

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5252868号
(P5252868)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 403/14 (2006.01)

C07D 403/14

C S P

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06

6 9 O

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

請求項の数 9 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2007-246836 (P2007-246836)
 (22) 出願日 平成19年9月25日 (2007.9.25)
 (65) 公開番号 特開2008-106051 (P2008-106051A)
 (43) 公開日 平成20年5月8日 (2008.5.8)
 審査請求日 平成22年9月8日 (2010.9.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-266159 (P2006-266159)
 (32) 優先日 平成18年9月29日 (2006.9.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 江川 昌和
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 大澤 信晴
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
 半導体エネルギー研究所内

審査官 砂原 一公

最終頁に続く

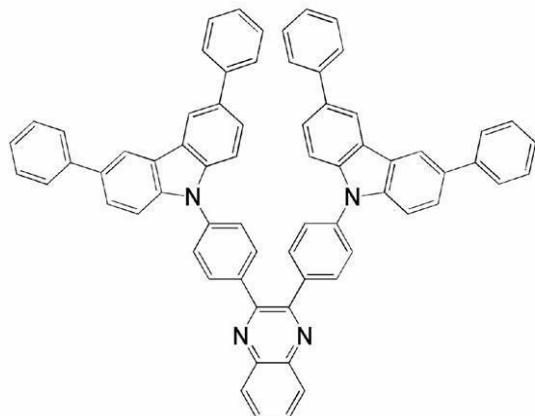
(54) 【発明の名称】キノキサリン誘導体、およびキノキサリン誘導体を用いた発光素子、発光装置、電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造式(5)で表されるキノキサリン誘導体。

【化1】



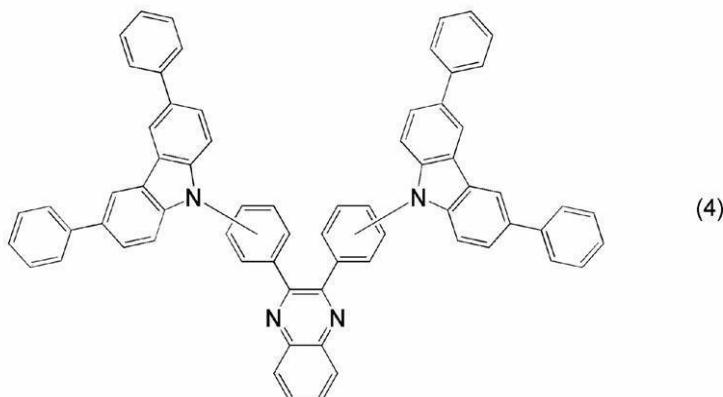
(5)

10

【請求項2】

一般式(4)で表されるキノキサリン誘導体。

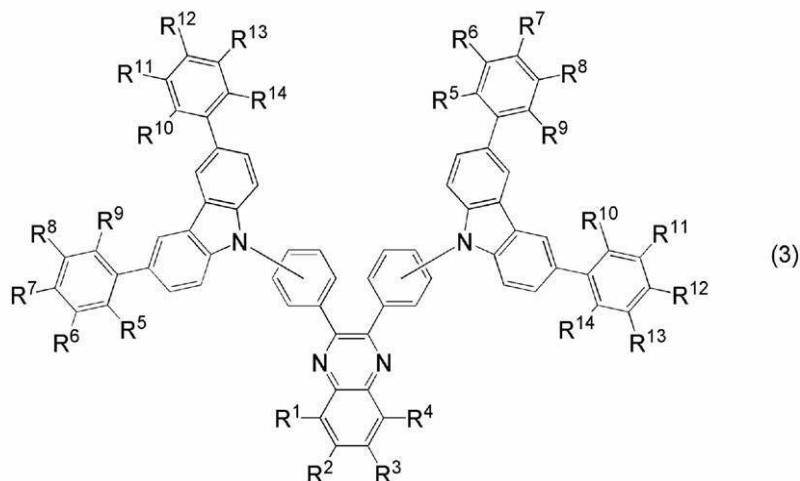
【化2】



【請求項3】

一般式(3)で表されるキノキサリン誘導体。

【化3】



(式中、R1～R4は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R1とR2、R2とR3、R3とR4はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。R5～R14は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、のいずれかを表し、R5とR6、R6とR7、R7とR8、R8とR9、R10とR11、R11とR12、R12とR13、R13とR14はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。)

【請求項4】

一対の電極間に、請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のキノキサリン誘導体を有することを特徴とする発光素子。

【請求項5】

一対の電極間に発光層を有し、

前記発光層は請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のキノキサリン誘導体と蛍光発光性物質を有することを特徴とする発光素子。

【請求項6】

一対の電極間に発光層を有し、前記発光層は請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のキノキサリン誘導体と燐光発光性物質を有することを特徴とする発光素子。

【請求項7】

請求項6において、前記燐光発光性物質の発光スペクトルのピークが560nm以上700nm以下であることを特徴とする発光素子。

【請求項8】

請求項4乃至請求項7のいずれか一項に記載の発光素子と、前記発光素子の発光を制御する制御手段とを有する発光装置。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

表示部を有し、

前記表示部は、請求項 4 乃至 請求項 7 のいずれか一項に記載の発光素子と前記発光素子の発光を制御する制御手段とを備えたことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、キノキサリン誘導体、およびキノキサリン誘導体を用いた発光素子、発光装置、電子機器に関する。

【背景技術】

10

【0002】

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトエレクトロニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

【0003】

例えば、有機化合物を機能性有機材料として用いたエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や発光素子、有機トランジスタ等が挙げられる。これらは有機化合物の電気物性および光物性を利用したデバイスであり、特に発光素子はめざましい発展を見せていく。

【0004】

20

発光素子の発光機構は、一対の電極間に発光層を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光するといわれている。励起状態には一重項励起と三重項励起が知られ、発光はどちらの励起状態を経ても可能であると考えられている。

【0005】

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

【0006】

例えば、特許文献 1 では、キノキサリン誘導体を発光素子に用いることが記載されている。

30

【特許文献 1】国際公開第 2004 / 094389 号パンフレット**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかしながら、特許文献 1 に記載されているキノキサリンとカルバゾールを組み合わせたキノキサリン誘導体において、耐熱性等の特性を向上させる事で、より多様な有機化合物の開発が可能である。

【0008】

本発明は、耐熱性に優れた新規な有機化合物を提供することを目的とする。

40

【0009】

また、本発明の有機化合物を用いることで、耐熱性に優れた発光素子および発光装置を提供することを目的とする。

【0010】

また、本発明の有機化合物を用いることで、耐熱性が高い電子機器を提供することを目的とする。

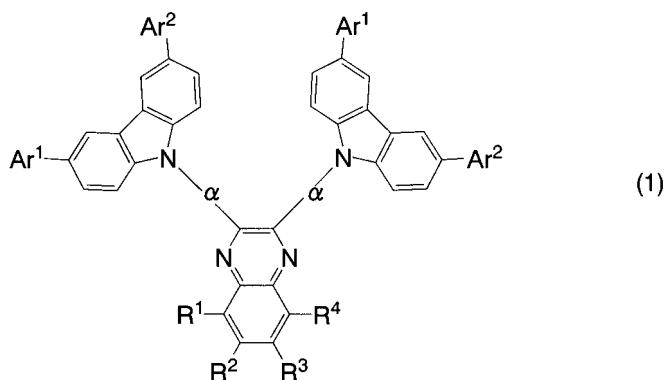
【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明の一は、下記一般式(1)で表されるキノキサリン誘導体である。

【0012】

50

【化1】



【0013】

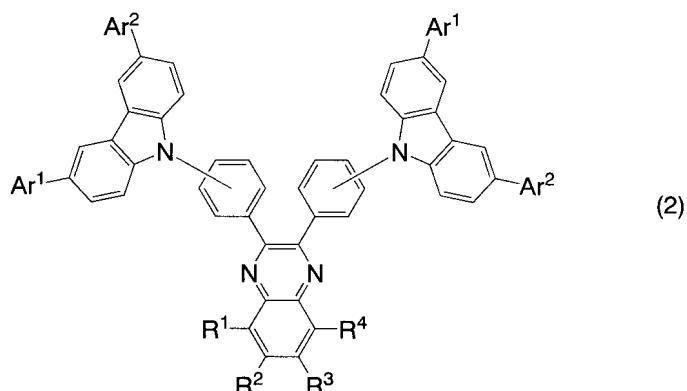
(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。Ar¹～Ar²は炭素数6～25のアリール基を表し、Ar³～Ar⁴は炭素数6～25のアリーレン基を表す。)

【0014】

本発明の一は、下記一般式(2)で表されるキノキサリン誘導体である。

【0015】

【化2】



【0016】

(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。Ar¹～Ar²は炭素数6～25のアリール基を表す。)

【0017】

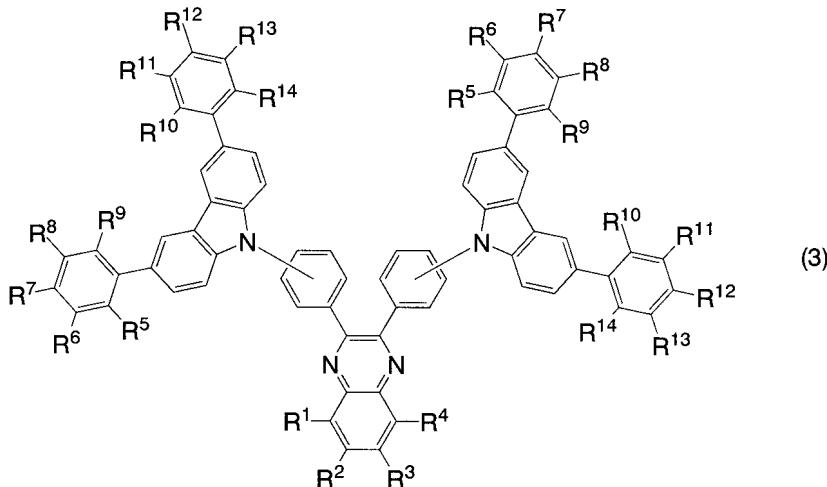
本発明の一は、下記一般式(3)で表されるキノキサリン誘導体である。

【0018】

30

40

【化3】



10

【0019】

(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。R⁵～R¹⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～15のアリール基、のいずれかを表し、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。)

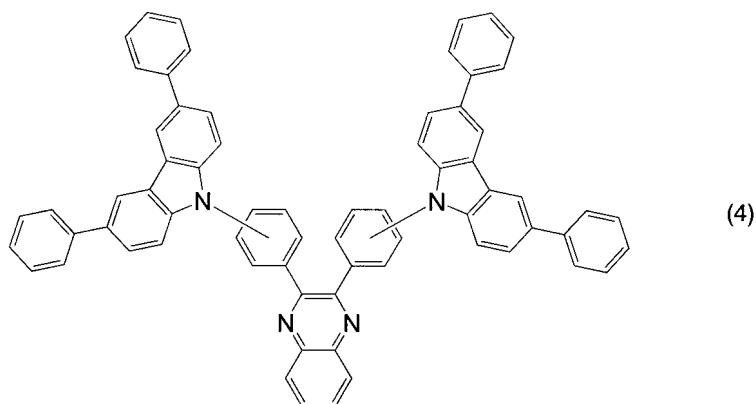
20

【0020】

本発明の一は、下記一般式(4)で表されるキノキサリン誘導体である。

【0021】

【化4】



30

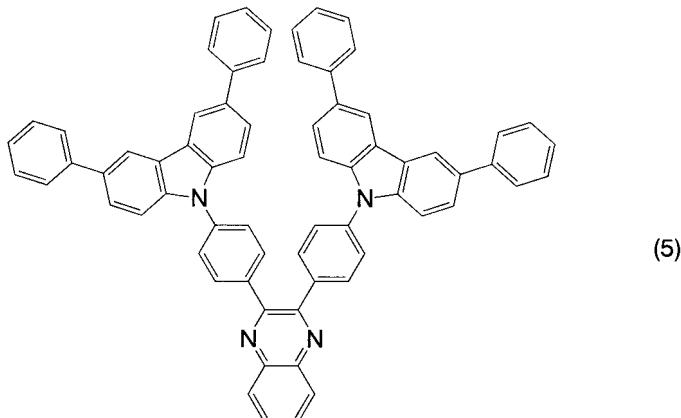
【0022】

本発明の一は、下記構造式(5)で表されるキノキサリン誘導体である。

【0023】

40

【化5】



10

【0024】

また、本発明の一は、上記キノキサリン誘導体を用いた発光素子である。具体的には、一対の電極間に上述したキノキサリン誘導体を有することを特徴とする発光素子である。

【0025】

また、本発明の一は、一対の電極間に発光層を有し、発光層は上述したキノキサリン誘導体を有することを特徴とする発光素子である。

【0026】

20

また、本発明の一は、一対の電極間に発光層を有し、発光層は上述したキノキサリン誘導体と蛍光発光性物質を有することを特徴とする発光素子である。

【0027】

また、本発明の一は、一対の電極間に発光層を有し、発光層は上述したキノキサリン誘導体と燐光発光性物質を有することを特徴とする発光素子である。

【0028】

上記構成において、燐光発光性物質の発光スペクトルのピークが560 nm以上700 nm以下であることが好ましい。

【0029】

また、本発明の発光装置は、一対の電極間に上記のキノキサリン誘導体を有する発光素子と、発光素子の発光を制御する制御手段とを有することを特徴とする。なお、本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、発光デバイス、もしくは光源（照明装置含む）を含む。また、パネルにコネクター、例えばFPC（Flexible printed circuit）もしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、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。

30

【0030】

また、本発明の発光素子を表示部に用いた電子機器も本発明の範疇に含めるものとする。したがって、本発明の電子機器は、表示部を有し、表示部は、上述した発光素子と発光素子の発光を制御する制御手段とを備えたことを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0031】

本発明のキノキサリン誘導体は、優れた耐熱性を有する。

【0032】

また、本発明のキノキサリン誘導体は高い耐熱性を有するため、発光素子に用いることで、耐熱性の高い発光素子および発光装置を得ることができる。

【0033】

また、本発明のキノキサリン誘導体を用いることで、耐熱性が高い電子機器を得ること

50

ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

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は当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

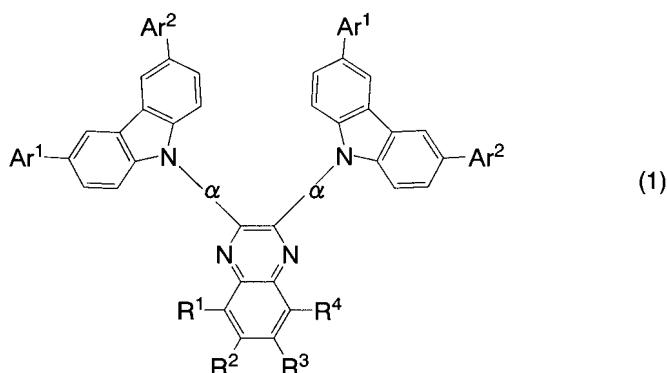
【0035】

(実施の形態1)

本発明のキノキサリン誘導体は、下記一般式(1)で表される。

【0036】

【化6】



【0037】

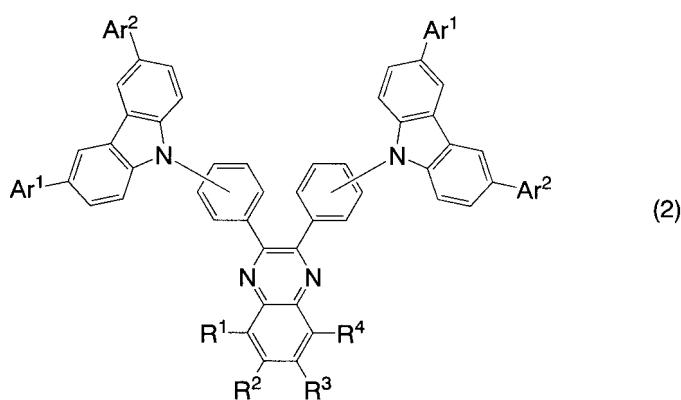
(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。Ar¹～Ar²は炭素数6～25のアリール基を表し、～は、炭素数6～25のアリーレン基を表す。)

【0038】

特に、下記一般式(2)で表されるキノキサリン誘導体であることが好ましい。

【0039】

【化7】



【0040】

(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。Ar¹～Ar²は炭素数6～25のアリール基を表す。)

【0041】

また、特に下記一般式(3)で表されるキノキサリン誘導体であることが好ましい。

10

20

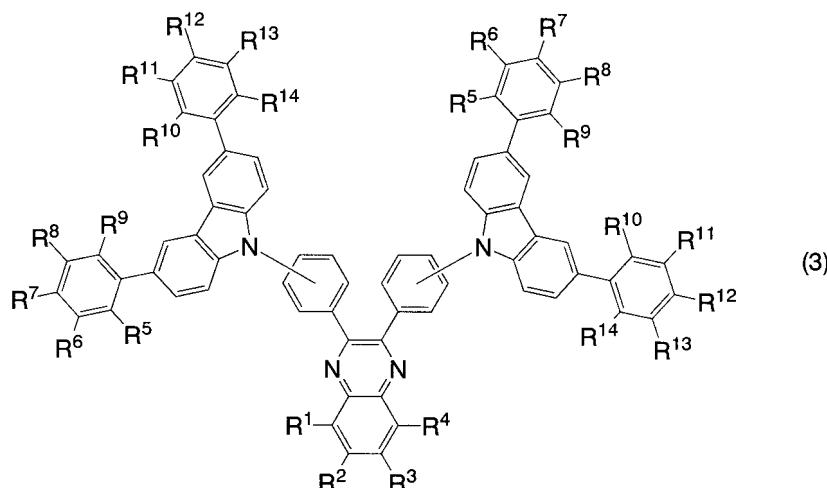
30

40

50

【0042】

【化8】



10

【0043】

(式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～25のアリール基、のいずれかを表し、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。R⁵～R¹⁴は、それぞれ、水素原子、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～15のアリール基、のいずれかを表し、R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁸とR⁹、R¹⁰とR¹¹、R¹¹とR¹²、R¹²とR¹³、R¹³とR¹⁴はそれぞれ互いに結合し、環を形成してもよい。)

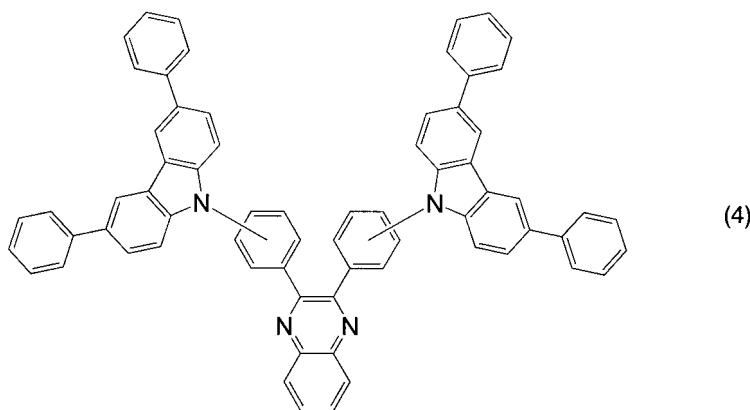
20

【0044】

また特に、下記一般式(4)で表されるキノキサリン誘導体であることが好ましい。

【0045】

【化9】



30

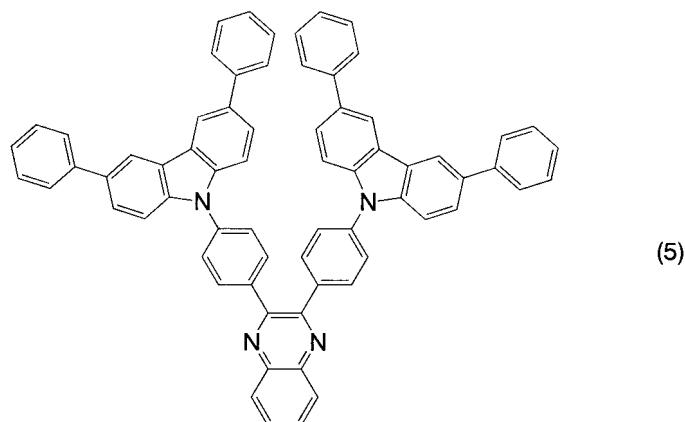
【0046】

また特に、下記構造式(5)で表されるキノキサリン誘導体であることが好ましい。

40

【0047】

【化10】



(5)

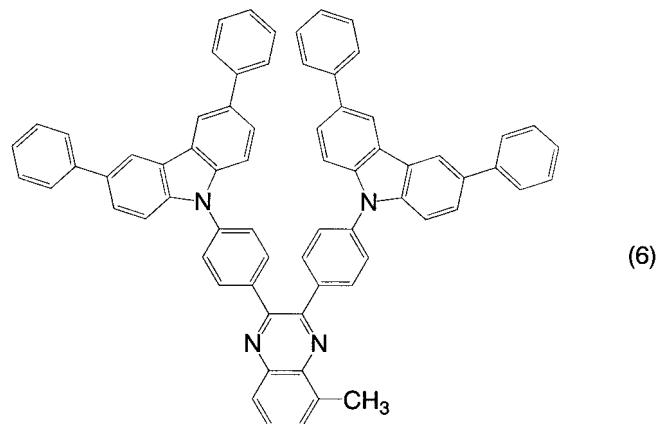
10

【0048】

また、本発明のキノキサリン誘導体の具体例としては、上記構造式(5)および下記構造式(6)～(40)に示されるキノキサリン誘導体を挙げることができる。ただし、本発明はこれらに限定されない。

【0049】

【化11】



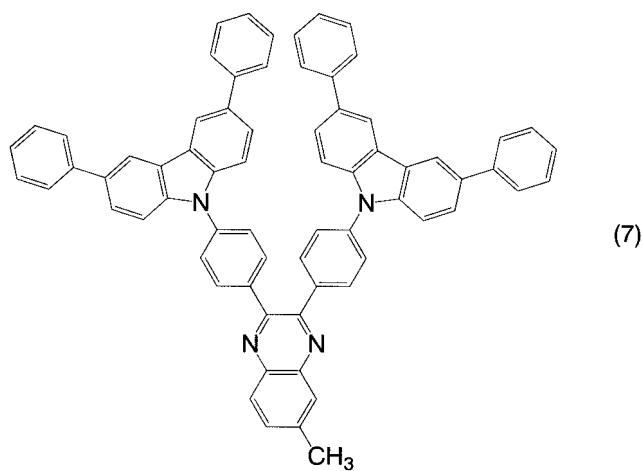
(6)

20

30

【0050】

【化12】

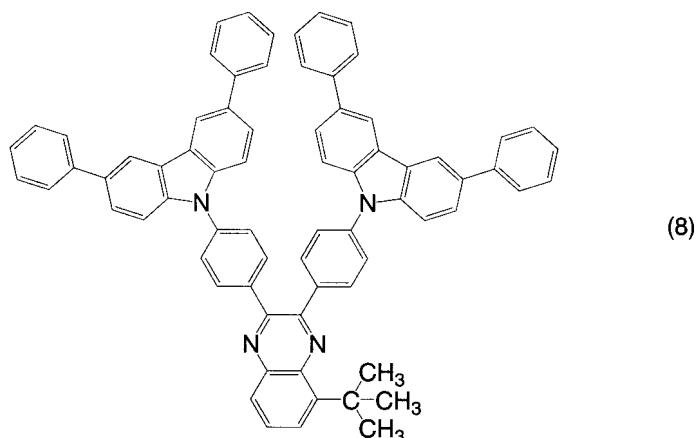


(7)

40

【0051】

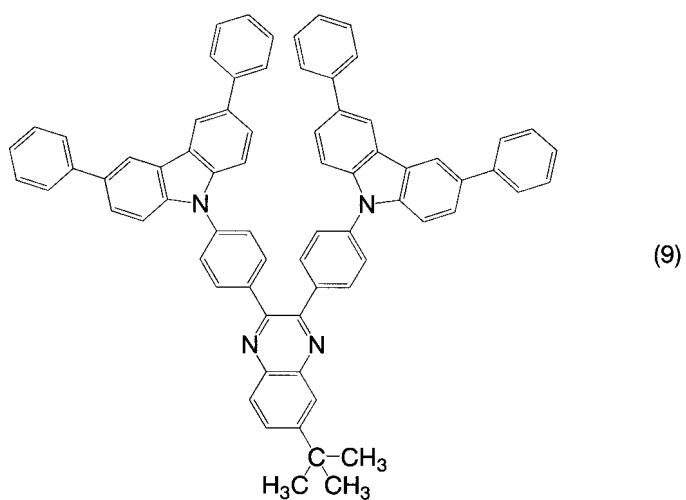
【化13】



10

【0052】

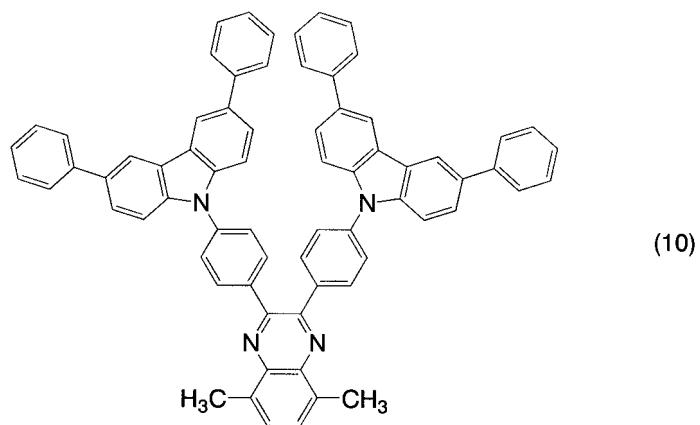
【化14】



20

【0053】

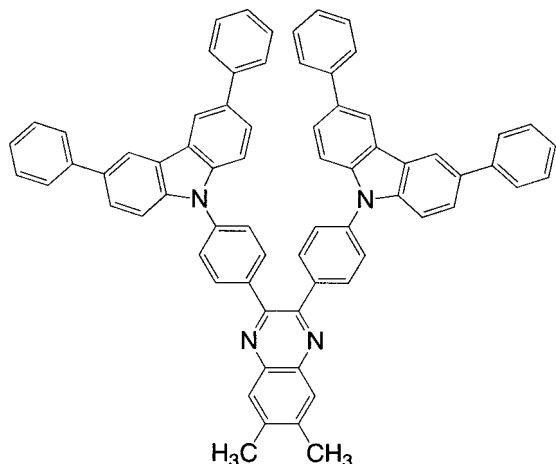
【化15】



30

【0054】

【化16】

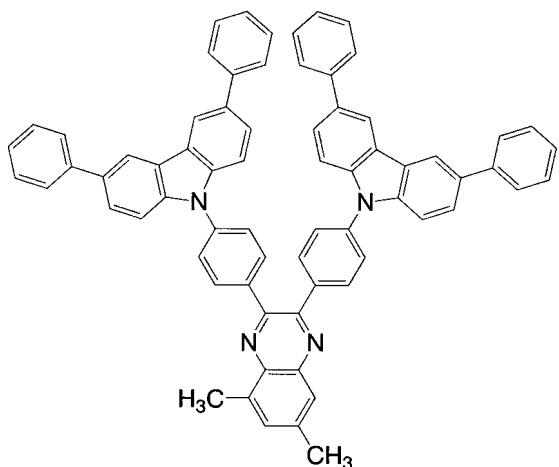


(11)

10

【0055】

【化17】

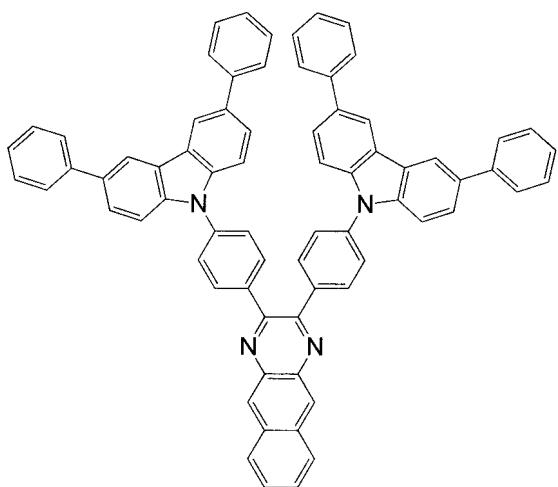


(12)

20

【0056】

【化18】

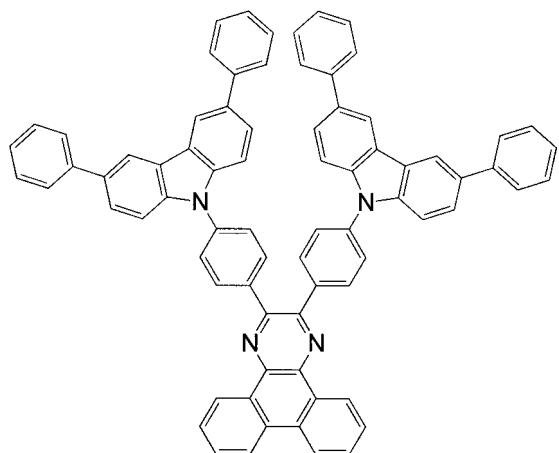


(13)

40

【0057】

【化 19】

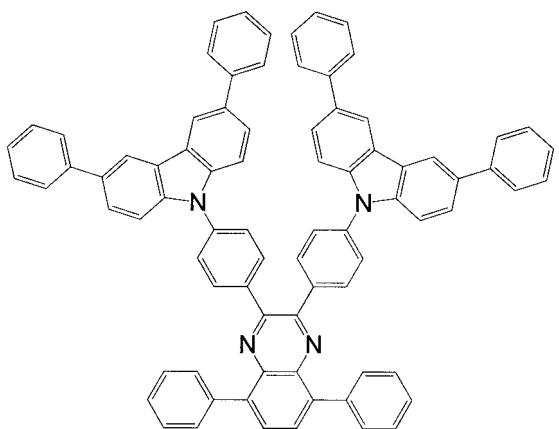


(14)

10

【0058】

【化 20】

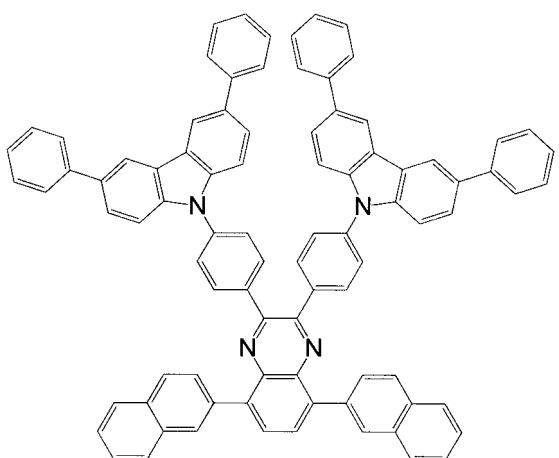


(15)

20

【0059】

【化 21】



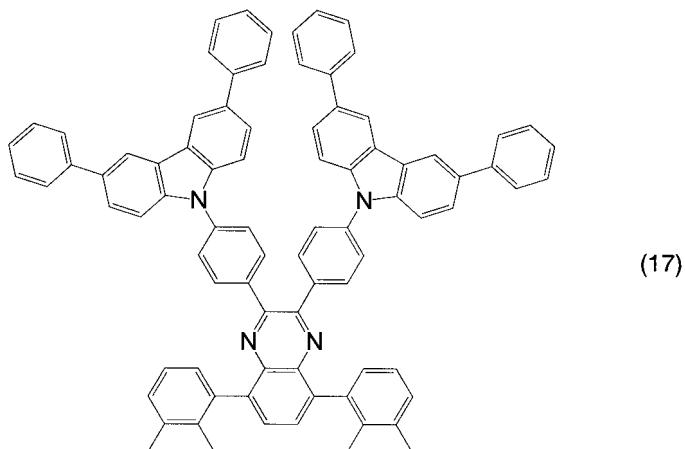
(16)

30

40

【0060】

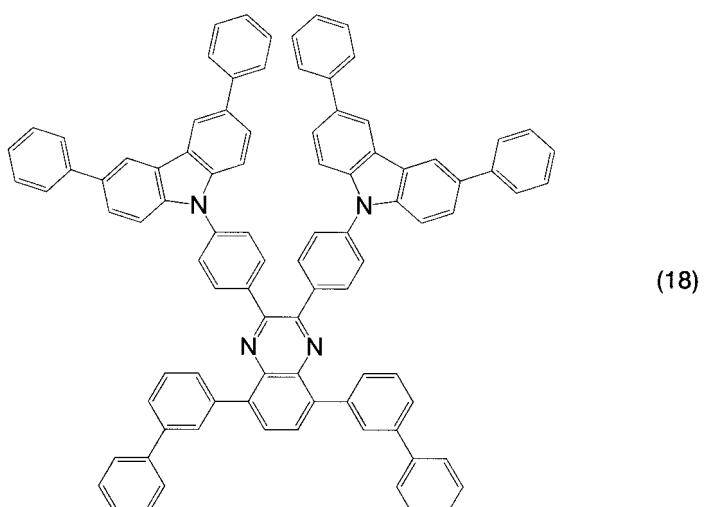
【化 2 2】



10

【0 0 6 1】

【化 2 3】

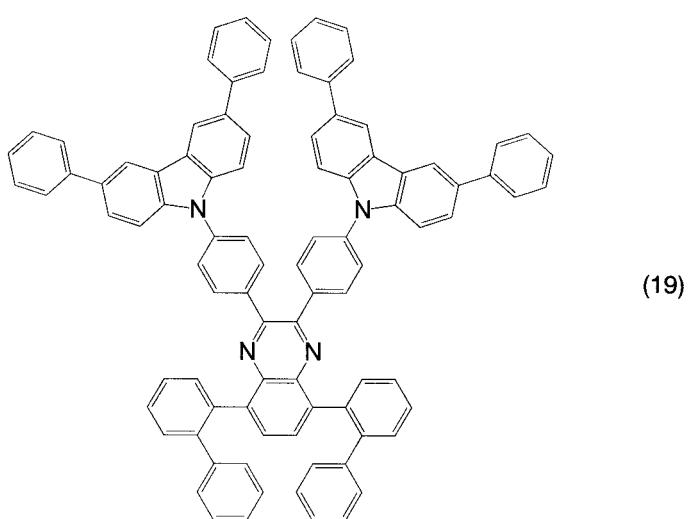


20

30

【0 0 6 2】

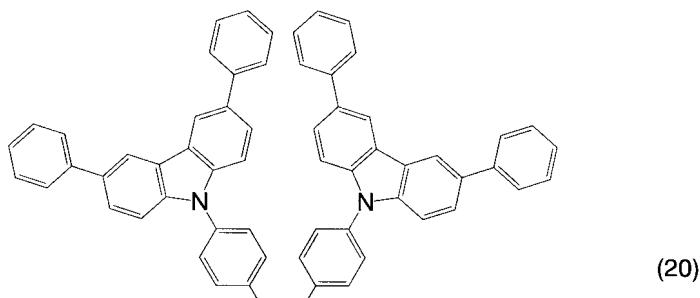
【化 2 4】



40

【0 0 6 3】

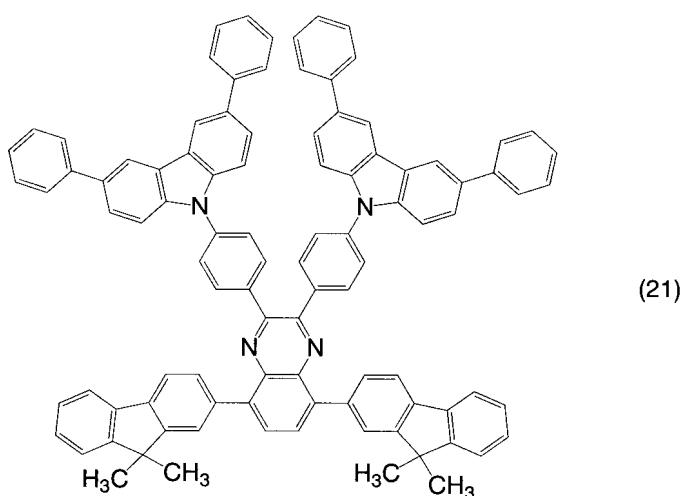
【化 2 5】



10

【0 0 6 4】

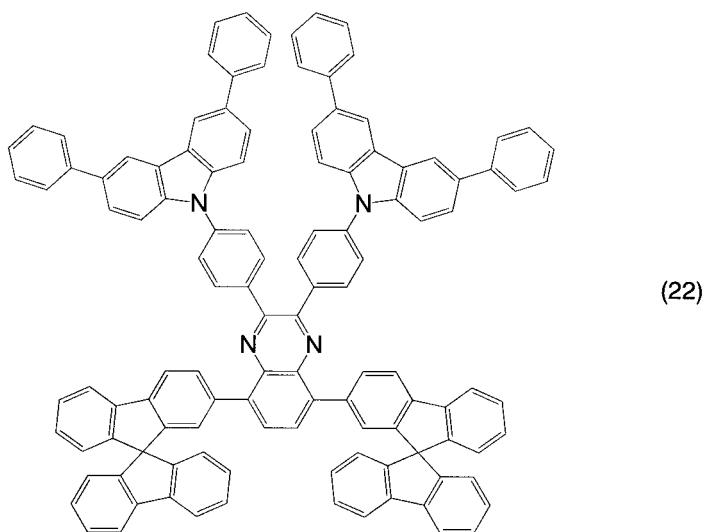
【化 2 6】



20

【0 0 6 5】

【化 2 7】

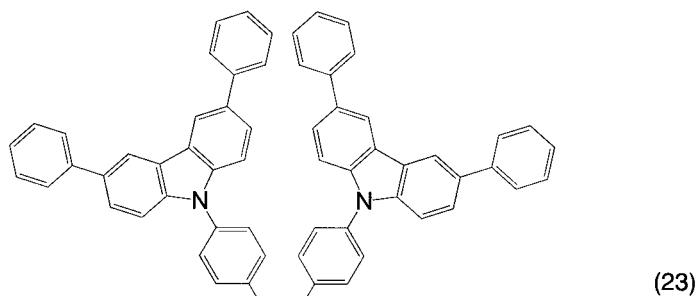


30

40

【0 0 6 6】

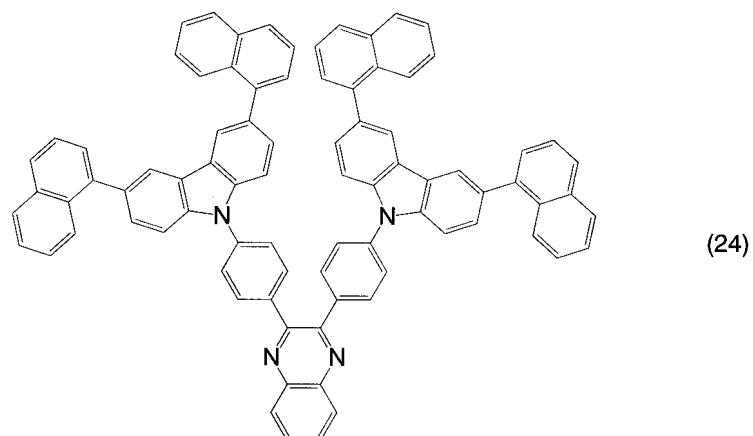
【化 2 8】



10

【0 0 6 7】

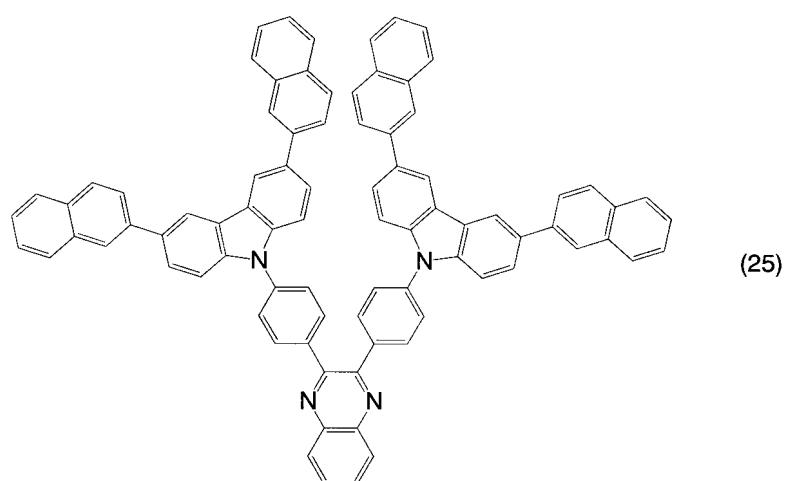
【化 2 9】



20

【0 0 6 8】

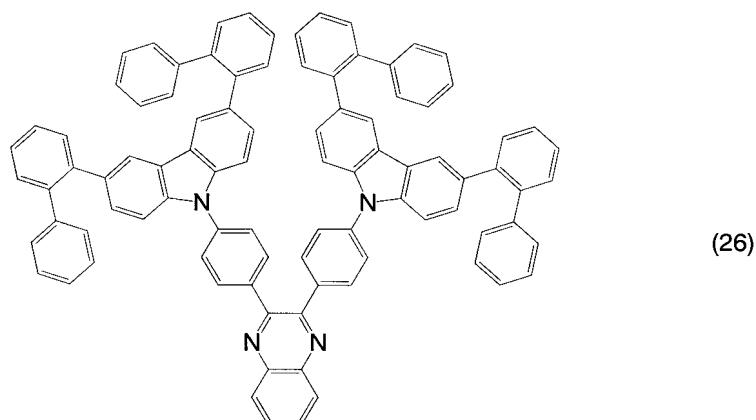
【化 3 0】



30

【0 0 6 9】

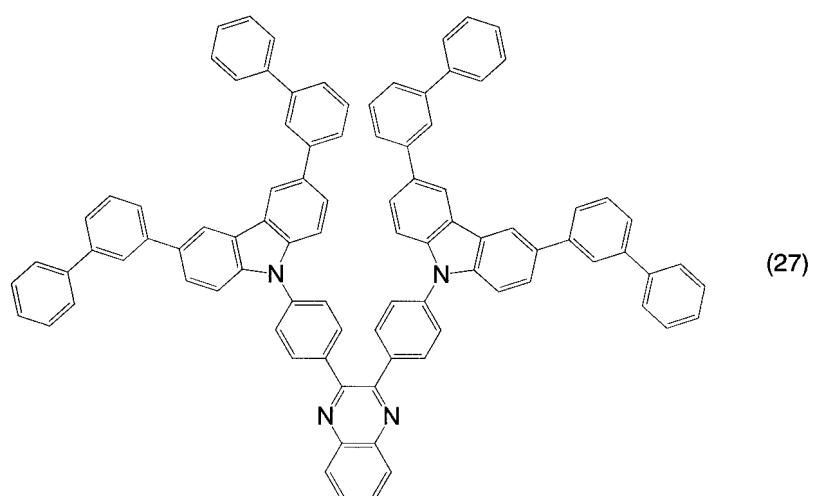
【化 3 1】



10

【0 0 7 0】

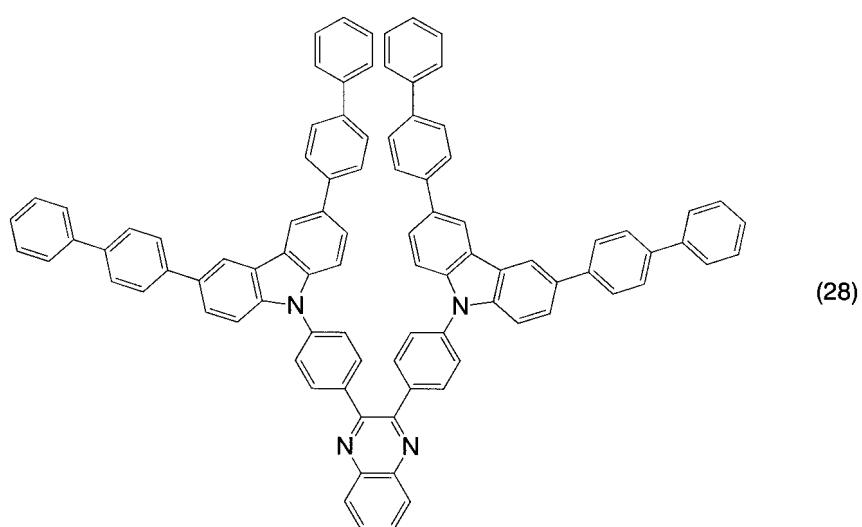
【化 3 2】



20

【0 0 7 1】

【化 3 3】

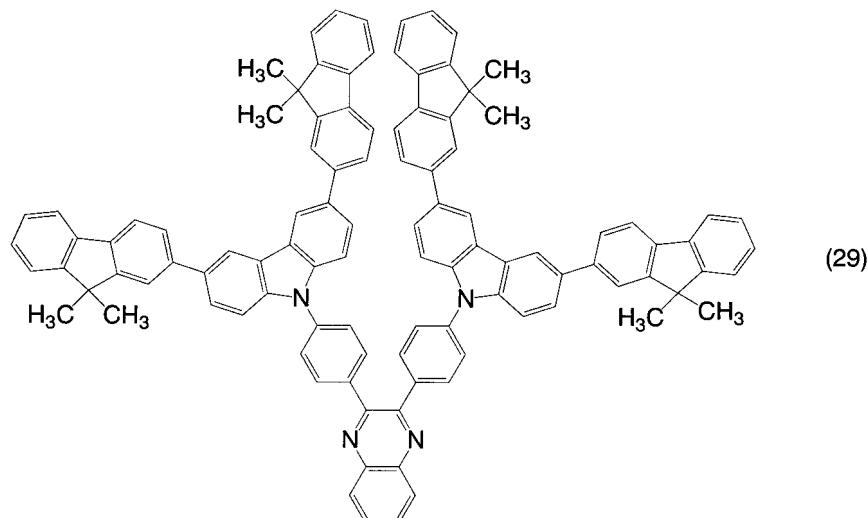


30

40

【0 0 7 2】

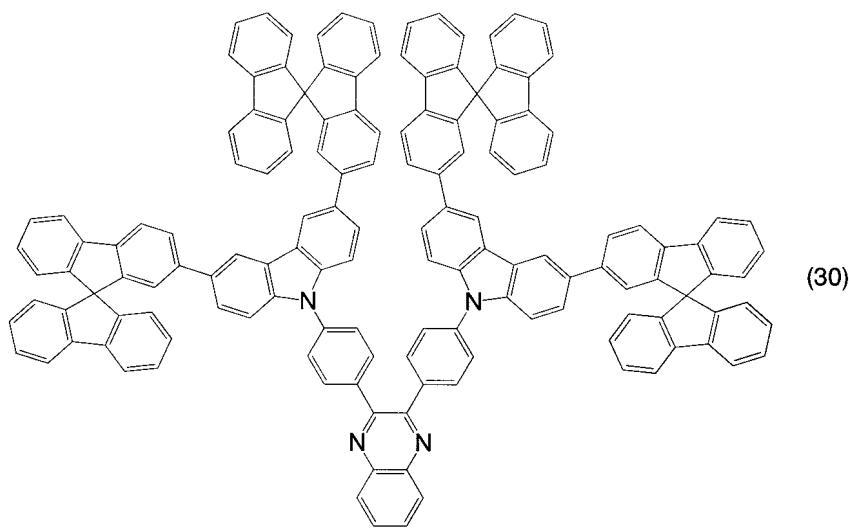
【化 3 4】



10

【0 0 7 3】

【化 3 5】

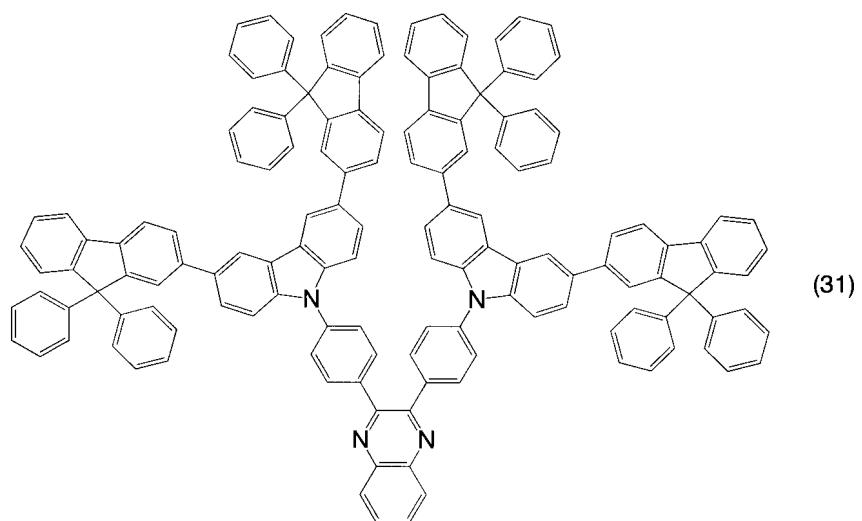


20

30

【0 0 7 4】

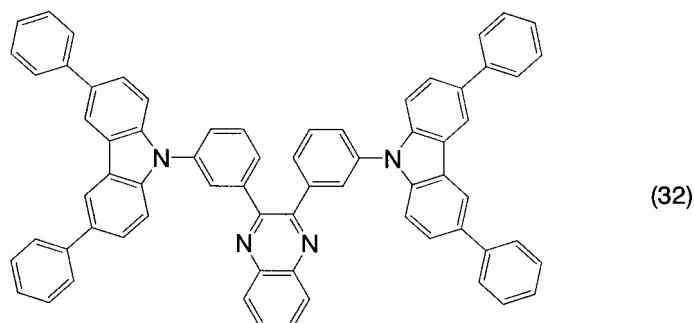
【化 3 6】



40

【0 0 7 5】

【化37】

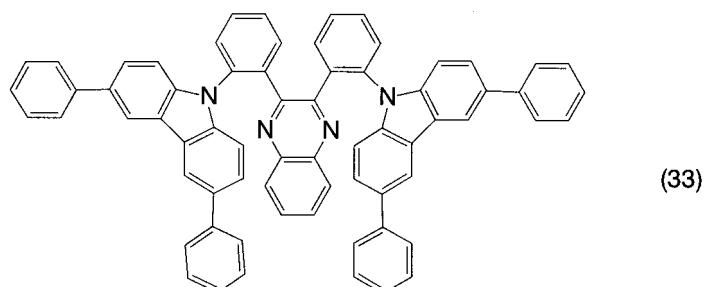


(32)

10

【0076】

【化38】

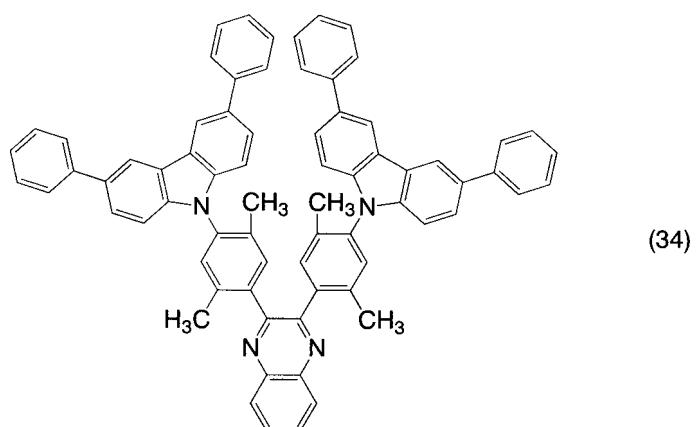


(33)

20

【0077】

【化39】

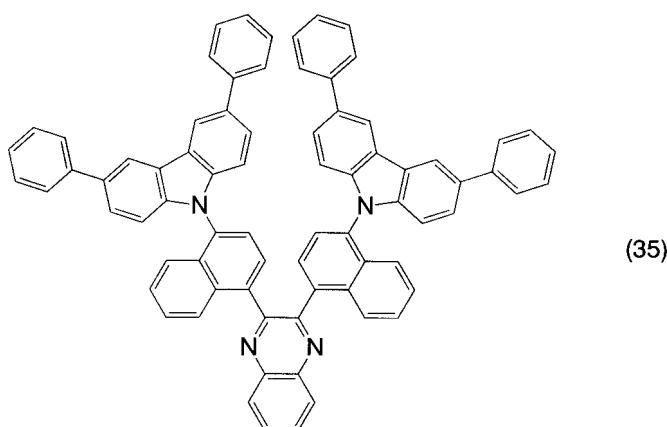


(34)

30

【0078】

【化40】

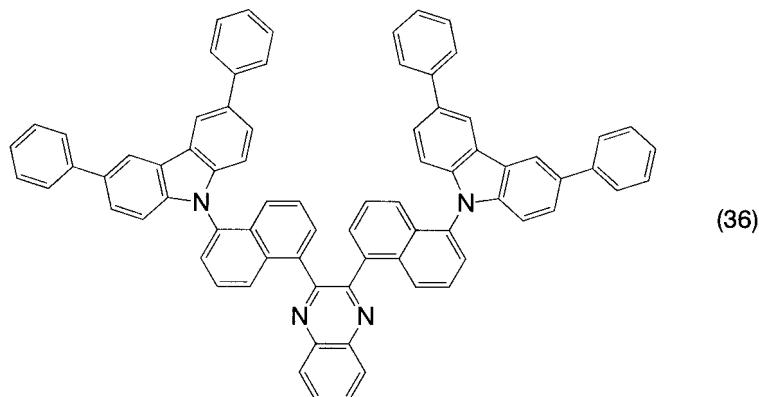


(35)

40

【0079】

【化 4 1】

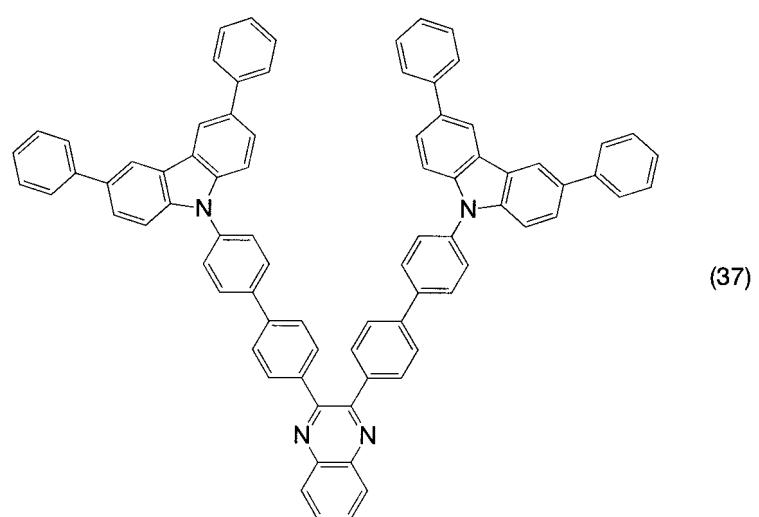


(36)

10

【0 0 8 0】

【化 4 2】

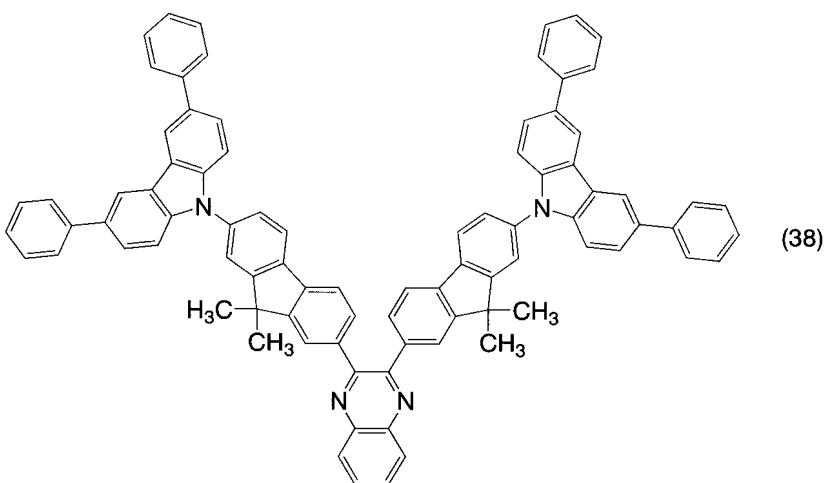


(37)

20

【0 0 8 1】

【化 4 3】



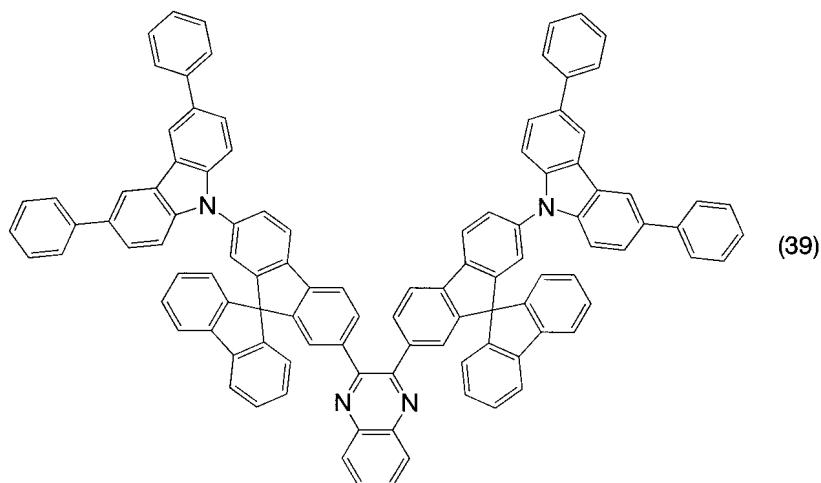
(38)

30

40

【0 0 8 2】

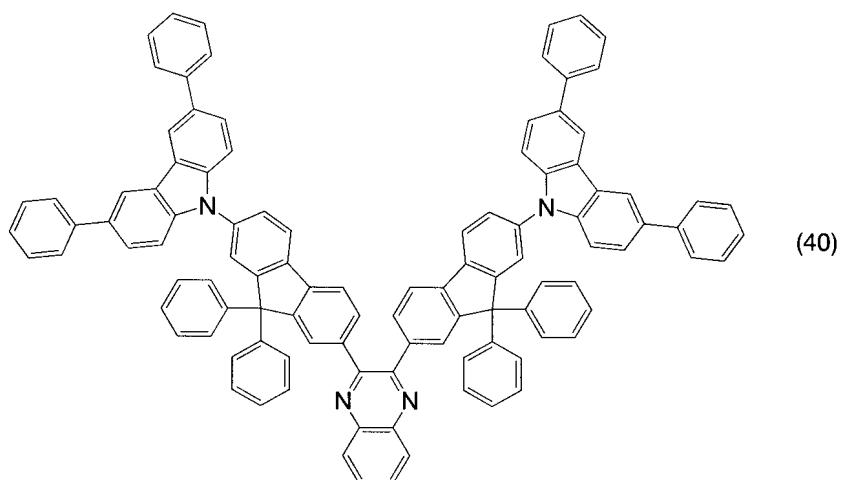
【化 4 4】



10

【 0 0 8 3 】

【化 4 5】



20

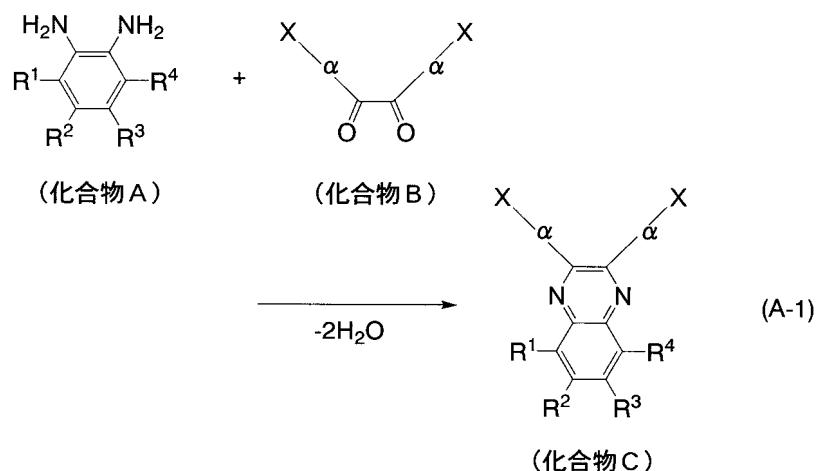
30

【 0 0 8 4 】

本発明のキノキサリン誘導体の合成方法としては、種々の反応の適用が可能である。例えば、下記の反応スキーム(A-1)および(A-2)に示す合成反応を行うことによって製造することができる。

【 0 0 8 5 】

【化 4 6】

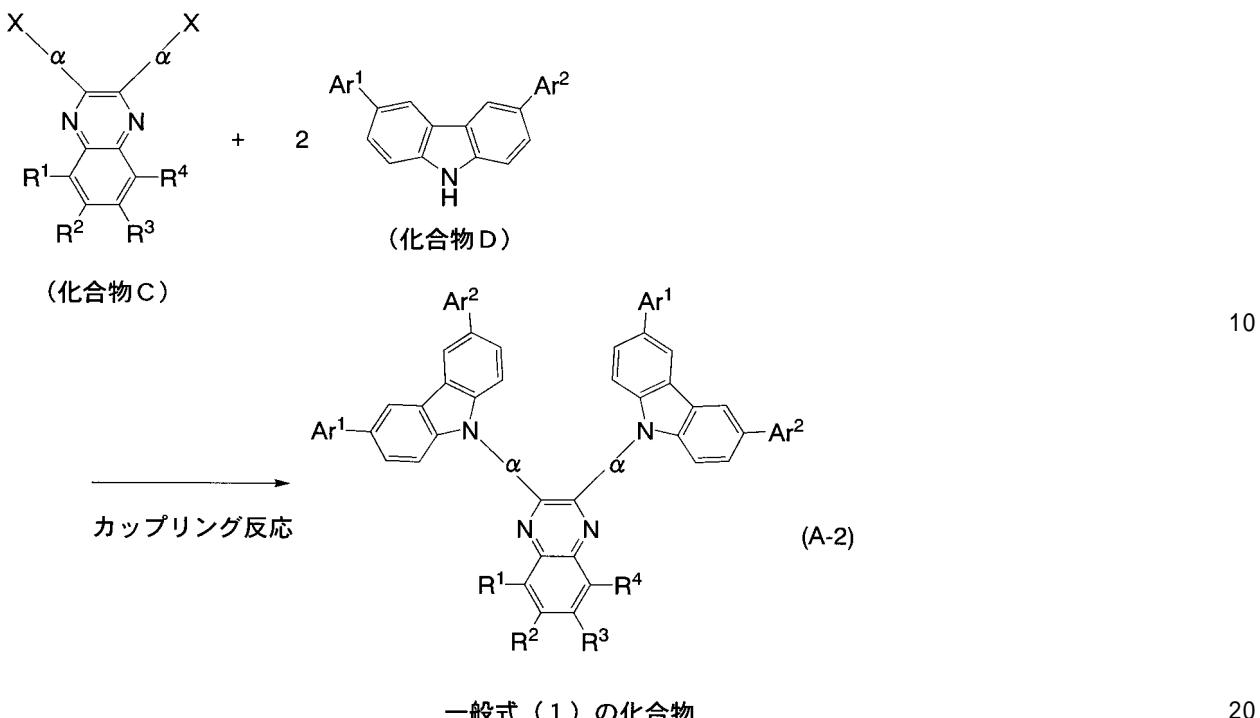


40

【 0 0 8 6 】

50

【化47】



【0087】

まず、アリール基がハロゲン原子Xで置換されたジケトン誘導体（化合物B）と1、2-ジアミノベンゼン誘導体（化合物A）との縮合反応によってキノキサリン骨格を有する化合物（化合物C）を形成する。ハロゲン原子としては臭素、ヨウ素、塩素が挙げられるが、取扱の容易さ、適度な反応性を考慮すると臭素が好ましい。

【0088】

得られるハロゲン置換キノキサリン誘導体（化合物C）に対し、塩基存在下、2等量の3,6-ジアリールカルバゾール（化合物D）を金属触媒を用いてカップリングすることにより、一般式(1)で表される本発明のキノキサリン誘導体を得ることができる。カップリング時の金属触媒としては、酢酸パラジウム(II)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)などのパラジウム触媒や、よう化銅(I)等の一価の銅などを用いることができる。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基や、金属アルコキシドなどの有機塩基などを用いることができる。

【0089】

なお、上記スキーム中の3,6-ジアリールカルバゾール誘導体は、例えば以下のようないくつかの方法で合成することができる。

【0090】

A r 1 と A r 2 が同じである場合、下記合成スキーム(B-1)に示すように、3位と6位がハロゲン置換されたカルバゾールに対し、塩基存在下、2当量のアリールボロン酸、またはアリール有機ホウ素化合物をパラジウム触媒やニッケル触媒を用いてカップリングすることで、目的とする3,6-ジアリールカルバゾールを得ることができる。なお、R²⁻¹とR²⁻²はそれぞれ水素原子、または炭素数1~10のアルキル基のいずれかを表し、R²⁻¹とR²⁻²は互いに結合し、環を形成してもよい。塩基は炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基や、金属アルコキシドなどの有機塩基などを用いることができる。パラジウム触媒としては酢酸パラジウム(II)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)などを用いることができる。

【0091】

10

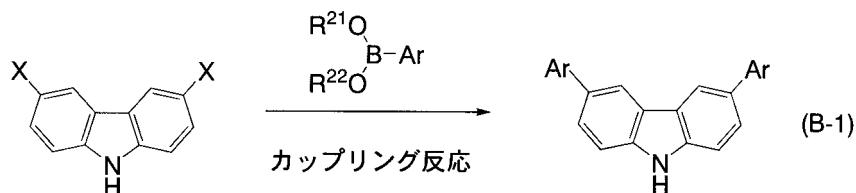
20

30

40

50

【化48】



【0092】

また、本発明のキノキサリン誘導体は、カルバゾールの3位と6位にアリール基を導入したことによって、耐熱性が高く、耐熱性に優れているため、本発明のキノキサリン誘導体をエレクトロニクスデバイスに用いることにより、耐熱性に優れたエレクトロニクスデバイスを得ることができる。10

【0093】

(実施の形態2)

本発明のキノキサリン誘導体を用いた発光素子の一態様について図1(A)を用いて以下に説明する。

【0094】

本発明の発光素子は、一対の電極間に複数の層を有する。当該複数の層は、電極から離れたところに発光領域が形成されるように、つまり電極から離れた部位でキャリア(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て積層されたものである。20

【0095】

本形態において、発光素子は、第1の電極102と、第1の電極102の上にEL層108、さらにその上に設けられた第2の電極107とから構成されている。なお、EL層108は、順に積層した第1の層103、第2の層104、第3の層105、第4の層106とから構成されている。また、本形態では第1の電極102は陽極として機能し、第2の電極107は陰極として機能するものとして以下説明をする。

【0096】

基板101上は発光素子の支持体として用いられる。基板101としては、例えばガラス、また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。30

【0097】

第1の電極102としては、仕事関数の大きい(具体的には4.0eV以上)金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、インジウム錫酸化物(ITO: 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2~20wt%の酸化亜鉛(ZnO)を混合したIZO(Indium Zinc Oxide)、酸化タンゲステンを0.5~5wt%、酸化亜鉛を0.1~1wt%含有したインジウム酸化物等が挙げられる。これらの導電性金属酸化物膜は、通常スパッタにより成膜されるが、ゾル-ゲル法などを応用して作製しても構わない。その他、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タンゲステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、または金属材料の窒化物(例えば、窒化チタン)等が挙げられる。40

【0098】

第1の層103は、正孔注入性の高い物質を含む層である。モリブデン酸化物やバナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、タンゲステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。この他、フタロシアニン(略称:H₂Pc)や銅フタロシアニン(CuPc)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)(PEDOT/PSS)等の高分子等によっても第1の層103を形成することができる。50

【0099】

また、第1の層103として、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ることができる。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。

【0100】

また、第1の層103として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。

【0101】

複合材料に用いる無機化合物としては、遷移金属の酸化物であることが好ましい。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、酸化タンゲステン、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安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0102】

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

【0103】

例えば、芳香族アミン化合物としては、N,N'-ジ(p-トリル)-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン（略称：D TD PPA）、4,4'-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：DPAB）、4,4'-ビス(N-[4-[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]フェニル]-N-フェニルアミノ)ビフェニル（略称：D NTPD）、1,3,5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ベンゼン（略称：DPA3B）等を挙げることができる。

【0104】

複合材料に用いることのできるカルバゾール誘導体としては、具体的には、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）等を挙げることができる。

【0105】

また、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-(N-カルバゾリル)]フェニル-10-フェニルアントラセン（略称：CzPA）、1,4-ビス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]-2,3,5,6-テトラフェニルベンゼン等を用いることができる。

【0106】

また、複合材料に用いることのできる芳香族炭化水素としては、例えば、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン（略称：t-BuDNA）、2-tert-ブチル-9,10-ジ(1-ナフチル)アントラセン、9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン（略称：DPPA）、2-tert-ブチル-9,10-ビス(4-フェニルフェニル)アントラセン（略称：t-BuDBA）、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン（略称：DNA）、9,10-ジフェニルアントラ

10

20

30

40

50

セン(略称:D P A n t h)、2-tert-ブチルアントラセン(略称:t-B u A n t h)、9,10-ビス(4-メチル-1-ナフチル)アントラセン(略称:D M N A)、2-tert-ブチル-9,10-ビス[2-(1-ナフチル)フェニル]アントラセン、9,10-ビス[2-(1-ナフチル)フェニル]アントラセン、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ(1-ナフチル)アントラセン、2,3,6,7-テトラメチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン、9,9'-ビアントリル、10,10'-ジフェニル-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス(2-フェニルフェニル)-9,9'-ビアントリル、10,10'-ビス[(2,3,4,5,6-ペンタフェニル)フェニル]-9,9'-ビアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレン、ペリレン、2,5,8,11-テトラ(tert-ブチル)ペリレン等が挙げられる。また、この他、ペンタセン、コロネン等も用いることができる。このように、 1×10^{-6} cm²/Vs以上 正孔移動度を有し、炭素数14~42である芳香族炭化水素を用いることがより好ましい。
10

【0107】

なお、複合材料に用いることのできる芳香族炭化水素は、ビニル骨格を有していてよい。ビニル基を有している芳香族炭化水素としては、例えば、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(略称:D P V B i)、9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]アントラセン(略称:D P V P A)等が挙げられる。

【0108】

また、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称:P V K)やポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称:P V T P A)等の高分子化合物を用いることもできる。
20

【0109】

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。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、N P B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。ここに述べた物質は、主に 10^{-6} cm²/Vs以上 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。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。
30

【0110】

第3の層105は、発光性の物質を含む層である。本実施の形態では、第3の層105は実施の形態1で示した本発明のキノキサリン誘導体を含む。本発明のキノキサリン誘導体は、青~青緑色の発光を示すため、発光性物質として発光素子に好適に用いることができる。

【0111】

第4の層106は、電子輸送性の高い物質、例えばトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:A l q)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称:A l m q₃)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称:B e B q₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称:B A l q)など、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等からなる層である。また、この他ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称:Z n(B O X)₂)、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)₂)などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-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:P B D)や、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニ
40

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 - 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: T A Z)、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 - E t T A 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)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物質であれば、上記以外の物質を第4の層106として用いても構わない。また、第4の層106は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

【0112】

10

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(具体的には3.8eV以下)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。このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の1族または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、およびマグネシウム(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、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等が挙げられる。しかしながら、第2の電極107と発光層との間に、電子注入を促す機能を有する層を、当該第2の電極と積層して設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、インジウム錫酸化物(ITO: Indium Tin Oxide)、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。

【0113】

20

なお、電子注入を促す機能を有する層としては、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。また、この他、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、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物を含有させたもの、例えばAlq中に酸化リチウムや窒化マグネシウム、マグネシウム(Mg)、リチウム(Li)を含有させたもの等を用いることができる。

【0114】

30

また、第1の層103、第2の層104、第3の層105、第4の層106の形成方法は、蒸着法の他、例えばインクジェット法またはスピンドルコート法など種々の方法を用いても構わない。また各電極または各層ごとに異なる成膜方法を用いて形成しても構わない。

【0115】

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、発光性の高い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。

【0116】

40

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って外部に取り出される。従って、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は、透光性を有する電極である。第1の電極102のみが透光性を有する電極である場合、図1(A)に示すように、発光は第1の電極102を通って基板側から取り出される。また、第2の電極107のみが透光性を有する電極である場合、図1(B)に示すように、発光は第2の電極107を通って基板と逆側から取り出される。第1の電極102および第2の電極107がいずれも透光性を有する電極である場合、図1(C)に示すように、発光は第1の電極102および第2の電極107を通って、基板側および基板と逆側の両方から取り出される。

【0117】

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

50

うに、第1の電極102および第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。

【0118】

つまり、層の積層構造については特に限定されず、電子輸送性の高い物質また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、本発明のキノキサリン誘導体と自由に組み合わせて構成すればよい。

【0119】

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EL層308が形成され、EL層308の上には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。なお、EL層308は、第1の電極302側から順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が積層された構成を有している。なお、301は基板である。

【0120】

本実施の形態においては、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に発光素子を作製している。一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブマトリクス型の発光装置を作製することができる。また、ガラス、プラスチックなどからなる基板上に、例えは薄膜トランジスタ（TFT）を形成し、TFTと電気的に接続された電極上に発光素子を作製してもよい。これにより、TFTによって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、TFTの構造は、特に限定されない。スタガ型のTFTでもよいし逆スタガ型のTFTでもよい。また、TFTに用いる半導体の結晶性についても特に限定されず、非晶質半導体を用いてもよいし、結晶性半導体を用いてもよい。また、TFT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。

【0121】

本発明のキノキサリン誘導体は、発光性を有する材料であるため、本実施の形態に示すように、他の発光性物質を含有することなく発光層として用いることが可能である。

【0122】

また、成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく、成膜した膜に微結晶成分が少なく、アモルファス状態の膜を得ることができる。つまり、膜質がよいため、電界集中による絶縁破壊などの素子不良の少ない良好な発光素子を作製することができる。

【0123】

また、本発明のキノキサリン誘導体は耐熱性が高いため、発光素子に用いることで、耐熱性に優れた発光素子を得ることができる。

【0124】

(実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態2で示した構成と異なる構成の発光素子について説明する。

【0125】

実施の形態2で示した第3の層105を、本発明のキノキサリン誘導体を他の物質に分散させた構成とすることで、本発明のキノキサリン誘導体からの発光を得ることができる。本発明のキノキサリン誘導体は青～青緑色の発光を示すため、青～青緑色の発光を示す発光素子を得ることができる。

【0126】

ここで、本発明のキノキサリン誘導体を分散させる物質としては、種々の材料を用いることができ、実施の形態2で述べた正孔輸送の高い物質や電子輸送性の高い物質の他、4,4'-ビス(ニカルバゾリル)-ビフェニル(略称:CBP)や、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリ-イル)-トリス[1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾ-

10

20

30

40

50

ル】(略称:TPBI)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:t-BuDNA)などが挙げられる。

【0127】

本発明のキノキサリン誘導体は耐熱性が高いため、発光素子に用いることで、耐熱性に優れた発光素子を得ることができる。

【0128】

なお、第3の層105以外は、実施の形態2に示した構成を適宜用いることができる。

【0129】

(実施の形態4)

10

本実施の形態では、実施の形態2および実施の形態3で示した構成と異なる構成の発光素子について説明する。

【0130】

実施の形態2で示した第3の層105を、本発明のキノキサリン誘導体に発光性の物質を分散させた構成とすることで、発光性の物質からの発光を得ることができる。

【0131】

本発明のキノキサリン誘導体は、成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく膜質がよいため、他の発光性物質を分散させる材料として好適に用いることができる。

【0132】

本発明のキノキサリン誘導体を他の発光性物質を分散させる材料として用いる場合、発光性物質に起因した発光色を得ることができる。また、本発明のキノキサリン誘導体に起因した発光色と、キノキサリン誘導体中に分散されている発光性物質に起因した発光色との混色の発光色を得ることもできる。

20

【0133】

ここで、本発明のキノキサリン誘導体に分散させる発光性物質としては、種々の材料を用いることができ、具体的には、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(略称:DCM1)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(ジュロリジン-4-イル-ビニル)-4H-ピラン(略称:DCM2)、N,N-ジメチルキナクリドン(略称:DMQd)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPA)、5,12-ジフェニルテトラセン(略称:DPT)、クマリン6、ペリレン、ルブレンなどの蛍光発光性物質の他、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N,C3')(アセチルアセトナト)イリジウム(略称:Ir(bt p)₂(acac))、(アセチルアセトナト)ビス[2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリナト]イリジウム(III)(略称:Ir(Fdpq)₂(acac))などの燐光発光性物質も用いることができる。

30

【0134】

また、本発明のキノキサリン誘導体に分散させる発光性物質としては、上記のIr(bt p)₂(acac)やIr(Fdpq)₂(acac)のように560nm以上700nm以下の範囲に発光スペクトルのピークを有する赤色の燐光性化合物が好ましい。このような構成とすることで、耐熱性が高く、かつ、効率の良い赤色発光素子が得られる。

40

【0135】

本発明のキノキサリン誘導体は耐熱性が高いため、発光素子に用いることで、耐熱性に優れた発光素子を得ることができる。

【0136】

なお、第3の層105以外は、実施の形態2に示した構成を適宜用いることができる。

【0137】

(実施の形態5)

本実施の形態は、本発明に係る複数の発光ユニットを積層した構成の発光素子(以下、積層型素子という)の態様について、図3を参照して説明する。この発光素子は、第1の電極と第2の電極との間に、複数の発光ユニットを有する発光素子である。

50

【0138】

図3において、第1の電極501と第2の電極502との間には、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512が積層されている。第1の電極501と第2の電極502は実施の形態2と同様なものを適用することができる。また、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512は同じ構成であっても異なる構成であってもよく、各ユニットの少なくとも一方は、本発明のキノキサリン誘導体を含み、またその構成は、実施の形態2～実施の形態4におけるEL層の構成と同様なものを適用することができる。

【0139】

電荷発生層513には、有機化合物と金属酸化物の複合材料が含まれている。この有機化合物と金属酸化物の複合材料は、実施の形態2で示した複合材料であり、有機化合物と酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タンクスチル等の金属酸化物を含む。有機化合物としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物(ポリマー等)など、種々の化合物を用いることができる。なお、有機化合物としては、正孔輸送性有機化合物として正孔移動度が $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であるものを適用することが好ましい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。有機化合物と金属酸化物の複合材料は、キャリア注入性、キャリア輸送性に優れているため、低電圧駆動、低電流駆動を実現することができる。

10

【0140】

なお、電荷発生層513は、有機化合物と金属酸化物の複合材料と他の材料とを組み合わせて形成してもよい。例えば、有機化合物と金属酸化物の複合材料を含む層と、電子供与性物質の中から選ばれた一の化合物と電子輸送性の高い化合物とを含む層とを組み合わせて形成してもよい。また、有機化合物と金属酸化物の複合材料を含む層と、透明導電膜とを組み合わせて形成してもよい。

20

【0141】

いずれにしても、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512に挟まれる電荷発生層513は、第1の電極501と第2の電極502に電圧を印加したときに、一方の側の発光ユニットに電子を注入し、他方の側の発光ユニットに正孔を注入するものであれば良い。

【0142】

本実施の形態では、2つの発光ユニットを有する発光素子について説明したが、同様に、3つ以上の発光ユニット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発光ユニットを電荷発生層で仕切って配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度領域での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。

30

【0143】

なお、本実施の形態は、他の実施の形態と適宜組み合わせることが可能である。

【0144】

(実施の形態6)

40

本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体を用いて作製された発光装置について説明する。

【0145】

本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体を用いて作製された発光装置について図4を用いて説明する。なお、図4(A)は、発光装置を示す上面図、図4(B)は図4(A)をA-A'およびB-B'で切断した断面図である。この発光装置は、発光素子の発光を制御するものとして、点線で示された駆動回路部(ソース側駆動回路)601、画素部602、駆動回路部(ゲート側駆動回路)603を含んでいる。また、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。

50

【 0 1 4 6 】

なお、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。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。

【 0 1 4 7 】

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。10

【 0 1 4 8 】

なお、ソース側駆動回路 601 は n チャネル型 TFT623 と p チャネル型 TFT624 を組み合わせた CMOS 回路が形成される。また、駆動回路は、種々の CMOS 回路、PMOS 回路もしくは NMOS 回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバ一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

【 0 1 4 9 】

また、画素部 602 はスイッチング用 TFT611 と、電流制御用 TFT612 とそのドレインに電気的に接続された第 1 の電極 613 とを含む複数の画素により形成される。20
なお、第 1 の電極 613 の端部を覆って絶縁物 614 が形成されている。ここでは、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する。

【 0 1 5 0 】

また、被覆性を良好なものとするため、絶縁物 614 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。例えば、絶縁物 614 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 614 の上端部のみに曲率半径 (0.2 μm ~ 3 μm) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 614 として、光の照射によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光の照射によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。30

【 0 1 5 1 】

第 1 の電極 613 上には、EL 層 616、および第 2 の電極 617 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 613 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、インジウム錫酸化物 (ITO: Indium Tin Oxide) 膜、または珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2 ~ 20 wt % 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、タンゲステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。40

【 0 1 5 2 】

また、EL 層 616 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピンドルコート法等の種々の方法によって形成される。EL 層 616 は、実施の形態 1 で示した本発明のキノキサリン誘導体を含んでいる。また、EL 層 616 を構成する他の材料としては、低分子材料、中分子材料 (オリゴマー、デンドリマーを含む)、または高分子材料であっても良い。

【 0 1 5 3 】

さらに、EL 層 616 上に形成され、陰極として機能する第 2 の電極 617 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料 (Al、Mg、Li、Ca、またはこれらの合金や化合物、MgAg、MgIn、AlLi、LiF、CaF₂ 等) を用いることが好ましい。50

なお、E L 層 6 1 6 で生じた光が第 2 の電極 6 1 7 を透過させる場合には、第 2 の電極 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 ~ 2 0 w t % の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム - 酸化スズ、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

【 0 1 5 4 】

さらにシール材 6 0 5 で封止基板 6 0 4 を素子基板 6 1 0 と貼り合わせることにより、素子基板 6 1 0 、封止基板 6 0 4 、およびシール材 6 0 5 で囲まれた空間 6 0 7 に、実施の形態 2 ~ 実施の形態 5 で示した発光素子 6 1 8 が備えられた構造になっている。なお、空間 6 0 7 には、充填材が充填されており、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材 6 0 5 で充填される場合もある。

10

【 0 1 5 5 】

なお、シール材 6 0 5 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 6 0 4 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー（登録商標）、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。

【 0 1 5 6 】

以上のようにして、本発明のキノキサリン誘導体を用いて作製された発光装置を得ることができる。

20

【 0 1 5 7 】

本発明の発光装置は、実施の形態 1 で示したキノキサリン誘導体を用いているため、良好な特性を備えた発光装置を得ることができる。具体的には、耐熱性の高い発光装置を得ることができる。

【 0 1 5 8 】

以上のように、本実施の形態では、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マトリクス型の発光装置について説明したが、この他、パッシブマトリクス型の発光装置であってもよい。図 5 には本発明を適用して作製したパッシブマトリクス型の発光装置の斜視図を示す。図 5 において、基板 9 5 1 上には、電極 9 5 2 と電極 9 5 6 との間には E L 層 9 5 5 が設けられている。電極 9 5 2 の端部は絶縁層 9 5 3 で覆われている。そして、絶縁層 9 5 3 上には隔壁層 9 5 4 が設けられている。隔壁層 9 5 4 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 9 5 4 の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層 9 5 3 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 9 5 3 と接する辺）の方が上辺（絶縁層 9 5 3 の面方向と同様の方向を向き、絶縁層 9 5 3 と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層 9 5 4 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。パッシブマトリクス型の発光装置においても、本発明の発光素子を含むことによって、耐熱性に優れた発光装置を得ることができる。

30

【 0 1 5 9 】

（実施の形態 7 ）

40

本実施の形態では、実施の形態 4 に示す発光装置をその一部に含む本発明の電子機器について説明する。本発明の電子機器は、実施の形態 1 に示したキノキサリン誘導体を含み、耐熱性が高い表示部を有する。

【 0 1 6 0 】

本発明のキノキサリン誘導体を用いて作製された発光素子を有する電子機器として、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）、コンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的には Digital Versatile Disc (DVD) 等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。

50

げられる。これらの電子機器の具体例を図6に示す。

【0161】

図6(A)は本発明に係るテレビ装置であり、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等を含む。このテレビ装置において、表示部9103は、実施の形態2~4で説明したものと同様の発光素子をマトリクス状に配列して構成されている。当該発光素子は、耐熱性が高いという特徴を有している。その発光素子で構成される表示部9103も同様の特徴を有するため、耐熱性が高いテレビ装置を提供することができる。

【0162】

図6(B)は本発明に係るコンピュータであり、本体9201、筐体9202、表示部9203、キーボード9204、外部接続ポート9205、ポインティングデバイス9206等を含む。このコンピュータにおいて、表示部9203は、実施の形態2~4で説明したものと同様の発光素子をマトリクス状に配列して構成されている。当該発光素子は、耐熱性が高いという特徴を有している。その発光素子で構成される表示部9203も同様の特徴を有するため、耐熱性が高いコンピュータを提供することができる。

【0163】

図6(C)は本発明に係る携帯電話であり、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等を含む。この携帯電話において、表示部9403は、実施の形態2~4で説明したものと同様の発光素子をマトリクス状に配列して構成されている。当該発光素子は、耐熱性が高いという特徴を有している。その発光素子で構成される表示部9403も同様の特徴を有するため、耐熱性が高い携帯電話を提供することができる。

【0164】

図6(D)は本発明に係るカメラであり、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等を含む。このカメラにおいて、表示部9502は、実施の形態2~4で説明したものと同様の発光素子をマトリクス状に配列して構成されている。当該発光素子は、耐熱性が高いという特徴を有している。その発光素子で構成される表示部9502も同様の特徴を有するため、耐熱性が高いカメラを提供することができる。

【0165】

以上の様に、本発明の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る。本発明のキノキサリン誘導体を用いることにより、耐熱性の高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。

【0166】

また、本発明の発光装置は、照明装置として用いることもできる。本発明の発光素子を照明装置として用いる一態様を、図7を用いて説明する。

【0167】

図7は、本発明の発光装置をバックライトとして用いた液晶表示装置の一例である。図7に示した液晶表示装置は、筐体901、液晶層902、バックライト903、筐体904を有し、液晶層902は、ドライバIC905と接続されている。また、バックライト903は、本発明の発光装置が用いられおり、端子906により、電流が供給されている。

【0168】

本発明の発光装置を液晶表示装置のバックライトとして用いることにより、耐熱性に優れたバックライトが得られる。また、本発明の発光装置は、面発光の照明装置であり大面積化も可能であるため、バックライトの大面積化が可能であり、液晶表示装置の大面積化も可能になる。

【実施例1】

【0169】

10

20

30

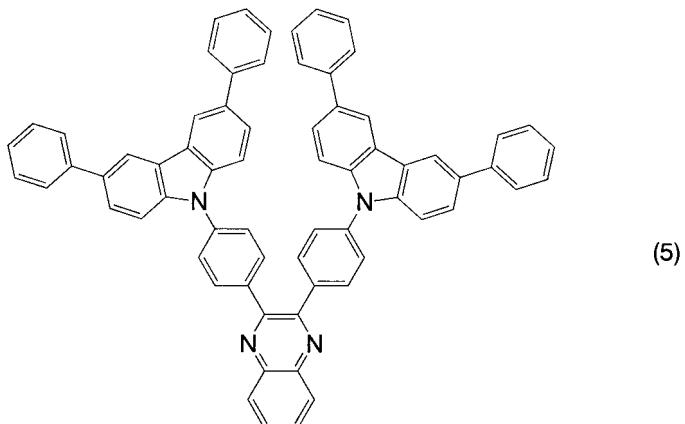
40

50

本実施例では、下記構造式(5)で表される本発明のキノキサリン誘導体である2,3-ビス[4-(3,6-ジフェニルカルバゾール-9-イル)フェニル]キノキサリン(DPCPQ)の合成例を具体的に例示する。

【0170】

【化49】



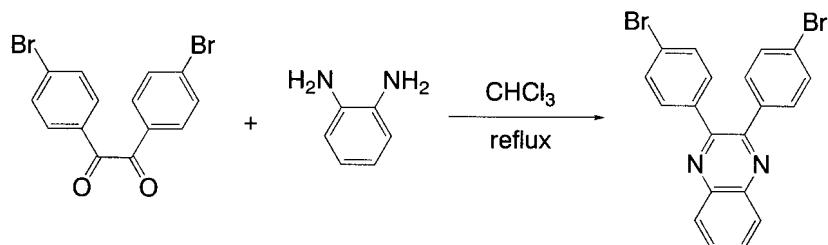
【0171】

【ステップ1】

2,3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンの合成方法について説明する。2,3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンの合成スキームを(a-1)に示す。

【0172】

【化50】



(a-1)

【0173】

4,4'-ジブロモベンジル30.2g(82.0mmol)、1,2-フェニレンジアミン9.31g(86.1mmol)、クロロホルム300mLを500mL三口フラスコへ入れた。この反応溶液を窒素気流下、80°で5時間還流した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、水で洗浄した。水層をクロロホルムで抽出し、抽出溶液を有機層と合わせて、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた固体をトルエンに溶かし、この溶液をフロリジール、セライト、アルミナを通して吸引ろ過した。ろ液を濃縮し、目的物である2,3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリンの白色粉末状固体を30.0g、収率99%で得た。

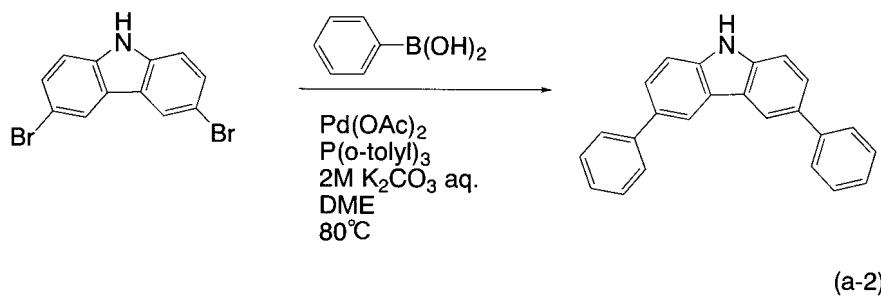
【0174】

【ステップ2】

3,6-ジフェニルカルバゾールの合成方法について説明する。3,6-ジフェニルカルバゾールの合成スキームを(a-2)に示す。

【0175】

【化51】



【0176】

3,6-ジブロモカルバゾール 6.5 g (20 mmol)、フェニルボロン酸 5.0 g (41 mmol)、酢酸パラジウム (II) 93 mg (0.40 mmol)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン 610 mg (1.9 mmol) を 200 mL 三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へエチレングリコールジメチルエーテル(略称:DME) 50 mL と、炭酸カリウム水溶液 (2.0 mol/L) 25 mL を加えた。この混合物を 80°で 3.5 時間還流した。反応後、反応混合物を水で洗浄し、水層をトルエンで抽出した。この抽出溶液と有機層とを合わせて、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。この混合物を自然ろ過して、得られたろ液を濃縮したところ目的物の粉末状白色固体を 4.1 g 収率 63% で得た。

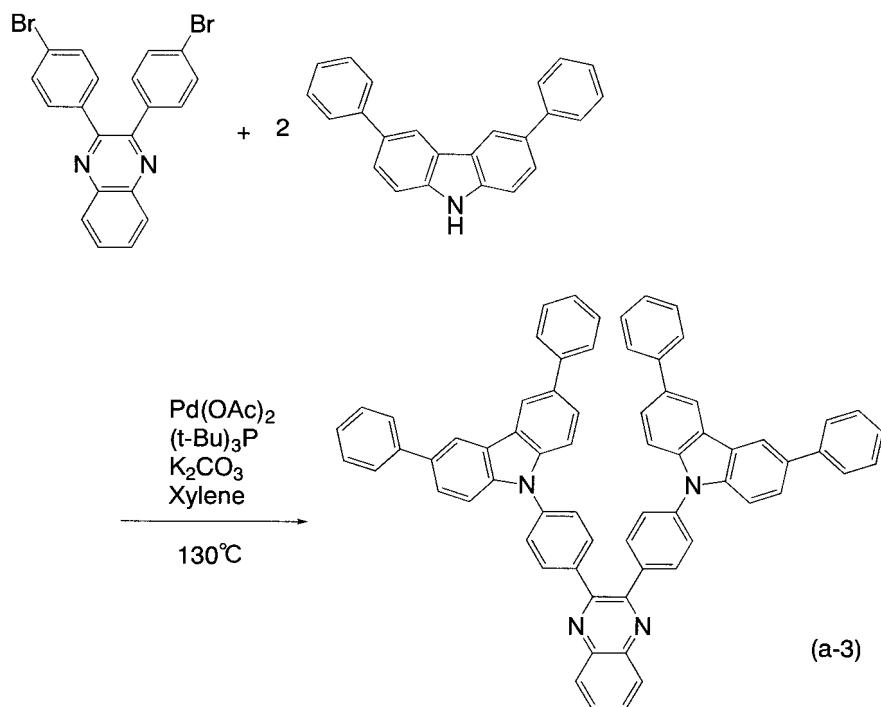
【0177】

[ステップ3]

2,3-ビス [4-(3,6-ジフェニルカルバゾール-9-イル)フェニル]キノキサリン (DPCPQ) の合成方法について説明する。DPCPQ の合成スキームを (a-3) に示す。

【0178】

【化52】



【0179】

2,3-ビス(4-ブロモフェニル)キノキサリン 2.3 g (6.1 mmol)、3,6-ジフェニルカルバゾール 4.3 g (14 mmol)、酢酸パラジウム (II) 0.061 g (0.27 mmol)、炭酸カリウム 5.6 g (41 mmol) を 200 mL 三口フラスコへ入れ、フラスコ内を窒素置換した。この混合物へ、キシレン 50 mL、トリ(t-

10

20

30

40

50

er t - ブチル) ホスフィン (10% ヘキサン溶液) 1.7 g (0.81 mmol) を加えた。この混合物を 130° で 12 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物中の析出物を吸引ろ過により回収した。得られた固体をクロロホルムに溶かし、フロリジール、セライト、アルミナを通して吸引ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた固体をクロロホルムとヘキサンの混合溶媒により再結晶したところ、目的物の淡黄色粉末状固体を 3.2 g、収率 57% で得た。核磁気共鳴法 (NMR) によって、この化合物が DPCPQ であることを確認した。得られた DPCPQ 3.2 g を、圧力 5.6 Pa、アルゴン流量 3.0 mL/min の条件下で、380° に加熱して昇華精製を行ったところ、0.80 g を回収し、回収率 25% であった。

【0180】

DPCPQ のプロトン核磁気共鳴分光法 (^1H NMR) による分析結果は以下のとおりであった。 ^1H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7.32 - 7.37 (m, 4 H), 7.42 - 7.47 (m, 8 H), 7.57 - 7.60 (m, 4 H), 7.69 - 7.81 (m, 17 H), 7.88 - 7.94 (m, 6 H), 8.29 - 8.32 (m, 2 H), 8.42 - 8.42 (m, 3 H)。図 8 (A) に DPCPQ の ^1H NMR チャートを、図 8 (B) に 7.0 ~ 9.0 ppm の部分を拡大した ^1H NMR チャートを示す。

【0181】

DPCPQ のトルエン溶液の吸収スペクトルを図 9 に、薄膜の吸収スペクトルを図 10 にそれぞれ示す。トルエン溶液では 360 nm にピークを有しており、薄膜状態では 388 nm にピークを有することが分かった。

【0182】

波長 360 nm の紫外線で励起した DPCPQ のトルエン溶液の発光スペクトルを図 11 に示す。トルエン溶液中では 448 nm に発光極大を示すことが分かった。また、波長 388 nm の紫外線で励起した DPCPQ の薄膜 (固体状態) の発光スペクトルを図 12 に示す。図 12において、薄膜では 485 nm に発光極大を示すことが分かった。

【0183】

また、薄膜状態における HOMO 準位を大気中の光電子分光法 (理研計器社製、AC-2) で測定した結果、-5.75 eV であった。さらに、図 10 の吸収スペクトルのデータを用い、直接遷移を仮定した Tauc プロットから光学的エネルギーギャップを求めたところ、エネルギーギャップは 2.76 eV であった。したがって、LUMO 準位は -2.99 eV である。

【0184】

(比較実験例)

【0185】

次に、上記で合成した本発明の化合物である DPCPQ の熱物性を測定し、下記構造式 (101) で表される 2,3-ビス [4-(カルバゾール-9-イル)フェニル] キノキサリン (略称: CZQn) の熱物性と比較した。なお、構造式 (101) からわかるように、比較対象である CZQn は、DPCPQ のカルバゾリル基の 3 位および 6 位に結合しているフェニル基を、全て水素とした構造の化合物であり、特許文献 1 に記載の化合物である。測定装置としては、示差走査熱量測定装置 (DSC、パーキンエルマー社製、Pyris 1) を用い、融点を測定した。

【0186】

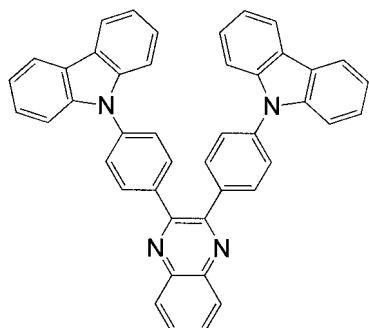
10

20

30

40

【化53】



10

(101)

【0187】

DPCPQを40 / minの昇温速度で-10から390まで加熱した際のDSCチャート、およびCzQnを40 / minの昇温速度で-10から340まで加熱した際のDSCチャートを、図18に併せて示す。このチャートから、DPCPQの融点を示すピークは370付近に観測されるのに対し、CzQnの融点を示すピークは310付近に観測されることがわかる。

【0188】

20

このように、本実施例から、カルバゾリル基の3位および6位に、さらにフェニル基を導入する本発明の概念により、耐熱性が向上することがわかった。

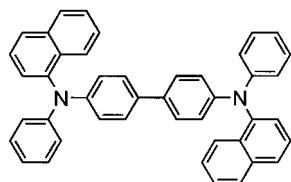
【実施例2】

【0189】

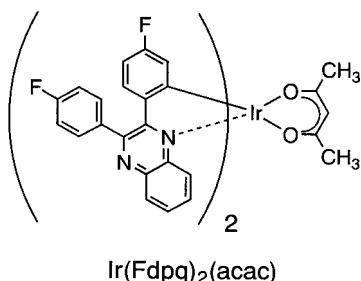
本実施例では、本発明の発光素子について、図17を用いて説明する。以下の実施例で用いた材料の化学式を以下に示す。

【0190】

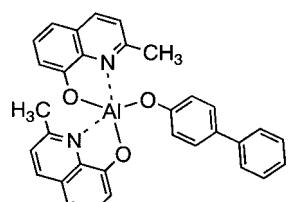
【化54】



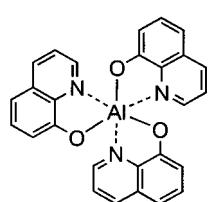
NPB

Ir(Fdpq)₂(acac)

30



BAlq



Alq

40

【0191】

以下に、本実施例の発光素子の作製方法を示す。

【0192】

まず、ガラス基板2101上に、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物をスパッタリング

50

法にて成膜し、第1の電極2102を形成した。なお、その膜厚は110nmとし、電極面積は2mm×2mmとした。

【0193】

次に、第1の電極が形成された面が下方となるように、第1の電極が形成された基板を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定した。その後真空装置内を排気し、 10^{-4} Pa程度まで減圧した後、第1の電極2102上に、NPBと酸化モリブデン(VI)とを共蒸着することにより、複合材料を含む層2103を形成した。その膜厚は50nmとし、NPBと酸化モリブデン(VI)との比率は、重量比で4:1(=NPB:酸化モリブデン)となるように調節した。なお、共蒸着法とは、一つの処理室内でそれぞれ異なる材料が保持された複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。

10

【0194】

次に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、複合材料を含む層2103上にNPBを10nmの膜厚となるように成膜し、正孔輸送層2104を形成した。

【0195】

さらに、構造式(5)で表される本発明のキノキサリン誘導体である2,3-ビス[4-(3,6-ジフェニルカルバゾール-9-イル)フェニル]キノキサリン(DPCPQ)と、構造式(114)で表される(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(Ir(Fd_pq)₂acac)とを共蒸着することにより、正孔輸送層2104上に30nmの膜厚の発光層2105を形成した。ここで、DPCPQとIr(Fd_pq)₂acacとの重量比は、1:0.05(=DPCPQ:Ir(Fd_pq)₂acac)となるように調節した。

20

【0196】

その後抵抗加熱による蒸着法を用いて、発光層2105上にBA1qを10nmの膜厚となるように成膜し、電子輸送層2106を形成した。

【0197】

さらに、電子輸送層2106上に、A1qとリチウムを共蒸着することにより、A1q上に、50nmの膜厚で電子注入層2107を形成した。ここで、A1qとリチウムとの重量比は、1:0.01(=A1q:リチウム)となるように調節した。

【0198】

最後に、抵抗加熱による蒸着法を用い、電子注入層2107上にアルミニウムを200nmの膜厚となるように成膜することにより、第2の電極2108を形成することで、実施例2の発光素子を作製した。

30

【0199】

本実施例2の発光素子の電流密度・輝度特性を図13に示す。また、電圧・輝度特性を図14に示す。輝度・電流効率特性を図15に示す。また、1mAの電流を流したときの発光スペクトルを図16に示す。本実施例2の発光素子において、958cd/m²の輝度を得るために必要な電圧は11.0Vであり、その時流れた電流は1.52mA(電流密度は37.9mA/cm²)であり、CIE色度座標は(x=0.71, y=0.28)であった。また、この時の電流効率は2.5cd/A、電力効率は0.721m/Wであった。

40

【0200】

このように、本発明のキノキサリン誘導体と有機金属錯体を組み合わせることで、赤色発光素子を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0201】

【図1】本発明の発光素子を説明する図。

【図2】本発明の発光素子を説明する図。

【図3】本発明の発光素子を説明する図。

【図4】本発明の発光装置を説明する図。

【図5】本発明の発光装置を説明する図。

50

【図 6】本発明の電子機器を説明する図。

【図 7】本発明の電子機器を説明する図。

【図 8】本発明のキノキサリン誘導体である 2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンの ¹H NMR チャートを示す図。

【図 9】本発明のキノキサリン誘導体である 2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンのトルエン溶液中の吸収スペクトルを示す図。

【図 10】本発明のキノキサリン誘導体である 2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンの薄膜の吸収スペクトルを示す図。

【図 11】本発明のキノキサリン誘導体である 2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンのトルエン溶液中の発光スペクトルを示す図。 10

【図 12】本発明のキノキサリン誘導体である 2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンの薄膜の発光スペクトルを示す図。

【図 13】実施例 2 の発光素子の電流密度 輝度特性を示す図。

【図 14】実施例 2 の発光素子の電圧 載度特性を示す図。

【図 15】実施例 2 の発光素子の輝度 電流効率特性を示す図。

【図 16】実施例 2 の発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図 17】本発明の発光素子を説明する図。

【図 18】2 , 3 - ビス [4 - (3 , 6 - ジフェニルカルバゾール - 9 - イル) フェニル] キノキサリンの DSC チャートを示す図。 20

【符号の説明】

【0202】

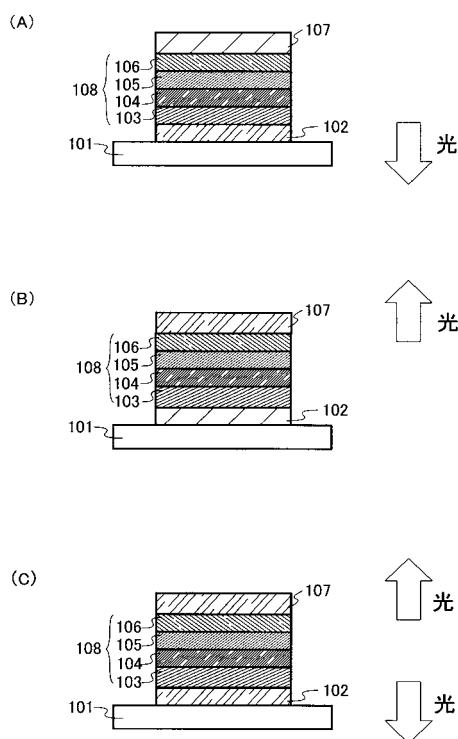
101	基板	
102	第 1 の電極	
103	第 1 の層	
104	第 2 の層	
105	第 3 の層	
106	第 4 の層	
107	第 2 の電極	30
108	EL 層	
302	第 1 の電極	
303	第 1 の層	
304	第 2 の層	
305	第 3 の層	
306	第 4 の層	
307	第 2 の電極	
308	EL 層	
501	第 1 の電極	
502	第 2 の電極	40
511	第 1 の発光ユニット	
512	第 2 の発光ユニット	
513	電荷発生層	
601	ソース側駆動回路	
602	画素部	
603	ゲート側駆動回路	
604	封止基板	
605	シール材	
607	空間	
608	配線	50

6 0 9	F P C (フレキシブルプリントサーキット)	
6 1 0	素子基板	
6 1 1	スイッチング用TFT	
6 1 2	電流制御用TFT	
6 1 3	第1の電極	
6 1 4	絶縁物	
6 1 6	EL層	
6 1 7	第2の電極	
6 1 8	発光素子	
6 2 3	nチャネル型TFT	10
6 2 4	pチャネル型TFT	
9 0 1	筐体	
9 0 2	液晶層	
9 0 3	バックライト	
9 0 4	筐体	
9 0 5	ドライバIC	
9 0 6	端子	
9 5 1	基板	
9 5 2	電極	
9 5 3	絶縁層	20
9 5 4	隔壁層	
9 5 5	EL層	
9 5 6	電極	
2 1 0 1	ガラス基板	
2 1 0 2	第1の電極	
2 1 0 3	複合材料を含む層	
2 1 0 4	正孔輸送層	
2 1 0 5	発光層	
2 1 0 6	電子輸送層	
2 1 0 7	電子注入層	30
2 1 0 8	第2の電極	
9 1 0 1	筐体	
9 1 0 2	支持台	
9 1 0 3	表示部	
9 1 0 4	スピーカー部	
9 1 0 5	ビデオ入力端子	
9 2 0 1	本体	
9 2 0 2	筐体	
9 2 0 3	表示部	
9 2 0 4	キーボード	40
9 2 0 5	外部接続ポート	
9 2 0 6	ポインティングデバイス	
9 4 0 1	本体	
9 4 0 2	筐体	
9 4 0 3	表示部	
9 4 0 4	音声入力部	
9 4 0 5	音声出力部	
9 4 0 6	操作キー	
9 4 0 7	外部接続ポート	
9 4 0 8	アンテナ	50

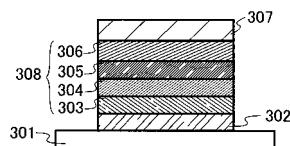
9 5 0 1 本体
 9 5 0 2 表示部
 9 5 0 3 筐体
 9 5 0 4 外部接続ポート
 9 5 0 5 リモコン受信部
 9 5 0 6 受像部
 9 5 0 7 バッテリー
 9 5 0 8 音声入力部
 9 5 0 9 操作キー
 9 5 1 0 接眼部

10

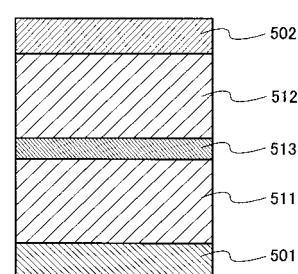
【図1】



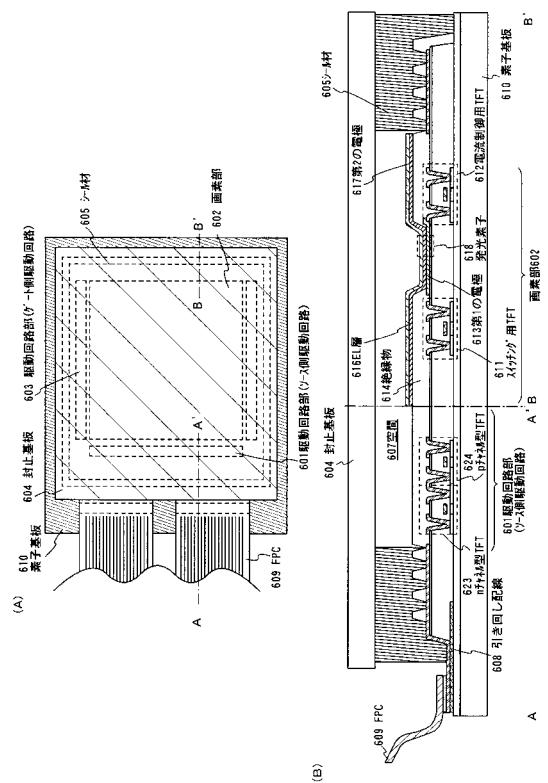
【図2】



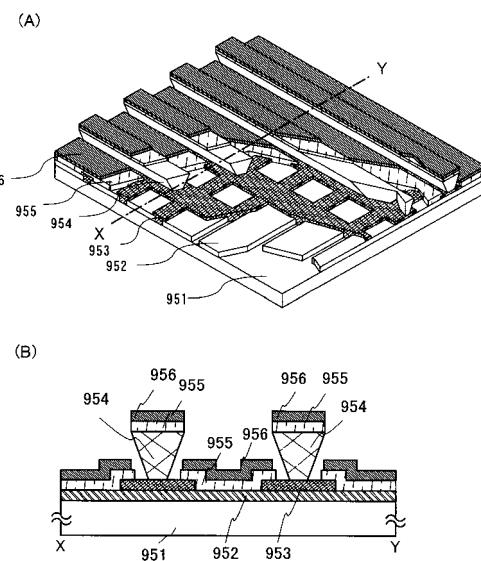
【図3】



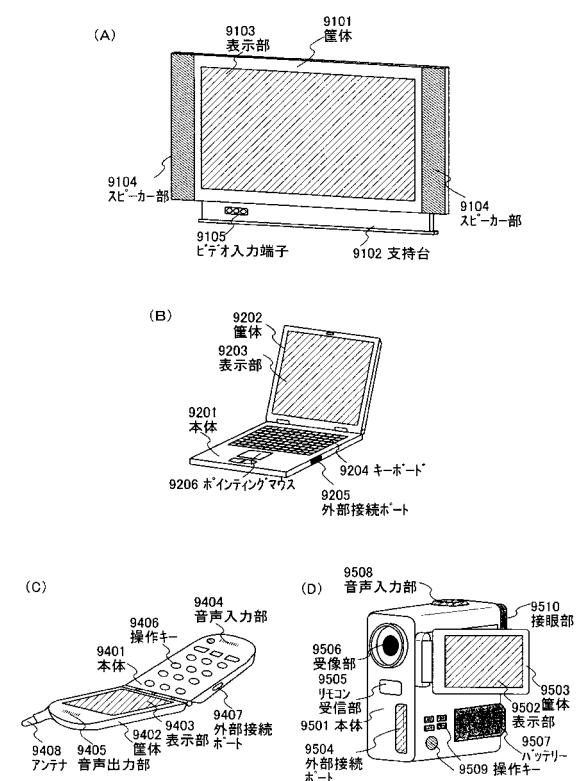
【図4】



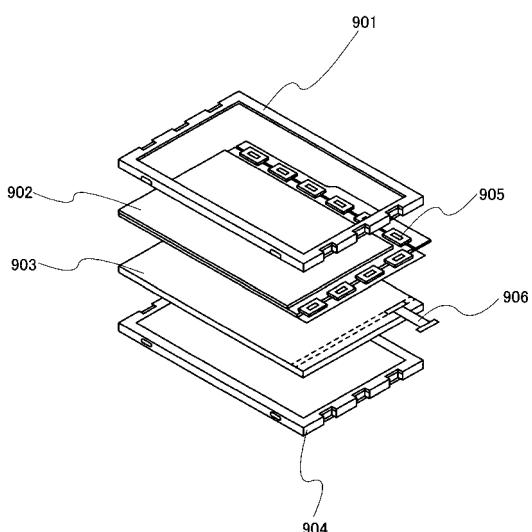
【図5】



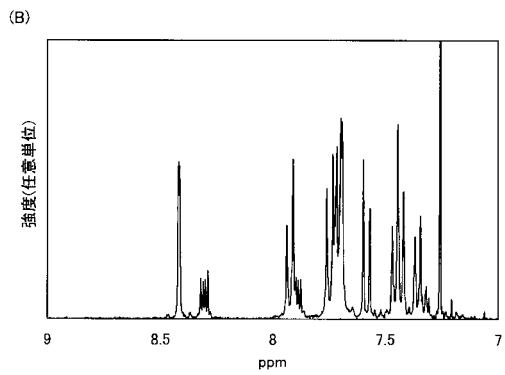
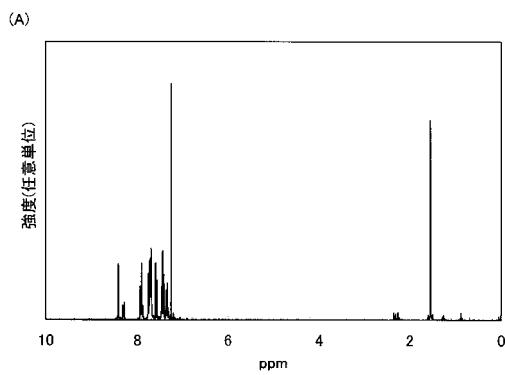
【図6】



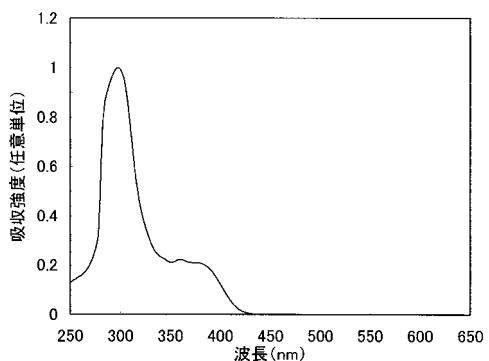
【図7】



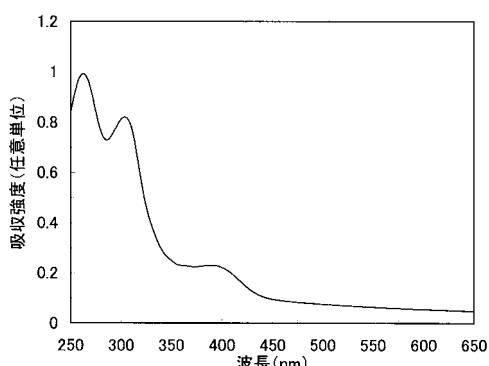
【図 8】



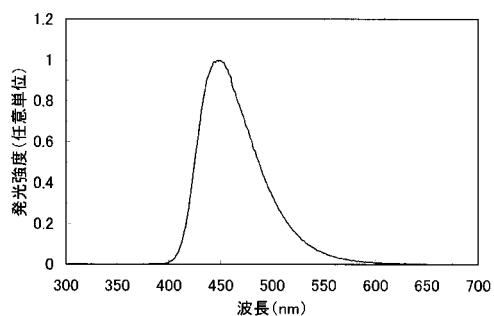
【図 9】



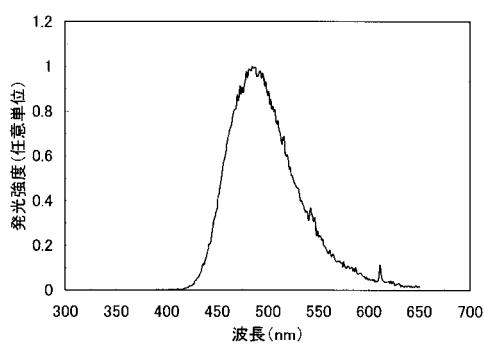
【図 10】



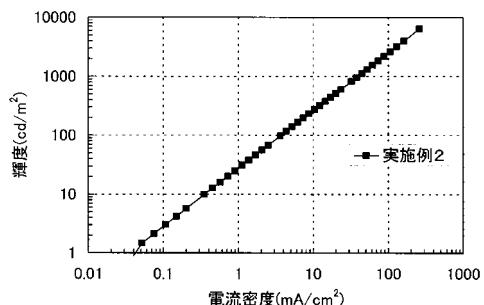
【図 11】



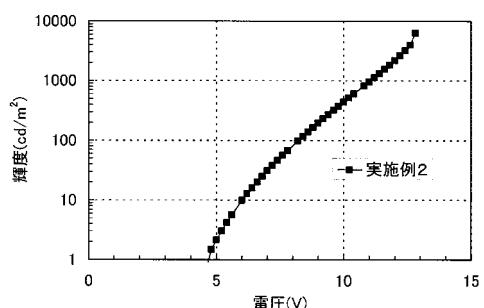
【図 12】



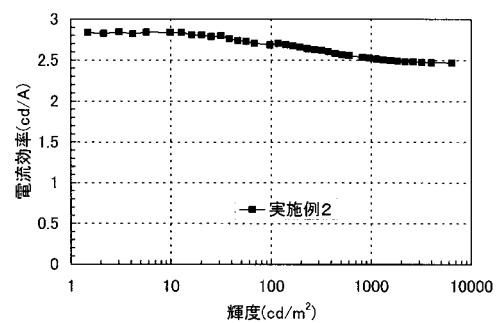
【図 13】



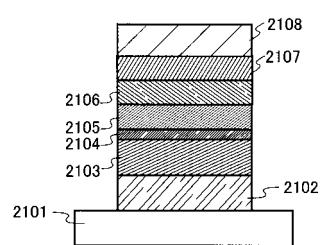
【図 14】



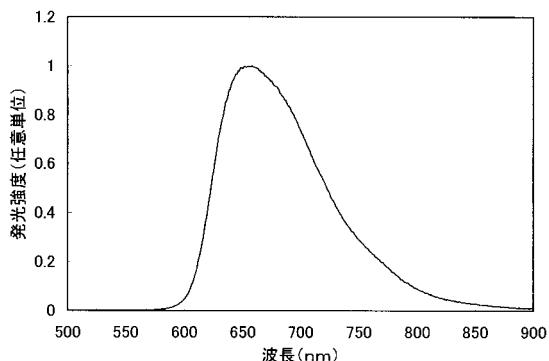
【図15】



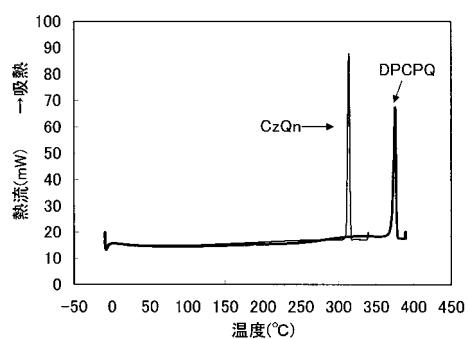
【図17】



【図16】



【図18】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/094389(WO,A1)

特開2005-170809(JP,A)

特表2005-533873(JP,A)

米国特許第06562982(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 403/00

C09K 11/06

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)

MARPAT(STN)