

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107257
(P2004-107257A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 15/20	C O 7 C 15/20	3 K O O 7
C07C 25/22	C O 7 C 25/22	4 H O O 6
H05B 33/14	H O 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-272064 (P2002-272064)	(71) 出願人	000004352 日本放送協会 東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(22) 出願日	平成14年9月18日 (2002.9.18)	(74) 代理人	100097984 弁理士 川野 宏
		(72) 発明者	井上 陽司 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日 本放送協会 放送技術研究所内
		(72) 発明者	時任 静士 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日 本放送協会 放送技術研究所内
		(72) 発明者	鈴木 敏泰 愛知県刈谷市泉田町欠ノ上11-2 A2 06

最終頁に続く

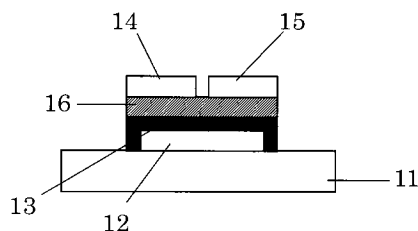
(54) 【発明の名称】 有機化合物、有機薄膜デバイスおよびこれを用いたディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】有機TFTや有機EL素子等の有機薄膜デバイスの活性層や電子/正孔輸送層の構成材料として用いた場合に、より大きな電界効果移動度を得ることのできる有機化合物、およびその有機薄膜デバイス、ならびにこれらを用いたディスプレイを提供する。

【解決手段】基板11上にゲート電極12と、ゲート絶縁層13と、有機半導体層(有機活性層)16と、ドレイン電極14およびソース電極15とを順次積層することにより有機TFTを形成する。有機半導体層(活性層)は、3,4位で連結された、電界効果移動度の大きい、アントラセンオリゴマー化合物により形成する。

【選択図】 図1

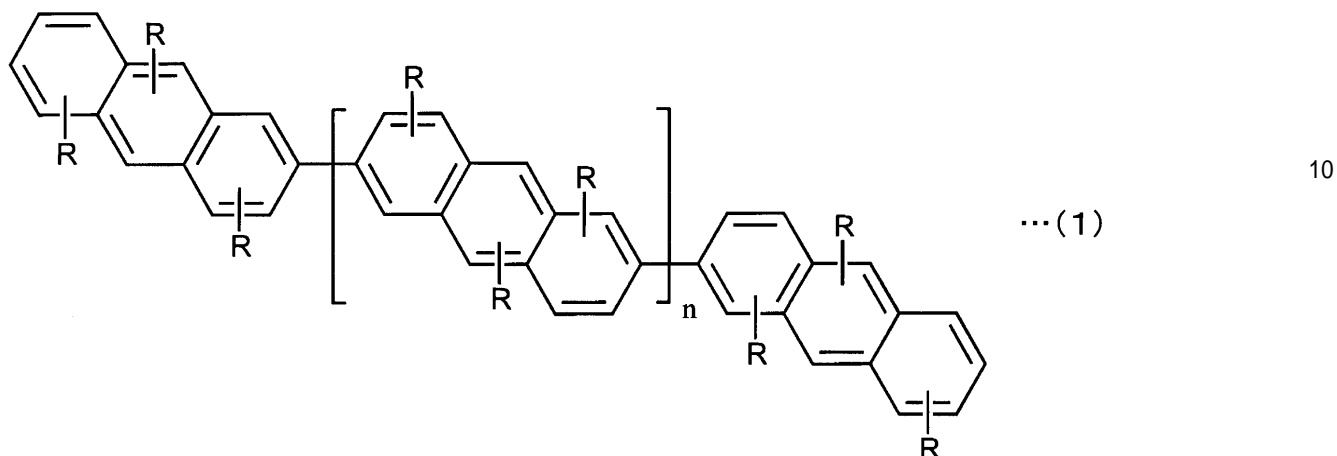


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造式(1)により表わされる、3位または4位で連結されたアントラセンオリゴマーからなることを特徴とする有機化合物。

【化 1】

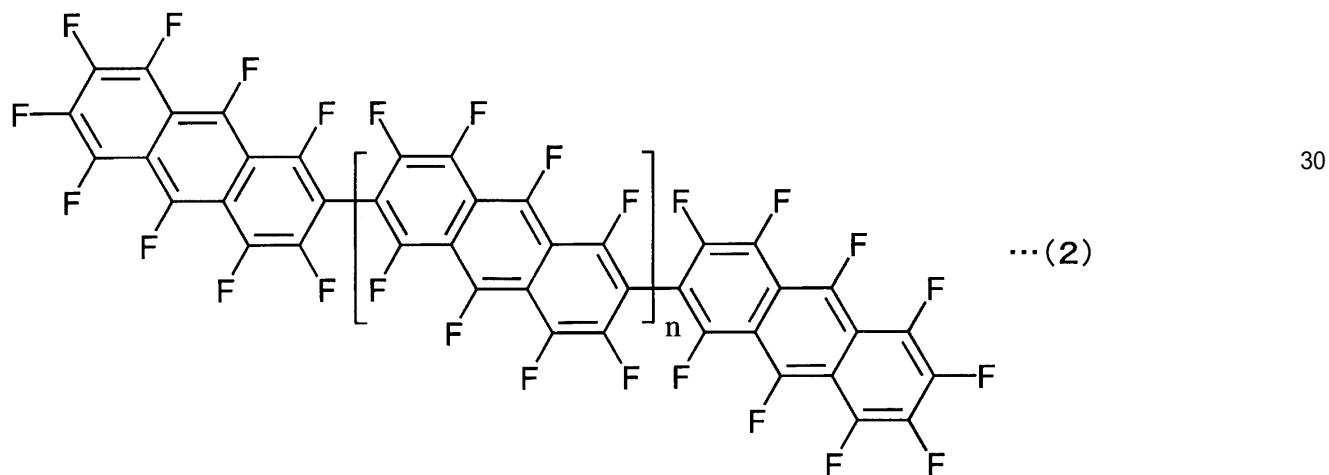


(ただし、nは0以上の整数である。また、Rはそれぞれ水素または置換基もしくは非置換のアルキル基、アリール基、アミノ基、複素塩基もしくはフェノキシ基を表わす。)

【請求項 2】

請求項1記載のアントラセンオリゴマーを構成する水素原子がフッ素原子によって置換されてなり、下記構造式(2)により表わされることを特徴とする有機化合物。

【化 2】



(ただし、nは0以上の整数である。)

【請求項 3】

請求項1記載のアントラセンオリゴマーの両端に位置する2-アントリル基の6位が、アルキル基によって置換されてなり、下記構造式(3)により表わされることを特徴とする有機化合物。

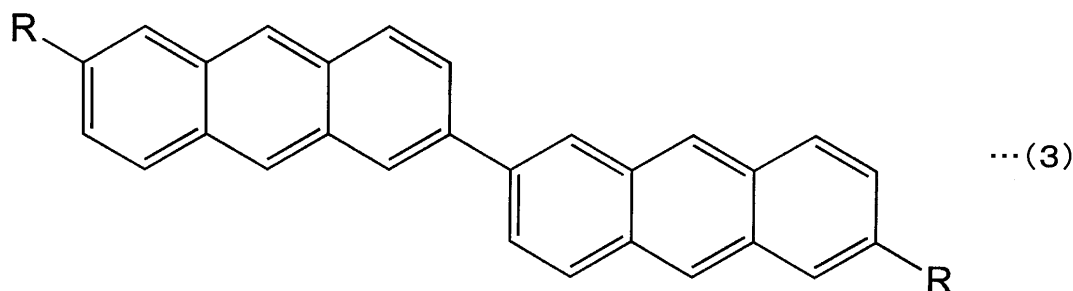
10

20

30

40

【化 3】



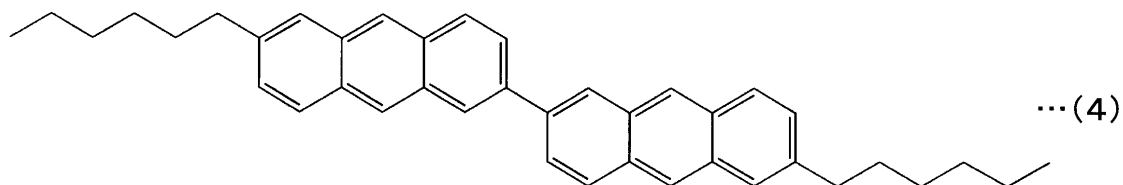
10

(ただし、Rはアルキル基を表わす。)

【請求項 4】

請求項 3 記載の、置換されたアルキル基がヘキシル基からなり、下記構造式 (4) により表わされる 6,6'-ジヘキシルピアントラセンからなることを特徴とする有機化合物。

【化 4】



20

【請求項 5】

少なくとも 1 層の有機層を備え、該有機層のうち少なくとも 1 層が請求項 1 ~ 4 のうちいずれか 1 項記載の有機化合物を含むことを特徴とする有機薄膜デバイス。

【請求項 6】

基板上に、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、有機半導体層と、ソース電極およびドレイン電極とを積層してなる有機薄膜トランジスタからなる有機薄膜デバイスにおいて、該有機半導体層が請求項 1 ~ 4 のうちいずれか 1 項記載の有機化合物を含むことを特徴とする有機薄膜デバイス。

30

【請求項 7】

基板上に、陽極と、正孔輸送層と、発光層と、電子輸送層と、陰極とを積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子からなる有機薄膜デバイスにおいて、前記正孔輸送層および前記電子輸送層のうち少なくとも 1 つが、請求項 1 ~ 4 のうちいずれか 1 項記載の有機化合物を含むことを特徴とする有機薄膜デバイス。

【請求項 8】

請求項 6 記載の有機薄膜デバイスからなる有機薄膜トランジスタを用いて有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動・点灯を行なうことを特徴とするディスプレイ。

40

【請求項 9】

請求項 6 記載の有機薄膜トランジスタからなる有機薄膜デバイスと、請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子からなる有機薄膜デバイスとからなる画素をマトリクス状に配置して作製したことを特徴とするアクティブマトリクス方式のディスプレイ。

【請求項 10】

前記基板が可撓性材料からなることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のうちいずれか 1 項記載の有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の光デバイスや電子デバイスを構成する有機化合物、該有機化合物を含んでなる有機薄膜トランジスタ（有機 T F T）や有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 E L 素子）からなる有機薄膜デバイス、および有機 T F T と有機 E L 素子とを組み合わせた画素を配列してなる有機 E L パネル等のディスプレイに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、有機化合物を半導体材料として活用しようとする研究開発が盛んであり、ロジック素子やスイッチング素子として多用されている薄膜トランジスタ（T F T）の分野においても、最近では、従来のシリコンベースのデバイスに替えて有機材料を活用したデバイスを用いようとする研究が注目されている。活性層にペンタセンを用いた有機 T F T は $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電界効果移動度と、10の5乗に近いオン/オフ比の特性が得られている。また、有機材料はシリコンに比べ加工性に優れており、有機材料を用いることで低コストなデバイスが実現できると期待されている。また、有機材料は100以下の温度でデバイスの作製が可能であるため、プラスチック基板をはじめ熱に弱いといわれてきた多種多様な基板を用いることができる。さらに、有機材料は機械的に柔軟であることから、プラスチック基板と組み合わせることでフレキシブルなデバイスを実現できると期待されている。

10

【0003】

図1は代表的な有機 T F T の断面を模式的に示すものである。基板 1 1 上にゲート電極 1 2、およびゲート絶縁層 1 3 を形成した後に、ゲート絶縁層 1 3 上に有機半導体層 1 6 を形成し、さらに、この有機半導体層 1 6 上に、わずかな間隙で隣接させたドレイン電極 1 4 とソース電極 1 5 を積層配置した構造となっている。ゲート電極 1 2 に印加する電圧により有機半導体層 1 6 の導電率が変化することから、ゲート電圧を調整することによりドレイン電極 1 4 とソース電極 1 5 の間の電流を制御することができる。

20

【0004】

ところで、有機 T F T に用いられる半導体材料として、種々の有機材料が提案されている。例えば、ペンタセン等の低分子材料、 $n = 3 \sim 8$ の n -チオフェン等のオリゴマー材料、ポリアルキルチオフェン等のポリマー材料が報告されている。低分子材料のペンタセンを活性層とした薄膜トランジスタは、室温で $1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電界効果移動度（トランジスタ ON 時における実効的なキャリア移動度）を持つことが知られている。また、Garnierらはオリゴマー材料の - ジヘキシルヘキサチオフェンを用い、室温で $0.06 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の電界効果移動度が検出されたことを報告している（例えば、特許文献1参照。）。

30

【0005】

一方、上記と同様に積層構造を有する有機 E L 素子は、図2に示す如く、基板 2 1 上に、陽極 2 2 と、正孔輸送層 2 3 と、蛍光有機化合物あるいは燐光有機化合物を含む発光層 2 4 と、電子輸送層 2 5 と、陰極 2 6 とを積層してなるものである。すなわち、各層 2 3、2 4、2 5 を陽極 2 2 および陰極 2 6 で挟んだ構造を有する。陽極 2 2 および陰極 2 6 から正孔輸送層 2 3 と電子輸送層 2 5 を介して注入された正孔と電子は前記発光層 2 4 で再結合することにより有機分子の励起子を生成する。有機 E L 素子は、この励起子が失活する際の発光（蛍光・燐光）を利用するデバイスである。また、有機 E L 素子は、10V程度の低い印加電圧で $1000 \text{ cd} / \text{m}^2$ 程度の高輝度を実現でき、かつ発光層 2 4 を構成する有機化合物を選択することで青から赤までの波長範囲の中から任意の発光が実現できる（例えば、特許文献1参照。）。さらに、液晶表示素子を用いる場合と異なり、自発光であるため視野角依存性がなく視認性に優れた特徴を有することから、次世代のフルカラーディスプレイへの適用が期待されている。

40

【0006】

【非特許文献1】

Garnier et al.、Science、265、1684（1994）

50

【特許文献1】

特開平10-340781号公報 第6,7頁

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述した有機TFTにおいては、電界効果移動度の、より大きい有機材料の開発が要求されている。

【0008】

そのためには、広がった電子系を有し、かつ分子が積層するような材料であることが必要である。また、有機半導体の多くは分子配向方向に対して電界効果移動度の異方性を有しており、有機分子の配向方向が膜中のキャリア伝導に大きな影響を及ぼすため、有機分子の配向方向を適切な方向とすることが重要である。

10

【0009】

たとえば、前述したペンタセンは、共役系を有する有機材料であり、電子軌道が有機分子の積層方向に重なり合う構造を有することにより有機分子の積層方向に大きい電界効果移動度を持つことが報告されている。ペンタセン以外の有機材料についても有機TFTの電界効果移動度を改善するためには、活性層における有機半導体の結晶性と配向性を良好なものとし得る薄膜が必要となる。

【0010】

一方、有機EL素子では、正孔および電子を発光層中に効率良く注入する必要があり、正孔輸送層と電子輸送層にそれぞれ正孔移動度と電子移動度の大きな有機材料を用いること

20

【0011】

本発明はこのような事情に鑑みなされたもので、有機TFTや有機EL素子等の有機薄膜デバイスの活性層や電子/正孔輸送層の構成材料として用いた場合に、より大きな電界効果移動度を得ることのできる有機化合物、およびその有機薄膜デバイス、ならびにこれらを用いたディスプレイを提供することを目的とするものである。

【0012】

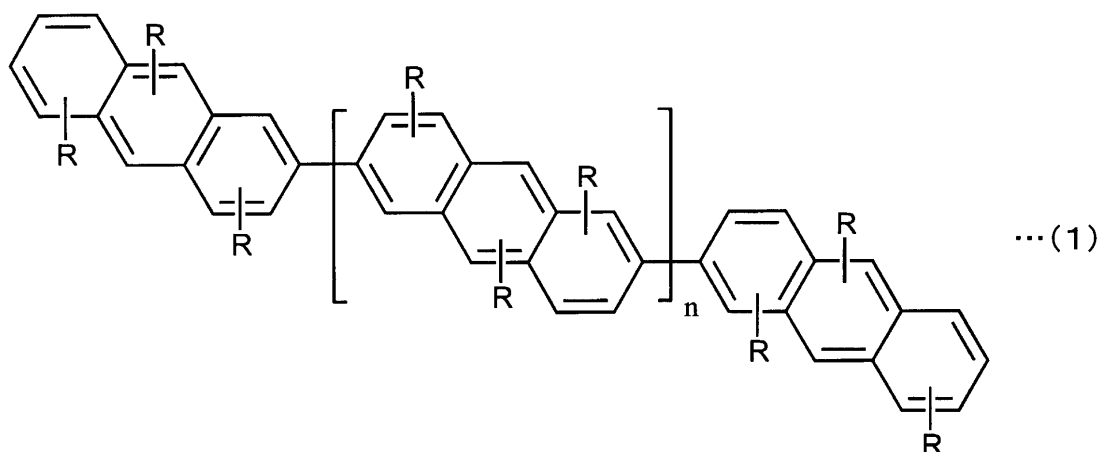
【課題を解決するための手段および作用】

本発明の有機化合物は、下記構造式(1)で表わされる、3位または4位で連結されたアントラセンオリゴマーから構成されたことを特徴とするものである。

30

【0013】

【化5】



10

(ただし、 n は0以上の整数である。また、 R はそれぞれ水素または置換基もしくは非置換のアルキル基、アリール基、アミノ基、複素塩基もしくはフェノキシ基を表わす。)

20

【0014】

また、本発明の有機薄膜デバイスは、少なくとも1層の有機層を備え、この有機層のうち少なくとも1層が上記有機化合物を含むことを特徴とするものである。

【0015】

アントラセン分子はベンゼン環3個からなる単純な化学構造を有しており、化学的安定性に優れている。アントラセンが2個以上結合した n -アントラセン(n は2以上)は、 n が大きくなるにしたがって融点が高くなるため、薄膜等の固体状態では熱的に安定である。

【0016】

また、アントラセンオリゴマーはベンゼン環を含むため電子系に富んでおり、また分子が平面状の構造を有しているため分子同士が積層され易く、分子の配向方向がそろった構造になりやすい。そのため、分子同士で電子軌道がオーバーラップすることによる高電界効果移動度が期待できる。したがって、この材料を有機薄膜トランジスタの活性層に用いることで大きい電界効果移動度特性が実現できる。

30

【0017】

また、アントラセンオリゴマーは、正孔輸送性と電子輸送性が良いため、有機EL素子の正孔輸送層や電子輸送層として用いてもよく、この場合には発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。

【0018】

そこで、本発明のディスプレイは、上述した有機化合物を活性層に含んでなる有機薄膜トランジスタにより、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動・点灯を行なうことを特徴とするものである。

40

【0019】

また、本発明のディスプレイは、上述した有機化合物を有機半導体層(有機活性層)に含んでなる有機薄膜トランジスタにより、有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動・点灯するように構成されていることを特徴とするものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。

【0021】

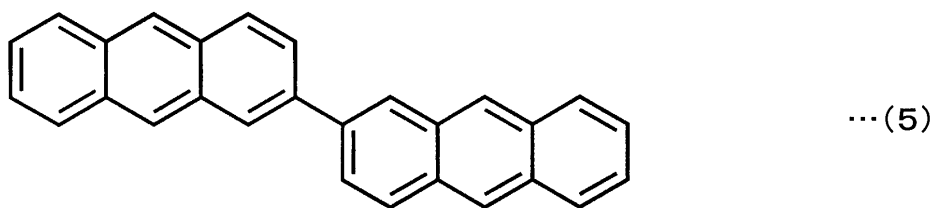
本発明の有機化合物は、3位または4位で連結されたアントラセン環を少なくとも2個以

50

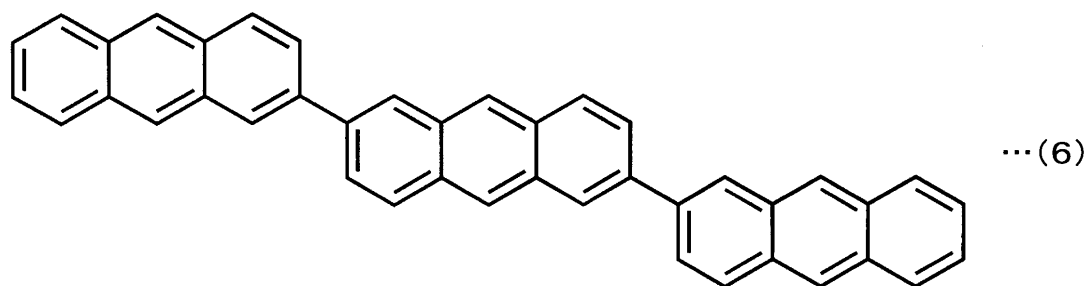
上含むアントラセンオリゴマーであって、その基本構造の例を下記構造式(5)、(6)に示す。

【0022】

【化6】



2A



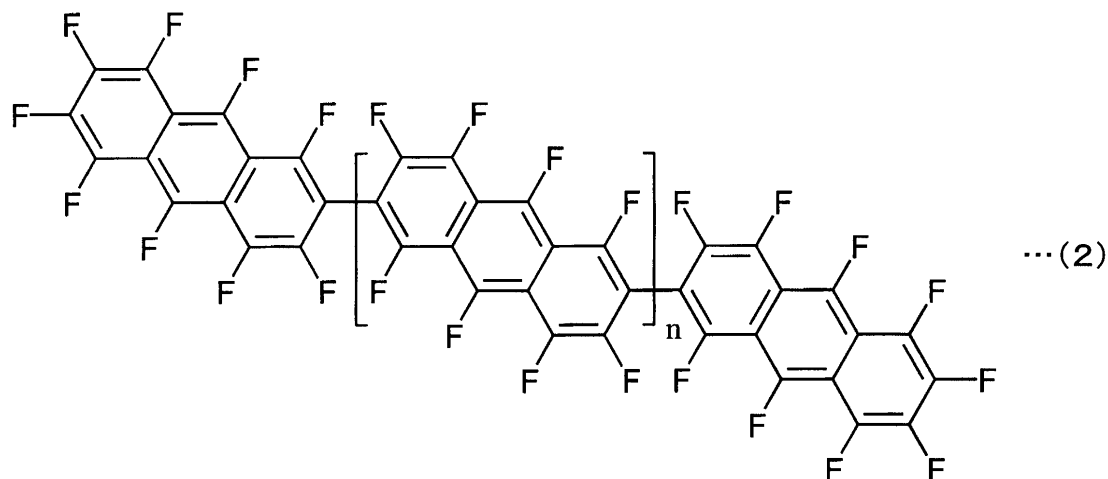
3A

【0023】

上記構造式(5)、(6)はアントラセンの2量体および3量体を示すものである。これらのアントラセンオリゴマーを構成する水素原子がフッ素原子に置換され、下記構造式(2)で表わされるように構成してもよい。

【0024】

【化7】



(ただし、nは0以上の整数である。)

【0025】

さらに、これらのアントラセンオリゴマーの両端に位置する2-アントリル基の6位がアルキル基によって置換されてなり、下記構造式(3)で表わされるように構成してもよい。

【0026】

10

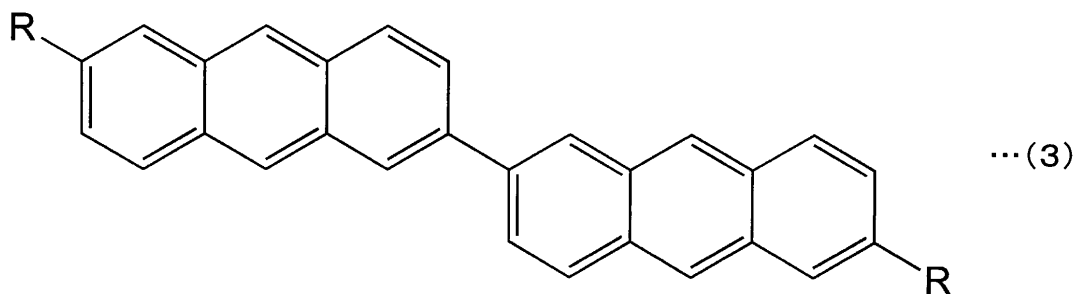
20

30

40

50

【化 8】



(ただし、Rはアルキル基を表わす。)

【0027】

ここで、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～12、より好ましくは2～8、特に好ましくは6であり、例えば、メチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル等がある。

【0028】

以下、上述したアントラセンオリゴマーを用いた有機薄膜トランジスタ（以下、有機TF

20

Tと称する）について説明する。
上述したアントラセンオリゴマーは、分子の配向方向を揃え易く、高電界効果移動度を達成できるので、有機TF

【0029】

図1に示す逆スタガー型構造を代表例として有機TF

【0030】

まず、基板11上にゲート電極12と、ゲート絶縁層13と、有機半導体層16と、ドレイン電極14およびソース電極15とを順次積層することにより形成する。

基板11としては、ガラス、石英、シリコンまたはセラミック等の材料、さらにはプラスチック材料を用いる。

30

【0031】

また、ゲート電極12としては、金、白金、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、マグネシウム、カルシウム等の金属、あるいはそれらの合金、およびポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、錫添加酸化インジウム、酸化亜鉛、導電性ポリマー等の材料を用い、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、RFスパッタ法または印刷法等の周知の膜作製方法により形成する。

【0032】

また、ゲート絶縁層13としては、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 $SiON$ 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、アモルファスシリコン、ポリイミド樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等の材料を用い、ゲート電極12と同様の周知の膜作製方法により形成する。

40

【0033】

また、有機半導体層（有機活性層；以下同じ）16は、上述したアントラセンオリゴマーからなる有機化合物を真空蒸着法等の周知の膜作製方法により形成する。

【0034】

さらに、ドレイン電極14およびソース電極15は、金、白金、クロム、タングステン、タンタル、ニッケル、銅、アルミニウム、銀、マグネシウム、カルシウム等の金属あるいはそれらの合金、およびポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、錫添加酸化インジウム、酸化亜鉛、導電性ポリマー等の材料を用い、ゲート電極12と同様の周知の膜作製方法により形成する。

50

【0035】

次に、上述したアントラセンオリゴマーを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）について説明する。

上述したアントラセンオリゴマーは、正孔および電子輸送性に優れているので、有機EL素子の正孔輸送層や電子輸送層に用いると効果的である。

【0036】

有機EL素子は陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも1層以上の有機化合物層を形成した素子である。典型的には（陽極／正孔輸送層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子輸送層／陰極）、（陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極）等の素子構造に構成される。

10

【0037】

図2は、本発明に係る有機EL素子（有機薄膜デバイス）の層構成を示すもので、基板21上に、陽極22、正孔輸送層23、発光層24、電子輸送層25および陰極26をこの順に積層してなるものである。

【0038】

上記のように構成された有機EL素子に対して、陽極22と陰極26との間に所定の直流電圧を印加すると、発光層24から高輝度の発光が得られる。この発光のメカニズムは以下の様に考えられている。

【0039】

すなわち、上記2つの層間に所定の直流電圧が印加されると、陽極22から正孔輸送層23に流入された正孔が発光層24まで輸送される。一方、陰極26から電子輸送層25に注入された電子は発光層24まで輸送され、この発光層24中を拡散移動することにより上記正孔と再結合し、電氣的に中和状態とされる。この再結合が行なわれると所定のエネルギーが放出され、そのエネルギーにより発光層24内の有機発光材料が励起状態に励起される。その状態から基底状態に戻る際に光が放出される。

20

【0040】

このような層構成とされた有機EL素子の正孔輸送層23や電子輸送層25に高電界効果移動度のアントラセンオリゴマー化合物を用いることによって、正孔および電子を発光層中に効率良く注入でき、発光効率を高めることができる。

【0041】

上記基板21としては、ガラス、プラスチック等の透明材料を用いる。

30

【0042】

また、陽極22としては、光を透過させる材料を用いる。具体的には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、酸化インジウム、酸化スズまたは酸化インジウム、酸化亜鉛合金であることが好ましい。金、白金、銀、マグネシウム合金等の金属の薄膜を用いてもよい。ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、それらの誘導体等の有機材料も使用可能である。

【0043】

また、陰極26としては、仕事関数の低い、Li、K、Na等のアルカリ金属やMg、Ca等のアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入性の観点から好ましい。また、安定なAl等を用いるのも好ましい。安定性と電子注入性を両立させるために2種以上の材料を含む層にしてもよく、それらの材料については、例えば特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報等に詳しく記載されている。

40

【0044】

また、発光層24には、キノリノール錯体や芳香族アミン等のホスト材料に、クマリン誘導体やDCM、キナクリドン、ルブレン等の色素材料を添加（ドーピング）したものをを用いるのが好ましいが、ホスト材料のみで発光層24を形成しても良い。また、イリジウム金属錯体をドーピングして発光層24を形成することで、効率の良い有機EL素子を作製することができる。

【0045】

50

また、上記正孔輸送層 2 3 および上記電子輸送層 2 5 には前述したアントラセンオリゴマー化合物を用いる。使用するアントラセンオリゴマー化合物は 1 種類としても良いし複数種類としても良く、さらに上記正孔輸送層 2 3 および上記電子輸送層 2 5 に他の化合物を含有させるようにしても良い。

また、正孔輸送層 2 3 および電子輸送層 2 5 の膜形成方法としては、上記発光層 2 4 の膜形成方法と略同様の方法が用いられる。

【0046】

なお、本発明の有機発光素子（有機薄膜デバイス）としては、上記各層の他、電子注入層、正孔注入層、電子ブロック層、正孔ブロック層、保護層等を設けるように構成することが可能である。

10

【0047】

本発明の有機薄膜デバイスにおいては、上述したように、トランジスタ等の電気デバイス、有機 EL 素子等の光デバイスの基板として、ガラス基板の他にプラスチック基板を使用することが可能である。基板として用いるプラスチックは耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性および低吸湿性に優れていることが必要である。このようなプラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリイミド等がある。基板の電極側の面、電極と反対側の面、またはその両方に透湿防止層（ガスバリア層）を設置するのが好ましい。また、透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素や酸化ケイ素等の無機物であることが好ましい。また、透湿防止層は RF スパッタ法等の周知の膜作製方法により形成することができる。また、必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

20

【0048】

図 3 は本発明に係る有機 TFT により有機 EL 素子の駆動および点灯を制御する表示デバイスを示す断面図である。すなわち、有機 EL 素子 1 2 0 は陰極 1 0 1、電子輸送層 1 0 2、発光層 1 0 3、正孔輸送層 1 0 4 および陽極 1 0 5 から構成されており、また、有機 TFT 1 2 1 はゲート電極 1 0 6、ゲート絶縁層 1 0 7、有機半導体層（有機活性層）1 0 8、ソース電極 1 0 9 およびドレイン電極 1 1 0 から構成されている。これらの層構造はバリア層 1 1 2 を介してプラスチック基板 1 1 1 により支持されており、これらの層構造の上方部分が保護膜 1 1 3 により被覆されている。

30

【0049】

また、有機 EL 素子 1 2 0 の陽極 1 0 5 または陰極 1 0 1 の一方（プラスチック基板 1 1 1 に近い側の電極）と、有機 TFT 1 2 1 のドレイン電極 1 1 0 は電氣的に接続された構造となっている。ゲート電極 1 0 6 に電圧を印加することによりソース・ドレイン電極間に電流が流れ、有機 EL 素子 1 2 0 が発光する。

【0050】

本発明において、有機 TFT により駆動・点灯される有機 EL 素子は公知の材料および構成のものであってもよいが、本発明による有機化合物を用いた有機 EL 素子とすることが好ましい。

【0051】

また、本発明の有機薄膜デバイスは、下記ディスプレイの他、表示素子、バックライト、光通信、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読取光源、標識、看板、インテリア等の広範に亘る各分野の用途に供することができる。

40

【0052】

さらに、図 3 に示す構成に、スイッチング用の有機 TFT を組み合わせた素子を、マトリックス状に配置することでアクティブマトリックス型の有機 EL ディスプレイを作製することができる。

【0053】

アクティブマトリックス型の有機 EL ディスプレイは、画素数が多くなっても、非選択点に不要な電圧が印加されるおそれが小さく、また、高デューティ時においても効率低下や劣

50

化を生じるおそれが小さく、応答性に優れているという利点を有している。

【0054】

<アントラセンオリゴマーの合成方法および同定結果>

まず、本実施形態で使用した、アントラセンの2量体(2A)および3量体(3A)の合成方法および同定結果を示す。

【0055】

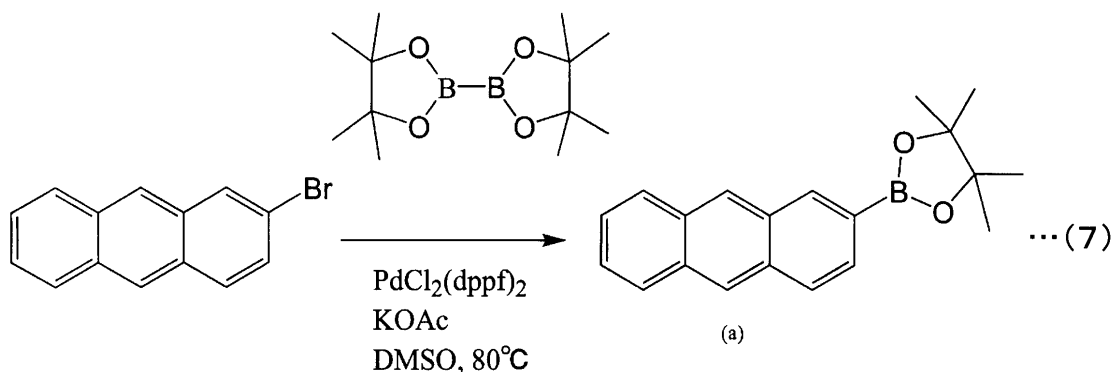
(A) 2-アントラセン-2-イル-4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボラン(1)の合成

【0056】

2-ブロモアントラセン(1.00g, 3.89mmol)に、ビス(ピナコレート)ジボロン(1.19g, 4.67mmol)、PdCl₂(dppf)₂(CH₂Cl₂)(95mg, 0.12mmol)およびカリウムアセテート(1.19g, 4.67mmol)を加えてホウ酸アリール反応を行なった。n-ヘプタン/ジクロロメタン(1:1)を溶媒とし、シリカゲルを用いた急速クロマトグラフィーを行なうことで、下記構造式(7)で示される化合物(a)が得られた。(806mg, 4.67mmol)。

【0057】

【化9】



【0058】

化合物(a)の同定結果は、融点143-144 ; ¹H NMR(CDCl₃) 1.38(s, 12H)、7.46-7.48(m, 2H)、7.78(d, J = 8.55 Hz, 1H)、7.98(d, J = 8.55 Hz, 1H)、8.01(t, J = 8.55 Hz, 2H)、8.41(s, 1H)、8.48(s, 1H)、8.57(s, 1H); MS(EI) m/z 304(M⁺, 100)であった。

【0059】

元素分析 C₂₀H₂₁BO₂に対する計算値: C, 78.97; H, 6.96、実測値: C, 78.75; H, 7.01である。

【0060】

(B) [2, 2']ピアントラセン(2A)の合成

【0061】

トルエン(100ml)と1MのNa₂CO₃(20ml)の混合液中に、2-ブロモアントラセン(682mg, 2.65mmol)と化合物(a)(806mg, 2.65mmol)を加えた。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(153mg, 0.133mmol)を加え、混合物を3日間還流させた(鈴木カップリング反応)。

【0062】

水およびエタノール、温トルエンを用いて反応物から2Aの沈殿、抽出を行なった。

連続昇華精製(主ヒーター: 300 ; 副ヒーター: 280)により純度の高い、下記構造式(8)で示される2量体(2A)(329mg, 35%)を得た。

【0063】

10

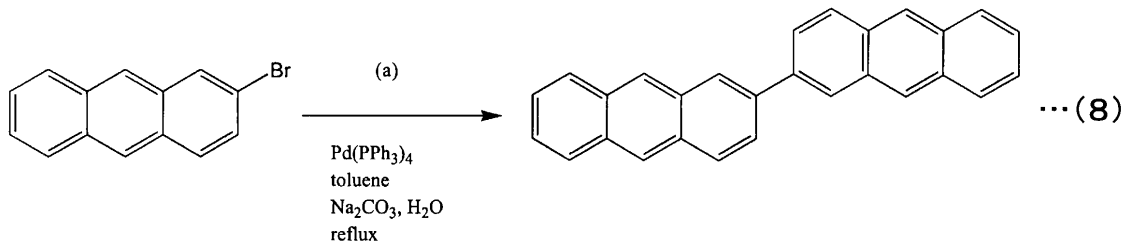
20

30

40

50

【化10】



【0064】

上記2量体(2A)の同定結果は、融点365 - 366 : MS(EI) m/z 354 (M⁺, 100)、177 (M⁺, 57.8)であった。

【0065】

元素分析 C₂₈H₁₈に対する計算値：C, 94.88 ; H, 5.12、実測値：C、94.59 ; H, 5.34であった。

【0066】

(C) [2, 2' ; 6', 2'']テルアントラセン(3A)の合成

【0067】

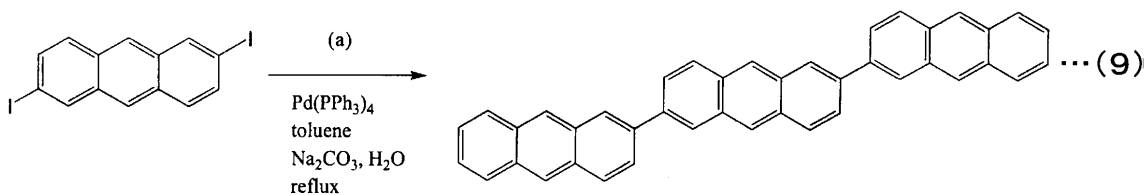
トルエン(100ml)と1MのNa₂CO₃(20ml)の混合液中に、2,6-ジイオドアントラセン(534mg, 1.24mmol)と化合物(a)(830mg, 2.73mmol)を加えた。テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(143mg, 0.124mmol)を加え、混合物を5日間還流させた(鈴木カップリング反応)。

【0068】

水およびエタノール、温トルエンを用いて反応物から3Aの沈殿、抽出を行なった。連続昇華精製(主ヒーター：420 : 副ヒーター：400)により純度の高い、下記構造式(9)で示される3量体(3A)(160mg, 24%)を得た。

【0069】

【化11】



【0070】

上記3量体(3A)の同定結果は、融点400 以上 : MS(MALDI-TOF) m/z 530 (M⁺, 100)であった。

【0071】

元素分析 C₄₂H₂₆に対する計算値：C, 95.06 ; H, 4.94、実測値：C, 95.02 ; H, 4.93であった。

【0072】

【実施例】

以下、具体的な実施例について図面を用いて説明する。

【0073】

<実施例1>

有機TF Tの基板として、表面に膜厚400nmの熱酸化シリコンを形成したシリコンウェハを用いた。ここで、シリコンウェハは低抵抗のものとし、有機TF Tのゲート電極と

10

20

30

40

50

しても機能させた。また、酸化シリコン膜をゲート絶縁膜として用い、その上に有機半導体層としてアントラセン2量体(2A)を真空蒸着法により形成した。

【0074】

ここで、アントラセン2量体膜の作製条件は以下の通りとした。

蒸着装置チェンバ内の真空度は 1×10^{-4} パスカル以下とした。基板温度は40~100の範囲とした。昇華精製したアントラセン2量体をカーボンルツボに入れ、ルツボ周囲に巻いたタンタル線フィラメントにより加熱を行なった。蒸着レートは1/秒とし、膜厚は約50nmとした。

【0075】

次に、上記有機半導体層上において、金属マスクを用いて金を真空蒸着法で成膜することにより、ソース電極とドレイン電極を形成した。有機TFTのチャネル幅およびチャネル長はそれぞれ200 μm および1000 μm とした。

【0076】

作製したアントラセン2量体膜のX線回折パターンを図4に示す。図4の横軸は、基板に対して水平な方向の角度を 0° としたときのX線の回折角度(2θ) (ここで、 θ は、基板に対するX線の入射角)、縦軸は、回折したX線の強度である。X線回折パターンの測定に使用したX線は、波長 0.154nm のCu-K α 線である。非常に強く鋭い第1次ピークが 4.5° にあり、第2次ピークは 9.1° に、第3次ピークは 13.6° に、第4次ピークは 18.3° に観測された。これは 0.38nm の分子間間隔に対応しているので、アントラセン2量体分子の長軸方向が基板に対して垂直方向に向いていることが確認できた。このような分子配向は、電子軌道が基板表面と平行な方向に広がるため好ましい。これにより、有機半導体層に誘起されたキャリアは横方向(基板表面と平行な方向)への移動がし易くなっているものと推測される。

【0077】

作製した有機TFTの電気特性を図5に示す。図5の横軸はドレイン電圧(V)、縦軸はドレイン電流(A)である。各電圧値におけるドレイン電流の変化曲線は、低いドレイン電圧の線形領域(電圧比例領域)と高いドレイン電圧での飽和領域を有する。

【0078】

電界効果移動度(μ)は、ドレイン電流 I_d を表わす下式(A)を用いて算出することができる。

$$I_d = (W/2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad \dots (A)$$

【0079】

ここで、LおよびWはゲート長およびゲート幅である。また、 C_i は絶縁層の単位面積当たりの容量である。 V_g はゲート電圧であり、 V_t はしきい値電圧である。

【0080】

上式(A)を用いて電界効果移動度(μ)を計算した結果、基板温度70 $^\circ\text{C}$ で作製した2Aの有機TFTでは、 $2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ の電界効果移動度が得られることがわかった。

【0081】

<実施例2>

有機TFTの基板として、表面に膜厚400nmの熱酸化シリコンを形成したシリコンウェハを用いた。ここで、シリコンウェハは低抵抗のものとし、有機TFTのゲート電極としても機能させた。酸化シリコン膜をゲート絶縁膜として用い、その上に有機半導体層としてアントラセン3量体(3A)を真空蒸着法により形成した。

【0082】

ここで、アントラセン3量体膜の作製条件は以下の通りとした。

蒸着装置チェンバ内の真空度は 1×10^{-4} パスカル以下とした。基板温度は40~200の範囲とした。昇華精製したアントラセン3量体をカーボンルツボに入れ、ルツボ周囲に巻いたタンタル線フィラメントにより加熱を行なった。蒸着レートは1/秒とし、膜厚は約50nmとした。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

次に、上記有機半導体層上において、金属マスクを用いて金を真空蒸着法で成膜することにより、ソース電極とドレイン電極を形成した。有機 T F T のチャンネル幅およびチャンネル長はそれぞれ 1 0 0 μ m および 1 0 0 0 μ m とした。

【 0 0 8 4 】

作製したアントラセン 3 量体膜の X 線回折パターンを図 6 に示す。図 6 の横軸は、基板に対して水平な方向の角度を 0 ° としたときの X 線の回折角度 (2 θ) (ここで、θ は、基板に対する X 線の入射角)、縦軸は、回折した X 線の強度である。X 線回折パターンの測定に使用した X 線は、波長 5 . 1 4 Å の Cu - K α 線である。非常に強く鋭い第 1 次ピークが 3 . 1 ° にあり、第 2 次ピークは 6 . 2 ° に、第 3 次ピークは 9 . 3 ° に、第 4 次ピークは 1 2 . 5 ° に観測された。これは 2 8 . 4 Å の分子間隔に対応しているので、アントラセン 3 量体分子の長軸方向が基板に対して垂直方向に向いていることが確認できた。このような分子配向は、電子軌道が基板表面と平行な方向に広がるため好ましい。これにより、有機半導体層に誘起されたキャリアは横方向 (基板表面と平行な方向) への移動がし易くなっているものと推測される。

10

【 0 0 8 5 】

作製した有機 T F T の電気特性を図 7 に示す。図 7 の横軸はドレイン電圧 (V)、縦軸はドレイン電流 (A) である。各電圧値におけるドレイン電流の変化曲線は、低いドレイン電圧の線形領域 (電圧比例領域) と高いドレイン電圧での飽和領域を有する。

【 0 0 8 6 】

電界効果移動度 (μ) は、ドレイン電流 I d を表わす下式 (A) を用いて算出することができる。

20

$$I d = (W / 2 L) μ C i (V g - V t) ^ 2 \quad \dots (A)$$

【 0 0 8 7 】

ここで、L および W はゲート長およびゲート幅である。また、C i は絶縁層の単位面積当たりの容量である。V g はゲート電圧であり、V t はしきい値電圧である。

【 0 0 8 8 】

上記 (A) 式を用いて電界効果移動度 (μ) を計算した結果、基板温度 1 0 0 ~ 1 5 0 ° C で作製した 3 A の有機 T F T では、8 × 1 0 ^{- 2} c m ² / V s の電界効果移動度が得られることがわかった。

30

【 0 0 8 9 】

< 実施例 3 >

有機 T F T の基板として、表面に膜厚 4 0 0 n m の熱酸化シリコンを形成したシリコンウェハを用いた。ここで、シリコンウェハは低抵抗のものとし、有機 T F T のゲート電極としても機能させた。酸化シリコン膜をゲート絶縁膜として使い、その上に有機半導体層として 6 , 6 ' ジヘキシル ピアントラセン (D H - 2 A) を真空蒸着法により形成した。

【 0 0 9 0 】

ここで、D H - 2 A 膜の作製条件は以下の通りとした。

蒸着装置チェンバ内の真空度は 1 × 1 0 ^{- 4} パスカル以下とした。基板温度は 4 0 ~ 2 0 0 ° C の範囲とした。昇華精製した D H - 2 A をカーボンルツボに入れ、ルツボ周囲に巻いたタンタル線フィラメントにより加熱を行なった。蒸着レートは 1 Å / 秒とし、膜厚は約 5 0 n m とした。

40

【 0 0 9 1 】

次に、上記有機半導体層上において、金属マスクを用いて金を真空蒸着法で成膜することにより、ソース電極とドレイン電極を形成した。有機 T F T のチャンネル幅およびチャンネル長はそれぞれ 1 0 0 μ m および 1 0 0 0 μ m とした。

【 0 0 9 2 】

作製した D H - 2 A の X 線回折パターンを図 8 に示す。図 8 の横軸は、基板に対して水平な方向の角度を 0 ° としたときの X 線の回折角度 (2 θ) (ここで、θ は、基板に対する X 線の入射角)、縦軸は、回折した X 線の強度である。X 線回折パターンの測定に使用し

50

た X 線は、波長 5 . 1 4 の Cu - K 線である。非常に強く鋭い第 1 次ピークが 2 . 8 ° にあり、第 2 次ピークは 5 . 5 ° に、第 3 次ピークは 8 . 3 ° に、第 4 次ピークは 1 1 ° に観測された。これは 3 2 の分子間間隔に対応しているので、DH - 2 A 分子の長軸方向が基板に対して垂直方向に向いていることが確認できた。このような分子配向は、電子軌道が基板表面と平行な方向に広がるため好ましい。これにより、有機半導体層に誘起されたキャリアは横方向（基板表面と平行方向）への移動がし易くなっているものと推測される。

【0093】

作製した有機 TFT の電気特性を図 9 に示す。図 9 の横軸はドレイン電圧 (V)、縦軸はドレイン電流 (A) である。各電圧値におけるドレイン電流の変化曲線は、低いドレイン電圧の線形領域（電圧比例領域）と高いドレイン電圧での飽和領域を示す。 10

【0094】

電界効果移動度 (μ) は、ドレイン電流 I_d を表わす下式 (A) を用いて算出することができる。

$$I_d = (W / 2L) \mu C_i (V_g - V_t)^2 \quad \dots (A)$$

【0095】

ここで、L および W はゲート長およびゲート幅である。また、 C_i は絶縁層の単位面積当たりの容量である。 V_g はゲート電圧であり、 V_t はしきい値電圧である。

【0096】

上式 (A) を用いて電界効果移動度 (μ) を計算した結果、基板温度 7 0 ° で作製した DH - 2 A の有機 TFT では、 $1.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ の高い電界効果移動度が得られることがわかった。 20

【0097】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の有機化合物は、3 位または 4 位で連結されたアントラセンオリゴマーから構成されており、アントラセンオリゴマーが熱的に安定である上、高電界効果移動度を有しているため、この有機化合物を本発明に係る有機 TFT の活性層に用いることで高い電界効果移動度特性が実現でき、またこの材料を本発明に係る有機 EL 素子の正孔輸送層や電子輸送層として用いることで発光効率の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を実現することができる。 30

【0098】

また、本発明のディスプレイは、上述した有機 TFT を、上述した有機 EL 素子または他の有機 EL 素子と合わせてなる画素を配列した有機 EL ディスプレイであり、発光効率に優れ、かつ応答性にも優れるという利点を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に係る有機薄膜デバイスである有機 TFT の層構成を示す断面図

【図 2】本発明の一実施形態に係る有機薄膜デバイスである有機 EL 素子の層構成を示す断面図

【図 3】本発明の一実施形態に係る有機薄膜デバイスである発光デバイスの層構成を示す断面図 40

【図 4】本発明の実施例 1 に係る有機 TFT の有機半導体層として用いられる、アントラセン 2 量体膜の X 線回折パターンを示すグラフ

【図 5】本発明の実施例 1 に係る、アントラセン 2 量体を用いた有機 TFT の電気特性を示すグラフ

【図 6】本発明の実施例 2 に係る有機 TFT の有機半導体層として用いられる、アントラセン 3 量体膜の X 線回折パターンを示すグラフ

【図 7】本発明の実施例 2 に係る、アントラセン 3 量体を用いた有機 TFT の電気特性を示すグラフ

【図 8】本発明の実施例 3 に係る有機 TFT の有機半導体層として用いられる、DH - 2 50

AのX線回折パターンを示すグラフ

【図9】本発明の実施例3に係る、DH-2Aを用いた有機TFTの電気特性を示すグラフ

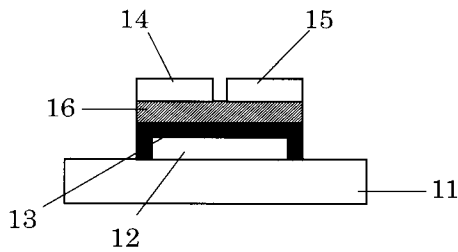
【符号の説明】

- 11、21 基板
- 12、106 ゲート電極
- 13、107 ゲート絶縁膜
- 14、110 ドレイン電極
- 15、109 ソース電極
- 16、108 有機半導体層（有機活性層）
- 22、105 陽極
- 23、104 正孔輸送層
- 24、103 発光層
- 25、102 電子輸送層
- 26、101 陰極
- 111 プラスチック基板
- 112 バリア層
- 113 保護層
- 120 有機EL素子
- 121 有機TFT

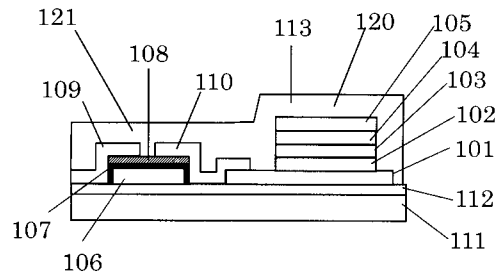
10

20

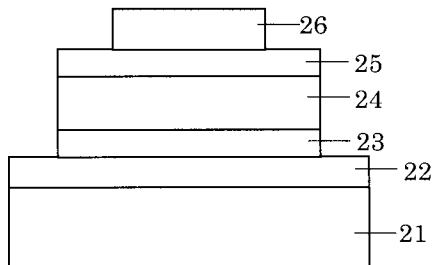
【図1】



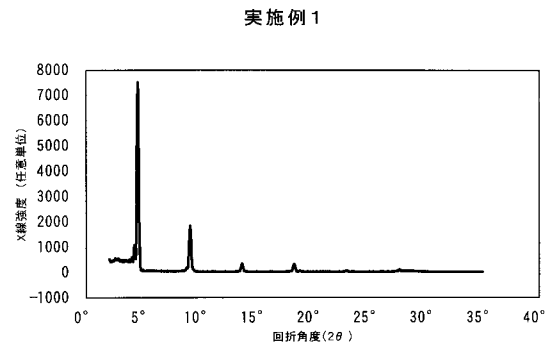
【図3】



【図2】

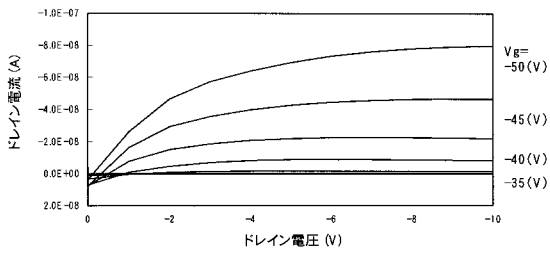


【図4】



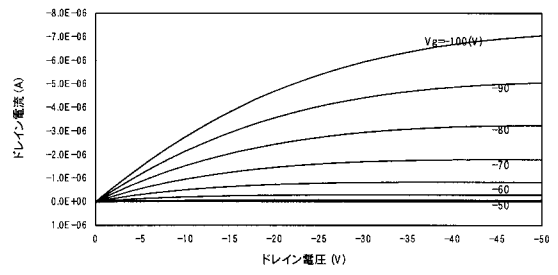
【 図 5 】

実施例 1



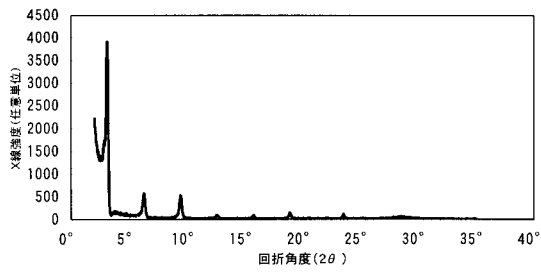
【 図 7 】

実施例 2



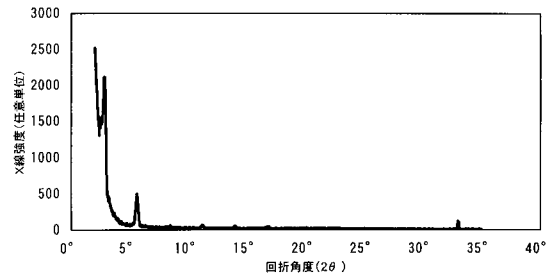
【 図 6 】

実施例 2



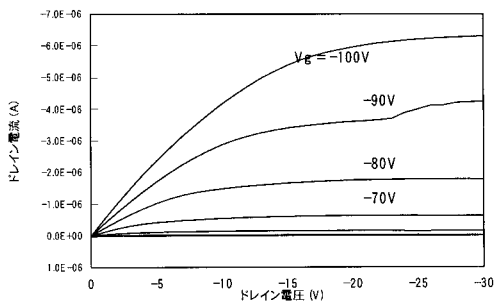
【 図 8 】

実施例 3



【 図 9 】

実施例 3



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 歌奈女

愛知県名古屋市北区織部町1-14 コープ野村織部505

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03

4H006 AA01 AA03 AB92 EA23

专利名称(译)	有机化合物，有机薄膜器件和使用它的显示器		
公开(公告)号	JP2004107257A	公开(公告)日	2004-04-08
申请号	JP2002272064	申请日	2002-09-18
[标]申请(专利权)人(译)	日本放送协会		
申请(专利权)人(译)	日本广播公司		
[标]发明人	井上陽司 時任静士 鈴木敏泰 伊藤歌奈女		
发明人	井上 陽司 時任 静士 鈴木 敏泰 伊藤 歌奈女		
IPC分类号	H01L51/50 C07C15/20 C07C25/22 H05B33/14		
FI分类号	C07C15/20 C07C25/22 H05B33/14.B H01L29/28.100.A H01L29/28.250.G H01L29/78.301.B H05B33/00		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/EA23 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC11 3K107/DD17 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/EE03 5F140/AA01 5F140/AC31 5F140/AC36 5F140/BA01 5F140/BA18 5F140/BC11 5F140/BD04 5F140/BD07 5F140/BD09 5F140/BD12 5F140/BE07 5F140/BF01 5F140/BF04 5F140/BF05 5F140/BF07 5F140/BG27 5F140/BG30 5F140/BJ01 5F140/BJ04 5F140/BJ05 5F140/BJ07 5F140/BK29		
其他公开文献	JP4374174B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：在用作有机层的构成材料和有机薄膜器件如有机薄膜的电子和/或空穴传输层的情况下，获得具有更高电场效应迁移率的有机化合物TFT，有机EL元件等，提供有机薄膜器件和使用该有机薄膜器件的显示器。ŽSOLUTION：通过将栅电极12，栅极绝缘层13，有机半导体层（有机活性层）16，漏电极14和源电极15依次层叠到基板11上来形成有机TFT。有机半导体层（活性层）由葱低聚物化合物形成，该葱低聚物化合物在3-和4-位键合并具有高的电场效应迁移率。Ž

