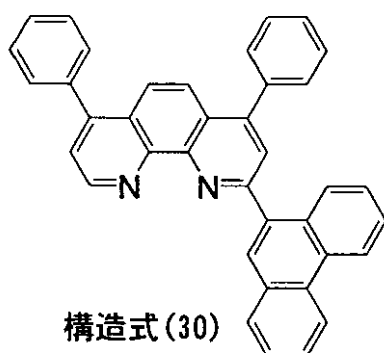
さらに、一般式(5)に該当する具体的化合物を示すと、2-(9-フェナントリル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(30))、2-[9-(3-t-ブチル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構

50

造式(31))、2-[9-(3-メチル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(32))、2-[9-(7-t-ブチル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(33))、2-[9-(3-フェニル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(34))、2-[9-(7-フェニル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(35))及び2-[9-(7-メチル)フェナントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(36))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(30)ないし(36)のとおりである。

【0035】

【化 17】



【0036】

最後に、一般式(6)に該当する具体的化合物を示すと、2-(9-アントリル)-4

10

20

30

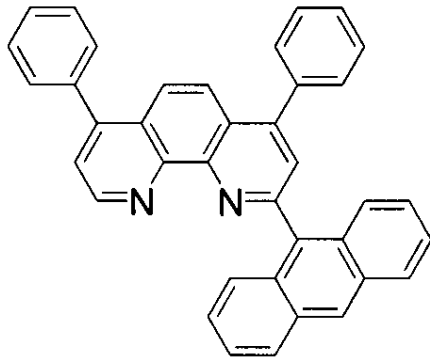
40

50

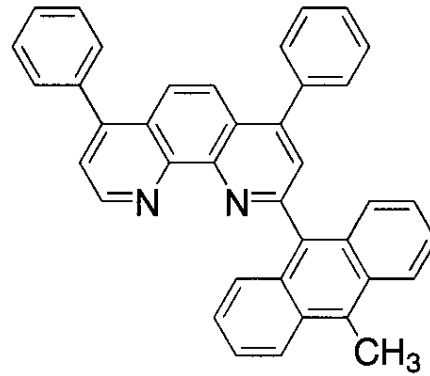
、7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(37))、2-[9-(2-*t*-ブチル)アントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(38))、2-[9-(2-メチル)アントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(39))、2-[9-(10-メチル)アントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(40))及び2-[9-(10-フェニル)アントリル]-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(構造式(41))等が例示でき、それらを順に構造式で示すと、下記構造式(37)ないし(41)のとおりである。

【0037】

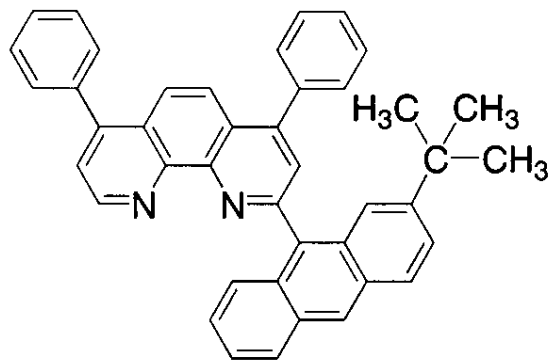
【化18】



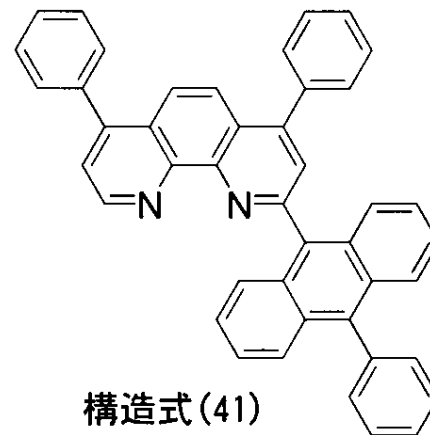
構造式(37)



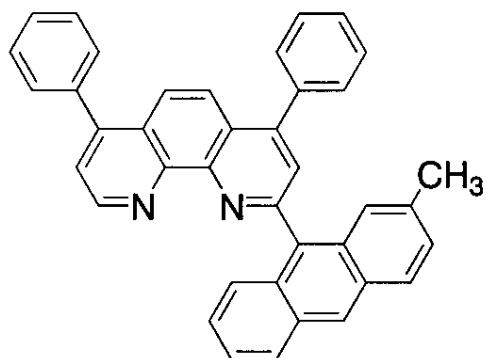
構造式(40)



構造式(38)



構造式(41)



構造式(39)

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

[実施の形態 2]

本発明のフェナントロリン誘導体化合物の実施の形態につづいて、その製造方法の実施の形態に関し詳述する。

本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、以下の合成反応を行うことにより製造することができる。

まず、該当するアリール基を形成することができるハロゲン化アリールとMgまたはn-BuLi (n-ブチルリチウム) 又はt-BuLi (t-ブチルリチウム) を反応させることにより、対応する有機金属化合物を形成する。

【 0 0 3 9 】

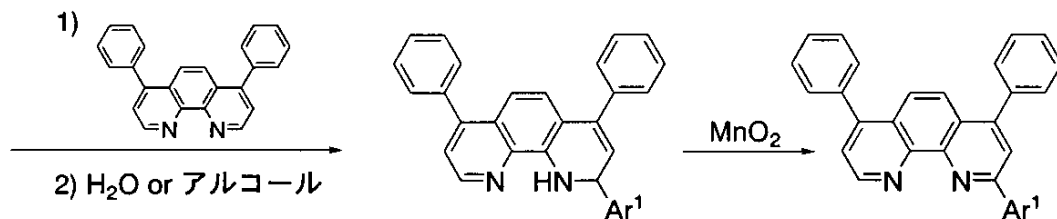
この有機金属化合物と、4位と7位にフェニル基を有する、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンとを反応させ、その後水やアルコールなどのプロトン源と反応させることで、中間体である1:1付加体を生成する。

次いで、生成した1:1付加体をCH₂Cl₂ (ジクロロメタン) などの酸化に対して安定な溶媒中で、MnO₂で酸化することにより、1位の窒素に結合している水素と2位の炭素に結合している水素を脱離することにより、本発明のフェナントロリン誘導体化合物を製造する。

その反応工程を式で示すと下記反応式(1)のとおりである。

【 0 0 4 0 】

【 化 1 9 】



反応式(1)

【 0 0 4 1 】

その製造の際の反応条件については、中間体及び最終物質の両者とも、それぞれが生成する限り特に制限されることはなく、例えば圧力に関しては減圧下から加圧下までのいずれでも行うことができるが安全面及び操作性の点で大気圧下で行うのがよい。

反応温度につても特に制限されことはないが、反応速度の点で加熱還流下で行うのがよい。

また、使用する反応装置(構造)についても特に制限されることなく各種のものが使用でき、それには、ナス型フラスコ、丸型フラスコあるいは三角フラスコ等が例示できる。

さらに、その素材についても特に制限されることなく各種のものが使用でき、それにはガラス、ステンレスあるいはセラミック等が例示できる。

【 0 0 4 2 】

前記のようにして製造される本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、前記したとおり電子輸送性に優れ、かつ結晶化が起こり難く、その結果素子寿命が長期化できる優れた特性を持つものである。

そのため、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、電子輸送性材料又は有機 E L 素子に好適に利用することができる。

さらに、発光素子として利用する際には、フェナントロリン骨格を有し、バンドギャップが大きく、電子輸送層あるいは正孔ブロック層として優れた特性を発現することができる。

【 0 0 4 3 】

[実施の形態 3]

次いで、本発明の発光素子の実施の形態に関し詳述する。

本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、図 1 2 に図示した単層構造の従前の発光素子と同様の構造でも使用可能であるが、本発明の発光素子は、図 1 ないし 3 に図示するよう

10

に一对の電極間に複数の層を積層した構造とするのがよい。
その複数の層は、電極から離れたところに発光領域が形成されるように、つまり電極から離れた部位でキャリア（担体）の再結合が行われるように、キャリア注入性の高い物質やキャリア輸送性の高い物質からなる層を組み合わせる積層されたものである。

まず、その発光素子の形態について図 1（A）を用いて以下において説明する。

【 0 0 4 4 】

この図 1 の形態において、発光素子は、第 1 の電極 1 0 2 と、第 1 の電極 1 0 2 の上に順に積層した第 1 の層 1 0 3、第 2 の層 1 0 4、第 3 の層 1 0 5、第 4 の層 1 0 6 と、さらにその上に設けられた第 2 の電極 1 0 7 とから構成されている。

なお、この図 1 では第 1 の電極 1 0 2 は陽極として機能し、第 2 の電極 1 0 7 は陰極として機能するものとして以下説明する。

20

基板 1 0 1 は発光素子の支持体として用いられ、それには例えばガラス又はプラスチックなどを用いることができる。

なお、発光素子を作製工程において支持体として機能するものであれば、これら以外のものでもよい。

【 0 0 4 5 】

第 1 の電極 1 0 2 としては、仕事関数の大きい（具体的には 4 . 0 e V 以上）金属、合金、導電性化合物及びこれらの混合物などを用いることが好ましい。

具体的には、例えば、インジウム錫酸化物（ I T O : Indium Tin Oxide ）、珪素を含有したインジウム錫酸化物、酸化インジウムに 2 ~ 2 0 w t % の酸化亜鉛（ Z n O ）を混合した I Z O（ Indium Zinc Oxide ）、酸化タングステンを 0 . 5 ~ 5 w t % 、酸化亜鉛を 0 . 1 ~ 1 w t % 含有したインジウム錫酸化物（ I W Z O ）等が挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

これらの導電性金属酸化物膜は、通常スパッタにより成膜されるが、ゾル - ゲル法などを応用して作製しても構わない。

その他、金（ A u ）、白金（ P t ）、ニッケル（ N i ）、タングステン（ W ）、クロム（ C r ）、モリブデン（ M o ）、鉄（ F e ）、コバルト（ C o ）、銅（ C u ）、パラジウム（ P d ）又は金属材料の窒化物（例えば、窒化チタン： T i N ）等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

第 1 の層 1 0 3 は、正孔注入性の高い物質を含む層であり、モリブデン酸化物（ M o O_x ）やバナジウム酸化物（ V O_x ）、ルテニウム酸化物（ R u O_x ）、タングステン酸化物（ W O_x ）、マンガン酸化物（ M n O_x ）等を用いることができる。

40

この他、フタロシアニン（略称： H₂ P c ）や銅フタロシアニン（ C u P C ）等のフタロシアニン系の化合物、或いはポリ（エチレンジオキシチオフェン） / ポリ（スチレンスルホン酸）（ P E D O T / P S S ）等の高分子等によっても第 1 の層 1 0 3 を形成することができる。

【 0 0 4 8 】

また、第 1 の層 1 0 3 に、有機化合物と無機化合物とを複合してなる複合材料を用いてもよい。

特に、有機化合物と、有機化合物に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む複合材

50

料は、有機化合物と無機化合物との間で電子の授受が行われ、キャリア密度が増大するため、正孔注入性、正孔輸送性に優れている。

この場合、有機化合物としては、正孔の輸送に優れた材料であることが好ましい。

具体的には、芳香族アミン系の有機化合物またはカルバゾール系の有機化合物であることが好ましい。

【0049】

無機化合物としては、有機化合物に対し電子受容性を示す物質であればよく、具体的には、遷移金属の酸化物であることが好ましい。

例えば、チタン酸化物 (TiO_x)、バナジウム酸化物 (VO_x)、モリブデン酸化物 (MoO_x)、タングステン酸化物 (WO_x)、レニウム酸化物 (ReO_x)、ルテニウム酸化物 (RuO_x)、クロム酸化物 (CrO_x)、ジルコニウム酸化物 (ZrO_x)、ハフニウム酸化物 (HfO_x)、タンタル酸化物 (TaO_x)、銀酸化物 (AgO_x)、マンガン酸化物 (MnO_x) 等の金属酸化物を用いることができる。

第1の層103に有機化合物と無機化合物とを複合してなる複合材料を用いた場合、第1の電極102とオーム接触をすることが可能となるため、仕事関数に関わらず第1の電極を形成する材料を選ぶことができる。

【0050】

第2の層104を形成する物質としては、正孔輸送性の高い物質、具体的には、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環 - 窒素の結合を有するもの）の化合物であることが好ましい。

それには、以下に述べる物質があるが、それは、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。

ただし、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。

なお、第2の層104は、単層のものだけでなく、上記物質の混合層、あるいは二層以上積層したものであってもよい。

【0051】

その物質には、広く用いられている材料として、4, 4' - ビス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル、その誘導体である 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル（以下、NPBと記す）、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、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。

【0052】

第3の層105は発光性物質を含む層であり、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、この発光性物質と併用して発光素子を形成することができる。

その場合には、本発明のフェナントロリン誘導体化合物は発光層のホストとして利用することで特に優れた性能を発現する。

本発明のフェナントロリン誘導体化合物を発光層に用いる際の発光性物質については、特に制限させることなく各種のものが使用できる。

【0053】

その発光性物質には、クマリン6やクマリン545Tなどのクマリン誘導体、N, N' - ジメチルキナクリドンやN, N' - ジフェニルキナクリドンなどのキナクリドン誘導体、N - フェニルアクリドンやN - メチルアクリドンなどのアクリドン誘導体、2 - t - ブチル - 9, 10 - ジ (2 - ナフチル) アントラセン (t - BuDNA)、9, 10 - ジフェニルアントラセン、2, 5, 8, 11 - テトラ - t - ブチルペリレン、ルブレンなどの縮合芳香族化合物、4 - ジシアノメチレン - 2 - [p - (ジメチルアミノ) スチリル] 6 - メチル - 4H - ピランなどのピラン誘導体、4 - (2, 2 - ジフェニルビニル) トリフェニルアミンなどのアミン誘導体などが挙げられる。

【0054】

それら発光物質は蛍光を発光するものであるが、本発明では燐光を発する燐光発光性物質も使用可能であり、それには、ビス{2-(p-トリル)ピジナト}(アセチルアセトナト)イリジウム(III)やビス{2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト}(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、ビス{2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト}ピコリナトイリジウム(III)などのイリジウム錯体、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン-白金錯体などの白金錯体、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリントリス(2-テノイルトリフルオロアセトナト)ユーロピウム(III)などの希土類錯体などが挙げられる。

【0055】

また、その発光性物質を使用する際には、CBP等の第2のホスト材料も併用でき、その併用する第2のホスト材料についても特に制限されることなく各種のものが使用でき、それには更にCBP、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)、あるいはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq)等を挙げることができる。

【0056】

第4の層106を形成する物質としては、電子輸送性の高い物質を用いることが好ましい。

その電輸送性の高い物質としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq)、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Almq₃)、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: BAlq)、トリス(8-キノリノラト)ガリウム(略称: Gaq₃)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-ガリウム(略称: BGaq)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称: BeBq₂)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称: Zn(BOX)₂)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: Zn(BTZ)₂)などの金属錯体が挙げられる。

【0057】

さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称: PBD)や、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称: OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称: TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称: p-EtTAZ)、バソフェナントロリン(略称: BPhen)、バソキュプロイン(略称: BCP)等を用いることができる。

【0058】

本発明のフェナントロリン誘導体化合物は、それに優れているため電子輸送性材料として用いる場合には、第4の層106に好適に用いることができる。

なお、第4の層106は、単層のものだけでなく、混合層でもよく、二層以上積層したものとしてもよい。

例えば、本発明のフェナントロリン誘導体化合物を含む層と、他の電子輸送性材料を含む層が二層以上積層したものとしてもよい。

【0059】

第2の電極107を形成する物質としては、仕事関数の小さい(仕事関数3.8eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物などを用いることができる。

このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の1族又は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、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等のアルカリ土類金属、及び前記1族又は2族に属する元素を含む合金(MgAg、AlLi)、並びにユーロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)等の希土類金属及びこれらを含む合金等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

また、第2の電極107を形成する物質については前記したもの限定されるのではなく、第2の電極107と第4の層106との間に、電子注入を促す機能を有する層を設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、ITO、珪素を含むITO等様々な導電性材料を第2の電極107として用いることができる。

その電子注入を促す機能を有する層には、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF₂)等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を用いることができる。

【 0 0 6 1 】

さらに、それらに加えて、電子輸送性を有する物質からなる層中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有させたものを用いることができる。

その電子輸送性を有する物質としては、前記した電子輸送性の高い物質を用いることができる。

例えば、電子注入を促す機能を有する層として、Alq中にマグネシウム(Mg)やリチウム(Li)を含有させたもの、本発明のフェナントロリン誘導体化合物にマグネシウム(Mg)やリチウム(Li)を含有させたもの等を用いることができる。

【 0 0 6 2 】

前記したところの電極を含む各層を形成する場合には各種成膜法が特に制限されことなく採用でき、それには、インクジェット法、印刷法、蒸着法あるいはスピンコート法などを例示する。

なお、それら各層の形成には、電極を含む各層ごとに異なる成膜方法を用いても勿論構わない。

【 0 0 6 3 】

以上のような構成を有する本発明の発光素子は、第1の電極102と第2の電極107との間に生じた電位差により電流が流れ、発光性物質を含む層である第3の層105において正孔と電子とが再結合し、発光するものである。

つまり第3の層105に発光領域が形成されるような構成となっている。

その発光は、第1の電極102または第2の電極107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。

したがって、第1の電極102又は第2の電極107のいずれか一方または両方は、透光性を有する物質で成る。

【 0 0 6 4 】

第1の電極102のみが透光性を有する物質からなるものである場合、図1(A)に示すように、発光は第1の電極102を通して基板側から取り出される。

また、逆に第2の電極107のみが透光性を有する物質からなるものである場合、図1(B)に示すように、発光は第2の電極107を通して基板と逆側から取り出される。

さらに、第1の電極102及び第2の電極107がいずれも透光性を有する物質からなるものである場合、図1(C)に示すように、発光は第1の電極102及び第2の電極107を通して、基板側および基板と逆側の両方から取り出される。

【 0 0 6 5 】

なお、第1の電極102と第2の電極107との間に設けられる層の構成は、上記のものには限定されるものではない。

発光領域と金属とが近接することによって生じる消光が抑制されるように、第1の電極102及び第2の電極107から離れた部位に正孔と電子とが再結合する発光領域を設けた構成であれば、上記以外のものでもよい。

【 0 0 6 6 】

つまり、本発明の発光素子においては、層の積層構造は特に制限されることはなく、電子輸送性の高い物質又は正孔輸送性の高い物質、電子注入性の高い物質、正孔注入性の高い物質、バイポーラ性(電子及び正孔の輸送性の高い物質)の物質、正孔ブロック材料等から成る層を、本発明のフェナントロリン誘導体化合物を含む層と自由に組み合わせて構

10

20

30

40

50

成すればよい。

例えば、図3に示すように、第3の層105と第4の層106との間に正孔ブロック層108を設けてもよい。

本発明のフェナントロリン誘導体は、バンドギャップが大きいため、正孔ブロック材料として用いることができる。

【0067】

図2に示す発光素子は、陰極として機能する第1の電極302の上に電子輸送性の高い物質からなる第1の層303、発光性物質を含む第2の層304、正孔輸送性の高い物質からなる第3の層305、正孔注入性の高い物質からなる第4の層306、陽極として機能する第2の電極307とが順に積層された構成となっている。

10

なお、ここにおいて301は基板である。

【0068】

図1ないし3に図示する本実施の形態においては、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に発光素子を作製している。

一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブ型の発光装置を作製することができる。

また、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に、例えば薄膜トランジスタ(TFT)を形成し、TFTと電氣的に接続された電極上に発光素子を作製してもよい。

【0069】

これにより、TFTによって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。

20

なお、本発明の発光装置においては、TFTの構造は特に制限されることはない。

スタガ型のTFTでもよいし逆スタガ型のTFTでもよい。

また、TFTアレイ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TFTからなるものでもよいし、若しくはN型またはP型のいずれか一方からのみなるものであってもよい。

【0070】

[実施の形態4]

この実施の形態4では、発光素子の実施の形態に続いて本発明の発光素子を有する発光装置について示す。

30

本実施の形態では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図4を用いて説明するが、図4(A)は、発光装置を示す上面図、図4(B)は図4(A)をA-A'及びB-B'で切断した断面図である。

その図において、点線で示された601は駆動回路部(ソース側駆動回路)、602は画素部、603は駆動回路部(ゲート側駆動回路)であり、さらに604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれた内側は、空間607になっている。

【0071】

また、その図4において、引き回し配線608はソース側駆動回路601及びゲート側駆動回路603に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)609からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。

40

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盤(PWB)が取り付けられていてもよい。

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。

【0072】

次に、断面構造について図4(B)を用いて説明する。

素子基板610上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路601と、画素部602中の一つの画素が示されている。

なお、その図示されたソース側駆動回路601はnチャネル型TFT623とpチャネ

50

ル型 T F T 6 2 4 とを組み合わせた C M O S 回路で形成されているが、その駆動回路を形成する T F T は、前記 C M O S 回路に限らず、他の P M O S 回路もしくは N M O S 回路で形成してもよい。

さらに、本実施例では、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形成することもできる。

【 0 0 7 3 】

そして、画素部 6 0 2 は、スイッチング用 T F T 6 1 1 と、電流制御用 T F T 6 1 2 とそのドレインに電氣的に接続された第 1 の電極 6 1 3 とを含む複数の画素により形成され、その第 1 の電極 6 1 3 の端部を覆って絶縁物 6 1 4 が形成されている。

この絶縁物 6 1 4 としては感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型又は光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができるが、ここでは絶縁物 6 1 4 はポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成される。

【 0 0 7 4 】

また、成膜を良好なものとするため、絶縁物 6 1 4 の上端部又は下端部は曲率を有する曲面が形成されるようにするのがよい。

例えば、絶縁物 6 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 6 1 4 の上端部のみに曲率半径 (0 . 2 μ m ~ 3 μ m) を有する曲面を持たせることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

第 1 の電極 6 1 3 上には、発光物質を含む層 6 1 6 及び第 2 の電極 6 1 7 がそれぞれ形成される。

ここで、本実施の形態において陽極として機能する第 1 の電極 6 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。

例えば、ITO 膜、珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2 ~ 20 % の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜のほか、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層膜、又は窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造膜等を用いることができる。

なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれる。

【 0 0 7 6 】

また、発光物質を含む層 6 1 6 は、実施の形態 1 で示した本発明のフェナントロリン誘導体化合物を含んでいる。

本発明のフェナントロリン誘導体化合物を電子輸送性に優れ、結晶化が起こり難い。

したがって、本発明のフェナントロリン誘導体化合物を含む層を有することにより、寿命の長い発光装置を得ることが可能である。

さらに、実施の形態 1 で示した本発明のフェナントロリン誘導体化合物と組み合わせて用いる材料としては、様々な材料を用いることができ、低分子系材料、中分子材料 (オリゴマー、 dendrimer を含む)、または高分子系材料であっても良い。

【 0 0 7 7 】

また、発光物質を含む層 6 1 6 上に形成される第 2 の電極 (陰極) 6 1 7 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料 (Al、Ag、Li、Ca、又はこれらの合金である MgAg、MgIn、AlLi や、これらの化合物である CaF₂、Li₂O、LiF など) を用いることが好ましい。

なお、発光物質を含む層 6 1 6 で生じた光を第 2 の電極 6 1 7 を透過させる場合には、その電極 (陰極) 6 1 7 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜 (ITO、2 ~ 20 % の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素を含有したインジウム錫酸化物、酸化亜鉛 (ZnO) 等) との積層膜を用いるのが良い。

【 0 0 7 8 】

さらに、本実施の形態では、シール材 6 0 5 により封止基板 6 0 4 と素子基板 6 1 0 と

10

20

30

40

50

が貼り合わされており、それにより素子基板 610、封止基板 604 及びシール材 605 で囲まれた空間 607 に発光素子 618 が備えられた構造になっている。

なお、その空間 607 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填されてもよいし、シール材 605 が充填されてもよく、空間 607 への充填する材料に関しては特に制限されることなく各種のものが使用可能である。

【0079】

そのシール材 605 については、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く、エポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。

また、封止基板 604 については、ガラス基板や石英基板のほか、FRP (Fiber glass - Reinforced Plastics)、PVF (ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステル又はアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

【0080】

以上の実施の形態においては、本発明の発光装置について、トランジスタによって発光素子の駆動を制御するアクティブ型の発光装置について説明したが、本発明の発光装置は、これに限らずトランジスタ等の駆動用の素子を特に設けずに発光素子を駆動させるパッシブ型の発光装置であってもよい。

図 5 は、本発明を適用して作製したパッシブ型の発光装置の斜視図であり、その図において、基板 951 上には、電極 952 と電極 956 との間には発光物質を含む層 955 が設けられており、電極 952 の端部は絶縁層 953 で覆われている。

【0081】

その絶縁層 953 上には隔壁層 954 が設けられており、隔壁層 954 の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなっていくような傾斜を有する。

つまり、隔壁層 954 の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層 953 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 953 と接する辺）の方が上辺（絶縁層 953 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 953 と接しない辺）よりも短い。

このように隔壁層 954 を設けることで静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことができる。

また、このパッシブ型の発光装置においても、低駆動電圧で動作する本発明の発光素子を含むことによって、低消費電力で駆動させることができる。

【0082】

[実施の形態 5]

最後に、本発明の発光素子を用いた発光装置を具備した、本発明の様々な電子機器の実施の形態を示す。

本発明の発光素子を用いた、本発明の電子機器としては、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、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）、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、携帯型ゲーム機又は電子書籍等）、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表示装置を備えた装置）などが挙げられ、それらの電子機器について図 6 に図示する。

【0083】

その図 6 において、(A) は本発明のテレビ受像機であり、筐体 9101、支持台 9102、表示部 9103、スピーカー部 9104、ビデオ入力端子 9105 等を具備する。

その本発明のテレビ受像機は、本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部 9103 に用いることにより作製されるものである。

本発明の発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有する本発明のテレビ受像機を得ることができ、そのテレビ受像機には、コンピュータ用、TV 放送受信用、広告表

10

20

30

40

50

示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

【0084】

図6(B)は本発明のコンピュータであり、それは本体9201、筐体9202、表示部9203、キーボード9204、外部接続ポート9205、ポインティングマウス9206等を具備する。

その本発明のコンピュータは、本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9203に用いることにより作製されものであり、本発明の発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有するコンピュータを得ることができる。

【0085】

図6(C)は本発明のゴーグル型ディスプレイであり、それは本体9301、表示部9302、アーム部9303を具備する。

その本発明のゴーグル型ディスプレイは、本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9302に用いることにより作製されるものであり、本発明の発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有するゴーグル型ディスプレイを得ることができる。

【0086】

図6(D)は本発明の携帯電話であり、それは本体9401、筐体9402、表示部9403、音声入力部9404、音声出力部9405、操作キー9406、外部接続ポート9407、アンテナ9408等を具備する。

本発明の携帯電話は、本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9403に用いることにより作製されるものであり、本発明の発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有する携帯電話を得ることができる。

なお、表示部9403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力を抑えることができる。

【0087】

図6(E)は本発明のカメラであり、それは本体9501、表示部9502、筐体9503、外部接続ポート9504、リモコン受信部9505、受像部9506、バッテリー9507、音声入力部9508、操作キー9509、接眼部9510等を具備する。

本発明のカメラは、本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9502に用いることにより作製されるものであり、本発明の発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有するカメラを得ることができる。

【0088】

以上のように、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電子機器に適用することが可能であり、それを適用したものが本発明の電子機器である。

本発明の発光素子を有する発光装置を用いることにより、寿命の長い表示部を有する電子機器を提供することが可能となる。

【実施例1】

【0089】

以下に、本発明のフェナントロリン誘導体化合物の製造方法の実施例を示すが、本発明はその実施例によって何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

なお、この実施例1で製造するフェナントロリン誘導体化合物は、3つの物質であり、それらは一般式(2)、一般式(3)及び一般式(5)で表されるものであり、それらに関し、以下において順に製造例(1)ないし(3)として詳述する。

【0090】

[製造例1] 一般式(2)に該当する化合物の製造例

以下において、4,7-ジフェニル-2-(2,4,6-トリメチルフェニル)-1,10-フェナントロリン(以下、TMPBPと略称する)の製造方法を具体的に示す。

窒素雰囲気下、2,4,6-トリメチルフェニルマグネシウムブロミド(アルドリッチ製、1.0M、30mL)を4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(東京化

10

20

30

40

50

成製、2.0 g、6.02 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (以下、THF と略称) 懸濁液 (約 20 mL) に加えて反応を開始し、反応混合物を 24 時間加熱還流した。

【0091】

次いで、反応溶液を室温に戻し、1 N 塩酸を加えて酸性にし、酢酸エチルで抽出を行い、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。

残渣をクロロホルムに溶解し、この溶液をシリカゲル (約 300 mL) に加え、そのシリカゲルをクロロホルムで洗浄し、洗浄後シリカゲルにメタノールを加えて攪拌し、ろ過した。

得られたメタノール溶液を濃縮し、残渣を塩化メチレン (約 100 mL) に溶解した。

この溶液に二酸化マンガン (シグマ製、20 g) を加え、室温にて 30 分間攪拌し、反応混合物をろ過、濃縮し、残渣をクロロホルム - 酢酸エチルで再結晶することで、前記製造例 1 の化合物を 76 % の収率で得た。

【0092】

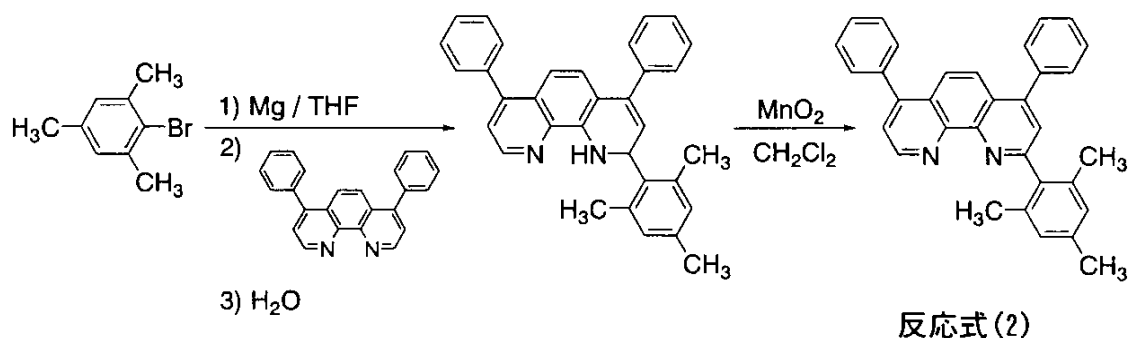
その得られた化合物を NMR で測定して得たスペクトルデータは以下のとおりである。

^1H NMR (300 MHz、 CDCl_3) 9.25 (d、1H、 $J = 5\text{ Hz}$)、7.89 (dd、2H、 $J = 13.6\text{ Hz}$)、7.45 - 7.60 (m、12H)、7.26 (s、1H)、6.96 (s、1H)、2.35 (s、3H)、2.16 (s、6H)。

なお、この製造例で調製した TMPBP の構造式及びその合成反応式は、下記反応式 (2) に示すとおりである。

【0093】

【化20】



【0094】

[製造例 2] 一般式 (3) に該当する化合物の製造例

以下において、2-(2-ナフチル)-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリン (以下、NaBP と略称する) の製造方法を具体的に示す。

窒素雰囲気下、マグネシウム (キシダ化学製、1.46 g、60 mmol) と乾燥 THF の混合物に、2-プロモナフタレン (東京化成製、12.4 g、60 mmol) 乾燥 THF 溶液をゆっくり滴下した。

滴下終了後、2 時間加熱還流し、得られた溶液を 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリンの THF 溶液に加え、更に 24 時間加熱還流した。

その後の精製は、製造例 1 における TMPBP を製造する場合と同様に行い、前記した製造例 2 の目的物質を収率 29 % で得た。

【0095】

その得られた化合物を NMR で測定して得たスペクトルデータは以下のとおりである。

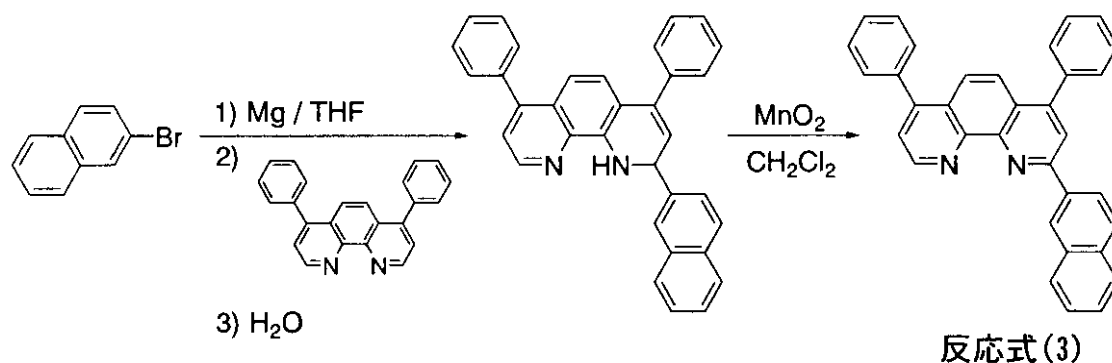
^1H NMR (300 MHz、 CDCl_3) 9.31 (d、1H、 $J = 4\text{ Hz}$)、8.86 (s、1H)、8.59 (dd、1H、 $J = 2.9\text{ Hz}$)、8.22 (s、1H)、7.45 - 8.08 (m、18H)； ^{13}C NMR (75 MHz、 CDCl_3) 171.1、156.7、149.9、149.3、148.5、147.0、146.9、138.4、138.1、137.0、133.9、133.5、129.7、129.0

、 1 2 8 . 6 、 1 2 8 . 5 、 1 2 8 . 4 、 1 2 7 . 7 、 1 2 7 . 5 、 1 2 6 . 8 、 1 2 6 . 6 、 1 2 6 . 2 、 1 2 5 . 5 、 1 2 3 . 9 、 1 2 3 . 8 、 1 2 3 . 3 、 1 2 1 . 3 。

【 0 0 9 6 】

なお、この製造例で調製した N a B P の構造式及びその合成反応式は、下記反応式 (3) に示すとおりである。

【 化 2 1 】



10

【 0 0 9 7 】

[製造例 3] 一般式 (5) に該当する化合物の製造例

20

以下において、2 - (9 - フェナントリル) - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン (以下、P B P と略称する) の製造方法を具体的に示す。

9 - ブロモフェナントレン (東京化成製、7 . 0 g 、 2 7 m m o l) の乾燥ジエチルエーテル (以下、単にエーテルと略称) 懸濁液 (1 0 0 m L) に、- 7 8 において n - ブチルリチウム (関東化学製、1 . 5 8 N ヘキサン溶液、1 7 m L 、 2 7 m m o l) を滴下し、滴下終了後、0 にて 1 時間撹拌した。

【 0 0 9 8 】

次いで、得られた反応混合物を 0 において、4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリンの乾燥エーテル懸濁液 (1 0 0 m L) に加え、3 時間撹拌の後、水 (約 2 5 m L) を加え、塩化メチレンを用いて抽出した。

30

有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過、濃縮し、残渣をシリカゲルに吸着させ、そのシリカゲルをクロロホルムで洗浄した。

その後、シリカゲルをメタノールとアセトンで抽出し、メタノール及びアセトンを留去し、残渣をクロロホルム - メタノールで再結晶することで、前記製造目的化合物を 5 . 9 4 g 得た。

【 0 0 9 9 】

その得られた化合物を N M R で測定して得たスペクトルデータは以下のとおりである。

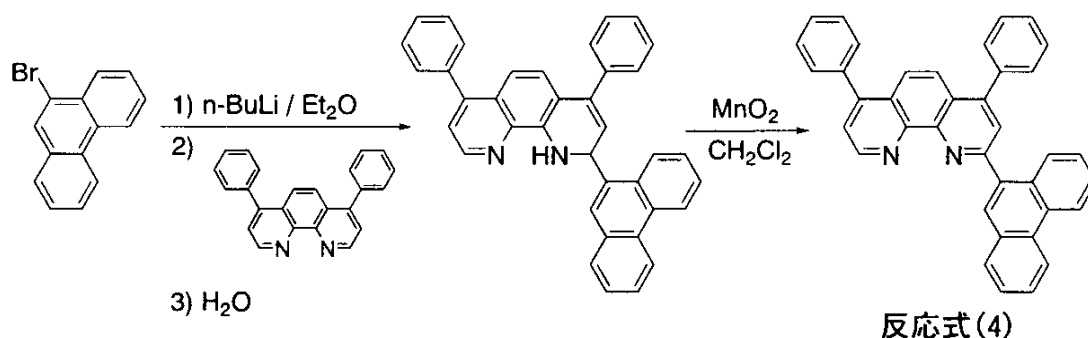
^1H N M R (3 0 0 M H z 、 C D C l ₃) 9 . 2 5 (d 、 2 H 、 J = 2 . 9 H z) 、 8 . 7 7 (2 d 、 2 H 、 J = 1 6 H z) 、 8 . 2 3 (d 、 1 H 、 J = 8 H z) 、 8 . 1 8 (s 、 1 H) 、 7 . 4 5 - 8 . 0 5 (m 、 1 9 H) ; ^{13}C N M R (7 5 M H z 、 C D C l ₃) 1 5 8 . 9 、 1 4 9 . 9 、 1 4 8 . 4 、 1 4 7 . 0 、 1 4 6 . 9 、 1 3 8 . 0 、 1 3 7 . 7 、 1 3 1 . 5 、 1 3 0 . 8 、 1 3 0 . 5 、 1 2 9 . 8 、 1 2 9 . 7 、 1 2 9 . 4 、 1 2 9 . 2 、 1 2 8 . 6 、 1 2 8 . 5 、 1 2 8 . 4 、 1 2 7 . 0 、 1 2 6 . 7 4 、 1 2 6 . 7 1 、 1 2 6 . 7 、 1 2 6 . 4 、 1 2 5 . 5 、 1 2 5 . 3 、 1 2 4 . 0 、 1 2 3 . 9 、 1 2 3 . 4 、 1 2 2 . 9 、 1 2 2 . 5 。

40

【 0 1 0 0 】

なお、この製造例で調製した P B P の構造式及びその合成反応式は、下記反応式 (4) に示すとおりである。

【化 2 2】



10

【実施例 2】

【0101】

本実施例では、実施例 1 で製造した本発明のフェナントロリン誘導体化合物について、電子輸送性材料としての性能評価試験を行い、その結果を示すものである。

なお、本発明は、この実施例 2 で行った、実施例 1 における製造例 1 ないし 3 で得た TMPBP、NaBP 及び PBP に関する電子輸送性材料としての性能評価試験及びその結果によって何ら限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることはいうまでもない。

20

【0102】

前記製造例 1 ないし 3 で製造した 3 つのフェナントロリン誘導体化合物について、酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリー（以下、CV と略称）を用いて測定した。

その測定条件は、溶媒として N, N - ジメチルホルムアミド、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用い、スキャン速度 0.1 V / s で測定した。

なお、その際の参照電極には Ag を用いた。

その測定結果は表 1 に示すとおりである。

【0103】

【表 1】

30

フェナントロリン誘導体の還元電位

化合物	還元電位 (V vs. Ag/AgCl)
TMPBP	-2.30
NaBP	-2.22
PBP	-2.27

40

【0104】

その表 1 における結果によれば、3 つの製造例で作製されたいずれの化合物も 1 電子還元に基づくピークが観測された。

その CV 測定における還元・酸化サイクルを 200 回繰り返しても、この還元ピーク強度が殆ど減少しないこともわかった。

このことから本発明の化合物は還元反応に対して可逆性を有するといえることになる。

【0105】

さらに、前記製造例で作製された化合物について、膜状態における HOMO 準位、LUMO 準位を光電子分光装置（理研計器（株）製 AC - 2）及び紫外可視分光光度計（日本分光（株）製、V550）を用いて測定した。

50

その結果は表 2 に示すとおりである。

なお、比較として B C P (バソキュプロイン) についても測定し、そのデータも合わせて表 2 に掲載した。

【 0 1 0 6 】

【表 2】

フェナントロリン誘導体の HOMO、LUMO 準位

化合物	HOMO 準位 (eV)	LUMO 準位 (eV)	バンドギャップ (eV)
B C P	- 6 . 1 0	- 2 . 5 3	3 . 5 7
N a B P	- 5 . 9 3	- 2 . 7 1	3 . 2 2
P B P	- 5 . 6 0	- 2 . 4 0	3 . 2 0

10

【 0 1 0 7 】

その表 2 における結果によれば、製造例 3 で作製された P B P の H O M O 準位は製造例 2 で作製された N a B P のそれと比較すると正に大きくなっており、これはナフタレンとフェナントレン骨格の正孔注入性の差に依存するものと推測している。

P B P の H O M O 準位は B C P と比較するとかなり正に大きく、このことから P B P へのホール注入は、B C P へのホール注入と比較すると容易であるといえる。

20

バンドギャップは、N a B P、P B P とともに、B C P と比較して小さいが、青色の発光層のホストとしては十分な大きさを有している。

【 0 1 0 8 】

これら N a B P、P B P の単層膜は、長期にわたる観測において結晶化が発現しておらず、B C P と比較して結晶性を大幅に抑制できたことが確認された。

さらに、これら N a B P、P B P を膜状態に、それに関し測定した発光スペクトルを図 7 に示す。

この観測結果から、N a B P 及び P B P は、それぞれ 4 2 2 n m 及び 4 2 5 n m において発光極大を有しており、濃青色の発光を示すことがわかった。

30

【実施例 3】

【 0 1 0 9 】

本実施例は、実施例 1 の製造例 3 で製造した P B P を用いて発光素子を作製し、その素子の特性を評価するものである。

なお、比較として P B P に代わりに B C P を用いた発光素子を作製し、これについても同様の評価を行った。

ガラス基板上に製膜された I T O 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 N , N ' - ジ (2 - スピロフルオレニル) - N , N ' - ジフェニルベンジン (B S P B) を順次真空蒸着法によって成膜した。

それらの膜厚はそれぞれ 2 0 n m 及び 4 0 n m である。

40

【 0 1 1 0 】

次いで、この積層膜の上に P B P、4 , 4 ' - ジ (N - カルバゾリル) - ビフェニル (C B P)、2 - t - ブチル - 9 , 1 0 - ジ - (2 - ナフチル) アントラセン (t - B u D N A) を 3 0 n m の膜厚で共蒸着した。

なお、この共蒸着において、P B P、C B P、t - B u D N A の 3 者の重量比は 1 : 1 : 1 である。

この共蒸着膜上に、電子輸送材料である A l q を 3 0 n m 積層し、その上に電子注入材料である C a F₂ を成膜し、更に A l 電極を成膜し、発光素子を作製した。

【 0 1 1 1 】

この素子の特性を評価すべく、電圧と輝度との関係を測定し、その結果を電圧 - 輝度曲

50

線として図 8 に示す。

その結果によれば、発光は 4 . 8 V 付近から開始し、1 0 V 印加時の輝度が 6 0 0 c d / m²であることがわかる。

さらに、発光スペクトルも測定し、その結果を図 9 に示すが、その結果から発光極大が 4 5 0 n m にあり、青色に発光することが確認できる。

なお、1 0 0 0 c d / m²における電流効率は 1 . 4 8 c d / A であり、C I E 色度座標としては、x 値 0 . 1 6、y 値 0 . 1 4 であり、良好な青色発光であることがわかる。

【 0 1 1 2 】

[B C P を用いた比較例の発光素子及びその特性評価]

P B P の代わりに B C P を用いた以外は同一構造の発光素子を作製し、P B P を用いて作製した発光素子の場合と同様に特性評価試験を行った。

この素子について電圧と輝度との関係を測定した結果を電圧 - 輝度曲線として図 1 0 に示す。

その結果によれば、発光は 5 . 2 V 付近から開始し、1 0 V 印加時の輝度が 3 1 0 c d / m²であることがわかる。

【 0 1 1 3 】

さらに、発光スペクトルを測定した結果は図 1 1 に図示しており、それによれば発光極大が 4 5 0 n m にあり、青色に発光することが確認できる。

なお、1 0 0 0 c d / m²における電流効率は 1 . 4 5 c d / A であり、C I E 色度座標としては、x 値 0 . 1 6、y 値 0 . 1 6 であり、良好な青色発光であることがわかる。

これらのことから、P B P は B C P と殆ど変わらない E L 特性を示すといえる。

すなわち、P B P は、B C P と同様の E L 特性を有しており、それにもかかわらず、B C P が有する高い結晶性という欠点を克服することができた発光性有機化合物を用いた発光素子用の優れた材料である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 4 】

【図 1】本発明の発光素子の積層構造を示す図。

【図 2】本発明の発光素子における図 1 とは異なる態様の積層構造を示す図。

【図 3】本発明の発光素子における図 1 及び 2 とは異なる態様の積層構造を示す図。

【図 4】本発明の発光装置における積層構造を示す図。

【図 5】本発明の発光装置における図 4 とは異なる態様の積層構造を示す図。

【図 6】本発明の電子機器の概要を示す図。

【図 7】実施例 2 で作製した N a B P 及び P B P を膜状態にし、それについて測定した発光スペクトル。

【図 8】実施例 3 で作製した P B P を用いた発光素子に関し測定した電圧 - 輝度曲線。

【図 9】実施例 3 で作製した P B P を用いた発光素子に関し測定した発光スペクトル。

【図 1 0】実施例 3 で作製した B C P を用いた発光素子について測定した電圧 - 輝度曲線。

【図 1 1】実施例 3 で作製した B C P を用いた発光素子について測定した発光スペクトル。

【図 1 2】従来技術における有機 E L 素子の積層構造を示す図。

【図 1 3】従来技術における図 1 2 とは異なる有機 E L 素子の積層構造を示す図。

【符号の説明】

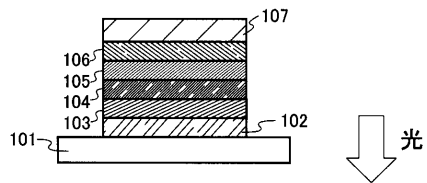
【 0 1 1 5 】

- 1 金属電極
- 2 透明電極
- 3 蛍光体薄膜（発光層）
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 6 ガラス板

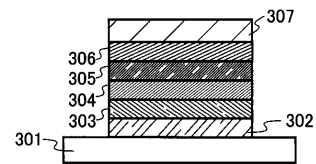
102	第1の電極
103	第1の層
104	第2の層
105	第3の層
106	第4の層
107	第2の電極

【図1】

(A)

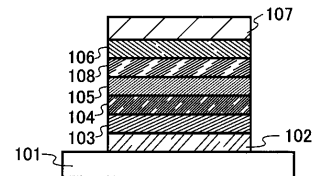
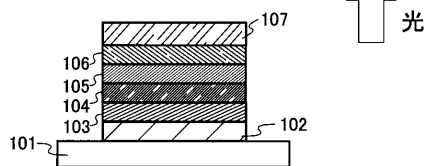


【図2】

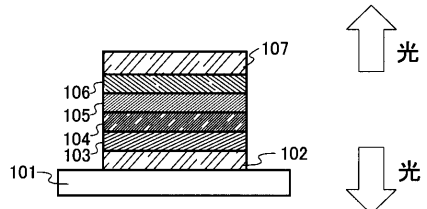


【図3】

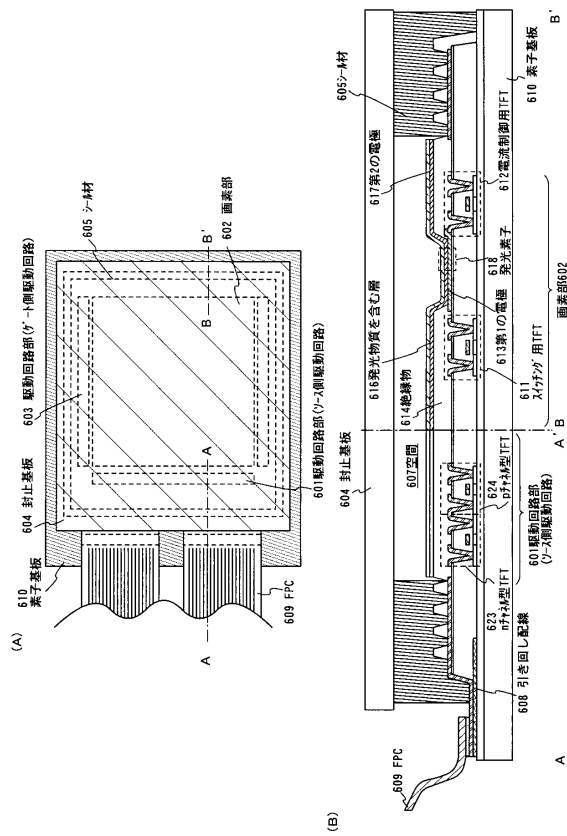
(B)



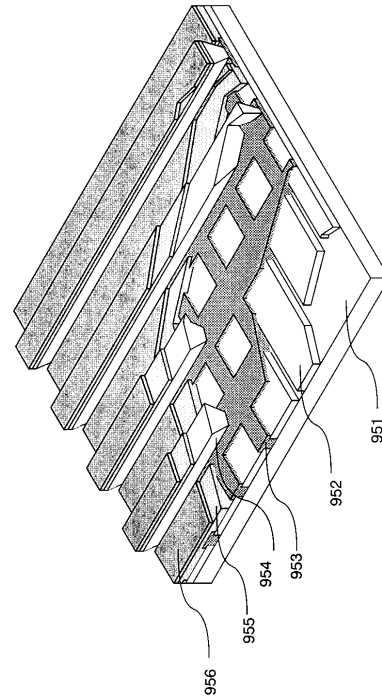
(C)



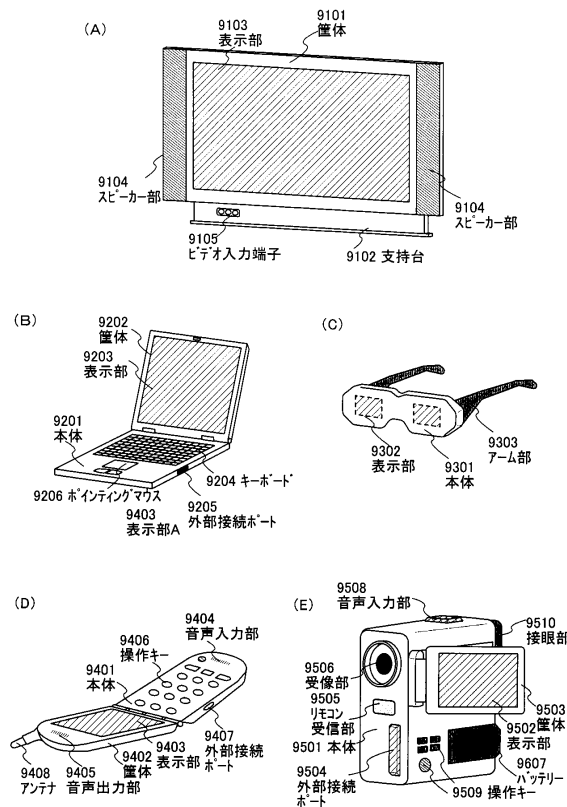
【図4】



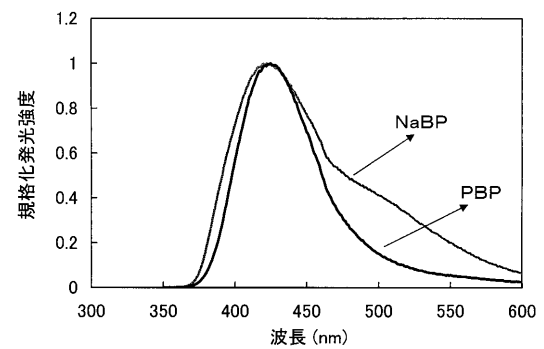
【図5】



【図6】

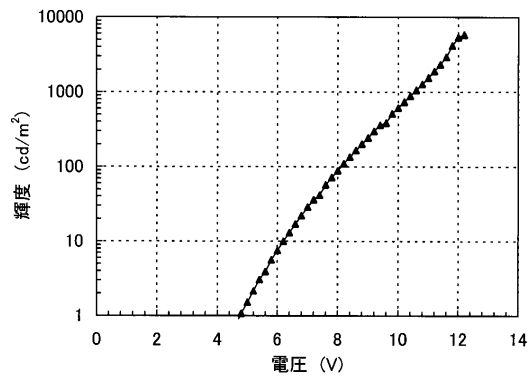


【図7】



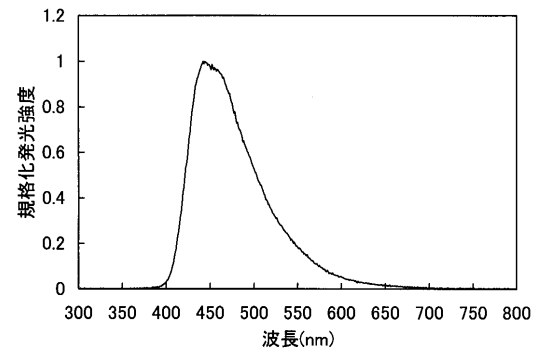
【図 8】

PBPを発光層に用いた素子



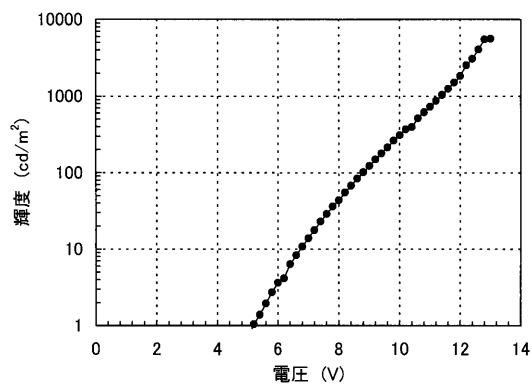
【図 9】

PBPを発光層に用いた素子の発光スペクトル



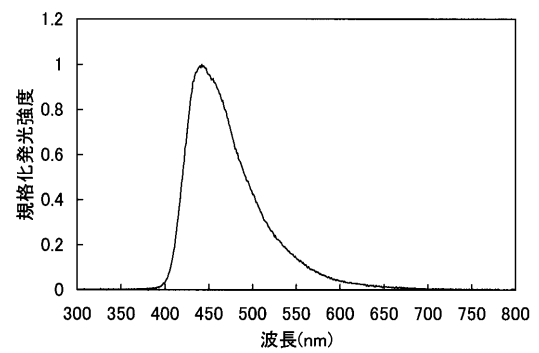
【図 10】

BCPを発光層に用いた素子

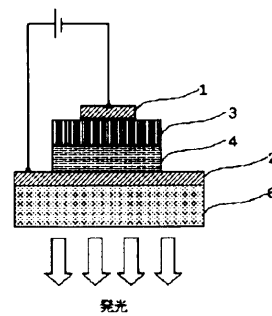


【図 11】

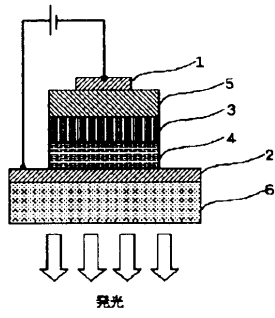
BCPを発光層に用いた素子の発光スペクトル



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-108720(JP,A)
特開2004-303489(JP,A)
特開2001-267080(JP,A)
特開2001-135482(JP,A)
特開平07-082551(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 471/04

C09K 11/06

H01L 51/50

CA/REGISTRY(STN)