

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093879号  
(P5093879)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F I

<b>CO9K</b> 11/06 (2006.01)	CO9K	11/06	610
<b>CO7C</b> 15/38 (2006.01)	CO7C	15/38	CSP
<b>HO1L</b> 29/786 (2006.01)	HO1L	29/78	618B
<b>HO1L</b> 51/05 (2006.01)	HO1L	29/78	622
<b>HO1L</b> 51/30 (2006.01)	HO1L	29/28	100A

請求項の数 6 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-30093 (P2007-30093)  
 (22) 出願日 平成19年2月9日(2007.2.9)  
 (65) 公開番号 特開2008-101182 (P2008-101182A)  
 (43) 公開日 平成20年5月1日(2008.5.1)  
 審査請求日 平成21年1月23日(2009.1.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-77428 (P2006-77428)  
 (32) 優先日 平成18年3月20日(2006.3.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-254360 (P2006-254360)  
 (32) 優先日 平成18年9月20日(2006.9.20)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 研究集会名 第53回応用物理学関係連合講演会 主催者名 社団法人応用物理学会 開催日 2006年3月22日(水)~26日(日)

(73) 特許権者 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (73) 特許権者 504145342  
 国立大学法人九州大学  
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号  
 (73) 特許権者 000004226  
 日本電信電話株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目3番1号  
 (73) 特許権者 000005016  
 パイオニア株式会社  
 神奈川県川崎市幸区新小倉1番1号  
 (73) 特許権者 000005108  
 株式会社日立製作所  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号  
 最終頁に続く

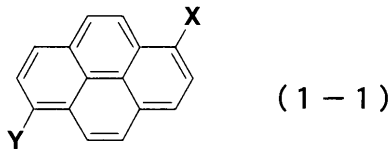
(54) 【発明の名称】 ピレン系有機化合物、トランジスタ材料及び発光トランジスタ素子

(57) 【特許請求の範囲】

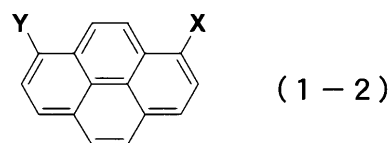
【請求項1】

下記式(1-1)、(1-2)、(1-3)、(2-1)、(2-2)、又は(2-3)で表される化合物からなるトランジスタ材料。

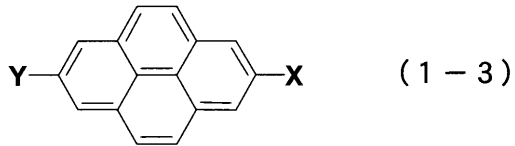
【化1】



【化2】



## 【化 3】



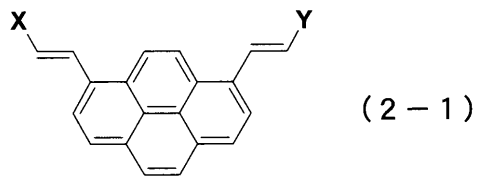
(上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)中、X及びYは、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、及びフェニルエテノ

10

フェニル基から選ばれるいずれかの基を表し、上記式(1-1)、(1-2)、(1-3)で表される化合物が一分子中に有するX及びYは、同一である。

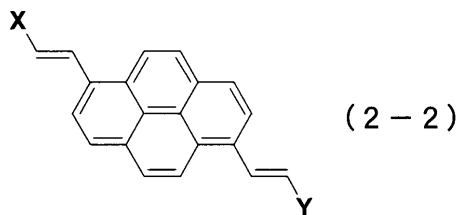
また、上記のX及びYが有していてもよい置換基は、炭素数1~20のアルキル基(シクロアルキル基を除く)、又はハロゲン原子である。)

## 【化 4】



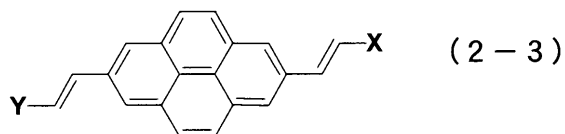
20

## 【化 5】



30

## 【化 6】



(上記式(2-1)、(2-2)、(2-3)中、X及びYは、置換基を有してもよいフェニル基を表し、上記式(2-1)、(2-2)、(2-3)で表される化合物が一分子中に有するX及びYは、同一である。

40

また、上記のX及びYが有していてもよい置換基は、炭素数1~20のアルキル基である。)

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のトランジスタ材料を用いた発光トランジスタ材料。

## 【請求項 3】

キャリアとしての正孔及び電子を輸送可能であり、請求項 2 に記載の発光トランジスタ材料を主構成成分とする、正孔及び電子の再結合により発光を生じる発光層、この発光層に正孔を注入する正孔注入電極、上記発光層に電子を注入する電子注入電極、並びに、上

50

記正孔注入電極及び電子注入電極に対向し、上記発光層内のキャリアの分布を制御するゲート電極を含有する発光トランジスタ素子。

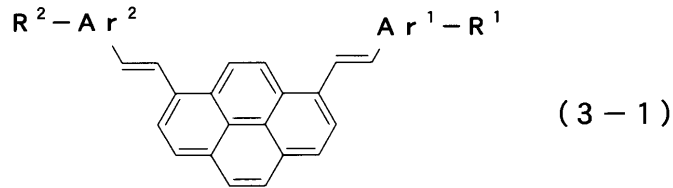
【請求項 4】

上記正孔注入電極及び電子注入電極は、それぞれ複数の櫛歯からなる櫛歯形状部を有し、かつ、上記正孔注入電極の櫛歯形状部を構成する櫛歯と、電子注入電極の櫛歯形状部を構成する櫛歯とを、所定間隔を開けて交互に配置した請求項 3 に記載の発光トランジスタ素子。

【請求項 5】

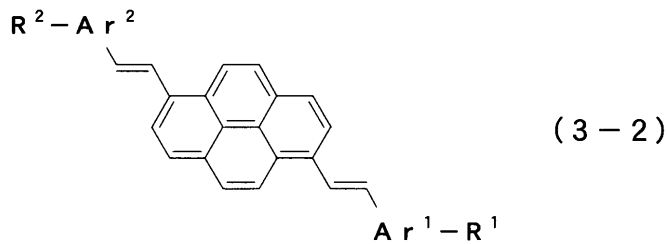
下記式 (3 - 1)、(3 - 2) 又は (3 - 3) で表されるピレン系有機化合物。

【化 7】



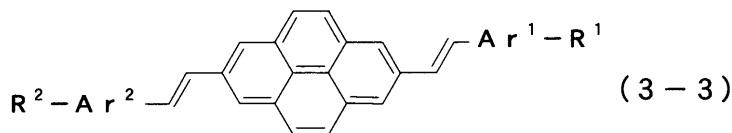
10

【化 8】



20

【化 9】



30

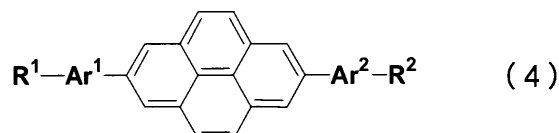
(上記式 (3 - 1)、(3 - 2)、(3 - 3) 中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、フェニレン基を表す。 $R^1$  および  $R^2$  は、炭素数 2 ~ 20 のアルキル基を表し、上記式 (3 - 1)、(3 - 2)、(3 - 3) で表される化合物が一分子中に有する  $R^1$  および  $R^2$  は、同一である。)

40

【請求項 6】

下記式 (4) で表されるピレン系有機化合物。

【化 10】



50

(式(4)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、及びフェニルエテノフェニル基から選ばれるいずれかの基を表し、上記式(4)で表される化合物が一分子中に有する $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、同一である。

また、上記の $R^1$ および $R^2$ は、炭素数2~20のアルキル基(シクロアルキル基を除く)を表し、上記式(4)で表される化合物が一分子中に有する $R^1$ および $R^2$ は、同一である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光トランジスタ素子に使用できるトランジスタ材料及びこれを用いた発光トランジスタ素子に関する。 10

【背景技術】

【0002】

発光トランジスタ素子は、有機トランジスタに発光機能を持たせた複合デバイスである。発光トランジスタ素子を使用した素子は、トランジスタ部と発光部を別にもつ従来のデバイスに比べて、部品が少なくコンパクト化することが出来る。また、発光効率の向上も期待出来ることから、現在非常に注目を集めている。

発光トランジスタに使用できる材料としては、例えば、非特許文献1にはテトラセン、非特許文献2にはオリゴチオフェン、或いはポリフェニレンビニレンを用いたものが報告されている。 20

【0003】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 141106.

【非特許文献2】Science, 2000, 290, 963.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらの材料は、発光特性や電荷の移動度が低く、さらなる改良が求められている。

【0005】

そこで、本発明では、発光トランジスタ素子として使用する場合、発光と移動度の両方の特性が良好である発光トランジスタ材料を提供することを目的とする。 30

【課題を解決するための手段】

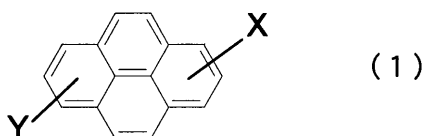
【0006】

本発明者らが鋭意検討した結果、ピレン環を母骨格として、特定位置に置換基を特定の数有する化合物をトランジスタ材料として用いることにより、非常に高い発光と移動度を有する発光トランジスタ素子を得られることがわかり本発明に到達した。

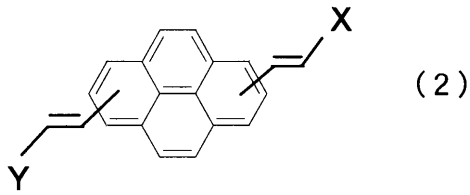
【0007】

すなわち、本発明は、下記式(1)又は式(2)で表される化合物からなるトランジスタ材料、及び該トランジスタ材料を含有する発光トランジスタに存する。また、本発明はトランジスタ材料として有用な、下記式(3)、式(4)、式(5)で表される新規ピレン系有機化合物に存する。 40

【化12】



## 【化13】

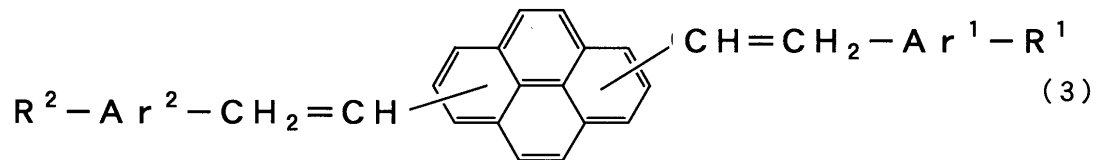


(式(1)及び式(2)中、X及びYは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基から選ばれる基を示す。また、上記のX及びYが有していてもよい置換基は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ基、ポリル基、シリル基、シアノ基、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。また、式(1)及び式(2)で表される化合物が一分子中に有するピレン環は、1つである。)

10

## 【0008】

## 【化14】



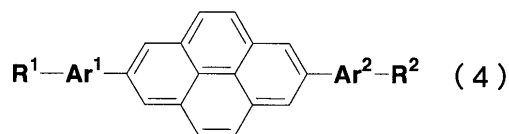
20

(式(3)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ピレン環以外の芳香族炭化水素基、あるいは芳香族複素環基を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数2~20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基を表し、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>に1つ以上有することを特徴とする。さらに、上記の有しても良い置換基は、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。)

30

## 【0009】

## 【化15】

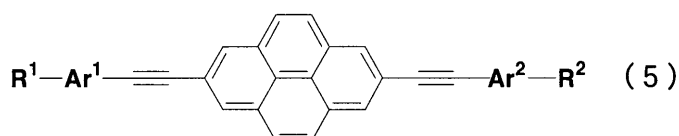


(式(4)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ピレン環以外の芳香族炭化水素基、あるいは芳香族複素環基を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数2~20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基を表し、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>に1つ以上有することを特徴とする。さらに、上記の有しても良い置換基は、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。)

40

## 【0010】

## 【化16】



50

(式(5)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、ピレン環以外の芳香族炭化水素基、あるいは芳香族複素環基を表す。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数2~20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基を表し、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ に1つ以上有することを特徴とする。さらに、上記の有してもよい置換基は、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明のトランジスタ材料は、高いキャリア移動度を有するため、トランジスタ材料として非常に有効である。また、本発明のトランジスタ材料を使用すると、結晶性が高まり、得られる発光トランジスタ素子の発光と移動度の両方の特性を高めることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下において、この発明について詳細に説明する。

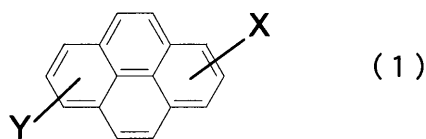
本発明は、置換位置を特定した2置換ピレン誘導体からなるトランジスタ材料にかかる発明である。この2置換ピレン誘導体は、高いキャリア移動度を有しており、有機電界効果トランジスタなどの有機物半導体を用いるデバイスに使用して、トランジスタ材料として使用することができる。本発明に使用される化合物は、発光特性を有することから、発光トランジスタ素子として利用することができる。

【0013】

20

この2置換ピレン誘導体は、具体的には、下記式(1)又は式(2)で表される化合物からなる。

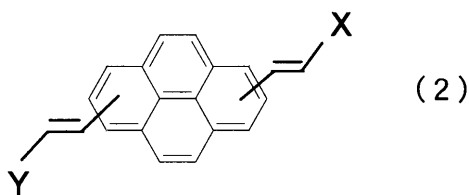
【化17】



【0014】

【化18】

30



【0015】

上記の式(1)及び式(2)中、X及びYは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基から選ばれる基を示す。また、上記のX及びYが有してもよい置換基は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ基、ボリル基、シリル基、シアノ基、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。また、式(1)及び式(2)で表される化合物が一分子中に有するピレン環は、1つである。

40

【0016】

上記式(1)又は式(2)で表される化合物からなるトランジスタ材料は、置換基が少なく、さらに特定位置に置換基を有するために、母骨格のピレン環と導入置換基との立体的な障害及び上記式(1)又は式(2)で表される化合物どうしの立体的な障害が少ない

50

。そのため、結晶構造が密になり、分子間のエネルギー移動効率が高まるため、移動度が高く、かつ発光効率のよい、発光トランジスタ素子を得ることができるものと推測される。このため、本発明の発光トランジスタ材料は、発光トランジスタ素子の発光層の主構成成分として、使用することができる。なお、これらの化合物が一分子中に有するピレン環は1つであるが、これは、ピレン環を置換基として有すると、共役が伸びすぎ、可視発光が得られないおそれがあるからである。

**【0017】**

上記式(1)及び式(2)で表される化合物について説明する。

**(X及びY)**

X及びYは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい芳香族複素環基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基から選ばれる基を示す。

10

**【0018】**

上記の芳香族炭化水素基としては、ピレン環以外の芳香族炭化水素がよく、例として、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基、ナフチル基(好ましくは2-ナフチル基)、アントリル基(好ましくは2-アントリル基)、フェナントリル基、フルオレニル基、フェニルエテノフェニル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。これらの中でも、炭素数14以下の芳香族炭化水素基が特に好ましい。これは、あまり炭素数が多すぎると、分子に自由度を持たせるためには、好ましくないからである。

20

**【0019】**

上記の芳香族複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、ビピリジル基、フェニルピリジル基、ピリジノフェニル基、フリル基、チエニル基、ピチエニル基、テルチエニル基、ピロリジル基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、オキサゾール基、インドール基、ベンゾオキサゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピロリル基、ピリダジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、チエニル基、ピチエニル基、フェニルチエニル基、ベンゾチエニル基、キノリル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。これらの中でも、炭素数12以下の芳香族複素環基が特に好ましい。これは、あまり炭素数が多すぎると、分子に自由度を持たせるためには、好ましくないからである。

30

**【0020】**

上記のアルキル基としては、炭素数が1~20の直鎖または分岐のアルキル基があげられ、具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。

**【0021】**

上記シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。

**【0022】**

上記アルケニル基としては、ビニル基、フェニル置換ビニル基、エチル置換ビニル基、ピフェニル置換ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。

40

**【0023】**

上記アルキニル基としては、エチニル基、フェニル置換エチニル基、トリメチルシリル置換エチニル基、プロパルギル基等があげられ、これらは置換基を有していてもよい。

**【0024】**

また、上記のX及びYが有していてもよい置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アミノ基、ポリル基、シリル基、シアノ基、炭素数6~36、好ましくは炭素数6~14の芳香族炭化水素基、炭素数4~36、好ましくは炭素数4~12の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基があげら

50

れる。これらのそれぞれの基の具体例は、上記した X , Y における基の例と同様である。

【 0 0 2 5 】

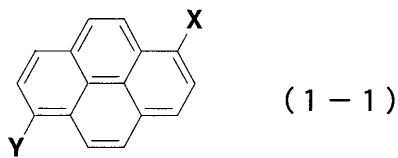
上記の X 及び Y は、同一であっても異なってもよいが、同一であることが分子の配列を制御しやすく、移動度の向上が期待出来るため好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、X 及び Y がピレン環と結合される位置としては、X の位置が 1 位から 3 位のいずれかであり、かつ、Y の位置が 6 位から 8 位のいずれかであることが好ましい。具体的には、下記の式 ( 1 - 1 )、式 ( 1 - 2 )、式 ( 1 - 3 )、式 ( 2 - 1 )、式 ( 2 - 2 )、及び式 ( 2 - 3 ) で示される化合物が好ましい。これらの化合物は、トランジスタ材料として使用した場合、対称性が良いため、高移動度が期待できる。なお、下記の式 ( 1 - 1 )、式 ( 1 - 2 )、式 ( 1 - 3 )、式 ( 2 - 1 )、式 ( 2 - 2 )、及び式 ( 2 - 3 ) で示される化合物における X 及び Y は、上記の X 及び Y と同様である。また、式 ( 1 - 1 )、式 ( 1 - 2 )、式 ( 1 - 3 )、式 ( 2 - 1 )、式 ( 2 - 2 )、及び式 ( 2 - 3 ) で表される化合物が一分子中に有するピレン環は、1 つである。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 9 】

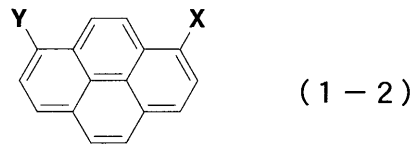


10

20

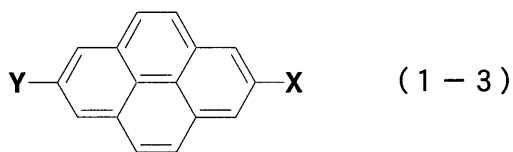
【 0 0 2 8 】

【 化 2 0 】



【 0 0 2 9 】

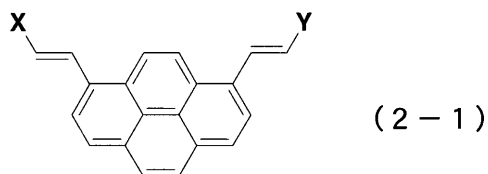
【 化 2 1 】



30

【 0 0 3 0 】

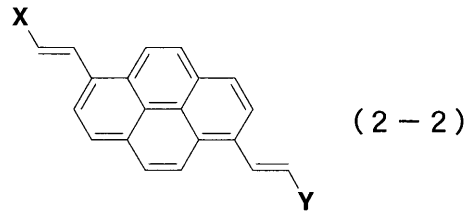
【 化 2 2 】



40

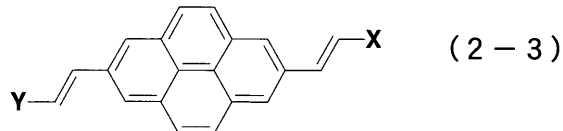
【 0 0 3 1 】

## 【化23】



## 【0032】

## 【化24】



10

## 【0033】

このX及びYの具体例としては、図1～図22に示される、具体例<1>～<26>があげられる。この図1～図22には、X及びYのみを示した。また、具体例<1>～<25>は、それぞれ、特定のX((X-1)～(X-25))の場合におけるYの例を示した。また、具体例<1>～<25>は、X=Yでないもの、すなわち、非対称のピレン系有機化合物のみを示した。X=Yのもの、すなわち、対称のピレン系有機化合物は、具体例<26>にまとめて示した。なお、同じ基であっても、Xで示される基と、Yで示される基とは、ことなる番号を付与した。また、図1～図22、及び具体例<1>～<26>において、1枚の図面に収まらず、数枚の図面にわたった場合は、(a)、(b)、(c)を番号のあとにつけ、図面の区別を行った。

20

## 【0034】

上記式(1)や式(2)で表される化合物の分子量は、それぞれ、好ましくは500以上、さらに好ましくは800以上であり、また好ましくは5000以下、さらに好ましくは3000以下である。分子量をこの範囲とすることにより、化合物が安定性を有するという特徴を発揮することができる。

30

## 【0035】

また、X及びYの分子量は、それぞれ、その置換基を含めて、好ましくは5000以下、さらに好ましくは3000以下、より好ましくは1000以下、特に好ましくは200以下である。分子量をこの範囲とすることにより、化合物が安定性を有するという特徴を発揮することができる。

## 【0036】

上記式(1)又は(2)で表される化合物は、トランジスタ材料として用いることができる。この式(1)又は(2)で表される化合物を用いたトランジスタ材料は、高いキャリア移動度だけでなく、高い発光特性を有することから、特に発光トランジスタ材料として使用することができる。

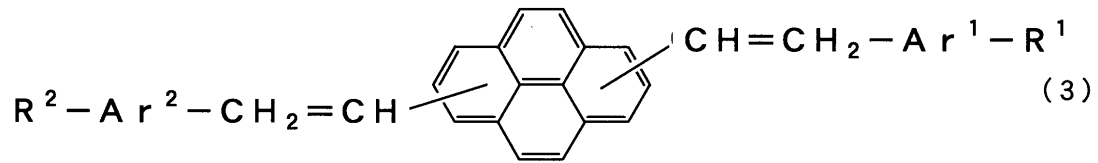
40

## 【0037】

上記式(1)や式(2)で示される化合物の中でも、下記式(3)～式(5)で表される化合物は、トランジスタ材料、特に発光トランジスタ材料として有用な、新規化合物である。この化合物は、発光色素としても利用出来るため、トランジスタ材料だけでなく、有機EL用色素、色素レーザー、光電変換材料、医療診断薬としても使用できる。

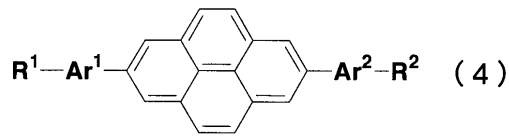
## 【0038】

【化25】



【0039】

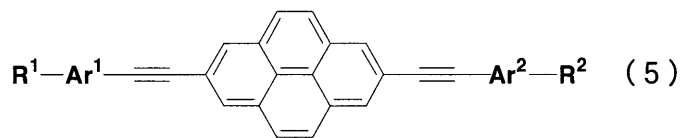
【化26】



10

【0040】

【化27】



20

【0041】

上記の式(3)、式(4)及び式(5)中、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は、それぞれ独立に、ピレン環以外の芳香族炭化水素基、あるいは芳香族複素環基を表す。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数2~20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1~20のアルコキシル基を表し、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ に1つ以上有することを特徴とする。さらに、上記の有してもよい置換基は、炭素数6~36の芳香族炭化水素基、炭素数4~36の芳香族複素環基、及びハロゲン原子から選ばれるいずれかの基である。

【0042】

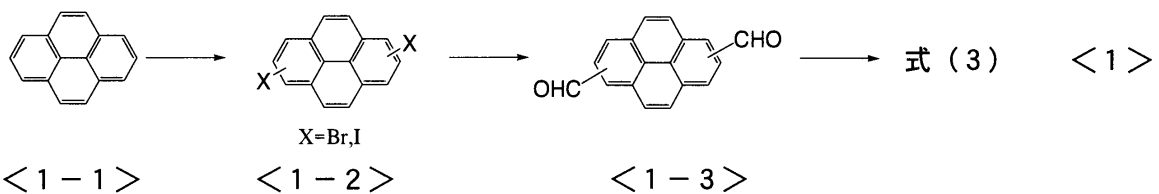
( (3) の合成方法 )

30

以下に、上記式(3)で表される化合物の合成方法について説明する。

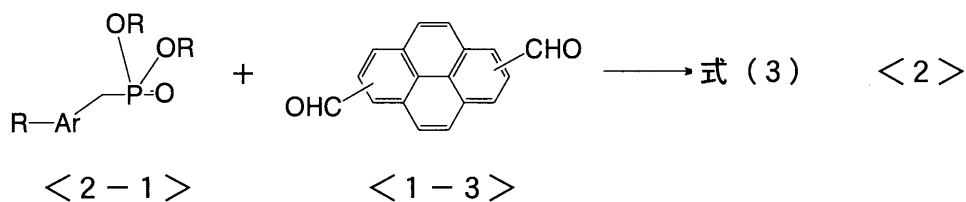
【0043】

【化28】



【0044】

【化29】



40

【0045】

上記式(3)で示される化合物は、一般的に、上記反応式<1>にしたがって製造する

50

ことができる。

まず、式< 1 - 2 >で示される化合物は、ピレン(式< 1 - 1 >)を用いて、Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 172 - (1994)、J. Chem. Soc., Perkin Trans 1., 1622 - (1972)に記載の方法にしたがって製造することができる。すなわち、< 1 - 1 > < 1 - 2 >は、臭素、N - プロモスクシンイミド(NBS)、N - ヨードスクシンイミド、ヨウ素とヨウ素酸ナトリウムなどを用いて、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤中で反応させることにより得ることができる。

【0046】

また、式< 1 - 3 >で示される化合物は、式< 1 - 2 >で示される化合物を用いて、EP 0964045号公報に記載の方法で合成することができる。すなわち、< 1 - 2 > < 1 - 3 >は、n - BuLiをTHF(テトラヒドロフラン)またはエーテル中で、-78 ~ 0 で、30分から5時間反応させた後、ジメチルホルムアミドを加え、酸で加水分解することにより、得ることができる。

【0047】

式< 1 - 3 >で示される化合物から、式(3)で示される化合物の合成は、一般的にはHorner - Wadsworth - Emmons法を用いて合成することができる。すなわち、反応式< 2 >に示すように、対応するホスホン酸エステル(式< 2 - 1 >)と< 1 - 3 >で示される化合物とを、塩基存在下、有機溶媒中で反応させることにより得ることができる。上記塩基としては、水素化ナトリウム、t - ブトキシカリウム、ナトリウムメトキソド、などが好ましい。また、上記有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、THF、トルエン、ベンゼンなどが好ましい。この反応の反応温度は、用いる有機溶剤により変わるが、好ましくは0 ~ 110 である。さらに、添加剤としてクラウンエーテルを用いても良い。

【0048】

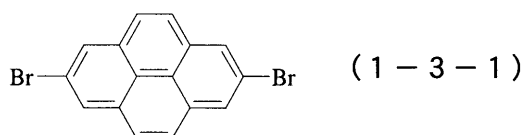
( ( 4 ) 及び ( 5 ) の合成方法 )

以下に、上記式(4)及び式(5)で表される化合物の合成方法について説明する。

まず、下記式(1 - 3 - 1)の一般的合成方法について説明する。

【0049】

【化30】



【0050】

上記の式(1 - 3 - 1)で表される化合物(2, 7 - ジブromoピレン)は文献記載の方法によって合成することができる。すなわち、1, 3 - (プロモメチル)ベンゼンとp - トルエンシルホニルメチル イソシアニドをカップリングさせて対応するメタシクロファンジオンを得たのち(文献: Tetrahedron Letters, 1982, 23, 5335 - 5338)、これに光照射による脱カルボニル化をおこなって[2.2]メタシクロファンへと変換し(文献: Eur. J. Org. Chem. 2001, 2487 - 2499)、これに臭素を作用させて酸化(文献: Chem. Ber. 1984, 117, 260 - 276; Synth. Commun. 1988, 18, 2207 - 2209; J. Org. Chem. 1986, 51, 2847 - 2848)することにより合成できる。具体的には、下記の反応式< 1 - 4 >による方法で製造できる。

【0051】

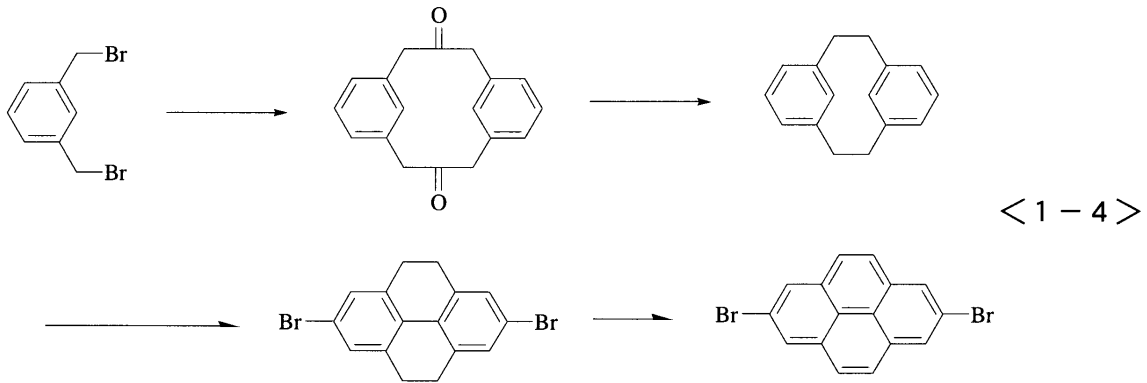
10

20

30

40

## 【化31】



10

## 【0052】

次に、式(4)で示される化合物の一般的合成法について説明する。

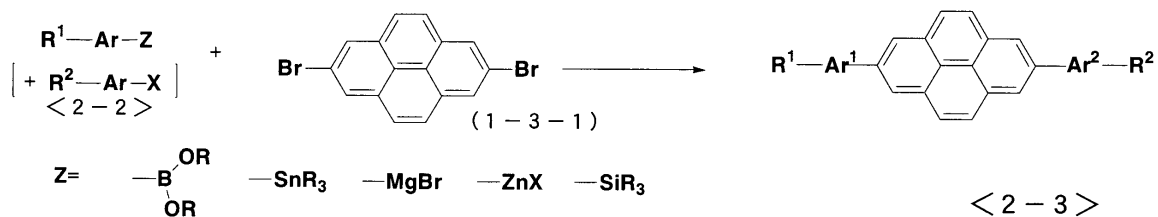
式(4)で示される化合物は、一般的に、式(1-3-1)で表される化合物を出発原料として、下記式<2-3>にしたがって製造することができる。

すなわち、式<2-2>で表される化合物と、式(1-3-1)で表される化合物とをパラジウム触媒( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ など)やNi触媒と、塩基( $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{N}$ など)を用いて、トルエンやジオキサン、THFなどの有機溶剤中で、不活性ガス( $\text{N}_2$ 、Arなど)存在下、室温から溶剤の沸点温度で反応させることにより得ることができる。

20

## 【0053】

## 【化32】



30

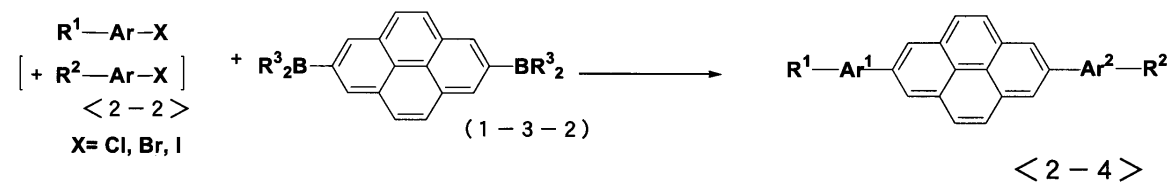
## 【0054】

また、別の方法として、下記式<2-4>に従って製造することができる。

すなわち文献Chem. Commun., 2005, 2172-2174で合成することができる式(1-3-2)で表される化合物と、式<2-2>で表される化合物とをパラジウム触媒( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ など)やNi触媒と、塩基( $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Et}_3\text{N}$ など)を用いて、トルエンやジオキサン、THFなどの有機溶剤中で、不活性ガス( $\text{N}_2$ 、Arなど)存在下、室温から溶剤の沸点温度で反応させることにより得ることができる。

## 【0055】

## 【化33】



40

## 【0056】

なお、上記反応式<2-3>や<2-4>におけるArは、上記式(4)で示されるAr<sup>1</sup>又はAr<sup>2</sup>と同一であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記式(4)で示されるAr<sup>1</sup>又はAr<sup>2</sup>と同一である。

50



## 【0065】

上記の素子が発光トランジスタの機能を発揮するためには、上記発光層1を構成する有機蛍光体、特に主構成成分であるピレン系化合物のHOMOエネルギーレベルとLUMOエネルギーレベルとの差、キャリア移動度、On/Off比、又は発光効率が所定の範囲を満たすことが好ましい。

## 【0066】

なお、上記発光層1は、本発明のピレン系化合物1種のみから形成されていてもよいし、2種以上の化合物から形成されていても良い。更に、異なる波長を有する有機蛍光体等の副構成成分を加えることにより、それぞれの機能をより高くすることも可能である。異なる波長を有する有機蛍光体を組み合わせる場合、主成分である上記ピレン系化合物に対して（本発明のピレン系化合物を2種以上用いる場合、その総計に対して）0.1%以上、好ましくは0.5%以上、20%以下、より好ましくは10%以下ドープしてもよい。なお、異なる波長を有する有機蛍光体としては、図27に示される各化合物が挙げられるが、それに限られるわけではない。

10

## 【0067】

まず、上記のHOMOエネルギーレベルとLUMOエネルギーレベルとの差は、小さいほど電子の移動がより容易となって発光及び半導体性（すなわち、一方向への電子又は正孔の導通性）が生じやすくなり、好ましい。具体的には、5eV以下がよく、3eV以下がより好ましく、2.7eV以下がさらに好ましい。なお、この差は、小さいほど好ましいので、この差の下限は、0eVである。

20

## 【0068】

また、上記のキャリア移動度は、大きいほど半導体性が高まり好ましい。具体的には、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ V} \cdot \text{ s}$ 以上がよく、 $4.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{ V} \cdot \text{ s}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{ V} \cdot \text{ s}$ 以上がさらに好ましい。なお、キャリア移動度の上限は、特に限定されず、 $1 \text{ cm}^2 / \text{ V} \cdot \text{ s}$ 程度であれば十分である。

## 【0069】

さらに、上記On/Off比は、ドレイン電圧が[-100V]の時、ゲート電圧[-100V]における最大Id(Ion)と、オフ状態を与えるゲート電圧[0V]における最小Id(If)との比として求められるものである。この比が大きいほど、半導体特性が高いと判断できる。好ましくは $10^2$ 以上、より好ましくは $10^3$ 以上である。

30

## 【0070】

上記発光効率は、光子や電子を入れることによって生じる光の割合をいい、注入された光エネルギーに対する、放出された光エネルギーの割合をPL発光効率（又はPL量子効率）といい、注入された電子の個数に対する、放出された光子の個数の割合をEL発光効率（又はEL量子効率）という。

## 【0071】

注入され、励起された電子は、正孔と再結合することにより光を発するが、この再結合は必ずしも100%の確率で生じない。このため、上記発光層1を構成する有機化合物を比較する際、EL発光効率を対比することにより、注入された光エネルギーに対する光エネルギー放出量の割合、及び電子と正孔との再結合の割合の相乗効果を比較することができる。ところで、PL発光効率を対比することにより、注入された光エネルギーに対する光エネルギー放出量の割合を比較することができるので、PL発光効率及びEL発光効率の両方を組み合わせて対比することにより、電子と正孔との再結合の割合を比較することも可能となる。

40

## 【0072】

上記PL発光効率は、発光の程度が大きいほど好ましく、20%以上がよく、30%以上がより好ましい。なお、PL発光効率の上限は、100%である。一方、PL発光効率の好ましい下限は、3%であり、5%がより好ましい。

## 【0073】

また、上記EL発光効率は、発光の程度が大きいほど好ましく、 $1 \times 10^{-3} \%$ 以上がよく

50

く、 $5 \times 10^{-3}\%$ 以上が好ましい。なお、EL発光効率の上限は、100%である。

【0074】

上記発光トランジスタ素子10の特徴として、上記以外に、発光する光の波長があげられる。この波長は、可視光の範囲内であるが、使用する有機蛍光体、特に上記ピレン系化合物の種類によって異なる波長を有する。そして、異なる波長を有する有機蛍光体を組み合わせることにより、種々の色を発現させることができる。このため、発光する光の波長は、波長そのものが特徴を発揮することとなる。

【0075】

また、上記発光トランジスタ素子10は、発光を特徴とするので、ある程度の発光輝度を有するのがよい。この発光輝度は、人間が物を見るときに感じる物の明るさに対応する発光量をいう。この発光輝度は、フォトカウンターによる測定法において、大きいほど好ましく、 $1 \times 10^4$  CPS (count per sec)以上がよく、 $1 \times 10^5$  CPS以上が好ましく、 $1 \times 10^6$  CPS以上がより好ましい。

10

【0076】

上記発光層1は、構成する有機蛍光体等を蒸着（複数種あるときは、共蒸着）することにより形成される。この発光層の膜厚は、少なくとも70nm程度あればよい。

【0077】

上記ソース電極2及びドレイン電極3は、正孔及び電子を上記発光層1に注入するための電極で、金(Au)、マグネシウム-金合金(MgAu)等で形成される。両者間は、 $0.4 \sim 50 \mu\text{m}$ 等の微小間隔を開けて対向するように形成される。具体的には、例えば、図24に示すように、ソース電極2及びドレイン電極3が、それぞれ複数の櫛歯からなる櫛歯形状部2a, 3aを有するように形成され、ソース電極2の櫛歯形状部2aを構成する櫛歯と、ドレイン電極3の櫛歯形状部3aを構成する櫛歯とを、所定間隔を開けて交互に配置することにより、発光トランジスタ素子10としての機能をより効率的に発揮させることができる。

20

【0078】

このときのソース電極2及びドレイン電極3の間隔、すなわち、櫛歯形状部2a及び櫛歯形状部3aの間隔は、 $50 \mu\text{m}$ 以下がよく、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 $50 \mu\text{m}$ を超えると、十分な半導体性を発揮し得なくなる。

【0079】

上記発光トランジスタ素子10は、上記ソース電極2及びドレイン電極3に電圧を印加することにより、その内部で正孔及び電子の両方を移動させ、発光層1内で、両者を再結合させることにより、発光を生じさせることができる。このとき、発光層1を通して両電極間を移動する正孔及び電子の量は、ゲート電極4に印加される電圧に依存する。このため、ゲート電極4にかける電圧及びその変化を制御することにより、上記ソース電極2及びドレイン電極3の間の導通状態を制御することが可能となる。なお、この発光トランジスタ素子10は、P型駆動を行うので、ソース電極2に対しドレイン電極3に負の電圧が加えられ、また、ソース電極2に対してゲート電極4に負の電圧が加えられる。

30

【0080】

具体的には、ゲート電極4にソース電極2に対して負の電圧を印加することにより、発光層1内の正孔がゲート電極4側に引き寄せられ、絶縁膜5の表面付近における正孔の密度が高い状態となる。ソース電極2及びドレイン電極3の間の電圧を適切にすると、ゲート電極4に与える制御電圧の大小によって、ソース電極2から発光層1に正孔が注入され、ドレイン電極3から発光層1に電子が注入される状態となる。すなわち、ソース電極2が正孔注入電極として機能し、ドレイン電極3は電子注入電極として機能する。これにより、発光層1内において、正孔及び電子の再結合が生じ、これに伴う発光が生じることとなる。この発光状態は、ゲート電極4に与えられる制御電圧を変化させることにより、オン/オフさせたり、発光強度を変えたりすることができる。

40

【0081】

上記の正孔及び電子の再結合が生じる理論は、次のように説明することができる。ゲー

50

ト電極 4 にソース電極 2 に対して負の電圧を印加することにより、図 25 ( a ) に示すように、発光層 1 において、絶縁膜 5 の界面近くに正孔のチャンネル 11 が形成され、そのピンチオフ点 12 がドレイン電極 3 近傍に至る。そして、ピンチオフ点 12 とドレイン電極 3 との間に高電界が形成され、図 25 ( b ) に示すように、エネルギーバンドが大きく曲げられる。これにより、ドレイン電極 3 内の電子が、ドレイン電極 3 と発光層 1 との間の電位障壁を突き抜ける FN ( ファウラーノルドハイム ) トンネル効果が生じ、発光層 1 内に注入され、正孔と再結合される。

#### 【 0082 】

また、正孔及び電子の再結合は、上記の FN トンネル効果によるという理論以外に、次の理論による説明も可能である。すなわち、図 25 ( c ) に示すように、発光層 1 内の有機蛍光体の HOMO エネルギーレベルにある電子が高電界によって LUMO エネルギーレベルに励起され、この励起された電子が発光層 1 内の正孔と再結合する。それと共に、LUMO エネルギーレベルへの励起によって空席となった HOMO エネルギーレベルにドレイン電極 3 から電子が注入されて補われる。

#### 【 0083 】

上記発光トランジスタ素子 10 は、基板 20 上に、複数個、二次元配列されることにより、表示装置 21 を構成することができる。この表示装置 21 の電気回路図を図 26 に示す。すなわち、この表示装置 21 は、前述のような発光トランジスタ素子 10 を、マトリクス配列された画素 P11, P12, …… , P21, P22, …… 内にそれぞれ配置し、これらの画素の発光トランジスタ素子 10 を選択的に発光させ、また、各画素の発光トランジスタ素子 10 の発光強度 ( 輝度 ) を制御することによって、二次元表示を可能としたものである。基板 20 は、例えば、ゲート電極 4 を一体化したシリコン基板であってもよい。すなわち、ゲート電極 4 は、シリコン基板の表面にパターン形成した不純物拡散層からなる導電層により構成しておけばよい。また、基板 20 として、ガラス基板を用いてもよい。

#### 【 0084 】

各発光トランジスタ素子 10 は、P 型駆動するので、そのドレイン電極 3 ( D ) にはバイアス電圧  $V_d$  (  $< 0$  ) が与えられ、そのソース電極 2 ( S ) は接地電位 (  $= 0$  ) とされる。ゲート電極 4 ( G ) には、各画素を選択するための選択トランジスタ  $T_s$  と、データ保持用のキャパシタ C とが並列に接続される。

#### 【 0085 】

行方向に整列した画素 P11, P12, …… ; P21, P22, …… の選択トランジスタ  $T_s$  のゲートは、行ごとに共通の走査線  $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ , …… にそれぞれ接続されている。また、列方向に整列した画素 P11, P21, …… ; P12, P22, …… の選択トランジスタ  $T_s$  において発光トランジスタ素子 10 と反対側には、列ごとに共通のデータ線  $L_{D1}$ ,  $L_{D2}$ , …… がそれぞれ接続される。

#### 【 0086 】

走査線  $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ , …… には、コントローラ 24 によって制御される走査線駆動回路 22 から、各行の画素 P11, P12, …… ; P21, P22, …… を循環的に順次選択 ( 行内の複数画素の一括選択 ) するための走査駆動信号が与えられる。すなわち、走査線駆動回路 22 は、各行を順次選択行として、選択行の複数の画素の選択トランジスタ  $T_s$  を一括して導通させ、これにより、非選択行の複数の画素の選択トランジスタ  $T_s$  を一括して遮断させるための走査駆動信号を発生させることができる。

#### 【 0087 】

一方、データ線  $L_{D1}$ ,  $L_{D2}$ , …… には、データ線駆動回路 23 からの信号が入力される。このデータ線駆動回路 23 には、画像データに対応した制御信号が、コントローラ 24 から入力される。データ線駆動回路 23 は、各行の複数の画素が走査線駆動回路 22 によって一括選択されるタイミングで、当該選択行の各画素の発光階調に対応した発光制御信号をデータ線  $L_{D1}$ ,  $L_{D2}$ , …… に並列に供給する。

#### 【 0088 】

これにより、選択行の各画素においては、選択トランジスタ $T_s$ を介してゲート電極4 (G)に発光制御信号が与えられるから、当該画素の発光トランジスタ素子10は、発光制御信号に応じた階調で発光(または消灯)することになる。発光制御信号は、キャパシタCにおいて保持されるから、走査線駆動回路22による選択行が他の行に移った後にも、ゲート電極Gの電位が保持され、発光トランジスタ素子10の発光状態が保持される。このようにして、二次元表示が可能になる。

【実施例】

【0089】

本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。まず、ピレン系化合物の製造法について説明する。

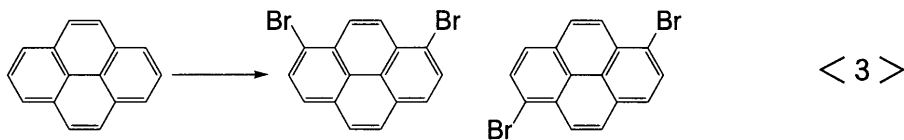
10

【0090】

(原料中間体の合成)

(原料中間体製造例1) [ジブロモピレンの製造]

【化35】



20

【0091】

200ml四つ口フラスコに滴下漏斗、窒素ライン接続した三方コックをつけて窒素置換を行った。次に、ピレン(東京化成(株)製:試薬、純度97%)5.00g、DMF(純正化学(株)製:試薬)30mlを入れて再度窒素置換を行い、室温で攪拌を行った。ここに、N-ブロモスクシンイミド(NBS、東京化成(株)製:試薬、純度98%)8.81gを上記DMF25mlに溶解させた溶液を、20分かけて滴下し、滴下終了からさらに室温で9時間攪拌を継続した。反応で精製した黄色の固体を吸引ろ過で回収し、この固体をエタノール(純正化学(株)製:試薬)で懸濁洗浄して粗体を得た。

得られた固体に対し、トルエン(純正化学(株)製:試薬)を用いて3回再結晶し、モノブロモピレンを除去した。3回の再結晶後に主として1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの混合物の白色個体を得た。

30

【0092】

回収物の $^1\text{H-NMR}$ から、1,6-、1,8-ジブロモピレンは混合比1:1であることを確認した。また回収物のLC純度はジブロモピレンの混合物として93%、7%が1,3,6-トリブロモピレンであった。また、収量は4.48g、収率は50.3%であった。

【0093】

・ $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、400MHz)

・1,8-ジブロモピレン... 8.53(s, 2H)、8.28(d, 2H,  $J=8.40$ )、8.05(d, 2H,  $J=8.00$ )、8.04(s, 2H)

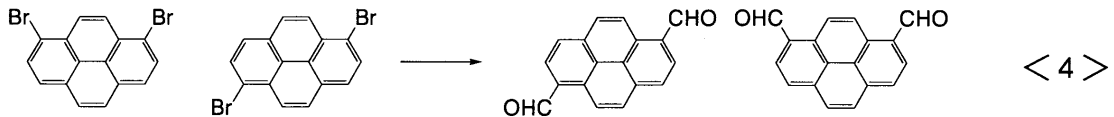
40

・1,6-ジブロモピレン... 8.47(d, 2H,  $J=9.60$ )、8.27(d, 2H,  $J=8.40$ )、8.13(d, 2H,  $J=9.20$ )、8.06(d, 2H,  $J=8.40$ )

【0094】

(原料中間体製造例2) [ジホルミルピレンの製造]

## 【化36】



## 【0095】

1000 ml 四つ口フラスコに滴下ロート、窒素ライン接続三方コック、攪拌用スリーワンモーター、ガラスシャフト、テフロン羽根、低温温度計を取り付け、減圧下ヒートガンで加熱乾燥と窒素置換を5回繰り返し系内を窒素雰囲気とした。1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物15.0 g、乾燥THF（関東化学（株）製：試薬）300 mlを入れ、反応器をドライアイス-アセトンバス中で-70℃まで冷却した。n-ブチルリチウム（2.6 M、関東化学（株）製：試薬）80 mlを20分掛けて滴下し、滴下終了から2時間-70℃のまま保持しながら攪拌を続けた。乾燥DMF（関東化学（株）製：試薬）32 mlを滴下ロートから10分間で滴下した。この際発熱が確認され内温は-70℃から-50℃まで上昇した。DMF滴下終了から30分冷却条件下で攪拌を行ない、その後冷却用バスを外して室温に昇温し、終夜静置した。1 N-HCl 300 mlをゆっくり加えた後析出した黄色固体を吸引ろ過で回収し、ウェットケーキを得た。ろ液はジクロロメタン300 mlで分液、抽出し、乾燥剤を使わずにそのまま濃縮しウェットケーキとして回収した。得られたケーキを合わせてメタノールで懸洗し、減圧下乾燥した。<sup>1</sup>H-NMRから得られた黄色結晶が1,6-ジホルミルピレン、1,8-ジホルミルピレンの1:1混合物であることを確認した。また、収量は6.78 g、収率は63.0%であった。

## 【0096】

・<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、400 MHz)

・1,6-ジホルミルピレン... 10.82 (s, 2H)、9.60 (d, 2H, J = 9.20)、8.55 (d, 2H, J = 7.60)、8.43 (d, 2H, J = 8.00)、8.36 (d, 2H, J = 9.20)

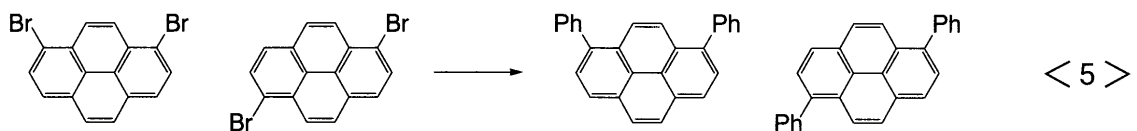
・1,8-ジホルミルピレン... 10.87 (s, 2H)、9.62 (s, 2H)、8.57 (d, 2H, J = 7.60)、8.43 (d, 2H, J = 8.00)、8.26 (s, 2H)

## 【0097】

(製造例)

(製造例1) [1,6-ジフェニルピレン(化合物1)、1,8-ジフェニルピレン(化合物2)の製造]

## 【化37】



## 【0098】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた300 mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物4.00 g、フェニルホウ酸（東京化成（株）製：試薬、純度記載無し）7.17 g（ジブロモピレンに対して5.0当量）、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>（関東化学（株）製：試薬）11.82 gを入れ、トルエン（純正化学（株）製：試薬）100 ml、エタノール（純正化学（株）製：試薬）50 ml、脱塩水10 mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を減圧下で脱気し、窒素で常圧に戻す操作を5回繰り返し、さらに反応混合物を窒素でバブリングして系内を窒素で置換した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（東京化成（株）製：試薬）0.

49 gを加えてからオイルバス中80℃で10時間加熱攪拌を行った。

反応混合物を吸引ろ過して不溶のフェニルホウ酸と無機塩を除去した。ろ液に脱塩水100 mlを加えて分液し、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水後濃縮した。カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、 $\text{CHCl}_3$ ）で混在する無機塩、パラジウムを除去して緑黄色の粗体を得た。LC分析からこの粗体は1,6-ジフェニルピレン、1,8-ジフェニルピレン、1,3,6-トリフェニルピレン、1-フェニルピレンの4成分の混合物であった。それぞれLCの面積値から、ジフェニルピレン混合物として94.2%、モノフェニルピレン0.5%、トリフェニルピレン5.3%であった。

【0099】

この粗体にエタノールを加えて加熱後、熱ろ過して緑色のろ液と無色の結晶を分離した。回収した約2 gの結晶をイソプロピルアルコールに加熱還流下懸濁させた後、室温に冷却して結晶を回収した。 $^1\text{H-NMR}$ による構造解析で、回収した結晶が1,6-ジフェニルピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ジフェニルピレンが1成分であり、この回収結晶は純度99.8%以上であった。また、収量は0.92 g、収率は23.3%であった。

【0100】

・ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、400 MHz)  
 ・1,6-ジフェニルピレン... 8.22 (d, 2H,  $J=7.60$ )、8.20 (d, 2H,  $J=9.20$ )、8.05 (d, 2H,  $J=9.20$ )、8.04 (d, 2H,  $J=8.40$ )、7.67-7.63 (m, 4H)、7.61-7.55 (m, 4H)、7.53-7.47 (m, 2H)

【0101】

エタノール熱ろ過時のろ液を濃縮後、ヘキサンで懸濁洗浄して白色の固体をろ別した。このろ液をGPCで精製し、混在するトリフェニルピレンを除去した留分をエバポレーターで濃縮後、メタノールで洗浄して白色固体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ から得られた固体が1,8-ジフェニルピレンであることを確認した。LC分析では1,8-ジフェニルピレンが1成分であり、純度は99.8%であった。また、収量は0.32 g、収率は8.1%であった。

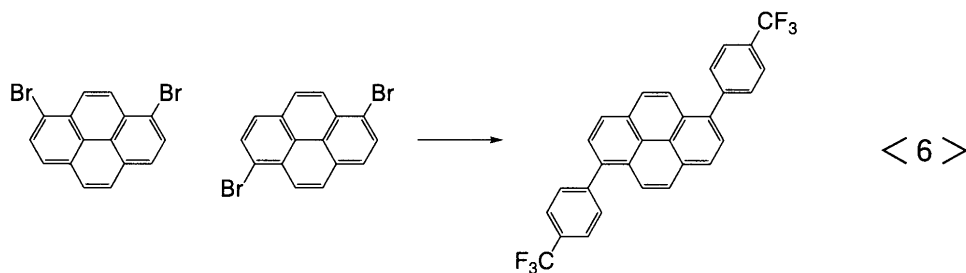
【0102】

・ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、400 MHz)  
 ・1,8-ジフェニルピレン... 8.25 (d, 2H,  $J=7.60$ )、8.13 (s, 2H)、8.12 (s, 2H)、8.00 (d, 2H,  $J=7.60$ )、7.66-7.62 (m, 4H)、7.57-7.52 (m, 4H)、7.49-7.43 (m, 2H)

【0103】

(製造例2) [ビス(トリフルオロメチルフェニル)ピレン(化合物3)の製造]

【化38】



【0104】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた200 mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物2.50 g、p-トリフルオロメチルフェニルホウ酸（和光純薬（株）製：試薬）3.98 g（ジブロ

10

20

30

40

50

モピレンに対して3.0当量)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (関東化学(株)製:試薬) 4.45 gを入れ、トルエン(純正化学(株)製:試薬) 50 ml、エタノール(純正化学(株)製:試薬) 20 ml、脱塩水10 mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を減圧下で脱気し、窒素で常圧に戻す操作を5回繰り返し、さらに反応混合物を窒素でバブリングして系内を窒素で置換した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成(株)製:試薬) 0.41 gを加え、オイルバス中80 °Cで10時間加熱攪拌を行った後室温まで冷却した。

析出した反応混合物を吸引ろ過で回収し、固体をエタノールに懸濁させて洗浄した。得られた粗体をクロロホルムに懸濁させて加熱し、不溶物をひだ折りろ紙でろ過した。ろ液を濃縮して得られた結晶をメタノールで洗浄後吸引ろ過により回収した。 $^1\text{H-NMR}$ から得られた結晶が1,6-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ピレンが1成分であり、純度は99.1%であった。また、収量は1.59 g、収率は46.6%、1,6-異性体含有割合が93.2%であった。

【0105】

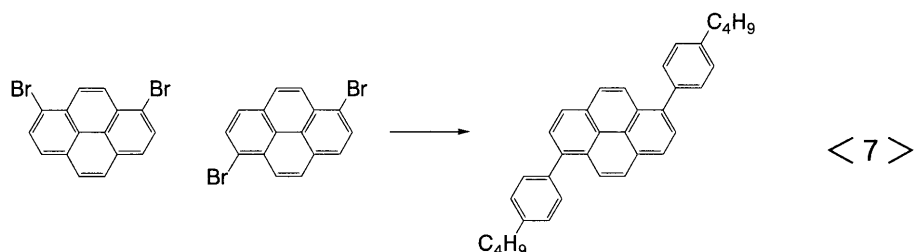
・ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

・1,6-(4-トリフルオロメチルフェニル)ピレン... 8.26 (d, 2H,  $J = 7.60$ )、8.14 (d, 2H,  $J = 9.20$ )、8.09 (d, 2H,  $J = 9.60$ )、7.99 (d, 2H,  $J = 8.40$ )、7.85 (d, 4H,  $J = 8.00$ )、7.77 (d, 4H,  $J = 8.00$ )

【0106】

(製造例3) [ビス(p-ブチルフェニル)ピレン(化合物4)の製造]

【化39】



【0107】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた200 mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物3.01 g、p-ブチルフェニルホウ酸(和光純薬(株)製:試薬) 4.50 g(ジブロモピレンに対して3.0当量)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (関東化学(株)製:試薬) 5.30 gを入れ、トルエン(純正化学(株)製:試薬) 50 ml、エタノール(純正化学(株)製:試薬) 20 ml、脱塩水10 mlを加えて懸濁させた。この懸濁液を減圧下で脱気し、窒素で常圧に戻す操作を5回繰り返し、さらに反応混合物を窒素でバブリングして系内を窒素で置換した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成(株)製:試薬) 0.50 gを加え、オイルバス中80 °Cで11時間加熱攪拌を行った後室温まで冷却した。

反応液にクロロホルム、脱塩水100 mlを加えて分液した後、水層をさらにクロロホルムで抽出した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤除去後濃縮して得た粗体をカラムクロマトグラフィー( $\text{SiO}_2$ 、クロロホルム)で無機物を除去し、白色個体を得た。

得られた個体をイソプロピルアルコールで加熱懸洗して、熱ろ過により不溶分をろ別し、さらにろ液から析出した結晶を回収し、これを合わせてエタノールで加熱懸洗を行ない、白色結晶を得た。 $^1\text{H-NMR}$ から得られた結晶が1,6-ビス(4-ブチルフェニル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(4-ブチルフェニル)ピレンの他、1,8-ビス(4-ブチルフェニル)ピレンが確認され、この面積比は1,6-

10

20

30

40

50

体：1, 8 - 体 = 98.0 : 2.0であった。また、収量は0.99 g、収率は25.2%、1, 6 - 異性体含有割合が50.4%であった。

【0108】

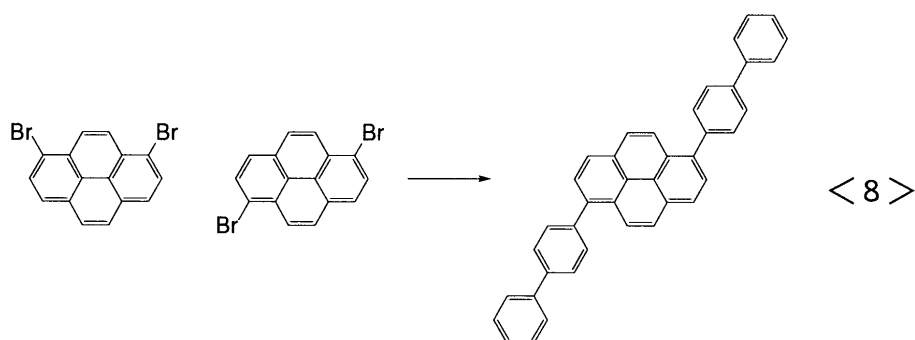
・ $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

・ 1, 6 - (4 - ブチルフェニル) ピレン... 8.22 (d, 2H, J = 9.20)、8.19 (d, 2H, J = 7.60)、8.04 (d, 2H, J = 8.80)、7.99 (d, 2H, J = 7.60)、7.56 (d, 4H, J = 8.40)、7.39 (d, 4H, J = 8.40)、2.78 (t, 4H, J = 8.00)、1.77 (m, 4H)、1.51 (m, 4H)、1.02 (t, 6H, J = 7.20)

【0109】

(製造例4) [ビス(ピフェニル)ピレン(化合物5)の製造]

【化40】



【0110】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた200 mlの三口フラスコに1, 6 - ジブromoピレン、1, 8 - ジブromoピレンの1 : 1混合物2.88 g、4 - ピフェニルホウ酸(和光純薬(株)製: 試薬)4.75 g、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(関東化学(株)製: 試薬)5.10 gを入れ、トルエン(純正化学(株)製: 試薬)110 ml、エタノール(純正化学(株)製: 試薬)20 ml、脱塩水10 mlを加えて懸濁させた。この反応液の系内を窒素で置換した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成(株)製: 試薬)0.46 gを加え、オイルバス中80 で11時間加熱攪拌を行った後室温まで冷却した。反応液をろ過し、得られた個体をトルエンで再結晶を2回繰り返すことにより黄色結晶を0.86 g得た。

【0111】

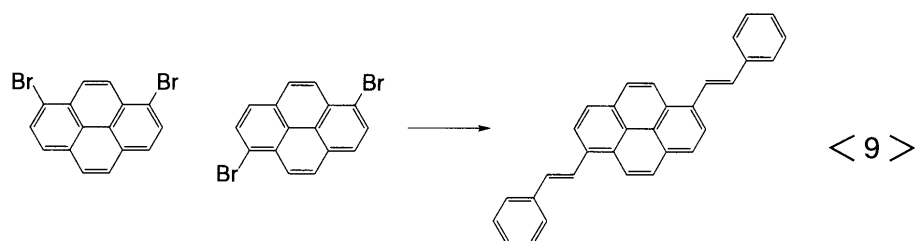
・ $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

・ 1, 6 - ビス(4, 4' - ピフェニル)ピレン... 8.28 (d, 2H, J = 9.60)、8.23 (d, 2H, J = 8.0)、8.08 (d, 2H, J = 9.6)、8.04 (d, 2H, J = 8.0)、7.81 (d, 4H, J = 8.4)、7.76 - 7.73 (m, 8H)、7.54 - 7.50 (m, 4H)、7.34 - 7.36 (m, 2H)

【0112】

(製造例5) [ビス(スチリル)ピレン(化合物6)の製造]

【化41】



【0113】

10

20

30

40

50

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物3.09g、スチリルホウ酸(アルドリッチ)4.88g、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (関東化学(株)製:試薬)3.35gを入れ、トルエン(純正化学(株)製:試薬)110ml、エタノール(純正化学(株)製:試薬)20ml、脱塩水10mlを加えて懸濁させた。この反応液の系内を窒素で置換し、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成(株)製:試薬)0.46gを加え、オイルバス中80で11時間加熱撹拌を行った後室温まで冷却した。反応液をろ過し、得られた個体をトルエンで再結晶を2回繰り返すことにより黄色結晶を0.51g得た。

## 【0114】

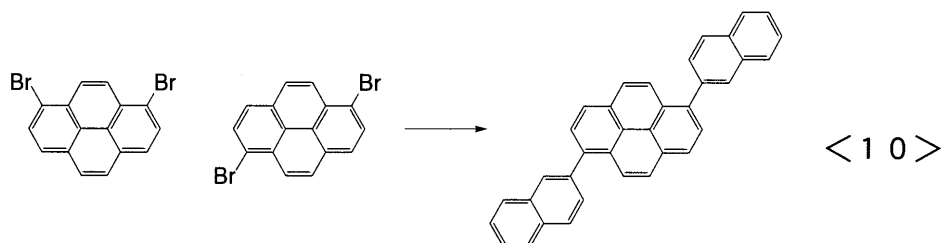
・ $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)

・・1,6-ビススチリルピレン... 8.48(d, 2H,  $J=8.80$ ), 8.32(d, 2H,  $J=8.0$ ), 8.19(d, 2H,  $J=15.6$ ), 8.18(d, 2H,  $J=8.0$ ), 8.11(d, 2H,  $J=9.6$ ), 7.69(d, 2H,  $J=8.4$ ), 7.47-7.43(m, 4H), 7.38-7.34(m, 4H)

## 【0115】

(製造例6)[ビス(2-ナフチル)ピレン(化合物7)の製造]

## 【化42】



## 【0116】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、温度計、回転子を備えた200mlの三口フラスコに1,6-ジブロモピレン、1,8-ジブロモピレンの1:1混合物3.60g、2-ナフチルホウ酸(アルドリッチ社製)5.16g、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (関東化学(株)製:試薬)6.36gを入れ、トルエン(純正化学(株)製:試薬)120ml、エタノール(純正化学(株)製:試薬)25ml、脱塩水14mlを加えて懸濁させた。この反応液の系内を窒素で置換し、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(東京化成(株)製:試薬)0.58gを加え、オイルバス中80で11時間加熱撹拌を行った後室温まで冷却した。反応液をろ過し、得られた個体をトルエンで再結晶をおこなうことにより黄色結晶を1.5g得た。

## 【0117】

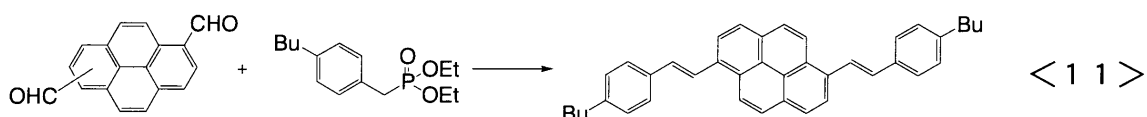
・ $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)

8.25(d, 2H,  $J=8.80$ ), 8.17(d, 4H,  $J=3.2$ ), 8.10(d, 4H,  $J=8.80$ ), 8.00(d, 2H,  $J=8.4$ ), 7.95-8.00(m, 4H), 7.80(dd, 2H,  $J=2.0, 8.4$ ), 7.55-7.65(m, 4H)

## 【0118】

(製造例7)[1,6-ビス(p-ブチルスチリル)ピレン(化合物8)の製造]

## 【化43】



10

20

30

40

50

## 【0119】

200ml三口フラスコに滴下ロート、窒素ライン接続三方コック、回転子をつけ、系内を減圧乾燥、窒素置換の操作を5回行った。反応器へ1,6-ジホルミルピレン、1,8-ジホルミルピレンの1:1混合物1.51g、p-ブチルベンジルホスホン酸4.14gを入れ、再度窒素置換をした後乾燥DMF(関東化学(株)製:試薬)100mlを加えて室温で攪拌を行った。滴下ロートから5N-NaOMe/メタノール溶液(東京化成(株)製:試薬)4.4mlを滴下し、滴下終了後からオイルバス中で内温80で10時間加熱を行った。

反応終了後析出した針状結晶を吸引ろ過で回収し、これをメタノールで懸洗して薄黄色の結晶を得た。回収した粗結晶をトルエンから再結晶し、薄黄色の結晶を得た。この再結晶のろ液は濃縮後別途トルエンから再結晶を行ない、薄黄色の結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRから、得られた結晶両方が1,6-ビス(p-ブチルスチリル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(4-ブチルスチリル)ピレンのほか、1,8-ビス(4-ブチルスチリル)ピレンが確認され、この面積比は1,6-体:1,8-体=99.8:0.2であった。また、収量は0.82g、収率は27.0%、1,6-異性体含有割合は54.0%であった。

10

## 【0120】

・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 400MHz)

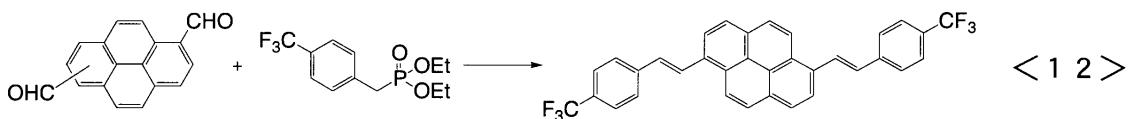
・1,6-ビス(p-ブチルスチリル)ピレン... 8.47(d, 2H, 8.80)、8.31(d, 2H, J=7.60)、8.18-8.13(m, 4H)、8.11(d, 2H, J=9.20)、7.61(d, 4H, J=8.00)、7.35(d, 2H, J=15.60)、7.26(d, 4H, J=8.00)、2.68(t, 4H, J=7.60)、1.69-1.61(m, 4H)、1.45-1.35(m, 4H)、0.98(t, 6H, J=7.20)

20

## 【0121】

(製造例8)[1,6-ビス(4-トリフルオロメチルスチリル)ピレン(化合物9)の製造]

## 【化44】



30

## 【0122】

200ml三口フラスコに滴下ロート、窒素ライン接続三方コック、回転子をつけ、系内を減圧乾燥、窒素置換の操作を5回行った。反応器へ1,6-ジホルミルピレン、1,8-ジホルミルピレンの1:1混合物1.50g、p-トリフルオロメチルベンジルホスホン酸3.80gを入れ、再度窒素置換をした後乾燥DMF(関東化学(株)製:試薬)100mlを加えて室温で攪拌を行った。滴下ロートから5N-NaOMe/メタノール溶液(東京化成(株)製:試薬)4.0mlを滴下し、室温で5時間攪拌後、オイルバス中、内温80で3時間加熱を行った。

40

反応終了後析出した固体を吸引ろ過で回収し、これをメタノールで懸洗して薄黄色の結晶を得た。回収した粗結晶をクロロホルムで加熱懸洗し、不溶固体を吸引ろ過で回収した。回収固体をトルエンから再結晶し、白色鱗片状の結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRから、得られた結晶が1,6-ビス(4-トリフルオロメチルスチリル)ピレンであることを確認した。LC分析では1,6-ビス(4-トリフルオロメチルスチリル)ピレン単一成分であることを確認した。また、収量は0.50g、収率は16.1%、1,6-異性体含有割合は32.2%であった。

## 【0123】

・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 400MHz)

50

・ ・ 1, 6 - ビス ( 4 - トリフルオロメチルスチリル ) ピレン ... 8 . 5 1 ( d , 2 H , 8 . 8 0 ) 、 8 . 3 6 ( d , 2 H , J = 8 . 0 0 ) 、 8 . 3 2 ( d , 2 H , J = 1 6 . 4 0 ) 、 8 . 2 3 ( d , 2 H , J = 8 . 0 0 ) 、 8 . 1 7 ( d , 2 H , J = 9 . 2 0 ) 、 7 . 8 0 ( d , 4 H , J = 8 . 0 0 ) 、 7 . 7 0 ( d , 4 H , J = 8 . 0 0 ) 、 7 . 4 0 ( d , 2 H , J = 1 6 . 0 0 )

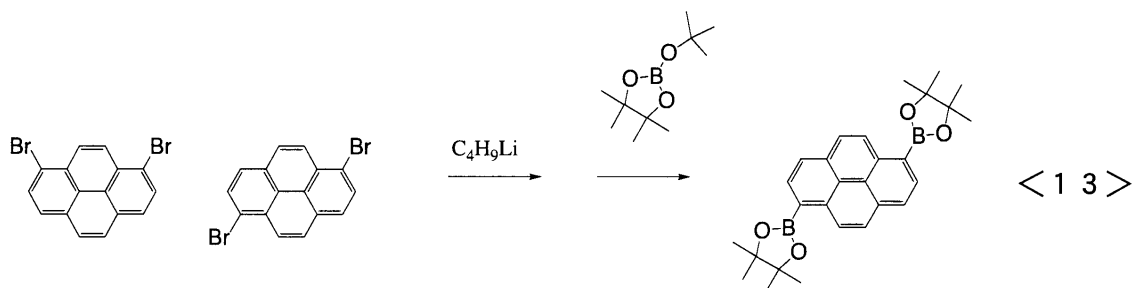
## 【 0 1 2 4 】

( 製造例 9 ) [ 1, 6 - ビス ( 4 ' - ブチルスチルベン - 4 - イル ) ピレン ( 化合物 1 0 ) の製造 ]

[ 原料中間体 : 1, 6 - ピレンビス ( ピナコラートジボラン ) の製造 ]

## 【 化 4 5 】

10



## 【 0 1 2 5 】

20

1 0 0 0 m l 四つ口フラスコに滴下ロート、窒素ライン接続三方コック、低温温度計を取り付け、攪拌子を入れ、減圧下ヒートガンで加熱乾燥と窒素置換を 5 回繰り返し系内を窒素雰囲気とした。1, 6 - ジブROMピレン、1, 8 - ジブROMピレンの 1 : 1 混合物 1 4 . 4 g、乾燥 THF ( 関東化学 ( 株 ) 製 : 試薬 ) 3 0 0 m l を入れ、反応器をドライアイス - アセトンバス中で - 7 0 まで冷却した。n - ブチルリチウム ( 1 . 0 6 M、関東化学 ( 株 ) 製 : 試薬 ) 1 0 0 m l を 3 0 分掛けて滴下し、滴下終了から 2 時間 - 7 0 のまま保持しながら攪拌を継続した。Dioxaborolane ( 関東化学 ( 株 ) 製 : 試薬 ) 3 5 m l を滴下ロートから 1 5 分間で滴下した。この際発熱が確認され内温は - 7 0 から - 6 0 まで上昇した。Dioxaborolane 滴下終了から 3 0 分冷却条件下で攪拌を行ない、その後冷却用バスを外して徐々に室温に昇温し、終夜静置した。淡黄色の溶液中に白色結晶が析出しており、これを吸引る過でろ過を行った。1 N - HCl 1 0 m l と水 1 0 0 m l で結晶を攪拌し、得られた結晶を吸引る過で回収し、ウェットケーキを得た。得られたケーキを THF で懸洗し、減圧下乾燥した。<sup>1</sup>H - NMR から得られた黄色結晶が 1, 6 - ピレンビス ( ピナコラートジボラン ) であることを確認した。また、収量は 4 . 6 g、収率は 2 5 . 0 %、1, 6 体含有割合が 5 0 % であった。

30

## 【 0 1 2 6 】

・ <sup>1</sup>H - NMR ( CDCl<sub>3</sub>、4 0 0 MHz )

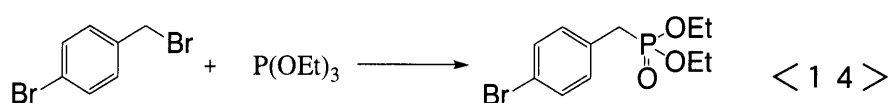
・ ・ 1, 6 - ピレンビス ( ピナコラートジボラン ) ... 9 . 1 ( d , 2 H , J = 9 . 2 0 ) 、 8 . 5 2 ( d , 2 H , J = 7 . 6 0 ) 、 8 . 1 8 ( d , 2 H , J = 7 . 6 0 ) 、 8 . 1 9 ( d , 2 H , J = 9 . 2 ) 、 1 . 4 9 ( s , 1 2 H )

40

## 【 0 1 2 7 】

[ 原料中間体 : 4 - ブROMベンジルホスホン酸ジエチルの製造 ]

## 【 化 4 6 】



## 【 0 1 2 8 】

1 0 0 m l ナスフラスコに窒素ライン接続三方コックを接続し、回転子を入れた。4 - ブROMベンジルブROMド ( アルドリッチ社製 : 試薬 ) 1 0 . 0 0 g、トリエチルホスファ

50

イト（和光純薬（株）製：試薬）20 mLを入れてオイルバス中100 で4時間加熱攪拌を行った。TLCから原料が消失し、高極性の1成分が精製していることを確認した。

反応終了後、過剰に用いたトリエチルホスファイトを減圧下で留去し、留出物残渣として淡黄色透明油状物を得た。<sup>1</sup>H-NMRから、この残渣が4-プロモベンジルホスホン酸ジエチルと、残存したトリエチルホスファイトの混合物であることを確認した。また、収量は15.3 g、収率は126%、純度は約80%であった。

【0129】

・<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

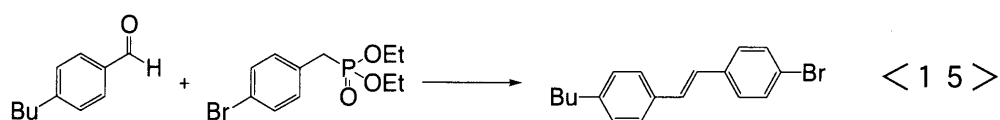
・ 4-プロモベンジルホスホン酸ジエチル... 7.44 (d, 2H, 7.81), 7.19 (d, 2H, J = 8.41), 4.06 (m, 4H), 3.12 (d, 2H, J = 21.62), 1.27 (t, 3H, J = 7.20)

10

【0130】

[原料中間体：4-プロモ-4'-ブチルスチルベンの製造]

【化47】



【0131】

20

100 mL三口フラスコに回転子を入れ、滴下ロート、窒素ライン接続三方コック、温度計を取り付けた。4-ブチルベンズアルデヒド（東京化成（株）製：試薬）4.89 g、4-プロモベンジルホスホン酸ジエチル10.03 gを入れ、反応器内部を窒素で置換した後乾燥DMF（和光純薬（株）製：試薬）50 mLを加えて室温で攪拌を行った。滴下ロートから、ナトリウムメトキシド/メタノール溶液（和光純薬（株）製：試薬）6.5 mLを2分間でゆっくり滴下し、滴下終了後からオイルバス中40 で4時間加熱攪拌を行った。

反応終了後、反応液に200 mLの脱塩水と100 mLのトルエンを加えて分液し、さらに水層をトルエン100 mLで2回抽出した。有機層を合わせて濃縮し、ワックス状になった固体をヘキサンで懸洗し白色結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRからこの結晶が4-プロモ-4'-ブチルスチルベンである事を確認した。また、収量は6.17 g、収率は68.4%であった。

30

【0132】

・<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

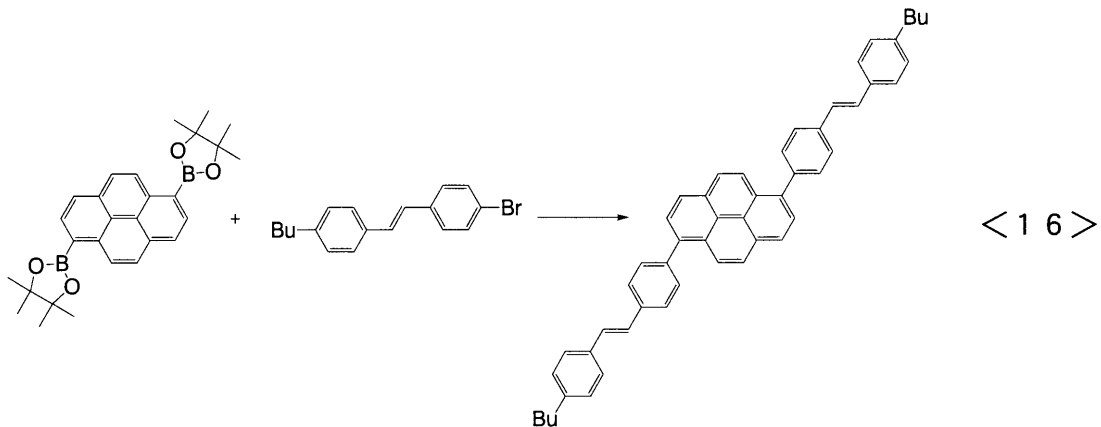
・ 4-プロモ-4'-ブチルスチルベン... 7.47 - 7.34 (m, 6H), 7.18 (d, 2H, J = 8.11), 7.10 (d, 1H, J = 16.20), 7.00 (J = 16.20), 2.63 (t, 2H, J = 7.51), 1.65 - 1.55 (m, 2H), 1.40 - 1.31 (m, 2H), 0.95 (t, 3H, J = 7.51)

【0133】

[1,6-ビス(4'-ブチルスチルベン-4-イル)ピレン(化合物10)の製造]

40

## 【化48】



10

## 【0134】

200 mL三口フラスコに回転子を入れ、還流冷却、窒素ライン接続三方コック、温度計を取り付けた。1,6-ピレンビス(ピナコラートジボラン)2.01 g、4-ブロモ-4'-ブチル Stilben 4.23 g、炭酸ナトリウム(和光純薬(株)製:試薬)2.86 g、トルエン(和光純薬(株)製:試薬)50 mL、エタノール(和光純薬(株)製:試薬)20 mL、脱塩水5 mLを入れ、減圧脱気、窒素置換を5回行った後さらに混合物内に30分間窒素を通気した。脱気操作後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(和光純薬(株)製:試薬)0.30 gを加えてオイルバス中80 で14時間加熱攪拌を行った。

20

反応液に脱塩水100 mL、クロロホルム100 mLを加えて分液し、さらに水層をクロロホルム50 mLで2回抽出した。溶媒を留去し、加熱還流温度で抽出物をトルエンに溶解させて熱ろ過し、不溶の無機物を除去したろ液から析出した黄色固体を吸引ろ過で回収した。<sup>1</sup>H NMRからこの黄色結晶が1,6-ビス(4'-ブチル Stilben-4-イル)ピレンである事を確認した。また、収量は2.06 g、収率は69.5%であった。

## 【0135】

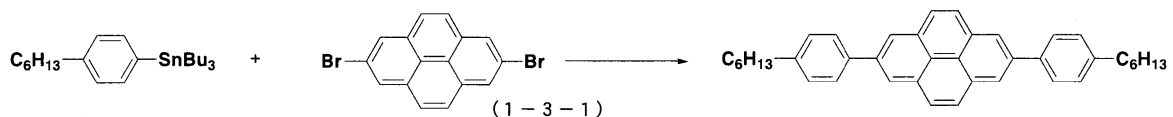
・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz)  
 ・1,6-ビス(4'-ブチル Stilben-4-イル)ピレン... 8.26(d, 2H, J=9.31)、8.22(d, 2H, J=8.11)、8.07(d, 2H, J=9.30)、8.02(d, 2H, J=7.81)、7.73(d, 4H, J=8.41)、7.66(d, 4H, J=8.41)、7.52(d, 4H, J=8.11)、7.22-7.20(m, 8H)、2.67(t, 4H, J=7.51)、1.69-1.60(m, 4H)、1.48-1.32(m, 4H)、0.98(t, 6H, J=7.20)

30

## 【0136】

[2,7-ビス(4-n-ヘキシルフェニル)ピレン(化合物11)の製造]

## 【化49】



40

アルゴン雰囲気下、2,7-ジブromoピレン(504 mg, 1.4 mmol)、1-(トリ-n-ブチルスタニル)-4-n-ヘキシルベンゼン(1.90 g, 4.2 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(97 mg, 0.084 mmol)のトルエン(35 mL)溶液を120 で24時間加熱攪拌した。反応溶液をセライトろ過し、減圧下濃縮した後の結晶性生成物を、トルエン溶液から再結晶することに

50

より乳白色板状晶の表題化合物 ( 4 8 3 m g , 0 . 9 2 m m o l ) を収率 6 6 % で得た。

【 0 1 3 7 】

・  $^1\text{H}$  - NMR ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) ... 8 . 3 9 ( s , 4 H ) , 8 . 1 3 ( s , 4 H ) , 7 . 8 2 ( d , J = 8 . 0 H z , 4 H ) , 7 . 3 8 ( d , J = 8 . 0 H z , 4 H ) , 2 . 7 2 ( t , J = 7 . 8 H z , 4 H ) , 1 . 7 1 ( m , 4 H ) , 1 . 4 5 - 1 . 3 4 ( m , 1 2 H ) , 0 . 9 1 ( t , J = 7 . 0 H z , 6 H ) .

【 0 1 3 8 】

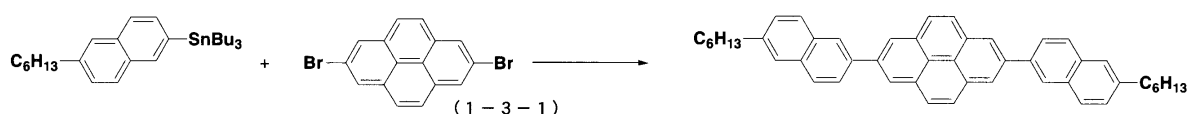
・  $^{13}\text{C}$  - NMR ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) ... 1 4 2 . 4 3 , 1 3 8 . 9 3 , 1 3 8 . 9 1 , 1 3 1 . 5 8 , 1 2 9 . 2 1 , 1 2 7 . 9 7 , 1 2 3 . 8 1 , 3 5 . 8 2 , 3 1 . 9 3 , 3 1 . 6 8 , 2 9 . 2 4 , 2 2 . 8 1 , 1 4 . 3 0 .

10

【 0 1 3 9 】

[ 2 , 7 - ビス [ 2 - ( 6 - n - ヘキシル ) ナフチル ] ピレン ( 化合物 1 2 ) の製造 ]

【 化 5 0 】



< 1 8 >

20

アルゴン雰囲気下、2,7-ジブロモピレン ( 5 0 4 m g , 1 . 4 m m o l )、2 - ( トリ - n - ブチルスタニル ) - 6 - n - ヘキシルナフタレン ( 1 . 9 2 g , 3 . 8 m m o l )、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 9 7 m g , 0 . 0 8 4 m m o l ) のトルエン ( 3 5 m l ) 溶液を 1 2 0 ° で 2 4 時間加熱攪拌した。反応溶液を減圧下濃縮し残渣をヘキサンで洗浄した後、トルエン溶液から再結晶することにより白色粉末状の表題化合物 ( 3 1 5 m g , 0 . 5 1 m m o l ) を収率 3 6 % で得た。

【 0 1 4 0 】

・  $^1\text{H}$  - NMR ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) ... 8 . 5 4 ( s , 4 H ) , 8 . 3 2 ( b r , 2 H ) , 8 . 2 0 ( s , 4 H ) , 8 . 0 4 ( d d , J = 8 . 4 / 1 . 6 H z , 2 H ) , 7 . 9 7 ( d , J = 8 . 4 H z , 2 H ) , 7 . 9 2 ( d , J = 8 . 4 H z , 2 H ) , 7 . 7 0 ( b r , 2 H ) , 7 . 4 2 ( d d , J = 8 . 4 / 1 . 2 H z , 2 H ) , 2 . 8 3 ( t , J = 7 . 6 H z , 4 H ) , 1 . 7 5 ( m , 4 H ) , 1 . 4 3 - 1 . 3 3 ( m , 1 2 H ) , 0 . 9 1 ( t , J = 7 . 0 H z , 6 H ) .

30

【 0 1 4 1 】

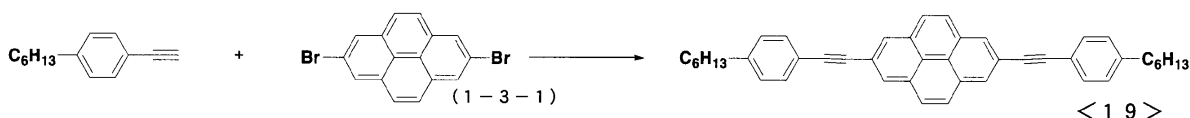
・  $^{13}\text{C}$  - NMR ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) ... 1 4 1 . 0 4 , 1 3 9 . 1 3 , 1 3 8 . 1 1 , 1 3 3 . 0 5 , 1 3 2 . 4 7 , 1 3 1 . 7 5 , 1 2 8 . 3 3 , 1 2 8 . 2 2 , 1 2 8 . 1 3 , 1 2 6 . 7 2 , 1 2 6 . 3 6 , 1 2 6 . 2 7 , 1 2 4 . 2 1 , 3 6 . 3 6 , 3 1 . 9 4 , 3 1 . 5 2 , 2 9 . 2 1 , 2 2 . 8 0 , 1 4 . 3 0 .

【 0 1 4 2 】

[ 2 , 7 - ビス ( 4 - n - ヘキシルフェニルエチニル ) ピレン ( 化合物 1 3 ) の製造 ]

40

【 化 5 1 】



< 1 9 >

アルゴン雰囲気下、2,7-ジブロモピレン ( 5 0 4 m g , 1 . 4 m m o l )、1 - エチニル - 4 - n - ヘキシルベンゼン ( 6 3 4 m g , 3 . 4 m m o l )、テトラキス ( トリフェニルホスフィン ) パラジウム ( 0 ) ( 9 7 m g , 0 . 0 8 4 m m o l )、ヨウ化銅 ( 8 m g , 0 . 0 4 2 m m o l )、ジイソプロピルアミン ( 3 4 4 m g , 3 . 4 m m o l ) のトルエン ( 3 5 m l ) 溶液を 1 2 0 ° で 2 4 時間加熱攪拌した。反応溶液を氷水に注ぎ

50

、抽出した有機層を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下濃縮した残渣にジエチルエーテルを加えて結晶化することにより黄色粉末状の表題化合物（335 mg, 0.59 mmol）を収率42%で得た。

【0143】

・ $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ... 8.32 (s, 4H), 8.04 (s, 4H), 7.56 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.22 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 2.65 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.38 - 1.29 (m, 12H), 1.11 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 0.90 (t,  $J = 7.0$  Hz, 6H) .

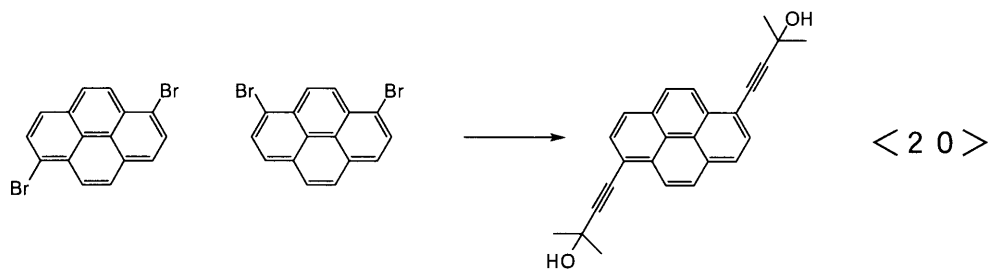
【0144】

・ $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ... 143.84, 131.80, 131.30, 128.72, 128.20, 127.74, 123.99, 121.48, 120.46, 90.57, 89.42, 36.12, 31.87, 31.39, 29.11, 22.76, 14.26 .

【0145】

[原料中間体：1,6-ビス(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-エチニル)ピレンの製造]

【化52】



【0146】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コック、セプタムキャップを取り付けた500 mL三口フラスコに1,6-体、1,8-体混合比が4:6であるジプロモピレン10.80 g、ヨウ化銅(和光純薬工業(株)製:試薬、純度95%)0.21 g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(2)(和光純薬(株)製:試薬)0.57 gを入れ、反応器内を窒素で置換した。

シリンジでジエチルアミン(和光純薬工業(株)製:試薬、純度99%)300 mLを加え、20分間溶液中に窒素を通気して脱気操作とした。脱気後、シリンジで2-メチル-3-ブチン-2-オール(和光純薬試薬、純度98%)7.5 mLを加え、オイルバス中55 で10時間加熱攪拌を行なった。

反応終了後、ロータリーエバポレーターで溶媒を減圧留去し、残渣をクロロホルム(和光純薬工業(株)製:試薬)で洗浄して白色固体を得た。 $^1\text{H}$ -NMRからこの白色固体が1,6-ビス(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)ピレンであることを確認した。収量4.2 g、収率:原料1,6-ジプロモピレンに対して96%。

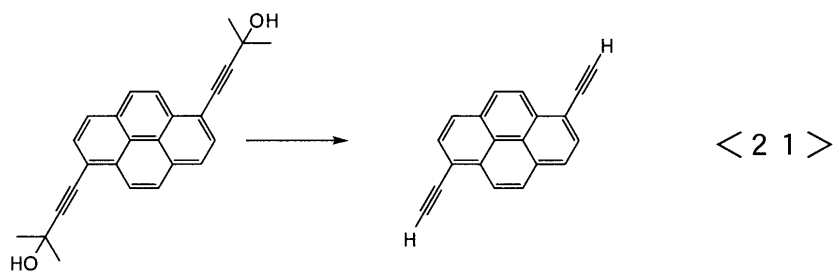
【0147】

・ $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 8.52 (d, 2H,  $J = 9.1$ ), 8.12 (m, 6H), 2.20 (s, 2H), 1.81 (s, 12H)

【0148】

[原料中間体：1,6-ジエチニルピレンの合成の製造]

## 【化53】



10

## 【0149】

還流冷却管を取り付け、回転子を入れた300 mLナスフラスコに1,6-ビス(3-メチル-3-ヒドロキシ-1-ブチニル)ピレン4.2 g、水酸化ナトリウム(和光純薬工業(株)製:試薬、純度96%)4.2 g、トルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)170 mLを入れオイルバス中105 で70時間加熱攪拌を行なった。

反応終了後、熱時ろ過により不溶性固体を除去し、得られたろ液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮して赤色固体を得た。得られた固体をトルエンから再結晶し、赤色針状結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRからこの赤色針状結晶が1,6-ジエチニルピレンであることを確認した。収量1.79 g、収率60%。

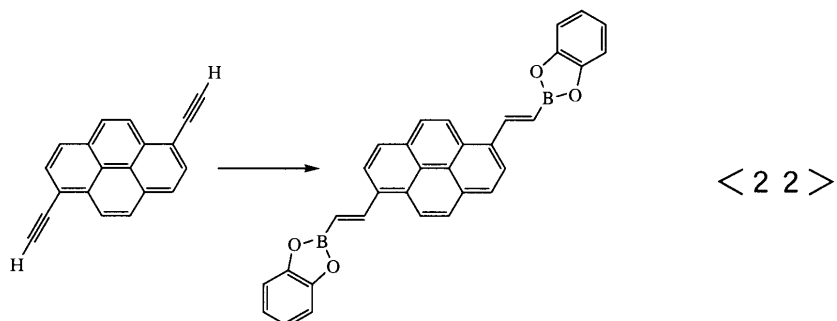
## 【0150】

・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 300 MHz) 8.62(s, 2H)、8.13-8.22(m, 6H)、3.64(s, 2H)

## 【0151】

[原料中間体:1,6-ピレンビス(ビニルほう酸カテコールエステル)の合成の製造]

## 【化54】



30

## 【0152】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コックを取り付け、回転子を入れた100 mL二口フラスコに1,6-ジエチニルピレン2.10 gを入れ、反応器を窒素で置換した。シリンジで脱水トルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)60 mL、カテコールボランTHF溶液(アルドリッチ試薬、濃度1 M)25 mLを加え、オイルバス中110 で40時間加熱攪拌を行なった。

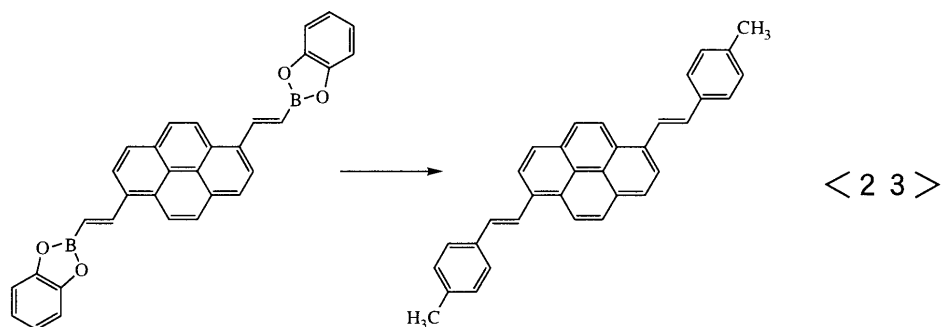
40

反応で生成した固体を吸引ろ過で回収し、トルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)で洗浄して黄色固体を得た。クロロホルムへの溶解度が低いためこの化合物の<sup>1</sup>H-NMRは測定を行なうことができなかった。収量2.60 g、収率64%。

## 【0153】

[1,6-ビス(4-メチルスチリル)ピレン(化合物14)の製造]

## 【化55】



10

## 【0154】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コックを取り付け、回転子を入れた200 mL二口フラスコに1,6-ピレンビス((E)-ビニルホウ酸カテコールエステル)1.30 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(和光純薬工業(株)製:試薬)0.15 g、炭酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製:試薬、純度99.5%)1.70 gを入れて系内を窒素で置換した。この反応器へトルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)60 mL、エタノール(和光純薬工業(株)製:試薬)24 mL、脱塩水6 mLを加え、溶液中に窒素を30分間通気して脱気操作とした。p-プロモトルエン(和光純薬工業(株)製:試薬、純度95%)1.0 mLをシリンジで加え、オイルバス中90 で12時間加熱攪拌を行なった。

20

反応終了後溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去し、残渣を熱トルエンに溶解させ、セライト(和光純薬工業(株)製:試薬)、フローリジル(和光純薬工業(株)製:試薬)を通して無機物、不溶成分を除去した。ろ液を濃縮後、o-ジクロロベンゼン(和光純薬工業(株)製:試薬)から再結晶を行い、赤色の結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRからこの赤色結晶が1,6-ビス(4-メチルスチリル)ピレンであることを確認した。収量0.66 g、収率57%。

## 【0155】

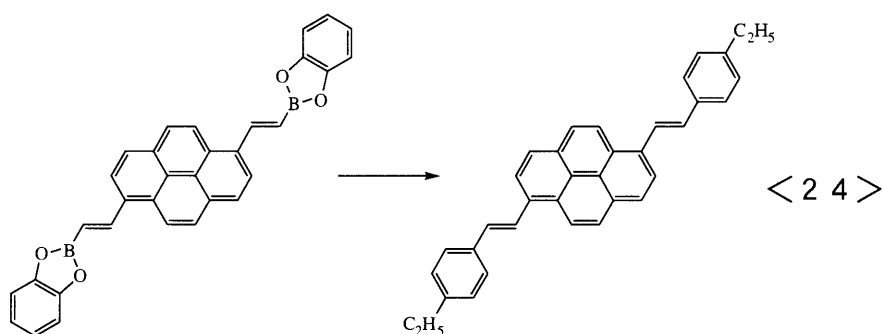
・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 270 MHz) 8.48(2H, d, J=9.2)、8.31(2H, d, J=7.8)、8.17(d, 4H, J=8.10)、8.15(2H, d, J=15.7)、8.11(2H, d, J=9.5)、7.59(2H, d, J=8.1)、7.33(2H, d, J=8.1)、7.25(4H, d)、2.41(6H, s)

30

## 【0156】

[1,6-ビス(4-エチルスチリル)ピレン(化合物15)の製造]

## 【化56】



40

## 【0157】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コックを取り付け、回転子を入れた200 mL二口フラスコに1,6-ピレンビス((E)-ビニルホウ酸カテコールエステル)2.00 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(和光純薬工業(株)製:試薬

50

) 0.24 g、炭酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製:試薬、純度99.5%) 2.60 gを入れて系内を窒素で置換した。この反応器へトルエン(和光純薬工業(株)製:試薬) 100 mL、エタノール(和光純薬工業(株)製:試薬) 40 mL、脱塩水10 mLを加え、溶液中に窒素を30分間通気して脱気操作とした。p-プロモエチルベンゼン(和光純薬工業(株)製:試薬) 1.7 mLをシリンジで加え、オイルバス中90 で6時間加熱攪拌を行なった。

反応終了後溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去し、残渣を熱トルエンに溶解させ、セライト(和光純薬工業(株)製:試薬)、フローリジル(和光純薬工業(株)製:試薬)を通して無機物、不溶成分を除去した。ろ液を濃縮後、トルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)から再結晶を行い、黄色結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRからこの黄色結晶が1,6-ビス(4-エチルスチリル)ピレンであることを確認した。収量1.12 g、収率58%。

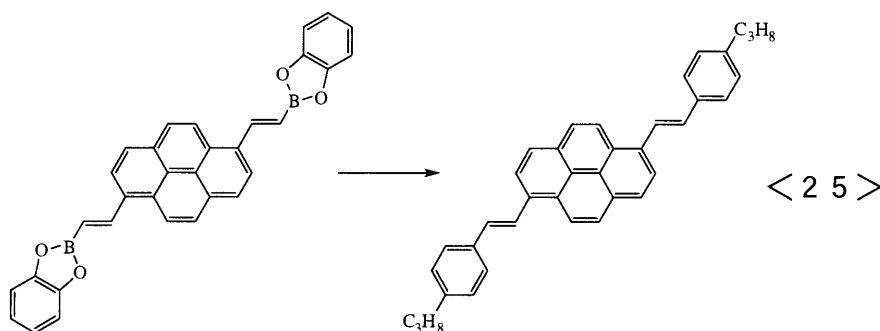
【0158】

・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 400MHz) 8.47(2H, d, J=9.6)、8.31(2H, d, J=8.4)、8.17(d, 2H, J=8.0)、8.16(d, 2H, J=16.8)、8.10(2H, d, J=9.2)、7.62(2H, d, J=8.0)、7.34(2H, d, J=16.0)、7.26(4H, d)、2.70(4H, m)、1.29(t, 6H, J=8.0)

【0159】

[1,6-ビス(4-プロピルスチリル)ピレン(化合物16)の製造]

【化57】



【0160】

還流冷却管、窒素ライン接続三方コックを取り付け、回転子を入れた200 mL二口フラスコに1,6-ピレンビス((E)-ビニルホウ酸カテコールエステル) 2.00 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(和光純薬工業(株)製:試薬) 0.24 g、炭酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製:試薬、純度99.5%) 2.60 gを入れて系内を窒素で置換した。この反応器へトルエン(和光純薬工業(株)製:試薬) 100 mL、エタノール(和光純薬工業(株)製:試薬) 40 mL、脱塩水10 mLを加え、溶液中に窒素を30分間通気して脱気操作とした。p-プロモプロピルベンゼン(和光純薬工業(株)製:試薬) 1.9 mLをシリンジで加え、オイルバス中90 で6時間加熱攪拌を行なった。

反応終了後溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去し、残渣を熱トルエンに溶解させ、セライト(和光純薬工業(株)製:試薬)、フローリジル(和光純薬工業(株)製:試薬)を通して無機物、不溶成分を除去した。ろ液を濃縮後、トルエン(和光純薬工業(株)製:試薬)から再結晶を行って黄色結晶を得た。<sup>1</sup>H-NMRからこの黄色結晶が1,6-ビス(4-プロピルスチリル)ピレンであることを確認した。収量1.27 g、収率63%。

【0161】

・<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, 400MHz) 8.46(2H, d, J=8.8)、8.30(2H, d, J=7.6)、8.15(d, 2H, J=8.8)、8.14(d,

2 H、J = 15.2)、8.09 (2 H、d、J = 9.2)、7.60 (2 H、d、J = 8.4)、7.33 (2 H、d、J = 16.4)、7.25 (4 H、d、J = 8.0)、2.64 (4 H、t、J = 7.59)、1.69 (m、4 H、J = 7.6)、0.99 (6 H、t、J = 7.20)

【0162】

(キャリア移動度、On/Off比、EL発光効率、PL発光効率の測定・算出)

キャリア移動度、EL発光効率、PL発光効率は以下のようにして測定・算出した。

[キャリア移動度  $\mu$  (cm<sup>2</sup>/Vs)]

トランジスタ素子のドレイン電圧 ( $V_d$ ) とドレイン電流の関係式は次式 [1] で表され、直線的に増加する (直線領域)。

10

【0163】

【数1】

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_T) V_d - \frac{1}{2} V_d^2 \right] \quad [1]$$

【0164】

また、 $V_d$  が大きくなると、チャネルのピンチ・オフにより  $I_d$  は飽和して一定の値となり (飽和領域)、 $I_d$  は次式 [2] で表される。

20

【0165】

【数2】

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_T)^2 \quad [2]$$

【0166】

なお、上記式 [1] [2] の各符号は、下記の通りである。

L : チャネル長 [cm]

30

W : チャネル幅 [cm]

$C_i$  : ゲート絶縁膜の単位面積当たりの静電容量 [F/cm<sup>2</sup>]

$\mu_{sat}$  : 飽和領域における移動度 [cm<sup>2</sup>/Vs]

$I_d$  : ドレイン電流 [A]

$V_d$  : ドレイン電圧 [V]

$V_g$  : ゲート電圧 [V]

$V_T$  : ゲート閾値電圧 [V] (これは、飽和領域におけるドレイン電圧 ( $V_d$ ) が一定の下でドレイン電流の1/2乗 ( $V_{dsat}^{1/2}$ ) をゲート電圧 ( $V_g$ ) に対してプロットし、漸近線が横軸と交わる点を示す。)

40

【0167】

この飽和領域における  $I_d^{1/2}$  と  $V_g$  の関係から、トランジスタ素子中の移動度 ( $\mu$ ) を求めることができる。

【0168】

本発明では、圧力を真空度  $\sim 5 \times 10^{-3}$  Pa、温度を室温とする条件の下、半導体パラメータアナライザ (Agilent, HP4155C) を用いて、ドレイン電圧を10Vから-100Vまで、-1Vステップで、ゲート電圧を0Vから-100Vまで、-20Vステップで操作し、上式 (2) を用いて移動度を算出した。

【0169】

[On/Off比]

上記キャリア移動度の測定におけるゲート電圧 -100Vにおける最大  $I_d$  ( $I_{on}$ )

50

と、ゲート電圧 0 V における最小  $I_d$  ( $I_{off}$ ) との比として算出した。

【0170】

[  $V_{th}$  及び EL 発光効率の測定 ]

$V_{th}$  は、EL 発光開始時の電圧を表す。 $V_{th}$  及び EL 発光効率  $\eta_{ext}$  は、トランジスタ素子を用いて、ドレイン電圧を 10 V から -100 V まで、-1 V ステップで、ゲート電圧を 0 V から -100 V まで、-20 V ステップで操作し、素子から発せられる発光をフォトンカウンター (Newport 社製: 4155C Semiconductor Parameter Analyzer) によって測定し、発光開始時の電圧 ( $V_{th}$ ) を算出した。さらに、そこで得られた光子数 [CPS] を下記式 [3] を用いて光束 [lw] に変換後、下記式 [4] を用いて EL 発光効率  $\eta_{ext}$  を算出した。

10

【0171】

【数3】

$$X_{PC} [h\nu] = \frac{5.71 \times 10^{-11} (N_{PC} [CPS] - \text{base}) \frac{4}{3} \pi r^3 / \frac{h}{3} \pi r^2}{1.04 \times 10^6} \quad [3]$$

【0172】

【数4】

$$\eta_{ext} = (100 \times 1239.7 / \lambda \times N_{PC} \times X_{PC}) / I_d \quad [4] \quad 20$$

【0173】

なお、上記式 [3] [4] の各符号は、下記の通りである。

$N_{PC}$  : フォトンカウンター (PC) によって観測した光子数 [CPS]

$X_{PC}$  : 光子数を光束 [lw] に変換した値

$r$  : 円錐又は円の半径 [cm]

$h$  : フォトンカウンターとサンプルの距離 [cm]

【0174】

( PL ピーク及び PL 発光効率 )

PL のピーク及び発光効率は、本発明のトランジスタ材料を窒素雰囲気下において石英基板上に 100 nm 蒸着し単層膜を形成したあと、積分球 (IS-060、Labsphere Co.) を用いて、励起光として波長 325 nm の He-Cd レーザ (IK5651R-G、Kimmon electric Co.) を照射し、サンプルからの発光 Multi-channel photodiode (PMA-11、Hamamatsu photonics Co.) を測定することにより算出した。

30

【0175】

( HOMO 及び LUMO エネルギーレベルの測定 )

石英基板上に 100 nm 蒸着した単層膜を形成した後、AC-1 (理研計器 (株) 製) を用いて測定することにより、HOMO エネルギーを算出した。LUMO エネルギーは、化合物の  $10^{-5}$  M トルエン溶液を調液し、日立分光光度計 ( (株) 日立製作所製: UV-3500 ) を用いて、バンドギャップを測定した後、HOMO エネルギーに加えることにより、LUMO エネルギーを算出した。

40

【0176】

( 実施例 1 ~ 15、比較例 1 )

下記の条件下、図 23、図 24 に示す発光トランジスタ素子を製造した。

・絶縁膜 5 ... シリコン基板上に、300 nm の酸化シリコン膜を蒸着形成させ絶縁膜とした。

・ソース電極 2 及びドレイン電極 3 ... それぞれ 20 本の櫛歯からなる櫛歯形状部を有する電極 (Au、厚さ 40 nm) を形成し、図 24 に示すように、それぞれの櫛歯形状部が交互に配されるように、絶縁膜 5 の上に配置した。このとき、絶縁膜 5 と両電極との間にク

50

ロムからなる層 ( 1 n m ) を設けた。また、このときのチャネル部 ( それぞれの櫛歯形状部間 ) の幅を 2 5 μ m 、長さを 4 m m とした。

・発光層 1 ... 上記各製造例で製造された化合物 1、2、4、5、6、7、8、11 から選ばれるトランジスタ材料を、絶縁膜、ソース電極 2 及びドレイン電極 3 の周囲に覆うように蒸着することにより、発光層 1 を形成した。

得られた素子について、HOMO 及び LUMO エネルギーレベルの比、EL 発光効率、キャリア移動度、PL ピーク、 $V_{th}$  を上記測定方法により測定した。また、各化合物からなるトランジスタ材料を用いて、上記測定方法により、PL 発光効率を測定した。結果を表 1 に示す。

なお、表 1 中の HMDS 処理とは、下記の操作 A を行ったものをいう。

【 0 1 7 7 】

・操作 A : ソース電極 2 及びドレイン電極 3 を形成した後の基板を、UV オゾン処理し、表面処理剤である HMDS を塗布して 2 分間置いた。その後、エアーで HMDS の残渣を取り除き、真空中で発光層に用いる化合物を蒸着した。

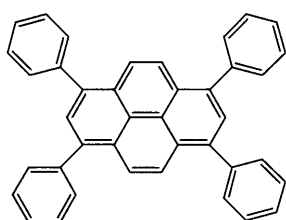
【 0 1 7 8 】

( 比較例 1 )

発光層に用いる化合物として、下記式 ( 6 ) で示される比較化合物 1 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして素子を作成した。得られた素子について、HOMO 及び LUMO エネルギーレベルの比、EL 発光効率、キャリア移動度、PL ピーク、 $V_{th}$  を上記測定方法により測定した。また、比較化合物 1 からなるトランジスタ材料を用いて、上記測定方法により、PL 発光効率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 9 】

【 化 5 8 】



( 6 )

【 0 1 8 0 】

10

20

30

【表 1】

	化合物	HMDS 処理	キャリア 移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	PL $\lambda$ - $\lambda$ (nm)	HOMO/LUMO エネルギーレベル (eV)	PL発光 効率 (%)	EL発光 効率 (%)	$V_{th}$ (V)
実施例	1 化合物 1	無	$8.5 \times 10^{-4}$	447	5.4/2.3	81	$1.0 \times 10^{-2}$	-32
	2 化合物 2	無	$9.2 \times 10^{-7}$	470	5.6/2.5	84	$5.0 \times 10^{-2}$	-17
	3 化合物 4	無	$2.5 \times 10^{-8}$	419	6.0/3.0	67	—	—
	4 化合物 5	有	$1.2 \times 10^{-5}$	465	5.6/2.8	80	$1.0 \times 10^{-1}$	-59
	5 化合物 6	無	$3.8 \times 10^{-4}$	530	5.2/2.8	18	$2.8 \times 10^{-3}$	-29
		有	$5.2 \times 10^{-4}$	—	—	—	$5.8 \times 10^{-4}$	—
	7 化合物 7	無	$1.7 \times 10^{-4}$	455	5.5/2.6	80 $\pm$ 3	—	-58
	8 化合物 8	無	$2.0 \times 10^{-2}$	520	5.0/2.4	5	$3.0 \times 10^{-3}$	-37
		有	$6.7 \times 10^{-2}$	—	—	—	$3.0 \times 10^{-3}$	—
	10 化合物 10	無	$4.0 \times 10^{-2}$	521	5.0/2.4	5	$3.2 \times 10^{-5}$	-29
	11 化合物 11	無	$1.0 \times 10^{-3}$	418	—	16	—	-82
		有	$2.0 \times 10^{-2}$	418	—	16	$6.8 \times 10^{-5}$	-65
	13 化合物 14	無	$1.0 \times 10^{-1}$	520	—	8	$5.7 \times 10^{-4}$	-23
	14 化合物 15	無	$4.0 \times 10^{-2}$	519	—	5	$5.2 \times 10^{-4}$	-15
	15 化合物 16	無	$4.0 \times 10^{-3}$	545	—	10	$8.9 \times 10^{-5}$	-12
比較例 1	比較化合物 1	無	$1.7 \times 10^{-5}$	—	5.7/2.7	68 $\pm$ 3	<0.05	—

10

## 【0181】

20

(結果)

以上の結果から、実施例に用いた化合物を使用した素子は、キャリア移動度が高いことがわかった。また、実施例 1、4 の化合物は、比較例 1 の化合物とキャリア移動度は同等であるが、PL 発光効率は非常に高いことがわかった。

## 【0182】

また、HMDS 処理の有無の比較より、HMDS で処理することにより、移動度が向上することがわかった。

## 【0183】

さらに、実施例 10、13 ~ 15 を対比したとき、アルキル基の中でもメチル基の移動度が高く、PL 発光効率及び EL 発光効率も向上している。アルキル基をメチル基にすることにより、昇華による精製を行うことがより容易となり、より高純度化できることも利点の一つである。

30

## 【0184】

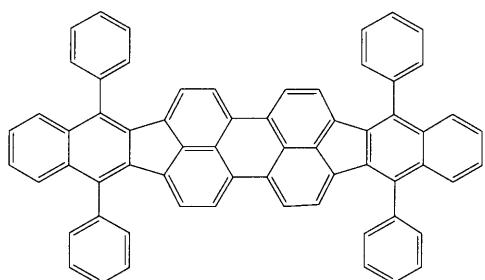
(実施例 16 ~ 19、比較例 2)

上記製造例で製造された化合物 10、14 ~ 16 から選ばれるトランジスタ材料に J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 1075、J. Am. Chem. Soc., (1996), 118, 2374 に記載の方法で製造したペリフランテン(下記式(7)で示される化合物)を 1 wt% ドープした以外は実施例 11 と同様の方法で素子を作成し、評価をおこなった。結果を表 2 に示す。

## 【0185】

40

## 【化 59】



(7)

50

【 0 1 8 6 】

【表 2】

	化合物	ヘリフランテン 添加 (1wt%)	HMDS 処理	キャリア 移動度 ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	PL $\lambda$ - $\lambda$ (nm)	On/Off比	PL発光 効率 (%)	EL発光 効率 (%)	$V_{th}$ (V)
実施例	16 化合物 1 0	有	無	$2.0 \times 10^{-2}$	615	$10^5$	50	$8.0 \times 10^{-4}$	-15
	17 化合物 1 4	有	無	$4.0 \times 10^{-2}$	615	$10^8$	33	$6.5 \times 10^{-4}$	-21
	18 化合物 1 5	有	無	$2.0 \times 10^{-2}$	615	$10^7$	33	$3.0 \times 10^{-4}$	-20
	19 化合物 1 6	有	無	$1.0 \times 10^{-2}$	615	$10^8$	55	$5.4 \times 10^{-4}$	-16
比較例	2 比較化合物 1	有	無	$1.1 \times 10^{-4}$	615	$10^3$	78	$2.1 \times 10^{-3}$	-30

10

【 0 1 8 7 】

(結果)

実施例 1 6 ~ 1 9 は、比較例 2 に比べて移動度がいずれも 2 桁向上しており、駆動電圧を大きく減少させることが可能となった。さらに、発光効率も化合物単体での発光効率に比べて 1 桁以上高くなっていることから、本願発明の化合物の励起エネルギーがゲスト材料へ効率よくエネルギー移動しており、本発明化合物が発光層でのホスト材料としても利用出来ることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 8 8 】

【図 1 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

20

【図 1 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 3 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 3 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 4】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 5】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 6 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 6 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 7 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

30

【図 7 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 8】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 9】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 0】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【 0 1 8 9 】

【図 1 1】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 2】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 3】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 4】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 5】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

40

【図 1 6】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 7】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 8】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 1 9】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 0】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 1】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 2 ( a )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 2 ( b )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【図 2 2 ( c )】ピレン系有機化合物の X 及び Y の例を示す化学式

【 0 1 9 0 】

50

【図 2 3】この発明にかかる発光トランジスタ素子の例を示す断面図

【図 2 4】ソース電極及びドレイン電極の構成を示す平面図

【図 2 5】( a ) ( b ) ( c ) 発光トランジスタ素子の発光のメカニズムを示す模式図

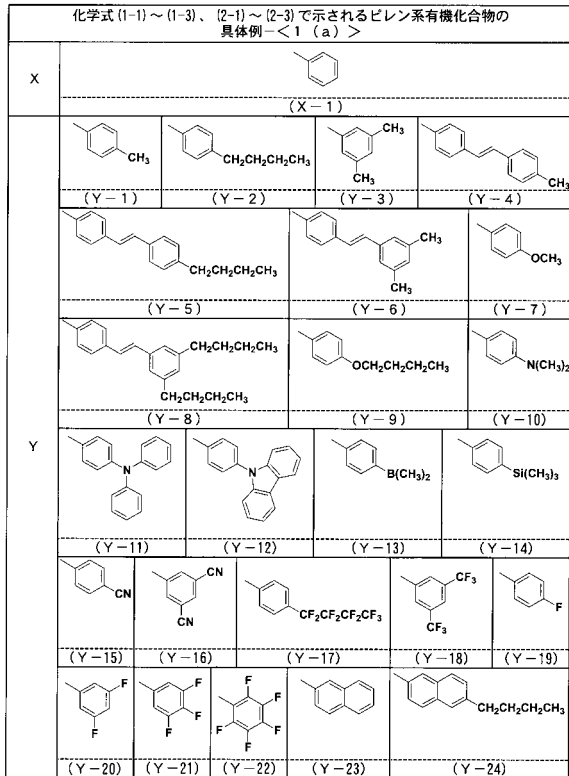
【図 2 6】この発明にかかる発光トランジスタ素子を用いた表示装置の例を示す電機回路図

【図 2 7】異なる波長を有する有機蛍光体の例を示す化学式

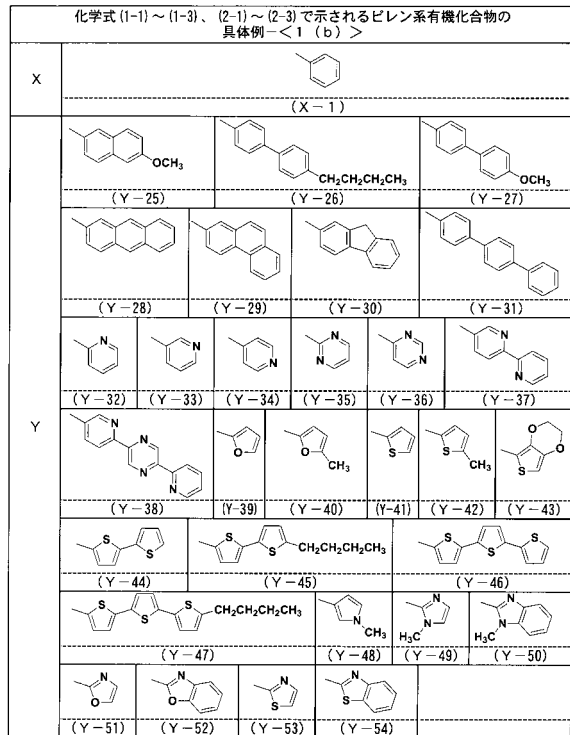
【 0 1 9 1 】

- |               |            |    |
|---------------|------------|----|
| 1             | 発光層        |    |
| 2             | ソース電極      |    |
| 2 a           | 櫛歯形状部      | 10 |
| 3             | ドレイン電極     |    |
| 3 a           | 櫛歯形状部      |    |
| 4             | ゲート電極      |    |
| 5             | 絶縁膜        |    |
| 1 0           | 発光トランジスタ素子 |    |
| 1 1           | 正孔チャネル     |    |
| 1 2           | ピンチオフ点     |    |
| 2 0           | 基板         |    |
| 2 1           | 表示装置       |    |
| 2 2           | 走査線駆動回路    | 20 |
| 2 3           | データ線駆動回路   |    |
| 2 4           | コントローラ     |    |
| 【 0 1 9 2 】   |            |    |
| S             | ソース電極      |    |
| D             | ドレイン電極     |    |
| G             | ゲート電極      |    |
| C             | キャパシタ      |    |
| T s           | 選択トランジスタ   |    |
| P 1 1 , P 1 2 | 画素         |    |
| L S 1 , L S 2 | 走査線        | 30 |
| L D 1 , L D 2 | データ線       |    |

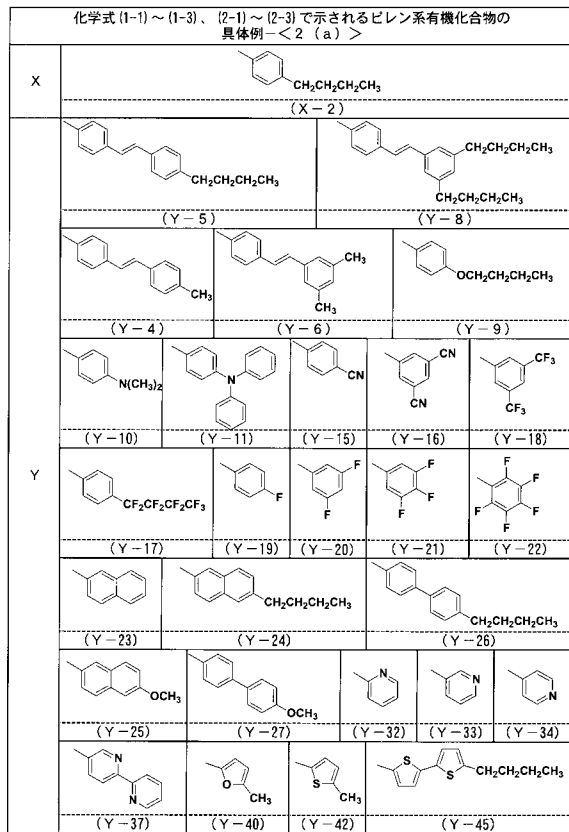
【図1(a)】



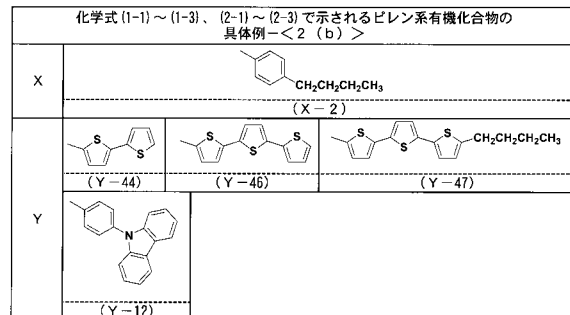
【図1(b)】



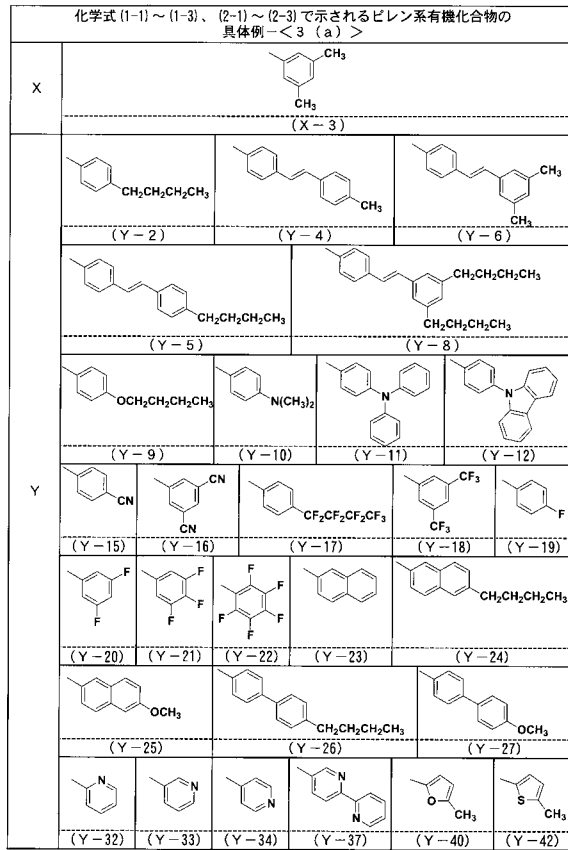
【図2(a)】



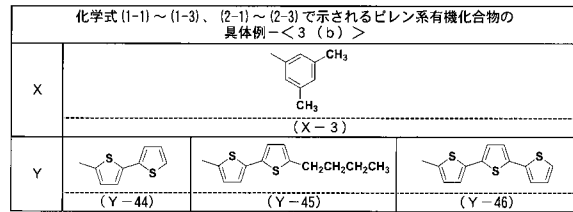
【図2(b)】



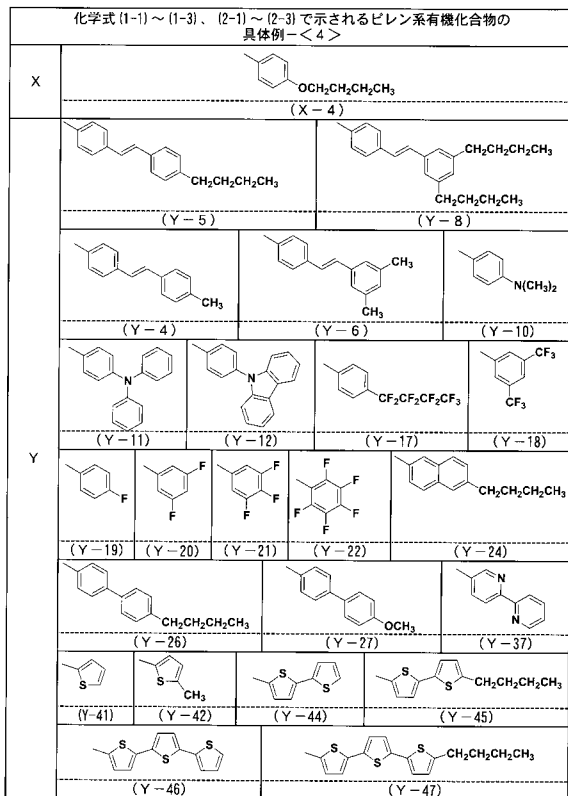
【図3(a)】



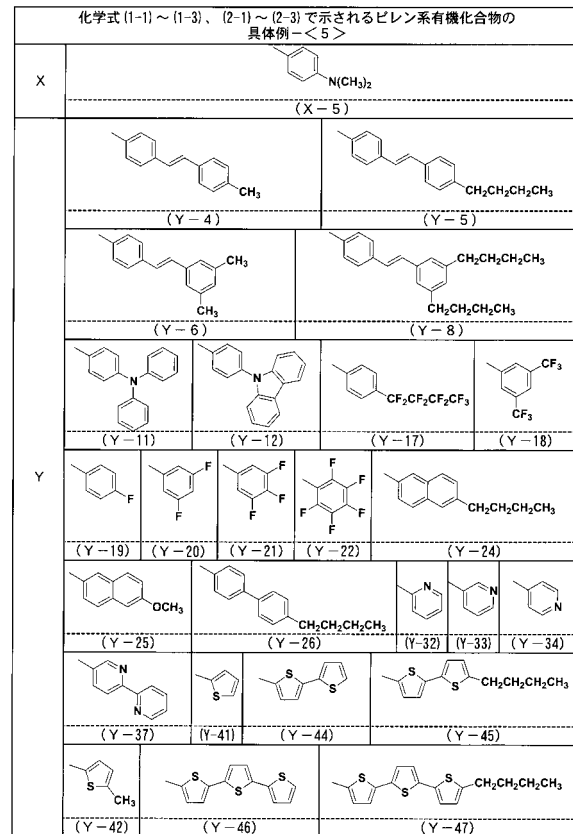
【図3(b)】



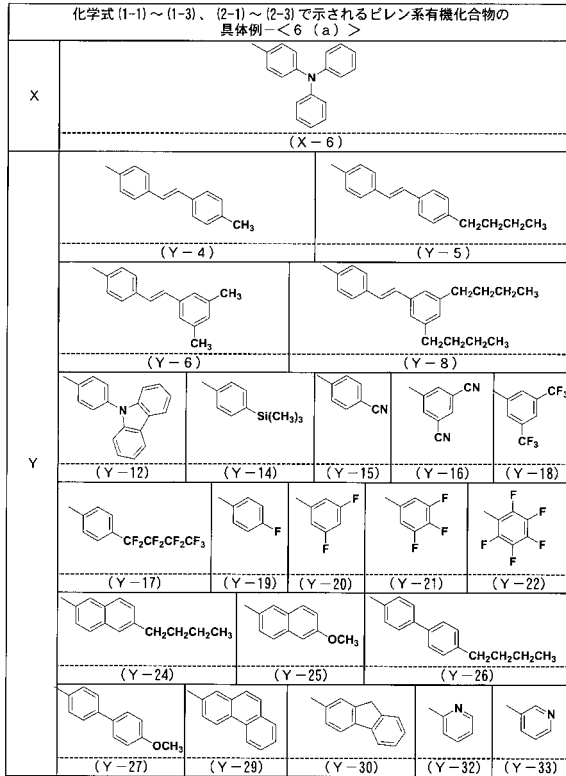
【図4】



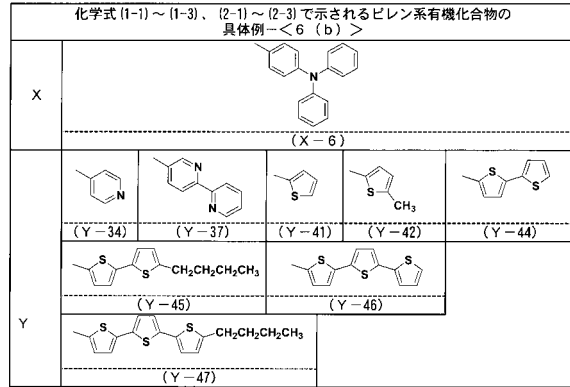
【図5】



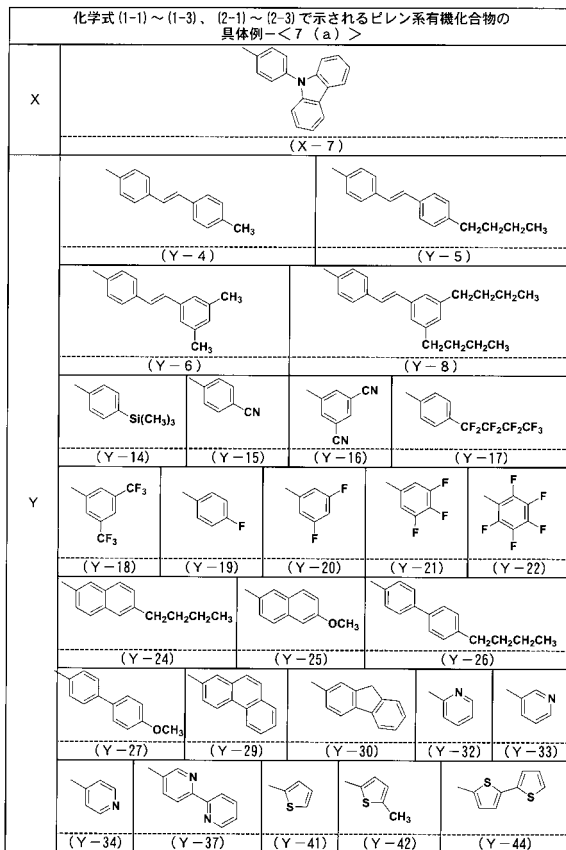
【図6(a)】



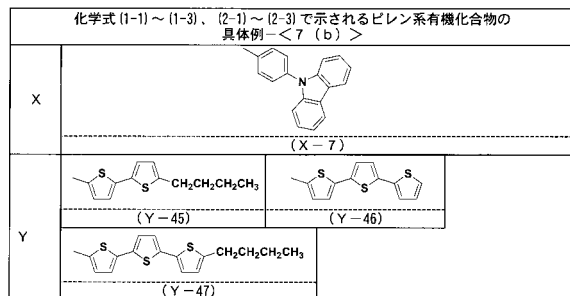
【図6(b)】



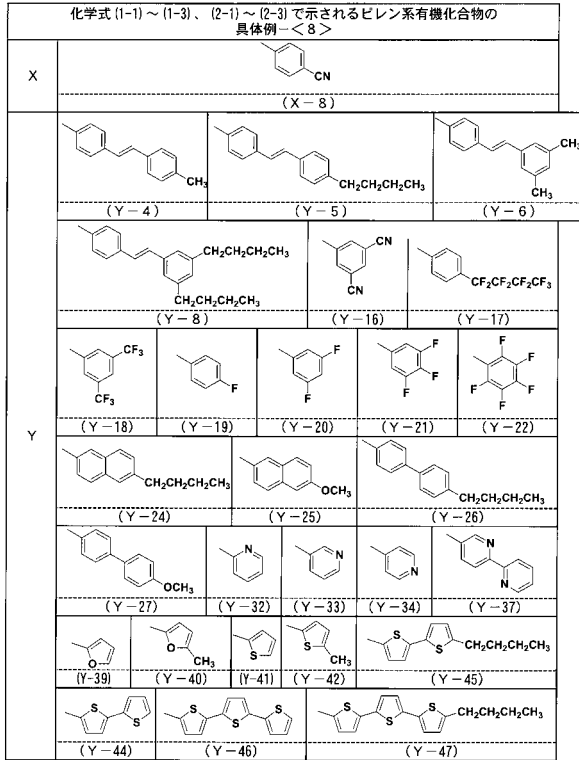
【図7(a)】



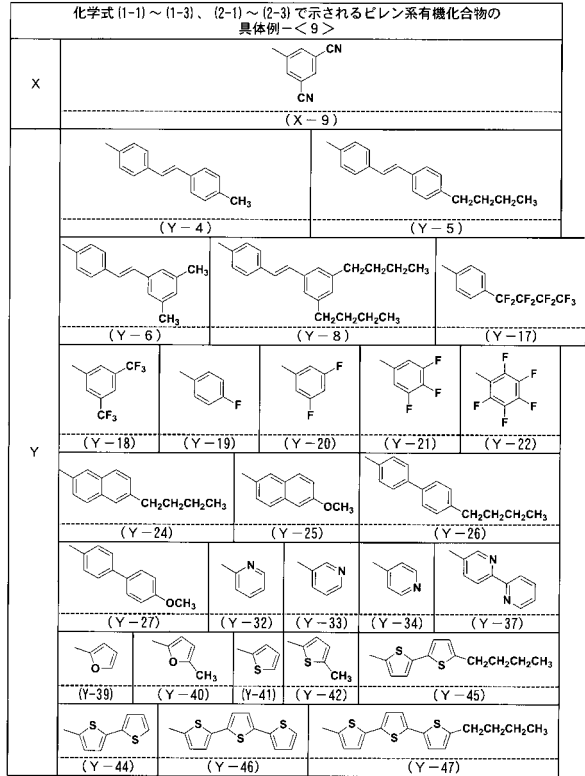
【図7(b)】



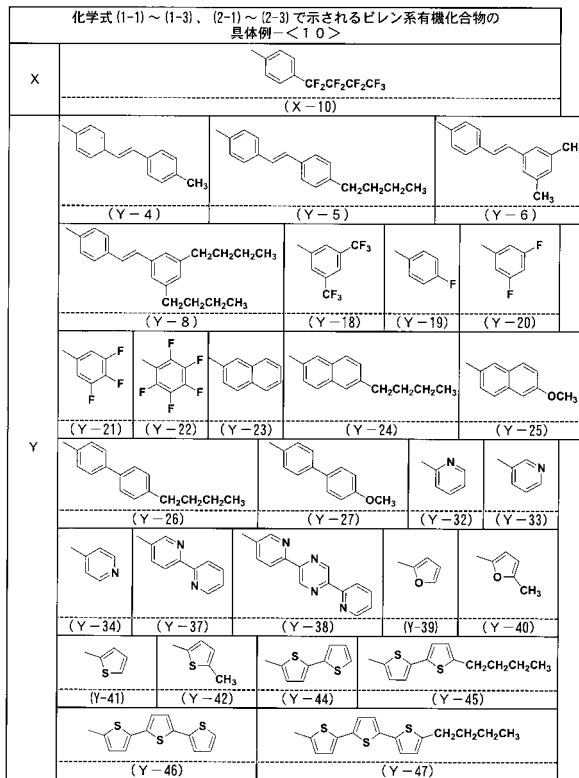
【図 8】



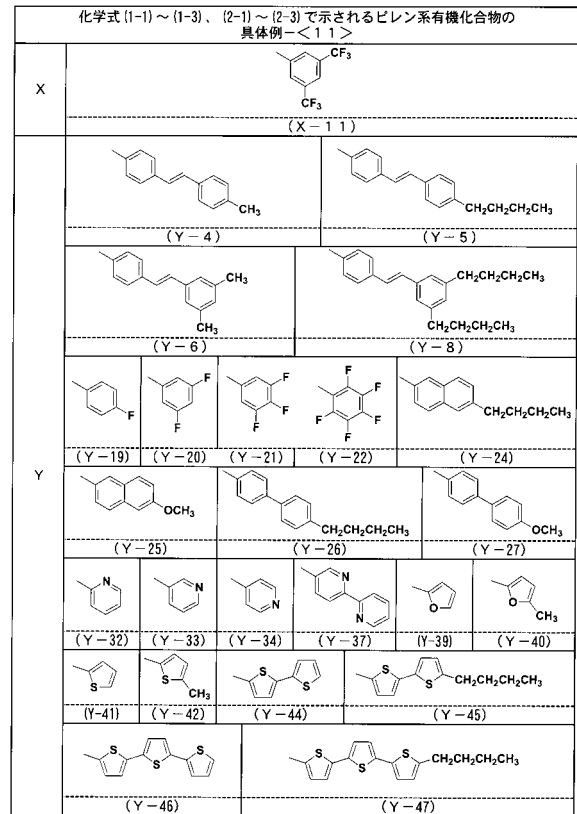
【図 9】



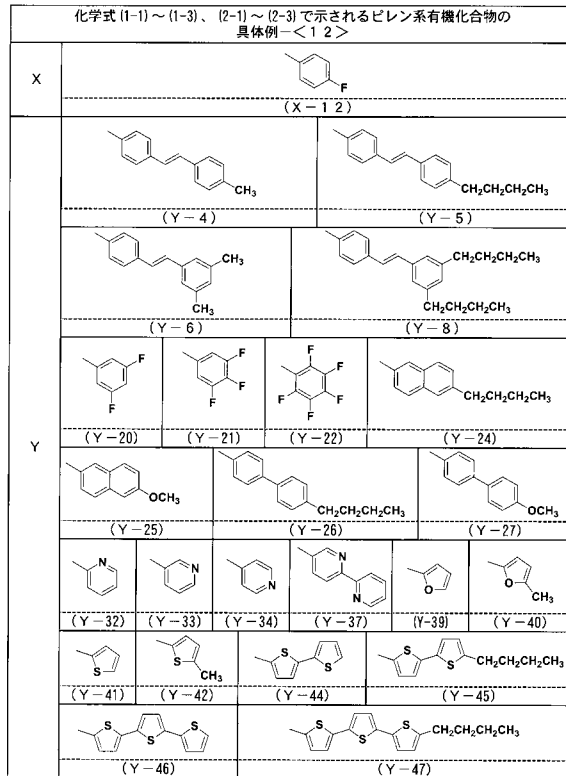
【図 10】



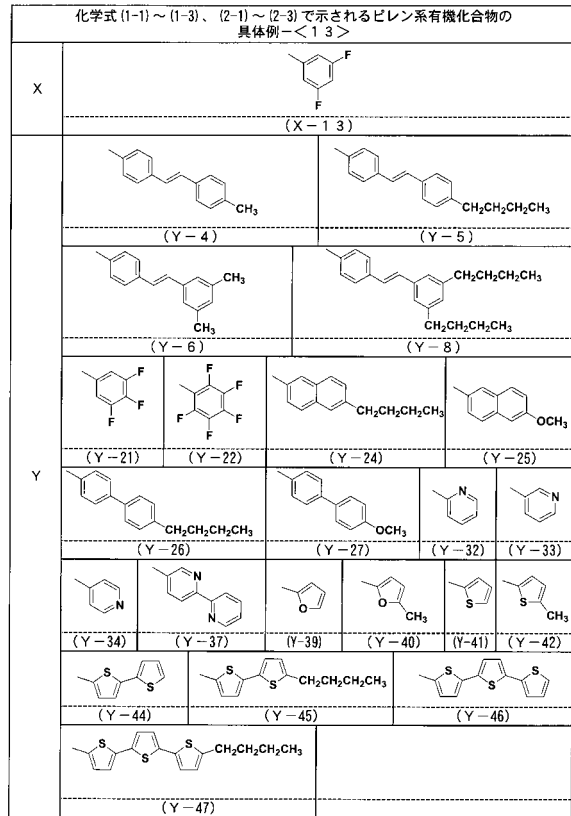
【図 11】



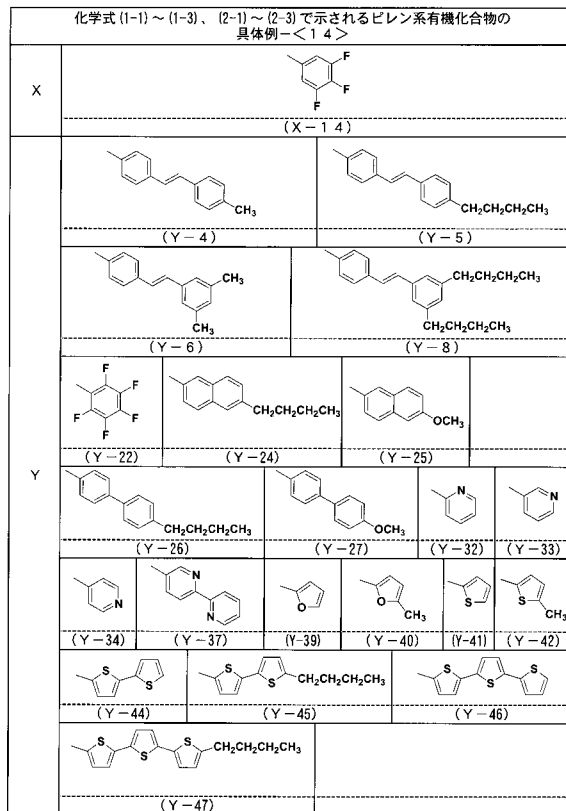
【図 1 2】



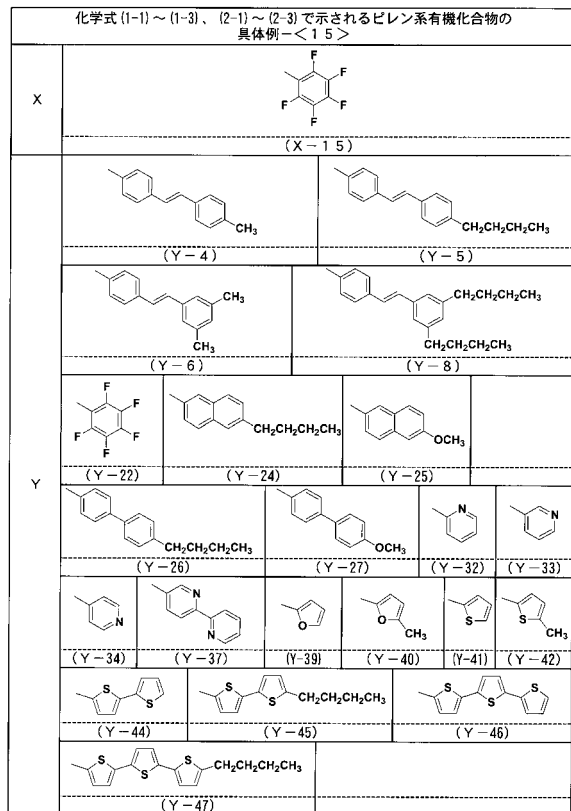
【図 1 3】



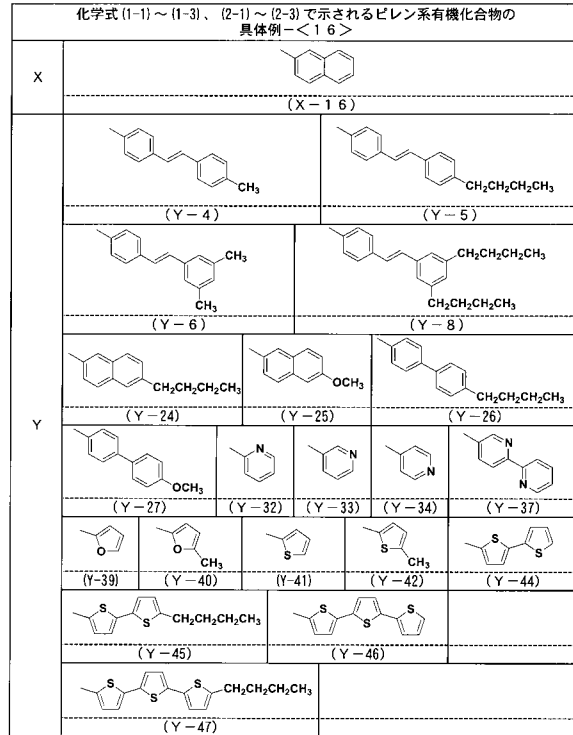
【図 1 4】



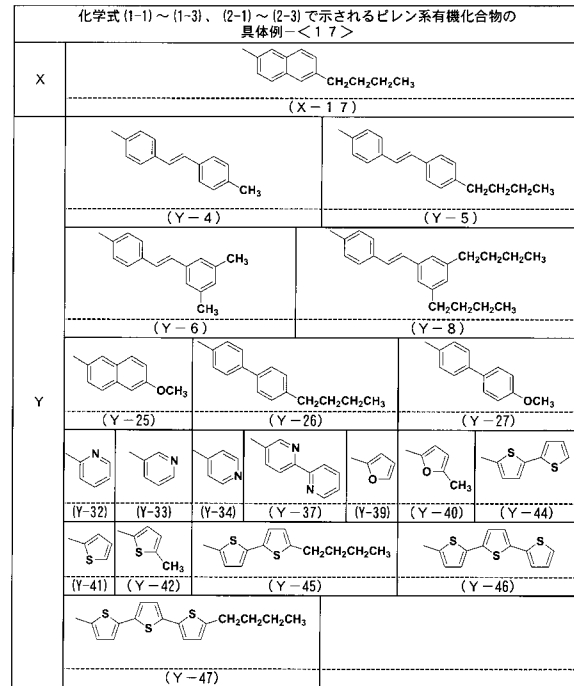
【図 1 5】



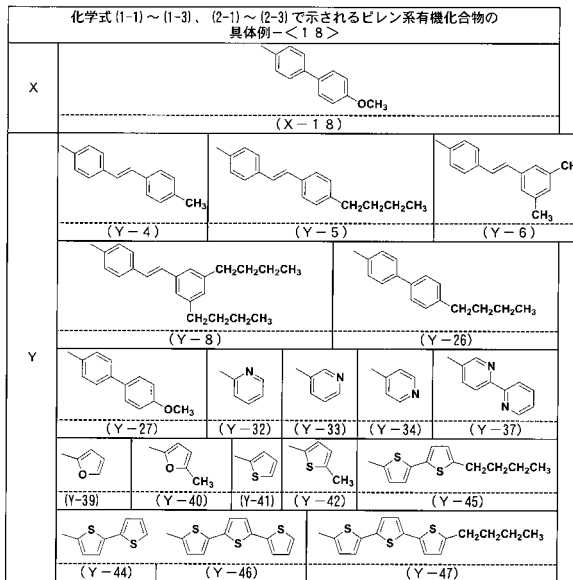
【図16】



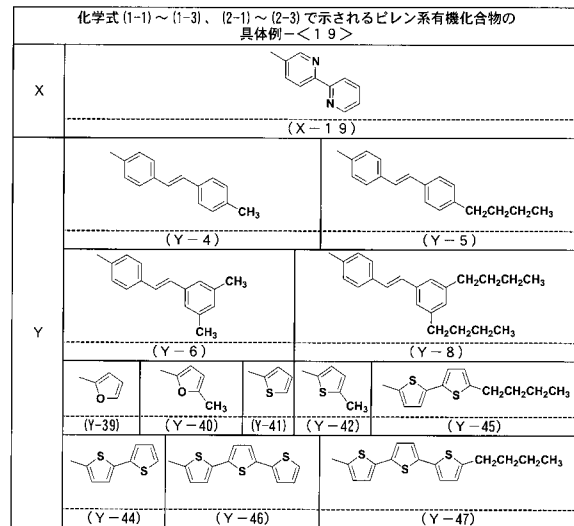
【図17】



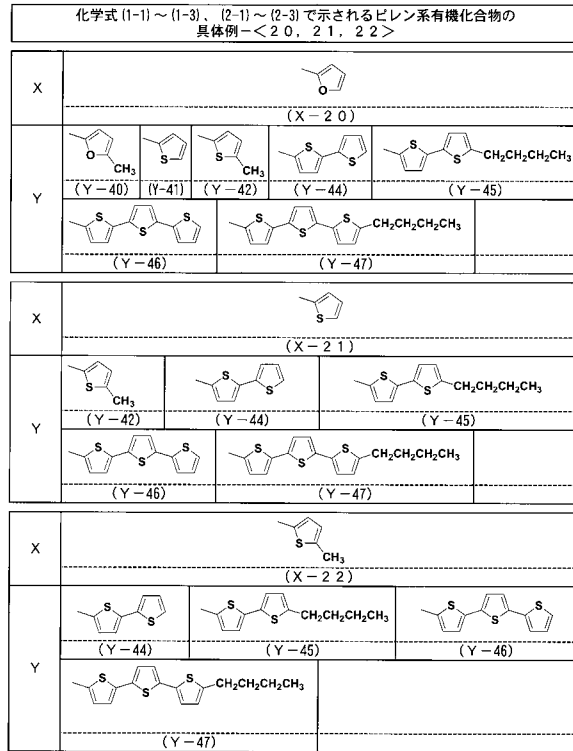
【図18】



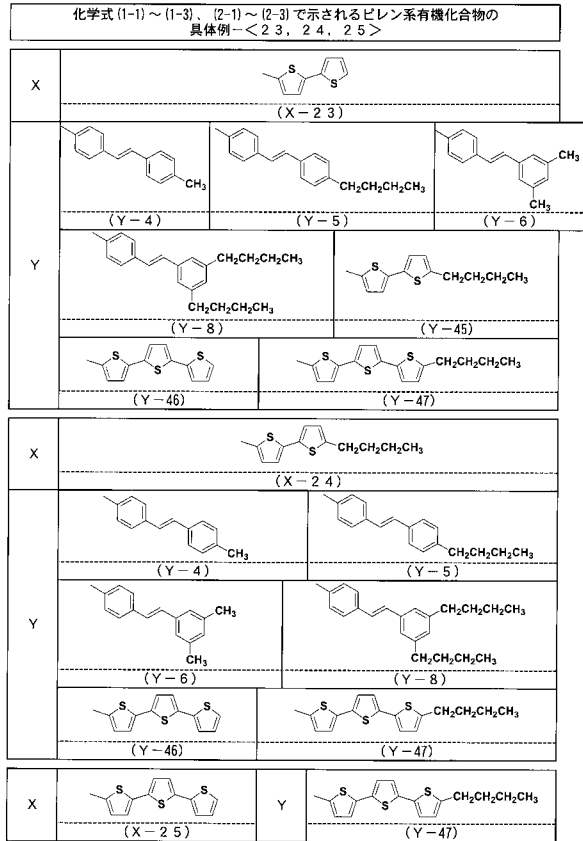
【図19】



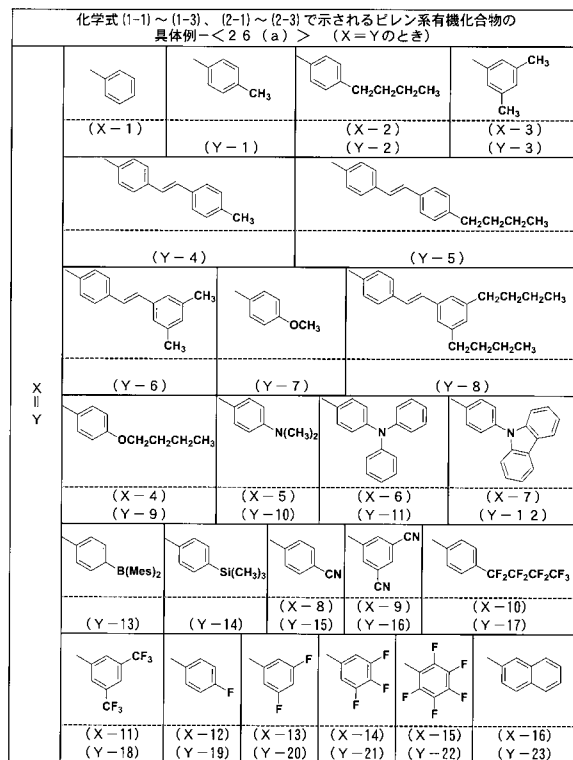
【図 20】



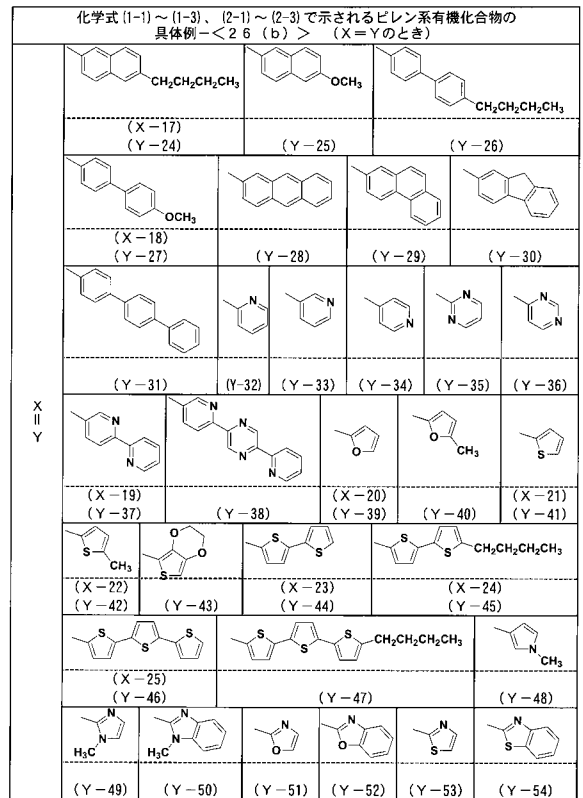
【図 21】



【図 22 (a)】



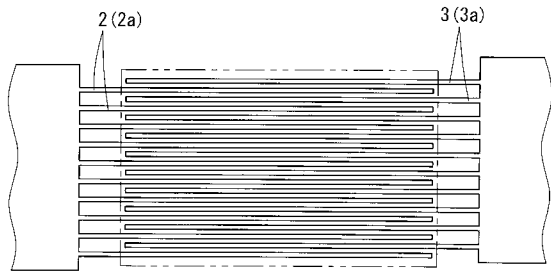
【図 22 (b)】



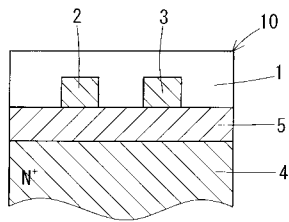
【図22(c)】



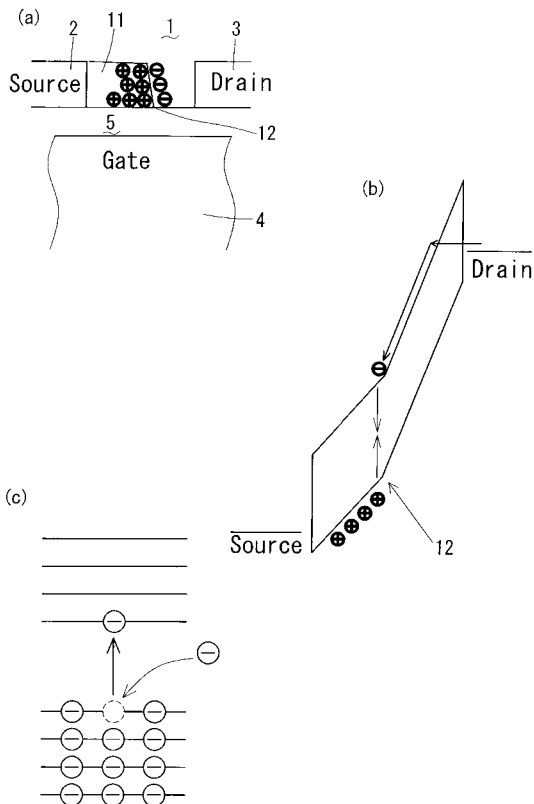
【図24】



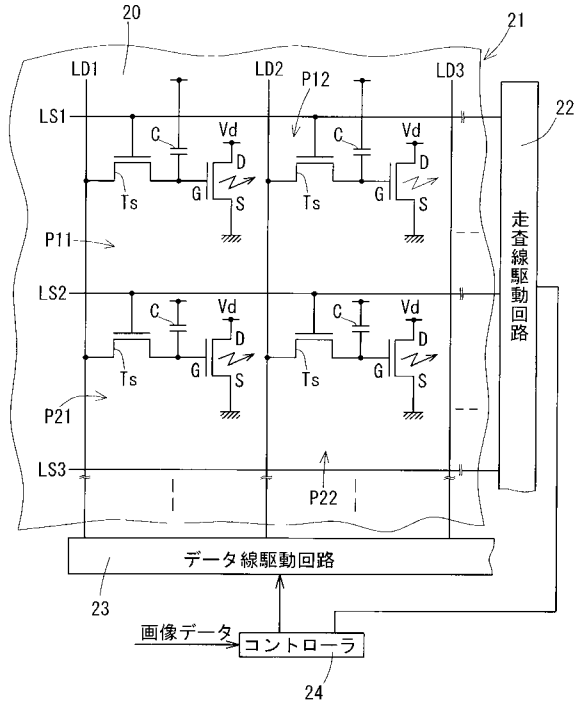
【図23】



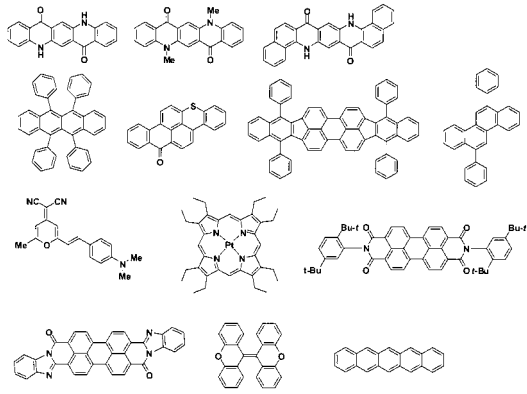
【図25】



【図26】



## 【 27 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 L 33/00 (2010.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 1 L 33/00	Z
C 0 7 C 22/08 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	B
C 0 7 C 15/62 (2006.01)	C 0 7 C 22/08	
	C 0 7 C 15/62	
	C 0 9 K 11/06	6 1 5
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

(出願人による申告)平成17年度文部科学省 フレキシブル・ユビキタス端末の実現 産業活力再生特別措置  
法第30条の適用を受ける特許出願

(73)特許権者 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番1号

(73)特許権者 000116024

ローム株式会社  
京都府京都市右京区西院溝崎町2番地

(74)代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二

(74)代理人 100087538

弁理士 鳥居 和久

(74)代理人 100112575

弁理士 田川 孝由

(74)代理人 100117400

弁理士 北川 政徳

(72)発明者 安達 千波矢

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 小山田 崇人

埼玉県鶴ヶ島市富士見6-1-2

(72)発明者 内生蔵 広幸

福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 秋山 誠治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 清水 正毅

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院工学研究科内

(72)発明者 檜山 為次郎

京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院工学研究科内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2005-206551(JP,A)

国際公開第2005/090365(WO,A1)

国際公開第2004/058911(WO,A1)

国際公開第2006/131192(WO,A1)

国際公開第2006/117052(WO,A1)

特開2000-208264(JP,A)

特開平02 - 210357 (JP, A)  
特開2006 - 176494 (JP, A)  
特開2006 - 176491 (JP, A)  
国際公開第2005 / 115950 (WO, A1)  
Synthetic Metals, 2005年, 155(1), p.125-129

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00  
C07C 15/00  
C07C 22/00  
H01L 29/00  
H01L 33/00  
H01L 51/00  
CA/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	苊基有机化合物，晶体管材料和发光晶体管元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP5093879B2</a>	公开(公告)日	2012-12-12
申请号	JP2007030093	申请日	2007-02-09
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人京都大学 日本电信电话株式会社 日本先锋公司 株式会社日立制作所 三菱化学株式会社 罗姆股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人京都大学 日本电信电话株式会社 先锋公司 株式会社日立制作所 三菱化学株式会社 ROHM株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	国立大学法人京都大学 国立大学法人九州大学 日本电信电话株式会社 先锋公司 株式会社日立制作所 三菱化学株式会社 ROHM株式会社		
[标]发明人	安達千波矢 小山田崇人 内生蔵広幸 秋山誠治 清水正毅 檜山為次郎		
发明人	安達 千波矢 小山田 崇人 内生蔵 広幸 秋山 誠治 清水 正毅 檜山 為次郎		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/38 H01L29/786 H01L51/05 H01L51/30 H01L33/00 H01L51/50 C07C22/08 C07C15/62		
CPC分类号	C07C17/12 C07C15/38 C07C15/62 C07C17/263 C07C17/2635 C07C22/08 C07C25/24 C07C45/00 C07C2603/50 C07F5/025 C07F9/4056 C07F15/0093 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1044 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0054 H01L51/0558 H01L51/5012 H01L51/52 H01L51/5203 H01L51/5296 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.610 C07C15/38.CSP H01L29/78.618.B H01L29/78.622 H01L29/28.100.A H01L29/28.250.H H01L33/00.Z H05B33/14.B C07C22/08 C07C15/62 C09K11/06.615 H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K107/AA02 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/DD25 3K107/DD30 3K107/DD59 3K107/DD78 4H006 /AA01 4H006/AB92 4H006/EA23 5F041/AA03 5F041/AA22 5F110/AA01 5F110/AA05 5F110/AA30 5F110/BB01 5F110/BB13 5F110/CC03 5F110/DD02 5F110/DD05 5F110/EE08 5F110/FF02 5F110 /FF27 5F110/FF36 5F110/GG05 5F110/GG25 5F110/GG28 5F110/GG29 5F110/GG42 5F110/GG57		

代理人(译)	正徳北川
审查员(译)	前田彦
优先权	2006077428 2006-03-20 JP 2006254360 2006-09-20 JP
其他公开文献	JP2008101182A
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>

摘要(译)

要解决的问题：当用作发光晶体管元件时，提供发光和迁移特性均优异的发光晶体管材料。解决方案：发光晶体管元件使用由二溴苊制备的二苯基苊基有机化合物的发光，如图所示，作为晶体管元件的发光层。Ž

