

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5834014号  
(P5834014)

(45) 発行日 平成27年12月16日(2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/22	B
CO 9 K 11/06	(2006.01)	HO 5 B 33/14	B
HO 1 L 51/05	(2006.01)	HO 5 B 33/22	D
HO 1 L 51/30	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 9 0
HO 1 L 29/786	(2006.01)	CO 9 K 11/06	6 6 0

請求項の数 10 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-538637 (P2012-538637)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月3日(2011.10.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/072782  
 (87) 国際公開番号 W02012/050001  
 (87) 国際公開日 平成24年4月19日(2012.4.19)  
 審査請求日 平成26年9月19日(2014.9.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-271875 (P2010-271875)  
 (32) 優先日 平成22年12月6日(2010.12.6)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-229961 (P2010-229961)  
 (32) 優先日 平成22年10月12日(2010.10.12)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006644  
 新日鉄住金化学株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100132230  
 弁理士 佐々木 一也  
 (74) 代理人 100082739  
 弁理士 成瀬 勝夫  
 (74) 代理人 100087343  
 弁理士 中村 智廣  
 (74) 代理人 100088203  
 弁理士 佐野 英一  
 (72) 発明者 須田 充  
 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46  
 -80 新日鉄住金化学株式会社内

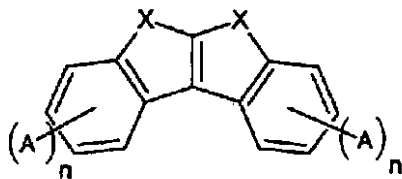
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含カルコゲン芳香族化合物を含む有機半導体材料及び有機電子デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される含カルコゲン芳香族化合物を含むことを特徴とする有機半導体材料。



(1)

式(1)中、Xはそれぞれ独立して酸素、硫黄又はセレンを表す。Aはそれぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、4環以上の縮合複素環を含まない炭素数3~50の芳香族複素環基又は炭素数2~30のアミノ基を表し、nはそれぞれ独立して0~2の整数を表すが、2つのnの和は1~4の整数である。

【請求項2】

一般式(1)において、Xがそれぞれ独立して酸素又は硫黄である請求項1に記載の有機半導体材料。

【請求項3】

一般式(1)において、2つのXが同じである請求項2に記載の有機半導体材料。

【請求項4】

請求項1に記載の有機半導体材料を含むことを特徴とする有機半導体薄膜。

【請求項5】

請求項2に記載の有機半導体材料を含むことを特徴とする有機半導体薄膜。

【請求項6】

請求項1～3のいずれかに記載の有機半導体材料を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項7】

有機電子デバイスが、発光素子、薄膜トランジスタ、及び光起電力素子から選ばれるいずれかである請求項6に記載の有機電子デバイス。

10

【請求項8】

発光素子が、有機電界発光素子である請求項7に記載の有機電子デバイス。

【請求項9】

有機電子デバイスが有機電界発光素子であり、有機電界発光素子は少なくとも1つの有機層を有し、該有機層の少なくとも1つに請求項1～3のいずれかに記載の有機半導体材料を含有する請求項6に記載の有機電子デバイス。

【請求項10】

有機電界発光素子の有機層の少なくとも1つが燐光発光性のドーパントを含有する発光層であって、該発光層に請求項1～3のいずれかに記載の有機半導体材料を含有する請求項9に記載の有機電子デバイス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な含カルコゲン芳香族化合物及びこれを用いた有機電子デバイスに関するものであり、更には、該化合物を有機半導体材料として利用した発光素子、薄膜トランジスタ、光起電力素子に関するものである。

【0002】

近年、有機化合物を半導体材料として用いた有機エレクトロニクス素子がめざましい発展を遂げている。その代表的な応用例としては、次世代のフラットパネルディスプレイとして期待される有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)、ディスプレイの画素駆動用等に使用される薄膜トランジスタを印刷等の低コストプロセスで製造できることやフレキシブルな基板に対応できることで注目されている有機薄膜トランジスタ(有機TFT)、軽量かつフレキシブルな電源としての光起電力素子(有機薄膜太陽電池)が挙げられる。

30

【0003】

一般に、無機半導体材料のシリコンを用いる半導体素子では、その薄膜形成において、高温プロセスと高真空プロセスが必須である。高温プロセスを要することから、シリコンをプラスチック基板上等に薄膜形成することができないため、半導体素子を組み込んだ製品に対して、可とう性の付与や、軽量化を行うことは困難であった。また、高真空プロセスを要することから、半導体素子を組み込んだ製品の面積化と低コスト化が困難であった。

40

【0004】

有機化合物は、無機物のシリコンと比較して加工することが容易であるため、半導体材料として有機化合物を用いることによって低価格なデバイスを実現することが期待されている。また、有機化合物を用いた半導体デバイスに関しては、デバイスを低温で製造することが可能であるため、プラスチック基板を含む多種多様な基板を適用することが可能である。さらに、有機化合物の半導体材料は、構造的に柔軟であるため、プラスチック基板および有機化合物の半導体材料を組み合わせることで、これらの特性を生かした有機半導体製品への応用、例えば有機ELパネルおよび電子ペーパー等のフレキシブルなデ

50

ディスプレイ、液晶ディスプレイ、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサー等のデバイスを実現することが期待されている。

【0005】

このような有機電子デバイスに用いられる有機半導体材料には、有機EL素子の発光効率の高効率化、長寿命化および低駆動電圧化、有機TFT素子の低閾値電圧化、スイッチング速度向上等のための電荷移動度の向上、有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上が求められている。

【0006】

例えば、有機EL素子用材料において、発光効率を高めるため、発光層での電荷輸送を担うホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献1で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ピフェニル(以下、CBPという)と、非特許文献1で紹介されている1,3-ジカルバゾリルベンゼン(以下、mCPという)が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>という)に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合、正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光効率が低下する。一方で、mCPは、ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C2'] (ピコリナト)イリジウム錯体(以下、FIrpicという)に代表される青色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合に比較的良好な発光特性を示すが、特に耐久性の観点から実用上満足できるものではない。

【0007】

このように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、両電荷(正孔・電子)注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

【0008】

また、有機TFT素子用材料において、近年、アモルファスシリコンに匹敵する電荷輸送性を有する有機半導体材料が報告されている。例えば、非特許文献2で紹介されている5個のベンゼン環が直線状に縮合した炭化水素系アセン型多環芳香族分子であるペンタセンを有機半導体材料として用いた有機TFTでは、アモルファスシリコン並みの電荷移動度が報告されている。しかしながら、ペンタセンを有機TFTの有機半導体材料として用いる場合、有機半導体薄膜層は、超高真空での蒸着法で形成されるため、大面積化、可とう性、軽量化および低コスト化の観点で不利である。また、特許文献2では、真空蒸着法を用いずに、o-ジクロロベンゼンの希薄溶液中でペンタセン結晶を形成させる方法も提案されているが、製造方法が難しく安定な素子を得るには至っていない。ペンタセンのような炭化水素系アセン型多環芳香族分子では酸化安定性が低いことも課題として挙げられる。

【0009】

また、有機薄膜太陽電池は、最初、メロシアニン色素等を用いた単層膜で研究が進められてきたが、電子を輸送するp層と正孔を輸送するn層とを有する多層膜にすることで、光入力から電気出力への変換効率(光電変換効率)が向上することが見出されて以降、多層膜が主流になってきている。多層膜の検討が行なわれ始めた頃に用いられた材料は、p層としては銅フタロシアニン(CuPc)、n層としてはペリレンイミド類(PTCBI)であった。一方、高分子を用いた有機薄膜太陽電池では、p層の材料として導電性高分子を用い、n材料としてフラレン(C60)誘導体を用いてそれらを混合し、熱処理することによりミクロ層分離を誘起してヘテロ界面を増やし、光電変換効率を向上させるという、いわゆるバルクヘテロ構造の研究が主に行なわれてきた。ここで用いられてきた材料系は、主に、p層の材料としてはポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)、n層の材料としてはC60誘導体(PCBM)であった。

【0010】

10

20

30

40

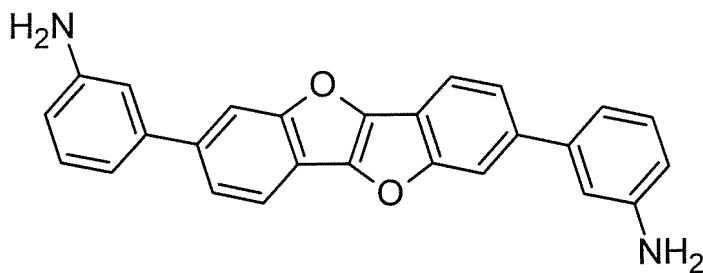
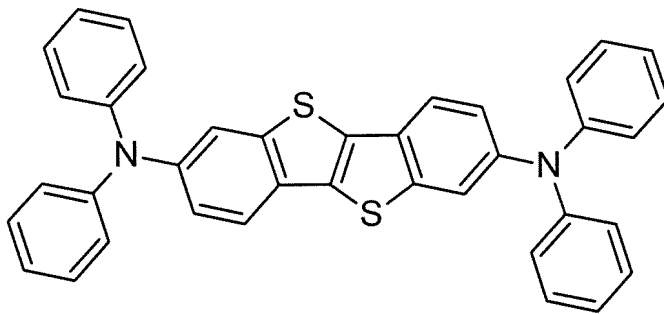
50

このように、有機薄膜太陽電池では、各層の材料は初期の頃からあまり進展がなく、依然としてフタロシアン誘導体、ペリレンイミド誘導体、C60誘導体を用いられている。従って、光電変換効率を高めるべく、これら従来の材料に代わる新規な材料の開発が熱望されている。例えば、特許文献3では、フルオランテン骨格を有する化合物を用いた有機薄膜太陽電池が開示されているが、満足な光電変換効率を与えるものではない。

【0011】

また、本発明に関連する化合物を用いた有機電子デバイスとして、特許文献4及び5においては、以下に示すような[3,2-b]で縮合したベンゾカルコゲノベンゾカルコゲノフェン骨格を有する化合物を用いた有機EL素子が開示されている。しかしながら、これらは[2,3-b]で縮合した含カルコゲン芳香族化合物及びその有用性を開示するものではない。

【0012】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2001-313178号公報

【特許文献2】W02003/01659号公報

【特許文献3】特開2009-290091号公報

【特許文献4】特開2009-246139号公報

【特許文献5】特開2009-246140号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424

【非特許文献2】Journal of Applied Physics, 2002, 92, 5259-5263

【発明の概要】

【0015】

本発明は、有機ELパネル、液晶ディスプレイ、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスに好適に使用される高い電荷移動特性を有するカルコゲン化合物と、これを使用した有機電子デバイスを提供することを目的とする。

【0016】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の構造を有する含カルコゲン芳香族化合物が有機半導体材料として有機電子デバイスに用いられた場合に、電荷移動度が高くなることを

10

20

30

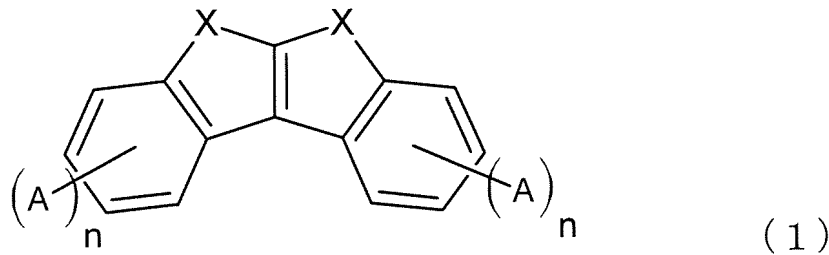
40

50

見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

本発明は、一般式(1)で表される含カルコゲン芳香族化合物に関する。



10

【0018】

一般式(1)中、Xはそれぞれ独立して酸素、硫黄又はセレンを表す。Aはそれぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、4環以上の縮合複素環を含まない炭素数3~50の芳香族複素環基又は炭素数2~30のアミノ基を表し、nはそれぞれ独立して0~2の整数を表すが、2つのnの和は1~4である。

20

【0019】

一般式(1)で表される化合物の中でも、Xが酸素又は硫黄である化合物が、好ましい化合物として挙げられる。

【0020】

また、本発明は、上記含カルコゲン芳香族化合物を含む有機半導体材料に関する。

【0021】

また、本発明は、上記有機半導体材料を使用した有機電子デバイスに関する。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】有機EL素子の一構造例を示した模式断面図である。

30

【図2】有機TFE素子の一構造例を示した模式断面図を示す。

【図3】有機TFE素子の他の一構造例を示した模式断面図を示す。

【図4】光起電力素子の一構造例を示した模式断面図である。

【図5】光起電力素子の他の一構造例を示した模式断面図である。

【図6】化合物1-1の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図7】化合物1-7の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図8】化合物1-11の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の含カルコゲン芳香族化合物は、一般式(1)で表される。以下、本発明の含カルコゲン芳香族化合物を、本発明の化合物、又は一般式(1)で表される化合物とも言う。

40

【0024】

一般式(1)において、Xはそれぞれ独立して酸素、硫黄又はセレンを表す。好ましくはそれぞれ独立して酸素又は硫黄であり、より好ましくはXは酸素又は硫黄であって、2つのXが同じであるものである。

【0025】

一般式(1)において、Aはそれぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、4環以上の縮合複素環を含まない炭素数3~

50

50の芳香族複素環基又は炭素数2～30のアミノ基を表す。好ましくは炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、4環以上の縮合複素環を含まない炭素数3～30の芳香族複素環基又は炭素数2～20のアミノ基である。

【0026】

Aが炭素数1～30のアルキル基である場合、その炭素数は好ましくは1～20、より好ましくは1～10である。アルキル基の具体例としては、無置換の場合、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、又はオクチル基が挙げられる。上記アルキル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

10

【0027】

上記アルキル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。

【0028】

上記アルキル基が置換基を有する場合、置換基の総数は1～10である。好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0029】

本明細書中、炭素数の計算において、置換基を有する場合はその置換基の炭素数も含む。

20

【0030】

Aが炭素数3～30のシクロアルキル基である場合、その炭素数は好ましくは3～20、より好ましくは5～10である。シクロアルキル基の具体例としては、無置換の場合、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基が挙げられる。好ましくはシクロペンチル基、又はシクロヘキシル基が挙げられる。

【0031】

上記シクロアルキル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。

30

【0032】

上記シクロアルキル基が置換基を有する場合、置換基の総数は1～10である。好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0033】

Aが炭素数2～30のアルケニル基、又は炭素数2～30のアルキニル基である場合、これらの炭素数は好ましくは2～20、より好ましくは2～10である。アルケニル基又はアルキニル基の具体例としては、無置換の場合、エチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、アセチレニル基、プロピニル基、ブチニル基、又はペンチニル基が挙げられる。好ましくはエチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、アセチレニル基、又はプロピニル基が挙げられる。上記アルケニル基及びアルキニル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

40

【0034】

上記アルケニル基又はアルキニル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。

【0035】

Aが炭素数6～50の芳香族炭化水素基である場合、その炭素数は好ましくは6～30

50

、より好ましくは6～18である。Aが炭素数3～50の芳香族複素環基である場合、炭素数は好ましくは3～30、より好ましくは3～18である。ここで、芳香族複素環基は4環以上の縮合複素環を含まない。

【0036】

上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例としては、無置換の場合、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物等から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、インドール、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

【0037】

なお、芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結される数は2～10が好ましく、より好ましくは2～7であり、連結される芳香環は同一であっても異なっても良い。その場合、窒素と結合するAの結合位置は限定されず、連結された芳香環の末端部の環であっても中央部の環であってもよい。ここで、芳香環は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を総称する意味である。また、連結された芳香環に少なくとも1つの複素環が含まれる場合は芳香族複素環基に含める。

【0038】

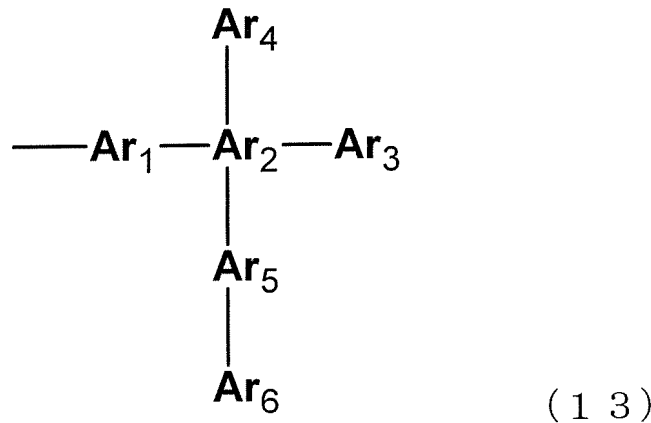
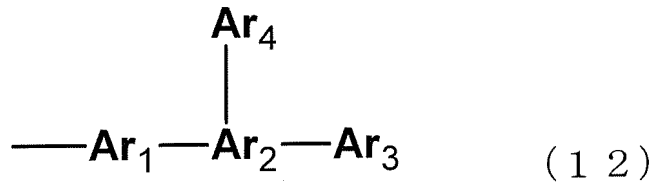
ここで、芳香環が複数連結されて生じる1価の基は、例えば、下記式で表わされる。

10

20

30

40



10

20

(式(11)~(13)中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は、置換又は無置換の芳香環を示す。)

【0039】

上記芳香環が複数連結されて生じる基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ピピリジン、ピピリミジン、ピトリアジン、ターピリジン、ピストリアジルベンゼン、ジカルバゾリルベンゼン、カルバゾリルピフェニル、ジカルバゾリルピフェニル、フェニルターフェニル、カルバゾリルターフェニル、ピナフタレン、フェニルピリジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン等から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

30

【0040】

ここで、4環以上の縮合複素環を含まない芳香族複素環基とは、単環の芳香族複素環基又は2~3環の縮合芳香族複素環基を意味し、この芳香族複素環基は置換基を有してもよい。なお、この芳香族複素環基が、例えば、式(11)で表わされるような芳香環が複数連結されて生じる基である場合、この芳香族基に含まれる1価又は2価の芳香族複素環基は4環以上の縮合環基であることはない。

【0041】

上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6~18のアミノ基、炭素数6~18のホスファニル基、炭素数3~18のシリル基である。好ましくは炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~6のシクロアルキル基又は炭素数6~15のアミノ基である。但し、この場合、分岐して連結する芳香族基は置換基としては扱わない。

40

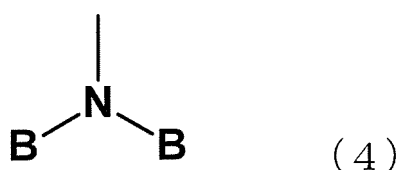
【0042】

Aが芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であって、置換基を有する場合、置換基の総数は1~10である。好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【0043】

50

A が炭素数 2 ~ 30 のアミノ基である場合、アミノ基は以下の式 (4) で表される。



## 【0044】

10

式 (4) において、B はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 11 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 18 の芳香族複素環基を表す。好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基又は炭素数 3 ~ 12 の芳香族複素環基である。ここで、芳香族複素環基は 4 環以上の縮環構造を有しない。

## 【0045】

式 (4) において、2 つの B に含まれる総炭素数は 30 以下である。好ましくは 2 ~ 20 であり、より好ましくは 6 ~ 20 である。

## 【0046】

式 (4) において、B がアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合の具体例は、総炭素数が異なることを除いて上記 A を構成するアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基と同様である。また、これらアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合も A における場合と同様である。

20

## 【0047】

式 (4) において、B は好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、キノリル基であり、より好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

## 【0048】

B が芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、これらは置換基を有しても良く、置換基を有する場合、置換基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基、アセチル基である。

30

## 【0049】

一般式 (1) において、n はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を表すが、2 つの n の和は 1 ~ 4 である。好ましくは n はそれぞれ独立して 1 又は 2 の整数であり、より好ましくは n はいずれも 1 である。すなわち、2 つの n がとる整数の合計は 2 ~ 4 が好ましく、2 がより好ましい。

## 【0050】

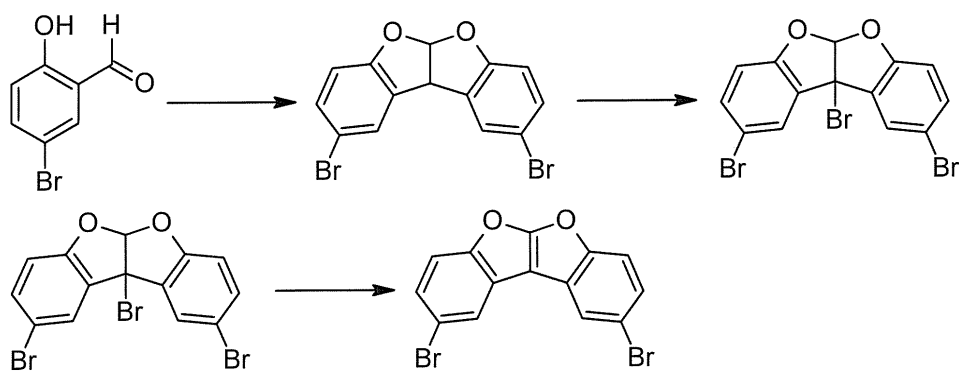
本発明の化合物は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

40

## 【0051】

例えば、一般式 (1) において、X がいずれも酸素で表される場合、例えば、2,9-ジプロモ[1]ベンゾフロ[2,3-b]ベンゾフランは The Journal of Organic Chemistry, 1990, 55, p.1240 に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

## 【0052】

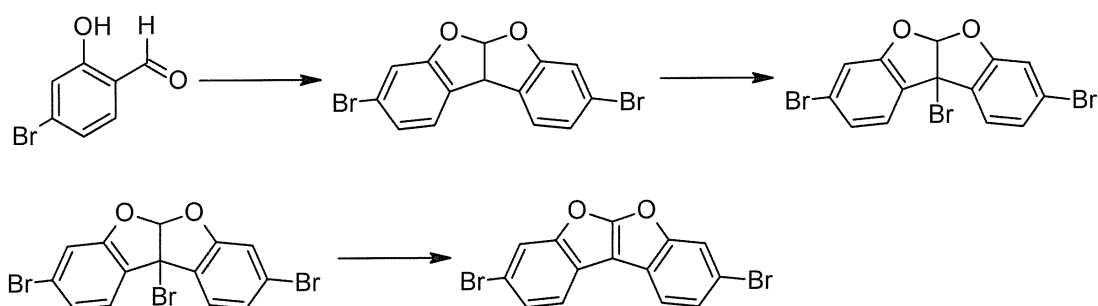


10

## 【 0 0 5 3 】

また、別のハロゲン体である3,8-ジブromo[1]ベンゾフロ[2,3-b]ベンゾフランも同様の手法で合成することができる。

## 【 0 0 5 4 】



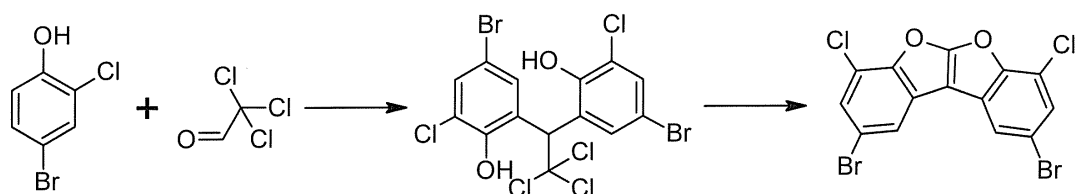
20

30

## 【 0 0 5 5 】

また、別のハロゲン体である2,9-ジブromo-4,7-ジクロロ[1]ベンゾフロ[2,3-b]ベンゾフランはChemische Berichte, 1959, vol. 92, p.900に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

## 【 0 0 5 6 】



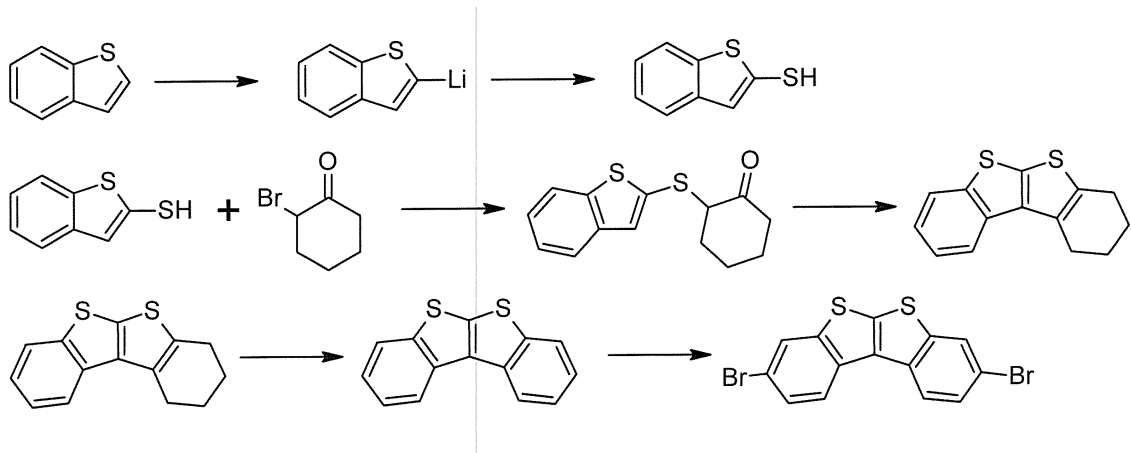
40

## 【 0 0 5 7 】

また、一般式(1)において、Xがいずれも硫黄で表される場合、例えば、3,8-ジブromo[1]ベンゾチエノフェノ[2,3-b]ベンゾチエノフェンは、Chemistry Letters, 2006, vol. 35, p.422及びJournal of Scientific and Industrial Research, 1957, vol. 16 B, p.348に示される合成例を参考にして以下の反応式により合成することができる。

## 【 0 0 5 8 】

50



10

## 【0059】

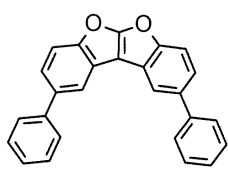
前述の反応式で得られる各種化合物の六員環上のハロゲンを、例えば鈴木・宮浦反応やウルマン反応などのカップリング反応により、対応する置換基に置換させることで、一般式(1)で表される本発明の化合物を合成することができる。

## 【0060】

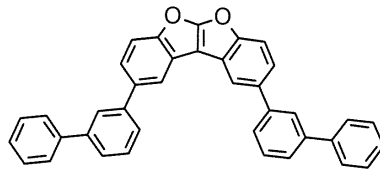
一般式(1)で表される本発明の化合物の具体例を以下に示すが、本発明の化合物はこ

20

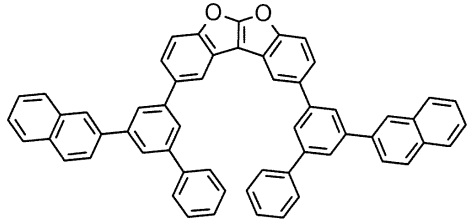
## 【0061】



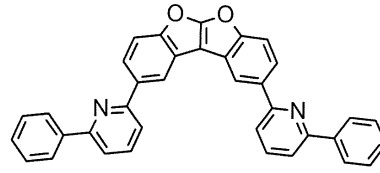
(1-1)



(1-2)

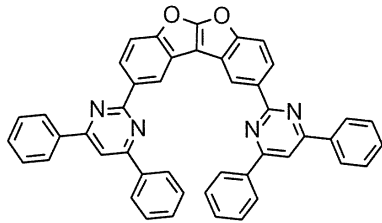


(1-3)

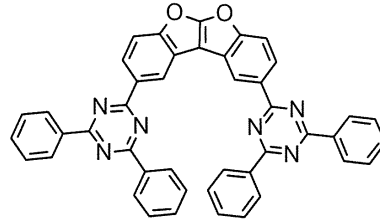


(1-4)

10

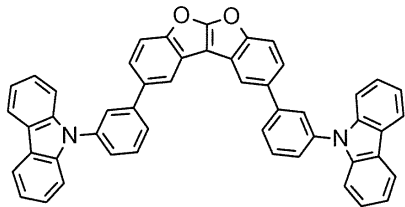


(1-5)

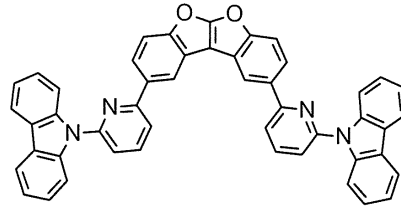


(1-6)

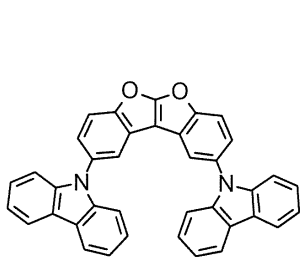
20



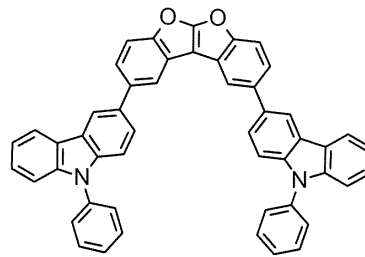
(1-7)



(1-8)

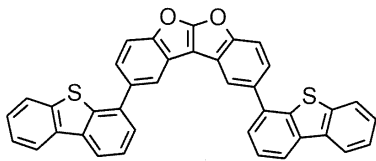


(1-9)

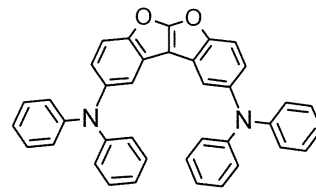


(1-10)

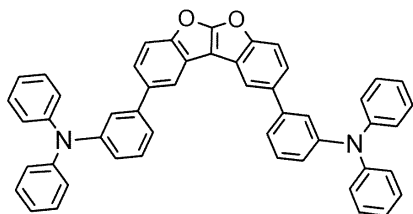
30



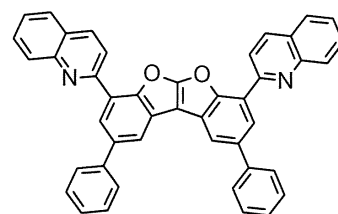
(1-11)



(1-12)

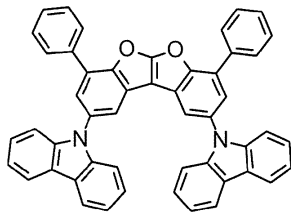


(1-13)

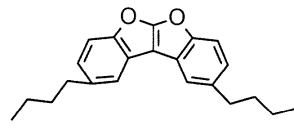


(1-14)

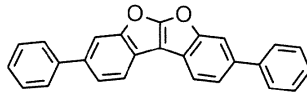
40



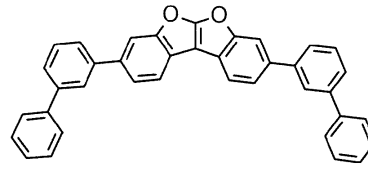
(1-15)



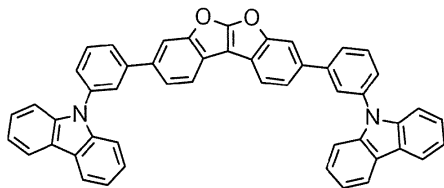
(1-16)



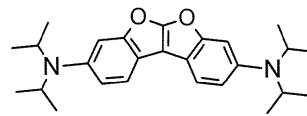
(1-17)



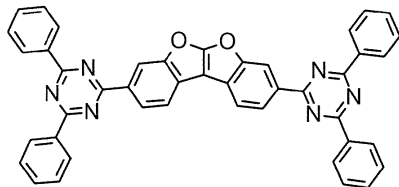
(1-18)



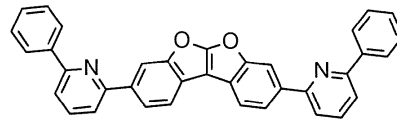
(1-19)



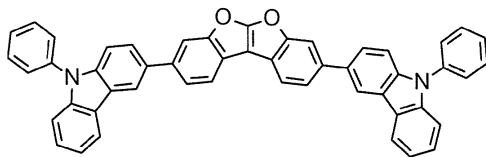
(1-20)



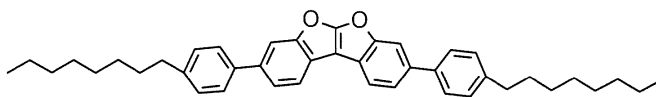
(1-21)



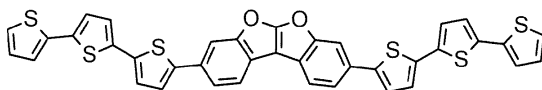
(1-22)



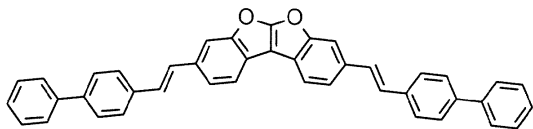
(1-23)



(1-24)



(1-25)



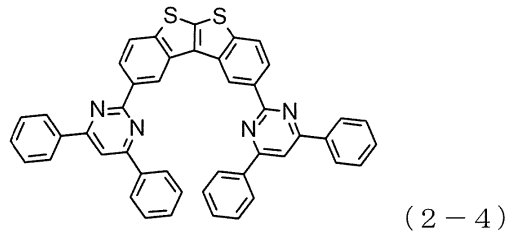
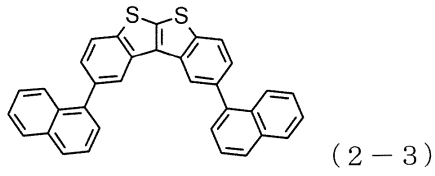
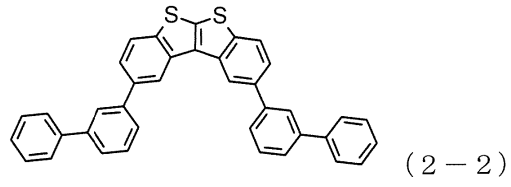
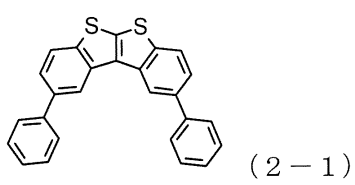
(1-26)

10

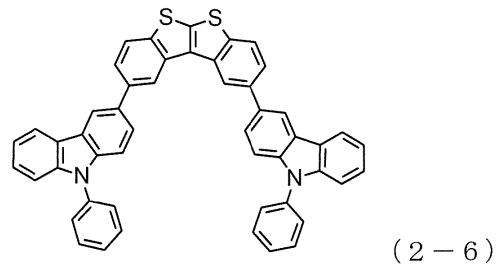
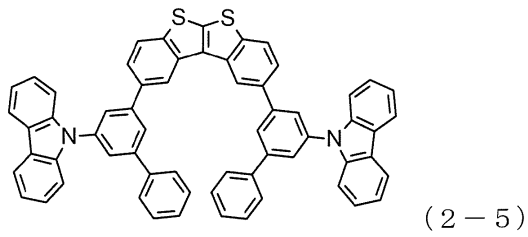
20

30

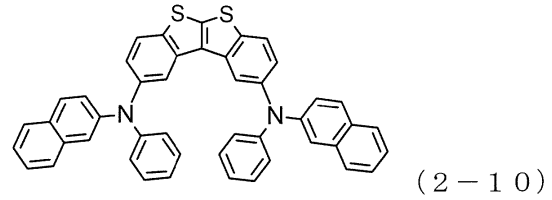
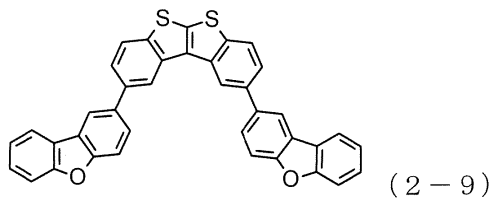
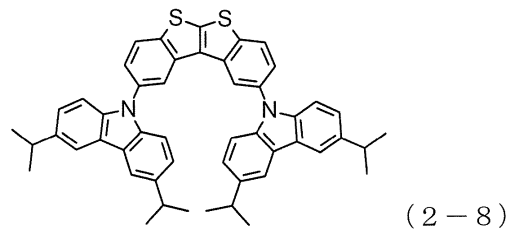
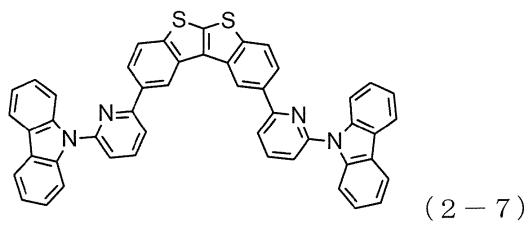
40



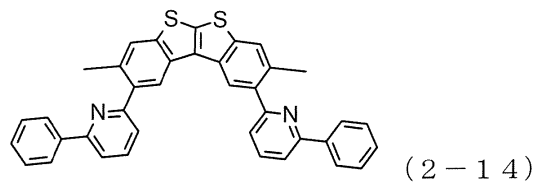
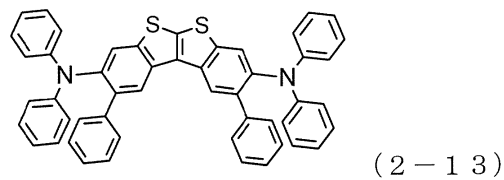
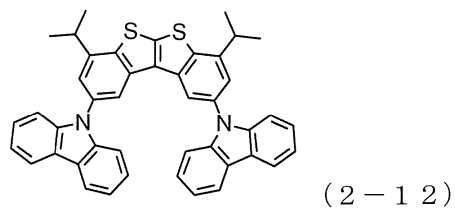
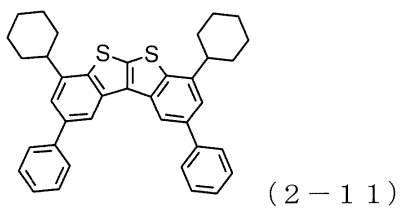
10



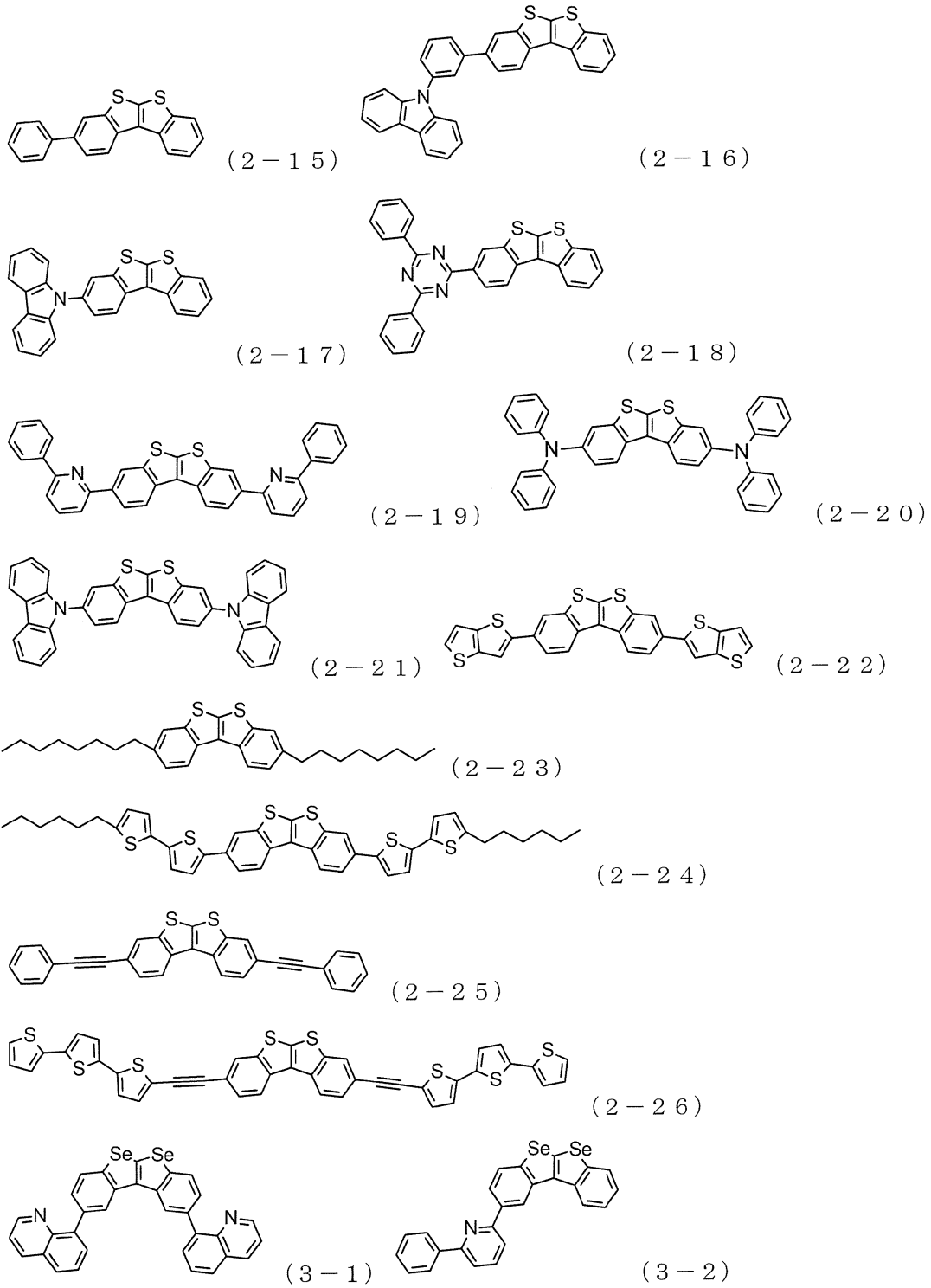
20



30



40



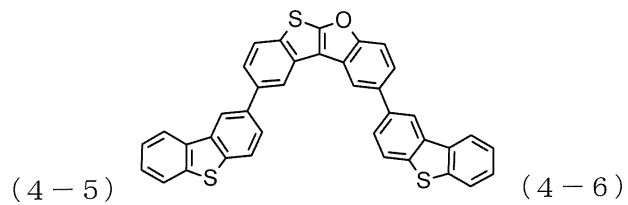
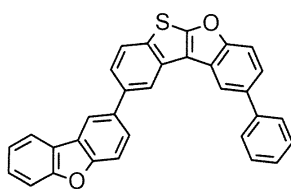
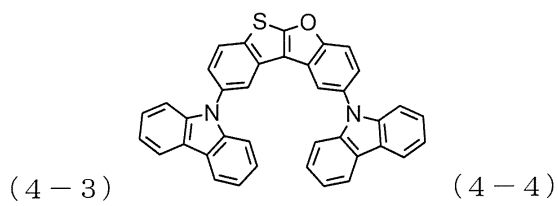
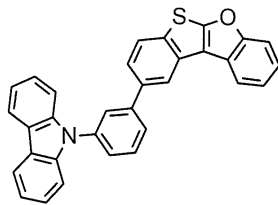
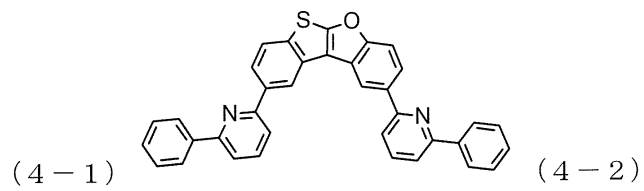
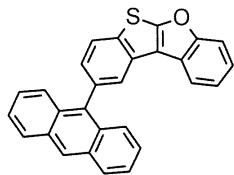
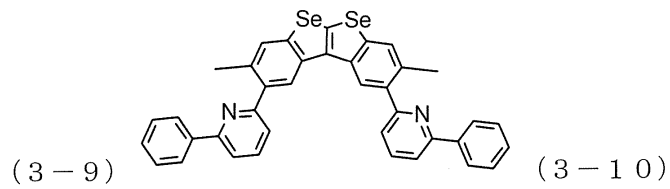
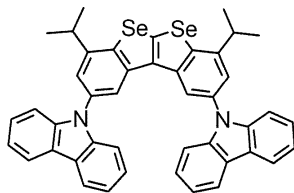
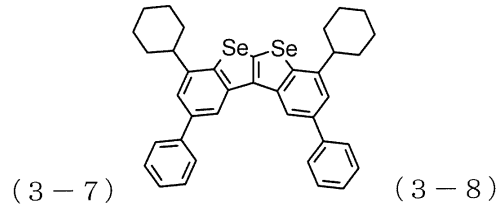
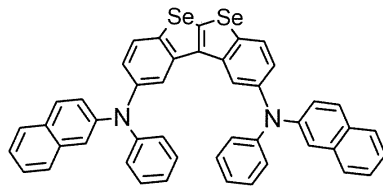
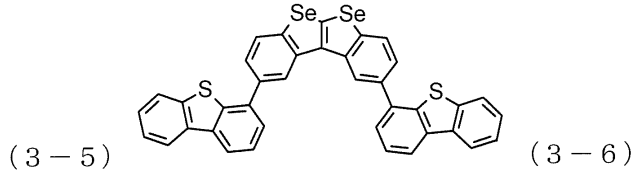
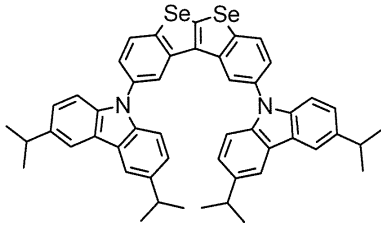
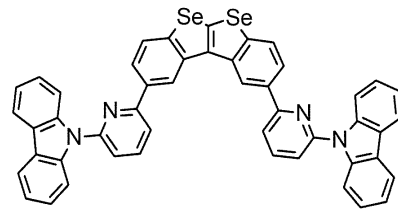
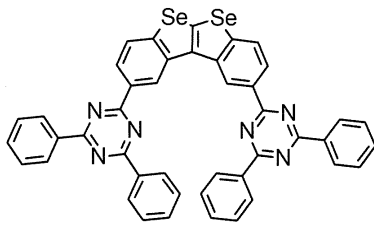
10

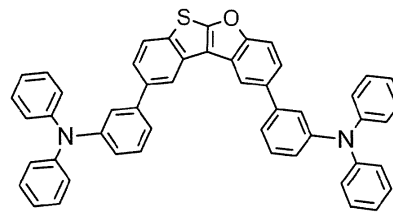
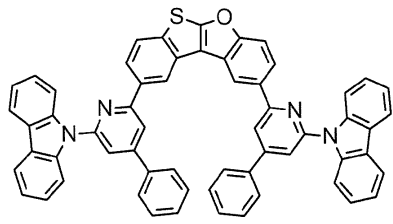
20

30

40

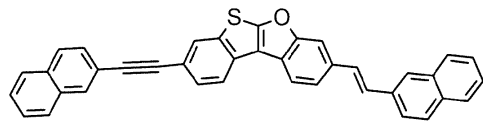
【 0 0 6 5 】



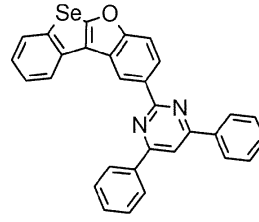


(4-7)

(4-8)

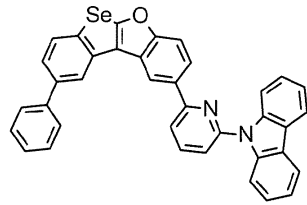


(4-9)

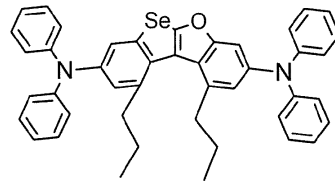


(4-10)

10

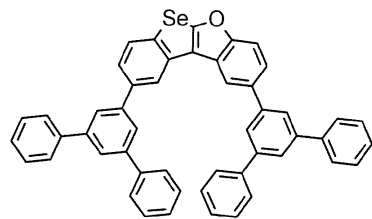


(4-11)

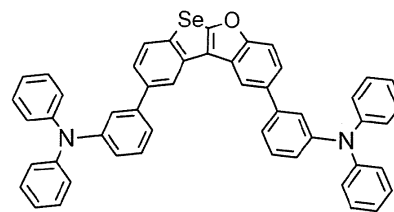


(4-12)

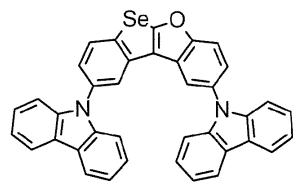
20



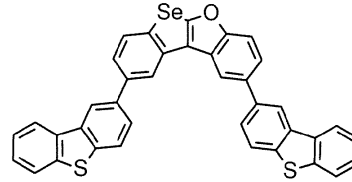
(4-13)



(4-14)

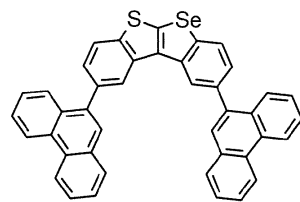


(4-15)

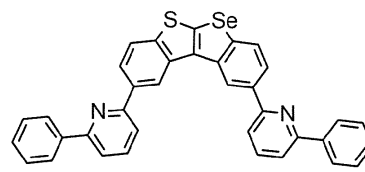


(4-16)

30



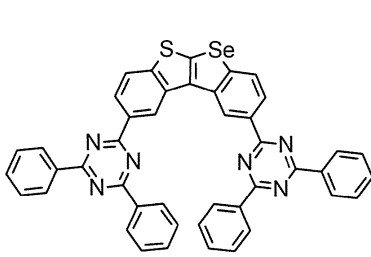
(4-17)



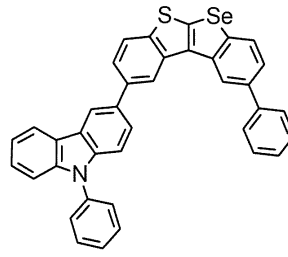
(4-18)

【 0 0 6 7 】

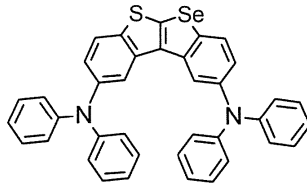
40



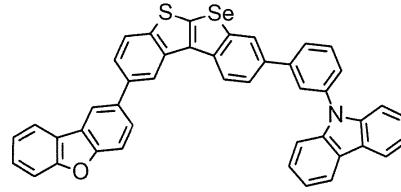
(4-19)



(4-20)



(4-21)



(4-22)

10

## 【0068】

次に、本発明の有機半導体材料および本発明の有機電子デバイスについて説明する。本発明の含カルコゲン芳香族化合物は、それ自体が有機半導体材料としての機能を有するので、有機半導体材料として有用である。本発明の有機半導体材料は、本発明の含窒素芳香族化合物を含む。本発明の有機半導体材料は、本発明の化合物を含むものであればよく、例えば、他の有機半導体材料に混合して用いてもよく、また、種々のドーパントを含んでいてもよい。ドーパントとしては、例えば、有機EL素子の発光層として用いる場合には、クマリン、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体および蛍光色素、イリジウム錯体や白金錯体等の貴金属錯体を用いることができる。

20

## 【0069】

本発明の有機電子デバイスは、本発明の有機半導体材料を用いた有機電子デバイスである。すなわち、本発明の有機電子デバイスは、本発明の含カルコゲン芳香族化合物を含む有機電子デバイスである。具体的には、本発明の有機電子デバイスは、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層が本発明の化合物を含む。

## 【0070】

本発明の有機電子デバイスは、種々の態様とすることができるが、好適態様の一つとして、有機EL素子が挙げられる。具体的には、基板上に、陽極、発光層を含む有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子からなる有機電子デバイスであって、前記有機層が本発明の化合物を含む有機電子デバイスである。

30

## 【0071】

本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

## 【0072】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表す。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

40

## 【0073】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正

50

孔輸送層 4、陽極 2 の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【 0 0 7 4 】

本発明の化合物は有機 E L 素子中のいずれの層にも使用できる。発光層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、電子輸送層で使用することが好ましく、発光層、正孔輸送層、電子阻止層として使用することが特に好ましい。

【 0 0 7 5 】

- 基板 -

本発明の有機 E L 素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機 E L 素子に慣用されているものであればよく、例えば、

10

【 0 0 7 6 】

- 陽極 -

有機 E L 素子における陽極としては、仕事関数の大きい ( 4 e V 以上 ) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては A u 等の金属、C u I、インジウムチンオキシド ( I T O )、S n O<sub>2</sub>、Z n O 等の導電性透明材料が挙げられる。また、I D I X O ( I n<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Z n O ) 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は ( 1 0 0 μ m 以上程度 )、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を 1 0 % より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常 1 0 ~ 1 0 0 0 n m、好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 n m の範囲で選ばれる。

20

【 0 0 7 7 】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい ( 4 e V 以下 ) 金属 ( 電子注入性金属と称する )、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム ( A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) 混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム ( A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常 1 0 n m ~ 5 μ m、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 n m の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 E L 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

30

40

【 0 0 7 8 】

また、陰極に上記金属を 1 ~ 2 0 n m の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【 0 0 7 9 】

- 発光層 -

発光層は蛍光発光層、燐光発光層のいずれでも良いが、燐光発光層であることが好まし

50

い。

【0080】

発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも1種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

【0081】

発光層における蛍光発光材料としては、一般式(1)で表される化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、多数の特許文献等により知られている蛍光発光材料を選択して使用することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルプタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくは、ナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アントラントレン、ナフト[2, 1-f]イソキノリン、 $\beta$ -ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6, 5-f]キノリン、又はベンゾチオファントレンなどが挙げられる。これらは置換基としてアリール基、複素芳香環基、ジアリールアミノ基、又はアルキル基を有していてもよい。

【0082】

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲にあることがよい。

【0083】

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。第57回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(19p-ZK-4及び19p-ZK-5)に示されているように、特定の蛍光発光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射し、熱活性遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を用いた有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があっても良い。

【0084】

発光層が燐光発光層である場合、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

【0085】

10

20

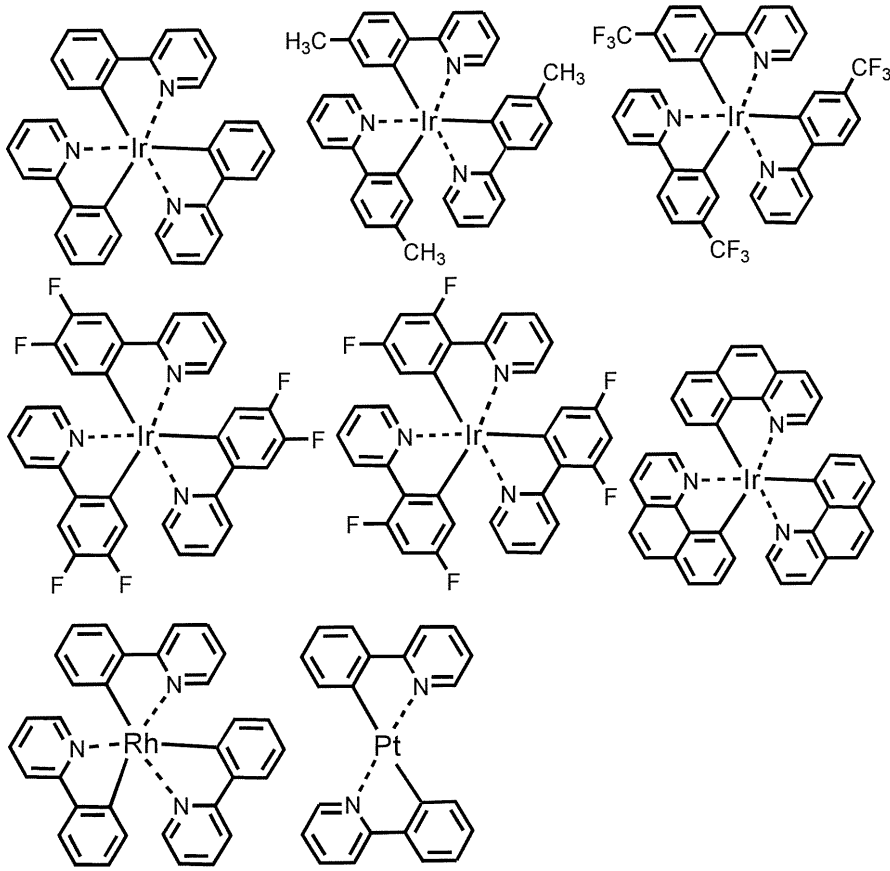
30

40

50

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(py)<sub>3</sub>等の錯体類、(Bt)<sub>2</sub>Iracac等の錯体類、(Btp)Ptacac等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

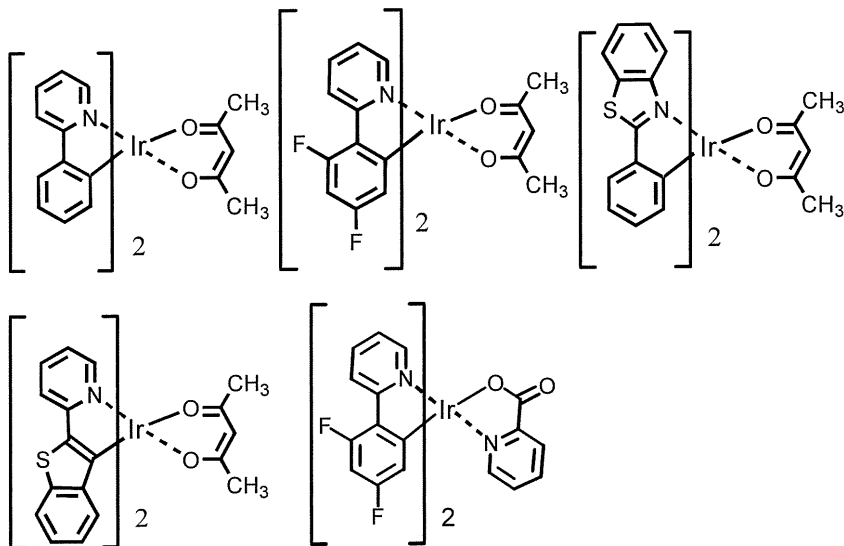
【 0 0 8 6 】



10

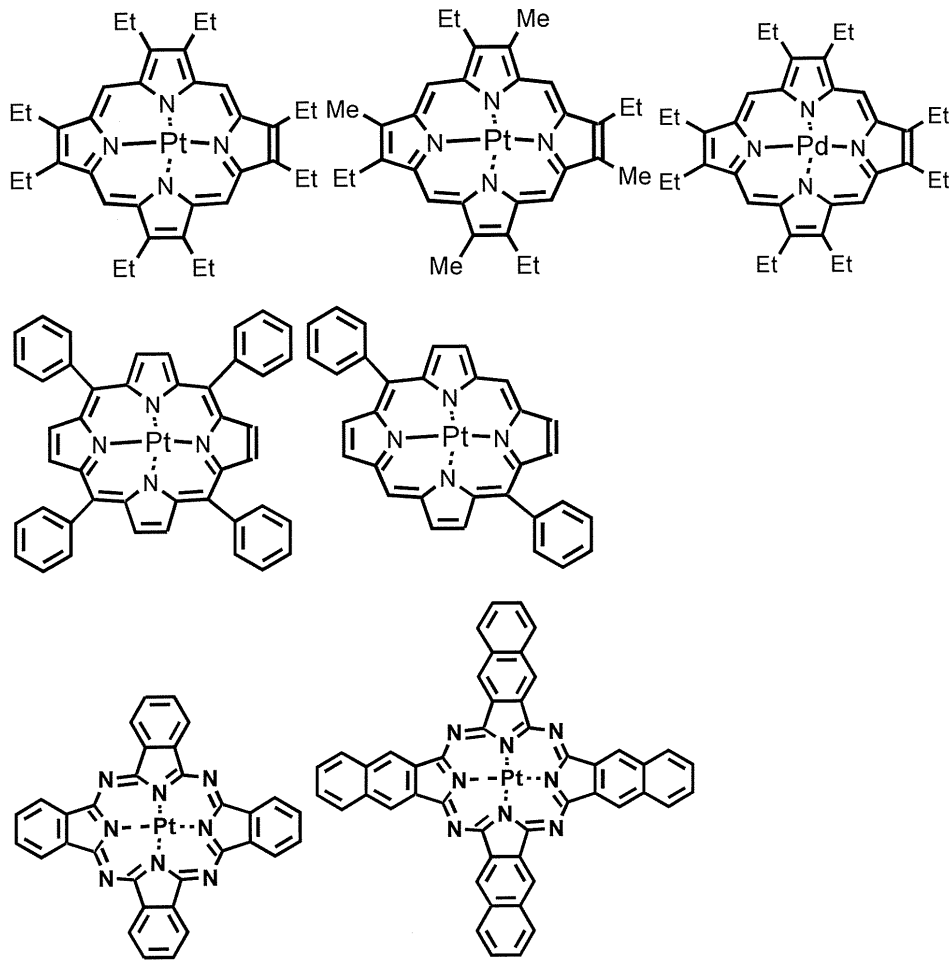
20

30



40

【 0 0 8 7 】



10

20

## 【0088】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは5～30重量%である。

30

## 【0089】

発光層におけるホスト材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることが好ましい。しかし、該化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料は本発明の化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、本発明の化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

## 【0090】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

## 【0091】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロ

40

50

シアニン誘導体、8 キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、又はポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0092】

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。注入材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

10

【0093】

- 正孔阻止層 -

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0094】

正孔阻止層には一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

20

【0095】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0096】

電子阻止層の材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

30

【0097】

- 励起子阻止層 -

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

40

【0098】

励起子阻止層の材料としては、一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、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(III)(BA1q)が挙げられる。

【0099】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

50

## 【 0 1 0 0 】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、芳香族アミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、ポルフィリン化合物、スチリルアミン化合物、及び導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

10

## 【 0 1 0 1 】

- 電子輸送層 -

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

## 【 0 1 0 2 】

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には一般式(1)で表される本発明の化合物を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

20

## 【 0 1 0 3 】

本発明の化合物を含む有機電子デバイスの別の好適態様の一つとして、有機TFE素子が挙げられる。具体的には、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有する有機TFE素子からなる有機電子デバイスであって、前記有機半導体層が本発明の化合物を含む有機電子デバイスである。

30

## 【 0 1 0 4 】

本発明の有機TFE素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機TFE素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

## 【 0 1 0 5 】

図2及び図3は、有機TFE素子の構造例を示す断面図であり、8は基板、9はゲート電極、10は絶縁層、11は有機半導体層、12はソース電極、13はドレイン電極を各々表わす。

40

## 【 0 1 0 6 】

- 基板 -

基板は、特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができる。基板としては、例えば、ガラス(例えば、石英ガラス)、シリコン、セラミック、プラスチックが挙げられる。プラスチックとしては、例えば、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、ポリカーボネート等の汎用の樹脂基板が挙げられる。樹脂基板は、酸素、水蒸気等のガスの透過性を低くするためのガスバリア膜を積層したものであることが好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

50

- ゲート電極 -

ゲート電極は、特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができる。ゲート電極としては、例えば、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またはそれらの合金、ポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、ITO、酸化亜鉛、導電性ポリマー等の材料を用いることができる。

【0108】

- ゲート絶縁層 -

ゲート絶縁層は、特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができる。ゲート絶縁層としては、 $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiON$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、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、フッ素樹脂（PTFE、PFA、PETFE、PCTFE、CYTOP（登録商標）等）等の材料を用いることができる。

10

【0109】

- 有機半導体層 -

有機半導体層は、本発明の化合物を含むものであればよく、特に限定されない。例えば、実質的に本発明の化合物のみからなる層であってもよく、本発明の化合物以外の他の物質を含有してもよい。

【0110】

- ソース電極およびドレイン電極 -

ソース電極およびドレイン電極は、いずれも特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができる。ソース電極およびドレイン電極としては、いずれも、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またはそれらの合金、ポリシリコン、アモルファスシリコン、グラファイト、ITO、酸化亜鉛、導電性ポリマー等の材料を用いることができる。

20

【0111】

有機TFE素子における積層の構成は、基板側から、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この順に有する構成(i)、および、基板側から、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、ソース電極およびドレイン電極と、有機半導体層とをこの順に有する構成(ii)のいずれであってもよい。有機TFE素子の作製方法は、特に限定されないが、構成(i)の場合、例えば、基板上に、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、有機半導体層と、ドレイン電極およびソース電極とを順次積層するトップコンタクト法が挙げられる。構成(ii)の場合、基板上に、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、ドレイン電極およびソース電極と、有機半導体層とを順次積層するボトムコンタクト法が挙げられる。

30

【0112】

ゲート電極と、ゲート絶縁層と、ソース電極およびドレイン電極とは、形成方法を特に限定されないが、いずれも、例えば、上述した材料を用いて、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、RFスパッタ法、スピンコート法、印刷法等の周知の膜作製方法により形成させることができる。有機半導体層は、形成方法を特に限定されないが、例えば、本発明の化合物又は有機半導体材料を用いて、真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等の周知の膜作製方法により形成させることができる。

40

【0113】

有機TFE素子は、用途を特に限定されないが、例えばプラスチック基板を用いたフレキシブルディスプレイの駆動用TFE素子として好適に用いられる。一般的にプラスチック基板上に無機物で構成されたTFE素子を作製することはプロセス上困難である。しかし、有機TFE素子からなる本発明の有機電子デバイスの作製工程では、上述したように真空蒸着法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等のプロセスを用い、高温プロセスを使用しないため、プラスチック基板上に画素駆動用のTFE素子を形成しうる。特に、本発明の化合物は、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン等の汎用有機溶媒

50

に可溶であるため、スピコート法、インクジェット法、印刷法等の低コストプロセスを適用可能であり、安価なペーパーライク（フレキシブル）ディスプレイの作製に適している。

【0114】

本発明の化合物を含む有機電子デバイスの別の好適態様の一つとして、光起電力素子、好ましくは有機薄膜太陽電池が挙げられる。具体的には、基板上に、正極、有機半導体層及び負極とを有する光起電力素子であって、前記有機半導体層が本発明の化合物を含む有機電子デバイスである。

【0115】

本発明の光起電力素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の光起電力素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0116】

図4は本発明に用いられる一般的な光起電力素子の構造例を示す断面図であり、14は基板、15は正極、16は有機半導体層、17は負極を各々表わす。また、図5は有機半導体層が積層されている場合の構造例を示す断面図であり、16-aは電子供与性有機半導体層、16-bは電子受容性有機半導体層である。

【0117】

- 基板 -

基板は、特に限定されず、例えば、従来公知の構成とすることができる。機械的、熱的強度を有し、透明性を有するガラス基板や透明性樹脂フィルムを使用することが好ましい。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0118】

- 電極 -

電極材料としては、一方の電極には仕事関数の大きな導電性素材、もう一方の電極には仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となる。この仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケルなどの金属のほか、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）が好ましく用いられる。ここで、正極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する正孔輸送層を用いた場合においては、正極に用いられる導電性素材は正孔輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

【0119】

仕事関数の小さな導電性素材を用いた電極は負極となるが、この仕事関数の小さな導電性素材としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムが使用される。また、錫や銀、アルミニウムも好ましく用いられる。さらに、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。また、負極と電子輸送層の界面にフッ化リチウムやフッ化セシウムなどの金属フッ化物を導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。ここで、負極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する電子輸送層を用いた場合においては、負極に用いられる導電性素材は電子輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 0 】

- 有機半導体層 -

有機半導体層は本発明の化合物を含む。すなわち、本発明の化合物を含む電子供与性有機材料および電子受容性有機材料を含む。これらの材料は混合されていることが好ましく、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料が分子レベルで相溶しているか、相分離していることが好ましい。この相分離構造のドメインサイズは特に限定されるものではないが通常1 nm以上50 nm以下のサイズである。また、電子供与性有機材料と電子受容性有機材料が積層されている場合は、p型半導体特性を示す電子供与性有機材料を有する層が正極側、n型半導体特性を示す電子受容性有機材料を有する層が負極側であることが好ましい。有機半導体層は5 nm ~ 500 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm ~ 300 nmである。積層されている場合は、本発明の電子供与性有機材料を有する層は上記厚さのうち1 nm ~ 400 nmの厚さを有していることが好ましく、より好ましくは15 nm ~ 150 nmである。

10

## 【 0 1 2 1 】

電子供与性有機材料は、一般式(1)で表される本発明の化合物のみからなるものでもよいし、他の電子供与性有機材料を含んでもよい。他の電子供与性有機材料としては、例えばポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾール-チオフェン系共重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H<sub>2</sub>フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)、銅フタロシアニン(CuPc)、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)などのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン(NPD)などのトリアリールアミン誘導体、4,4'-ジ(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)などのカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体(ターチオフェン、クウォーターチオフェン、セキシチオフェン、オクチチオフェンなど)などの低分子有機化合物が挙げられる。

20

## 【 0 1 2 2 】

一般式(1)で表される本発明の化合物は電子供与性(p型半導体特性)を示すため、本発明の光起電力素子用材料は、さらに電子受容性有機材料(n型有機半導体)を含有することが好ましい。本発明の化合物と電子受容性有機材料を組み合わせることにより、光起電力素子の光電変換効率をより向上させることができる。

30

## 【 0 1 2 3 】

本発明の光起電力素子で用いる電子受容性有機材料とは、n型半導体特性を示す有機材料であり、例えば1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(NTCDA)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド(PTCDA)、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリックビスベンズイミダゾール(PTCBI)、N,N'-ジオクチル-3,4,9,10-ナフチルテトラカルボキシジイミド(PTCDI-C<sub>8</sub>H)、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ジ(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)などのオキサゾール誘導体、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)などのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラレン化合物(C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>94</sub>を始めとする無置換のものと、[6,6]-フェニル C<sub>61</sub> ブチリックアシッドメチルエステル([6,6]-PCBM)、[5,6]-フェニル C<sub>61</sub> ブチリックアシッドメチルエステル([5,6]-PCBM)、[6,6]-フェニル C<sub>61</sub> ブチリックアシッドヘキシルエステル([6,6]-PCBH)、[6,6]-フェニル C<sub>61</sub> ブチリックアシッドドデシルエステル([6,6]-PCBD)、フェニ

40

50

ル C 7 1 ブチリックアシッドメチルエステル ( P C 7 0 B M )、フェニル C 8 5 ブチリックアシッドメチルエステル ( P C 8 4 B M ) など)、カーボンナノチューブ ( C N T )、ポリ - p - フェニレンビニレン系重合体にシアノ基を導入した誘導体 ( C N - P P V ) などが挙げられる。中でも、フラレン化合物は電荷分離速度と電子移動速度が速いため、好ましく用いられる。

#### 【 0 1 2 4 】

本発明の光起電力素子では、正極と有機半導体層の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ポリチオフェン系重合体、ポリ - p - フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子や、フタロシアニン誘導体 ( H 2 P c、C u P c、Z n P c など)、ポルフィリン誘導体などの p 型半導体特性を示す低分子有機化合物が好ましく用いられる。特に、ポリチオフェン系重合体であるポリエチレンジオキシチオフェン ( P E D O T ) や P E D O T にポリスチレンスルホネート ( P S S ) が添加されたものが好ましく用いられる。正孔輸送層は 5 n m ~ 6 0 0 n m の厚さが好ましく、より好ましくは 3 0 n m ~ 2 0 0 n m である。

10

#### 【 0 1 2 5 】

また、本発明の光起電力素子は、有機半導体層と負極の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料として、特に限定されるものではないが、上述の電子受容性有機材料 ( N T C D A、P T C D A、P T C D I - C 8 H、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラレン化合物、C N T、C N - P P V など) のように n 型半導体特性を示す有機材料が好ましく用いられる。電子輸送層は 5 n m ~ 6 0 0 n m の厚さが好ましく、より好ましくは 3 0 n m ~ 2 0 0 n m である。

20

#### 【 0 1 2 6 】

また、本発明の光起電力素子は、1つ以上の中間電極を介して2層以上の有機半導体層を積層 ( タンデム化 ) して直列接合を形成してもよい。例えば、基板 / 正極 / 第 1 の有機半導体層 / 中間電極 / 第 2 の有機半導体層 / 負極という積層構成を挙げることができる。このように積層することにより、開放電圧を向上させることができる。なお、正極と第 1 の有機半導体層の間、および、中間電極と第 2 の有機半導体層の間に上述の正孔輸送層を設けてもよく、第 1 の有機半導体層と中間電極の間、および、第 2 の有機半導体層と負極の間に上述の正孔輸送層を設けてもよい。

30

#### 【 0 1 2 7 】

このような積層構成の場合、有機半導体層の少なくとも1層が一般式 ( 1 ) で表される本発明の化合物を含み、他の層には、短絡電流を低下させないために、本発明の電子供与性有機材料とはバンドギャップの異なる電子供与性有機材料を含むことが好ましい。このような電子供与性有機材料としては、例えば上述のポリチオフェン系重合体、ポリ - p - フェニレンビニレン系重合体、ポリ - p - フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H 2 フタロシアニン ( H 2 P c )、銅フタロシアニン ( C u P c )、亜鉛フタロシアニン ( Z n P c ) などのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ ( 3 - メチルフェニル ) - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミン ( T P D )、N, N' - ジナフチル - N, N' - ジフェニル - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミン ( N P D ) などのトリアリールアミン誘導体、4, 4' - ジ ( カルバゾール - 9 - イル ) ビフェニル ( C B P ) などのカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体 ( ターチオフェン、クウォーターチオフェン、セキシチオフェン、オクチチオフェンなど) などの低分子有機化合物が挙げられる。

40

#### 【 0 1 2 8 】

また、ここで用いられる中間電極用の素材としては高い導電性を有するものが好ましく、例えば上述の金、白金、クロム、ニッケル、リチウム、マグネシウム、カルシウム、錫、銀、アルミニウムなどの金属や、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物 ( インジウム錫酸化物 ( I T O )、インジウム亜鉛酸化物 ( I Z O ) など

50

)、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)やPEDOTにポリスチレンスルホネート(PSS)が添加されたもの、などが挙げられる。中間電極は光透過性を有することが好ましいが、光透過性が低い金属のような素材でも膜厚を薄くすることで十分な光透過性を確保できる場合が多い。

【0129】

有機半導体層の形成には、スピンコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、パーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法、真空蒸着法など何れの方法を用いてもよく、膜厚制御や配向制御など、得ようとする有機半導体層特性に応じて形成方法を選択すればよい。

【0130】

本発明の化合物、又は本発明の化合物を含む本発明の有機半導体材料は、高電荷移動度、溶媒可溶性、酸化安定性、良好な製膜性を有しており、これを使用した有機半導体デバイスも高い特性を発揮する。本発明の有機半導体材料の特徴を生かせる具体的な有機半導体デバイスとしては、例えば、有機電界効果トランジスタや有機薄膜太陽電池を示すことができ、さらには、これらの有機半導体デバイスを組み込むことにより、有機ELパネルおよび電子ペーパー等のディスプレイ、液晶ディスプレイ、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサーに応用していくことができる。

【実施例】

【0131】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

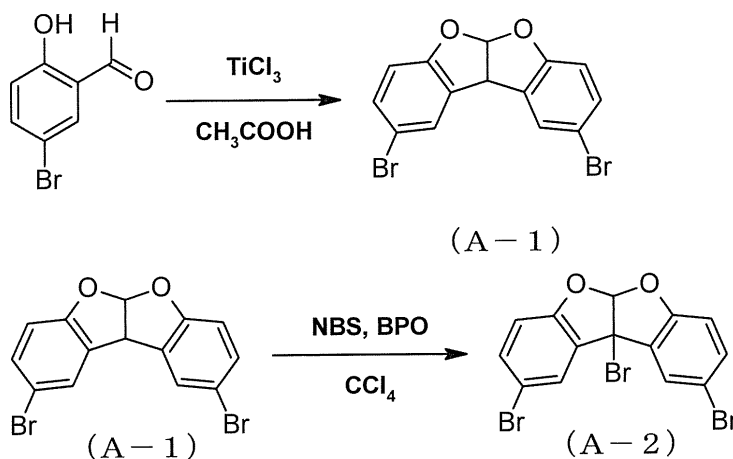
【0132】

以下に示すルートにより本発明に用いた含カルコゲン芳香族化合物を合成した。尚、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【0133】

実施例1

化合物1-1の合成



【0134】

窒素雰囲気下、5-ブロモサリチルアルデヒド50.0 g (0.25 mol)、酢酸400 mlを加え80で攪拌した。そこに三塩化チタン293.0 g(0.38 mol)を滴下し、5時間攪拌した。その後、反応溶液を室温まで冷却した。酢酸エチル500 mlを加え、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄した。その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-1を16.5 g(0.045 mol、収率36%)得た。

10

20

30

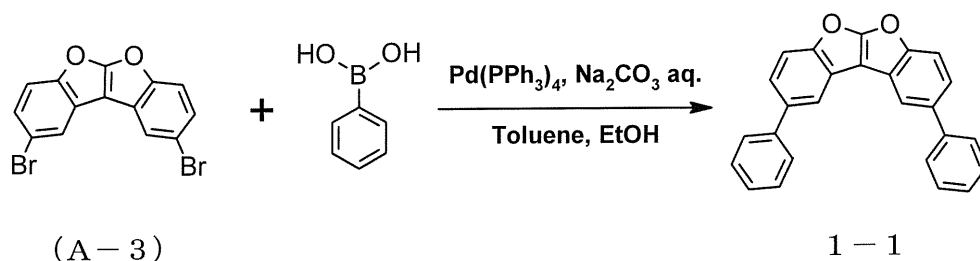
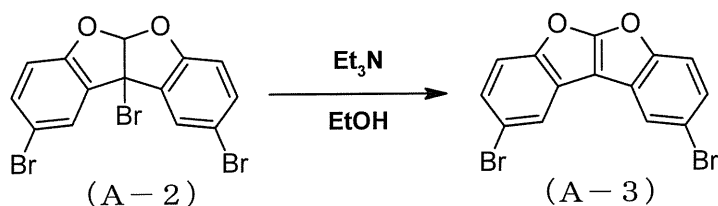
40

50

## 【 0 1 3 5 】

窒素雰囲気下、中間体 A - 1 6.8g(0.018mol)、N-ブロモスクシンイミド4.86g(0.027mol)、過酸化ベンゾイル0.26g(0.001mol)、四塩化炭素900mlを加え80℃で24時間撹拌した。その後、室温まで冷却し、無機塩をろ別した。塩化メチレンを100ml加え、有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 A - 2 を7.6 g(0.017 mol、収率92%)得た。

## 【 0 1 3 6 】



## 【 0 1 3 7 】

窒素雰囲気下、中間体 A - 2 6.0 g(0.013 mol)、トリエチルアミン100 ml、エタノール1200 mlを加え、100℃で15日間撹拌した。その後、室温まで冷却し溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 A - 3 を4.1 g(0.011 mol、収率84%)得た。

## 【 0 1 3 8 】

窒素雰囲気下、A - 3 5.0 g(0.014 mol)、フェニルボロン酸10.0 g(0.082 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[0] 1.0 g(0.0082 mol)、トルエン200 ml、エタノール100 mlを加え撹拌した。そこへ炭酸ナトリウム30.5 g(0.33 mol)を水200 mlで溶解した炭酸ナトリウム水溶液を加え、100℃で5時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物 1 - 1 を4.1 g(0.011 mol、収率81%)得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  361  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果(測定溶媒: THF- $d_8$ )を図6に示す。

## 【 0 1 3 9 】

実施例 2

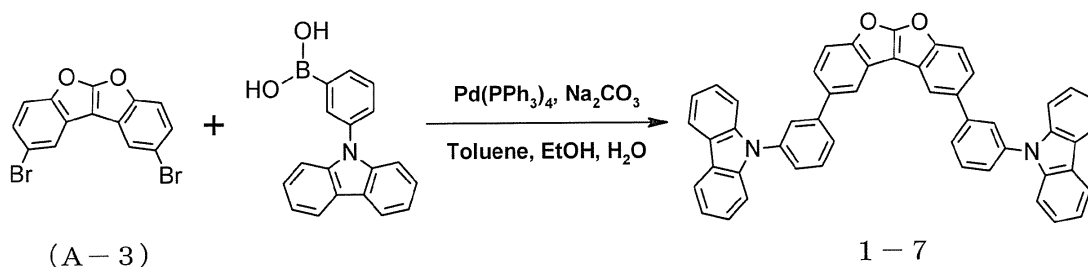
化合物 1 - 7 の合成

10

20

30

40



10

## 【0140】

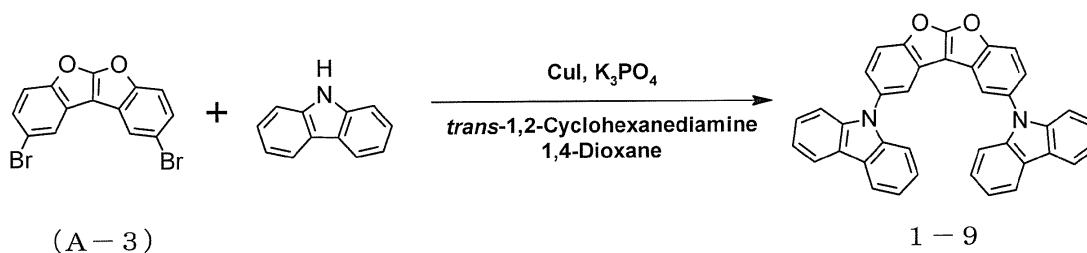
フェニルボロン酸の代わりにカルバゾリル3-フェニルボロン酸を用いた以外は化合物 1 - 1 の合成と同様にして、白色固体として化合物 1 - 7 を 3.6 g (0.0052 mol、収率 79%) を得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  691  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 (測定溶媒: THF- $d_8$ ) を図 7 に示す。

## 【0141】

## 実施例 3

## 化合物 1 - 9 の合成



20

## 【0142】

窒素雰囲気下、A - 3 4.5 g (0.012 mol)、カルバゾール 12.0 g (0.072 mol)、ヨウ化銅 1.4 g (0.0072 mol)、りん酸三カリウム 61.1 g (0.29 mol)、1,4-ジオキサン 450 ml を加え攪拌した。そこへ *trans*-1,2-シクロヘキサジアミン 6.6 g (0.058 mol)、を加え、120 で 48 時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色固体として化合物 1 - 9 を 5.2 g (0.0096 mol、収率 80%) 得た。

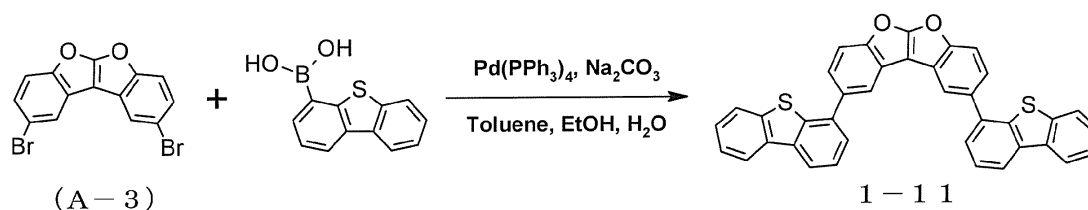
30

APCI-TOFMS,  $m/z$  539  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果 (測定溶媒: THF- $d_8$ ) を図 8 に示す。

## 【0143】

## 実施例 4

## 化合物 1 - 11 の合成



40

## 【0144】

50

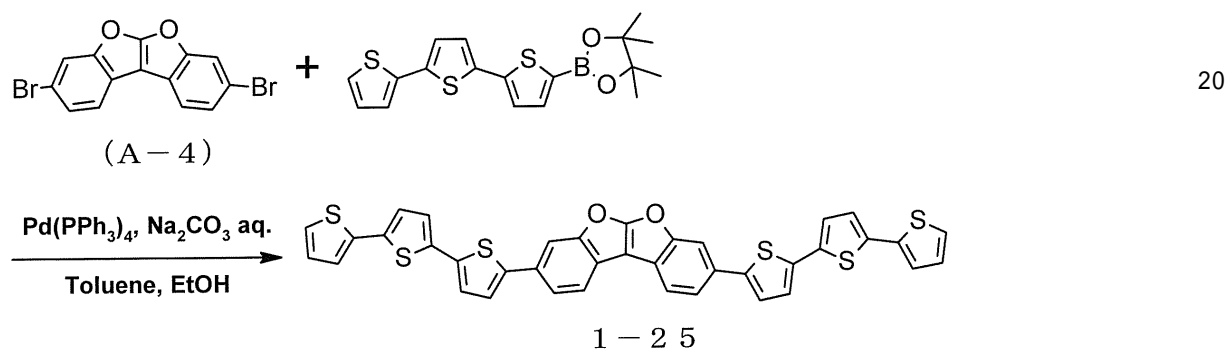
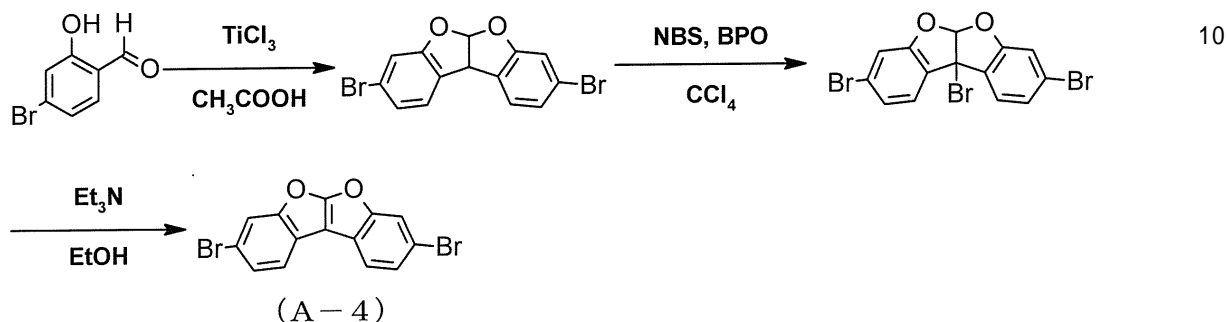
フェニルボロン酸の代わりに4-ジベンゾチオフェンボロン酸を用いた以外は化合物 1 - 1 の合成と同様にして、白色固体として化合物 1 - 1 1 を2.9 g(0.0051 mol、収率73%)を得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  573  $[M+H]^+$ 、 $^1H$ -NMR測定結果(測定溶媒: THF- $d_8$ )を図9に示す。

【0145】

実施例 5

化合物 1 - 2 5 の合成



【0146】

5-プロモサリチルアルデヒドの代わりに4-プロモサリチルアルデヒドを用いた以外は中間体 A - 3 の合成と同様にして、中間体 A - 4 を得た。

【0147】

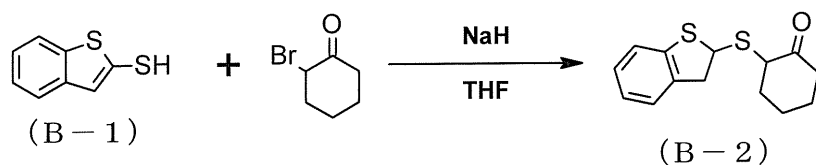
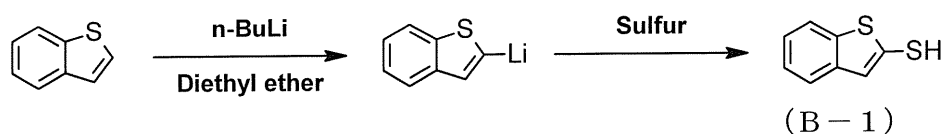
中間体 A - 3 の代わりに中間体 A - 4 を用い、フェニルボロン酸の代わりに2,2':5',2''-ターチオフェン-5-ボロン酸ピナコールエステルを用いた以外は化合物 1 - 1 の合成と同様にして、白色固体として化合物 1 - 2 5 を1.3 g(0.0018 mol、収率72%)得た。

APCI-TOFMS,  $m/z$  701  $[M+H]^+$

【0148】

実施例 6

化合物 2 - 1 6 の合成



## 【0149】

窒素雰囲気下、ベンゾ[b]チオフェン10.0 g(0.075 mol)、ジエチルエーテルを加え0 で攪拌した。そこへ1.60 M n-ブチルリチウム 51 ml (0.082 mol)を滴下し1時間攪拌した。その後0 で硫黄を2.6 g (0.082 mol)加え、室温で6時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ込み塩酸を用いてpHを1とした後、ジエチルエーテル200 mlを加えた。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。そこへテトラヒドロフラン(THF) 100 mlを加え、0 で攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウムを添加し、室温で2 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ込み塩酸を用いてpHを1とした後、ジエチルエーテル200 mlを加えた。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 1 を11.2 g(0.067 mol、収率89%)得た。

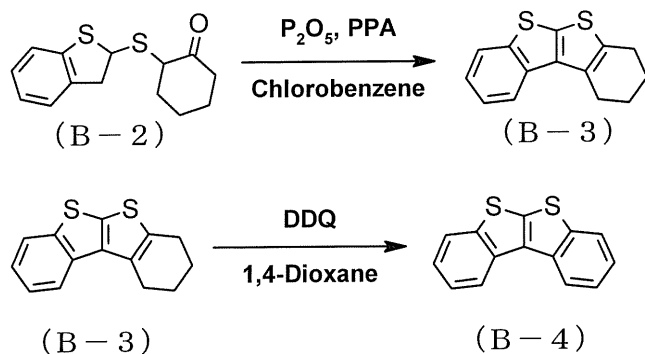
10

## 【0150】

窒素雰囲気下、62.0% 水素化ナトリウム0.5 g(0.014 mol)、THF100 mlを加え0 で攪拌した。そこへTHF50 mlに溶解した中間体 B - 1 2.0 g(0.012 mol)を滴下し、そのまま0 で1時間攪拌した。そこへTHF50 mlに溶解した2-プロモシクロヘキサノン 2.5 g(0.014 mol)を滴下し、室温まで昇温させながら2時間攪拌した。その後、メタノール100 ml、蒸留水100 mlを加え、溶媒を減圧留去した。そこへジクロロメタン200 mlを加え、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 2 2.6 g(0.01 mol、収率84%)得た。

20

## 【0151】



30

## 【0152】

窒素雰囲気下、五酸化ニリン3.2 g (0.011 mol)、ポリリン酸1.0 g、クロロベンゼン100 mlを加え室温で攪拌した。そこへ、クロロベンゼン50 mlに溶解した中間体 B - 2 3.0 g (0.011 mol)を滴下し、170 で18時間攪拌した。反応終了後、室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去した。次にクロロホルム100 mlを加え有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 3 1.9 g (0.0077 mol、収率70%)得た。

40

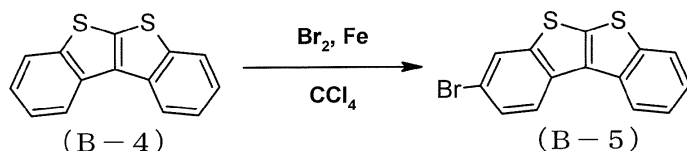
## 【0153】

窒素雰囲気下、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン4.6 g (0.020 mol)、1,4-ジオキサソラン100 mlを加え、120 で攪拌した。そこへ、1,4-ジオキサソラン100 mlに溶解した中間体 G 5.0 g (0.020 mol)を滴下し、50時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。そこへジクロロメタンを200 ml加え、

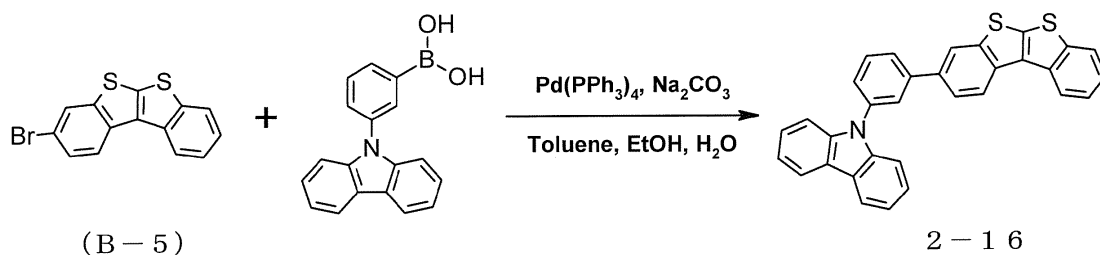
50

有機層を蒸留水 (2 × 100 ml) で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 4 3.0 g (0.012 mol、収率62%) 得た。

【 0 1 5 4 】



10



20

【 0 1 5 5 】

中間体 B - 4 4.0 g (0.017 mol)、鉄粉0.1 g (0.002 mol)、四塩化炭素100 mlを加え、0 で攪拌した。そこへ臭素1.3 g (0.017 mol)をゆっくり滴下した。その後室温で12時間攪拌した後、0 に冷却し亜硫酸ナトリウム水溶液を加えた。有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液 (3 × 100 ml) で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 5 を 2.1 g (0.006 mol、収率38%) 得た。

【 0 1 5 6 】

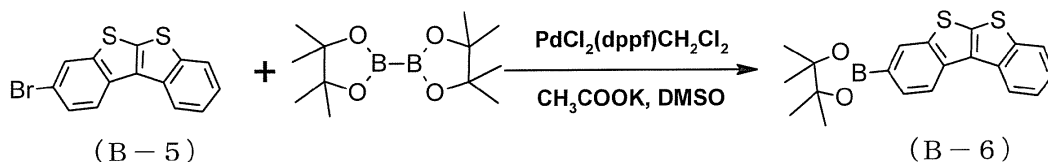
中間体 A - 3 の代わりに中間体 B - 5 を用い、フェニルボロン酸の代わりにカルバゾリル3-フェニルボロン酸を用いた以外は化合物 1 - 1 の合成と同様にして、白色固体として化合物 2 - 1 6 を1.5 g(0.003 mol、収率66%) 得た。

30

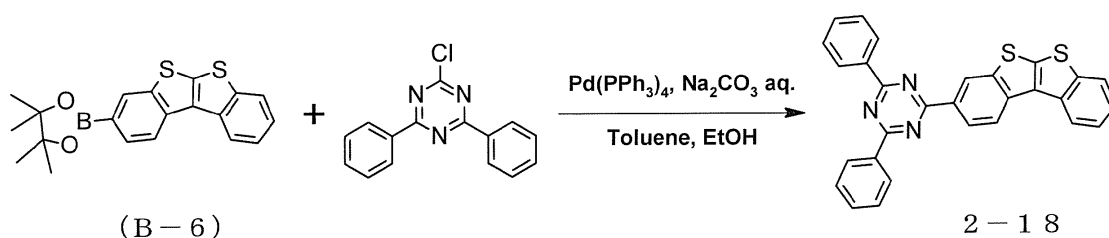
【 0 1 5 7 】

実施例 7

化合物 2 - 1 8 の合成



40



【 0 1 5 8 】

50

窒素雰囲気下、中間体 B - 5 2.0 g(0.006 mol)、ビス(ピナコラート)ジボロン1.8 g(0.007 mol)、酢酸カリウム1.8 g(0.018 mol)、ジメチルスルホキシド(DMSO)100 mlを加え60 で攪拌した。そこへ[1,1'-ビス(ビフェニルホスフィノ)-フェロセン]ジクロロリドジクロロパラジウム錯体0.15g(0.0002 mol)を加え、80 で4時間攪拌した。得られた反応溶液を水200 mlに滴下し、1時間攪拌した。その後、析出した固体をろ別し、固体をジクロロメタン200 mlに溶解させ、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 B - 6を1.6 g(0.004 mol、収率68%)得た。

【0159】

10

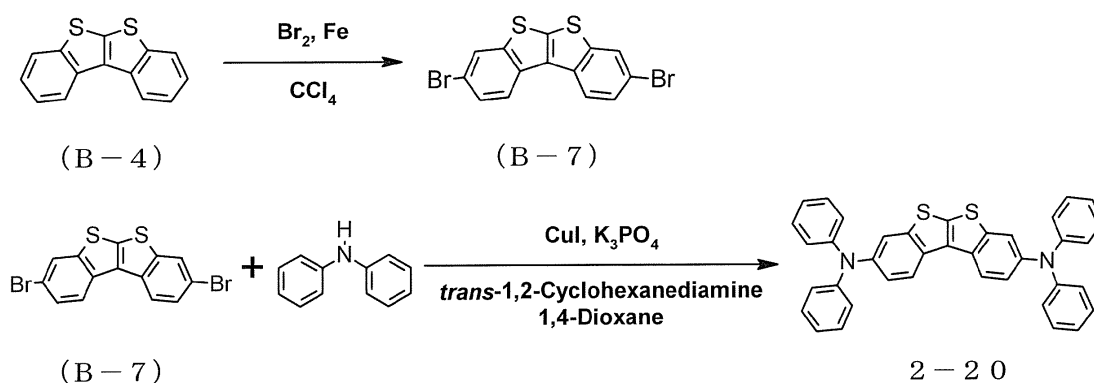
中間体 A - 3の代わりに中間体 B - 6を用い、フェニルボロン酸の代わりにジフェニルクロロトリアジンを用いた以外は化合物 1 - 1の合成と同様にして、白色固体として化合物 2 - 18を3.2 g(0.0068 mol、収率83%)得た。

【0160】

実施例 8

化合物 2 - 20の合成

【0161】



20

30

【0162】

臭素を中間体 B - 4に対して2.2倍モル量とした以外は中間体 B - 5の合成と同様にして、中間体 B - 7を得た。

【0163】

窒素雰囲気下、A - 3の代わりに中間体 B - 7を用い、カルバゾールの代わりにジフェニルアミンを用いた以外は化合物 1 - 9の合成と同様にして、白色固体として化合物 2 - 20 4.9 g(0.0085 mol、収率 85%)得た。

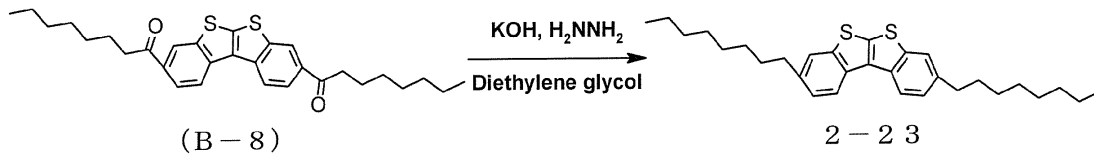
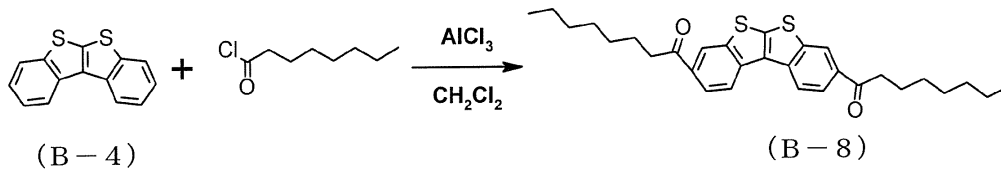
【0164】

40

実施例 9

化合物 2 - 23の合成

【0165】



10

## 【0166】

窒素雰囲気下、中間体 B - 4 2.0 g (0.0083 mol) とジクロロメタン 200 ml を加え、-10 で攪拌した。そこへ、塩化アルミニウム 5.6 g (0.042 mol) を滴下した。その後反応溶液を -78 まで冷却し、n-オクタノイルクロリド 6.8 g (0.042 mol) を滴下した。その後、-78 のまま 60 時間攪拌した。反応終了後、室温まで昇温し蒸留水 50 ml を加えた。析出した固体をろ取り、再結晶を行うことで中間体 B - 8 を 2.4 g (0.005 mol、収率 59%) 得た。

20

## 【0167】

窒素雰囲気下、中間体 B - 8 3.0 g (0.006 mol)、水酸化カリウム 1.7 g (0.03 mol)、ヒドラジン 4.9 g (0.15 mol)、ジエチレングリコール 300 ml を加え 210 で 6 時間加熱した。反応終了後室温まで冷却し、析出した固体を濾別した。その後カラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物 2 - 23 1.6 g (0.0034 mol、収率 55%) 得た。

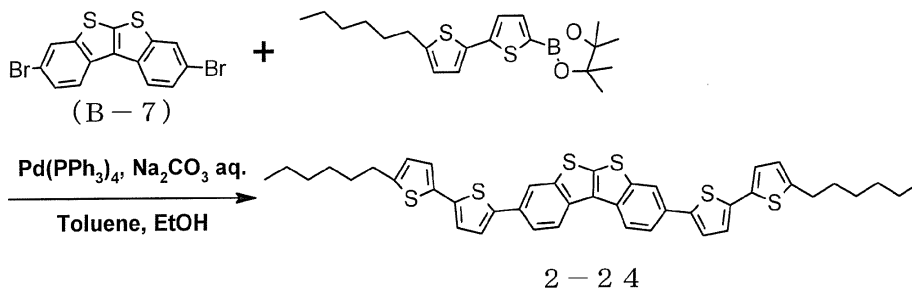
## 【0168】

実施例 10

化合物 2 - 24 の合成

## 【0169】

30



40

## 【0170】

中間体 A - 3 の代わりに中間体 B - 7 を用い、フェニルボロン酸の代わりに 5'-ヘキシル-2,2'-ピチオフェン-5-ボロン酸ピナコールエステルを用いた以外は化合物 1 - 1 の合成と同様にして、白色固体として化合物 2 - 24 を 1.4 g (0.002 mol、収率 74%) 得た。

## 【0171】

実施例 11

膜厚 110 nm の ITO からなる陽極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa で積層した。まず、ITO 上に銅フタロシアニン (CuPC) を 25 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層として 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル (NPB) を 40 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化

50

合物 1 - 1 と、燐光発光ドーパントとしてのトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40 nmの厚さに発光層を形成した。発光層中の  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の濃度は10.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(III) ( $\text{Alq}_3$ ) を20 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム ( $\text{LiF}$ ) を1.0 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム ( $\text{Al}$ ) を70 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

【0172】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。

10

【0173】

実施例12

発光層のホスト材料として、化合物1-7を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0174】

実施例13

発光層のホスト材料として、化合物1-9を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

20

【0175】

実施例14

発光層のホスト材料として、化合物1-11を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0176】

実施例15

発光層のホスト材料として、化合物1-25を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0177】

実施例16

発光層のホスト材料として、化合物2-16を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

30

【0178】

実施例17

発光層のホスト材料として、化合物2-18を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0179】

実施例18

発光層のホスト材料として、化合物2-20を用いた以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

40

【0180】

実施例12~18で作製した有機EL素子について、実施例11と同様にして $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での発光特性を測定した。いずれも、素子発光スペクトルの極大波長は530 nmであり、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。発光特性を表1に示す。

【0181】

【表 1】

	ホスト化合物	発光特性		
		輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1 1	1-1	2920	8.5	10.8
実施例 1 2	1-7	3660	8.4	13.7
実施例 1 3	1-9	3600	8.4	13.5
実施例 1 4	1-11	3410	8.1	13.2
実施例 1 5	1-25	3190	8.2	12.2
実施例 1 6	2-16	3630	8.3	13.7
実施例 1 7	2-18	3130	8.2	12.0
実施例 1 8	2-20	2980	8.5	11.0
比較例 1	CBP	2420	9.3	8.2

10

## 【0182】

## 実施例 2 1

図 2 に示す構成の有機 TFT 素子を作製し、本発明の有機半導体材料の特性を評価した。まず、約 300 nm の厚みの熱成長酸化ケイ素層を有するシリコンウェハ (n ドープ) を、硫酸 - 過酸化水素水溶液で洗浄し、イソプロピルアルコールで煮沸した後、乾燥した。得られたシリコンウェハにフォトレジストをスピンコート後、フォトマスクを介して露光機により露光した。次いで、現像液で現像を行った後、イオン交換水で洗浄し、空気乾燥した。そのパターニングされたフォトレジストが塗布されたシリコンウェハ上に、真空蒸着法により、厚さ 3 nm のクロム、更にその上に 50 nm の厚みの金を蒸着した。そのシリコンウェハを、リムーバー溶液に浸すことでシリコンウェハ上にソース電極およびドレイン電極を作製した。ソース電極およびドレイン電極が作製されたシリコンウェハをアセトンで洗浄し、さらに、イソプロピルアルコールで煮沸し乾燥した後、オクチルトリクロロシランの約  $1 \times 10^{-6}$  M トルエン溶液中に、一晚浸漬した。その後、トルエン、イソプロピルアルコールで洗浄した後、110 °C で約 10 分間加熱することで、オクチルトリクロロシラン (OTS) 処理を行った有機電界効果トランジスタ基板を作製した。チャンネル長は  $L = 25 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $W = 15.6 \mu\text{m}$  であった。

20

30

## 【0183】

次に化合物 1-1 のクロロベンゼン溶液 (1 重量%) を  $0.2 \mu\text{m}$  のシリンジフィルターを用いてろ過し、OTS 処理を行った基板上に、室温、1000 rpm、30 秒間の条件でスピンコートした。次いでそれを 80 °C で 30 分間乾燥した。この時、有機半導体層の厚さは 50 nm であった。このようにして図 2 に示す構造を有する有機電界効果トランジスタを得た。

## 【0184】

得られた有機 TFT 素子のソース電極及びドレイン電極間に -10 ~ -100 V の電圧を印加し、ゲート電圧を -30 ~ -80 V の範囲で変化させて、電圧 - 電流曲線を 25 °C の温度において求め、そのトランジスタ特性を評価した。電界効果移動度 ( $\mu$ ) は、ドレイン電流  $I_d$  を表わす下記式 (I) を用いて算出した。

40

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

## 【0185】

上記式 (I) において、L はゲート長であり、W はゲート幅である。また、 $C_i$  は絶縁層の単位面積当たりの容量であり、 $V_g$  はゲート電圧であり、 $V_t$  は閾値電圧である。また、オン / オフ比は、最大及び最小ドレイン電流値 ( $I_d$ ) の比より算出した。得られた有機電界効果トランジスタの特性を表 2 に示す。

## 【0186】

50

## 実施例 2 2

実施例 2 1 において、化合物 1 - 1 のクロロベンゼン溶液 ( 1 重量 % ) の代わりに、化合物 2 - 2 3 のクロロホルム溶液 ( 1 重量 % ) を使用し、室温にて 1 0 0 0 r p m、3 0 秒の条件でスピンコートを行ったほかは同様の操作を行い、有機 T F T 素子を作製した。得られた素子の特性を表 2 に示す。

【 0 1 8 7 】

## 実施例 2 3

実施例 2 1 において、化合物 1 - 1 のクロロベンゼン溶液 ( 1 重量 % ) の代わりに、化合物 2 - 2 4 のクロロホルム溶液 ( 1 重量 % ) を使用し、室温にて 1 0 0 0 r p m、3 0 秒の条件でスピンコートを行ったほかは同様の操作を行い、有機 T F T 素子を作製した。得られた素子の特性を表 2 に示す。

【 0 1 8 8 】

## 実施例 2 4

実施例 2 1 と同様の方法により、有機電界効果トランジスタ基板を作製した。チャンネル長は  $L = 25 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $W = 15.6 \mu\text{m}$  であった。次に、有機電界効果トランジスタ基板上に真空蒸着法にて、真空度  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  の条件にて化合物 1 - 2 5 を蒸着し、化合物 1 - 2 5 の薄膜を  $0.3 \text{nm/秒}$  にて  $100 \text{nm}$  の厚さに形成する事により、図 2 に示す構造を有する有機 T F T 素子を得た。得られた素子の特性を表 2 に示す。

【 0 1 8 9 】

【表 2】

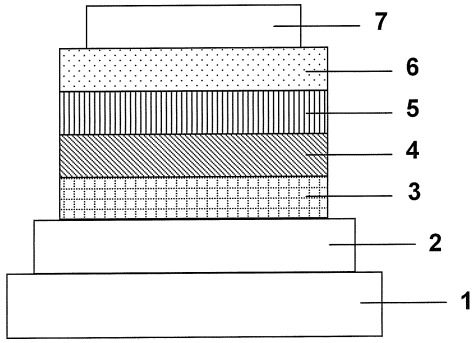
	化合物	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	オンオフ比
実施例 2 1	1 - 1	$2.8 \times 10^{-2}$	$10^5$
実施例 2 2	2 - 2 3	$8.6 \times 10^{-2}$	$10^5$
実施例 2 3	2 - 2 4	$8.8 \times 10^{-2}$	$10^5$
実施例 2 4	1 - 2 5	$9.3 \times 10^{-2}$	$10^6$

【産業上の利用の可能性】

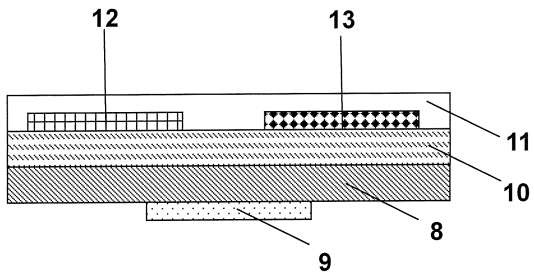
【 0 1 9 0 】

本発明の有機電界発光素子において使用される含カルコゲン芳香族化合物は、5員環上にカルコゲン原子を有する2つの芳香族複素環が[2,3-b]位で縮合した骨格を有する。この骨格に、種々の置換基を導入することによってイオン化ポテンシャル、電子親和力、三重項励起エネルギーの各種エネルギー値の制御が可能となると考えられる。こうした特定の縮合様式を有する骨格を有することで、耐電荷安定性が高くなると考えられる。また本発明の化合物は、良好な平面性を有することから材料間のスタッキング効果により高い電荷移動特性を有することが考えられる。従って本発明の有機電子デバイスは高い特性を発現することが可能となると考えられる。例えば、有機 E L パネルおよび電子ペーパー等のディスプレイ、液晶ディスプレイ、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜太陽電池、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサー等への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

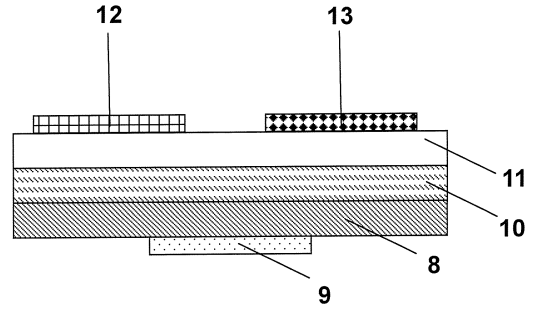
【図1】



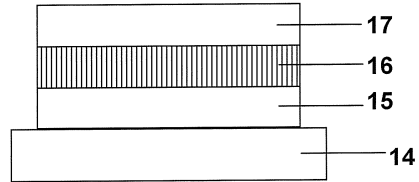
【図2】



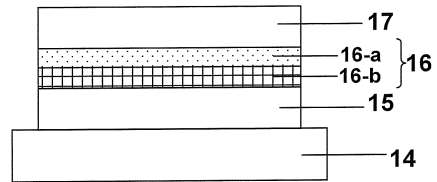
【図3】



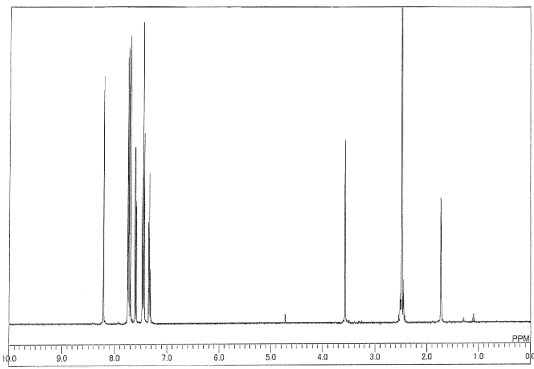
【図4】



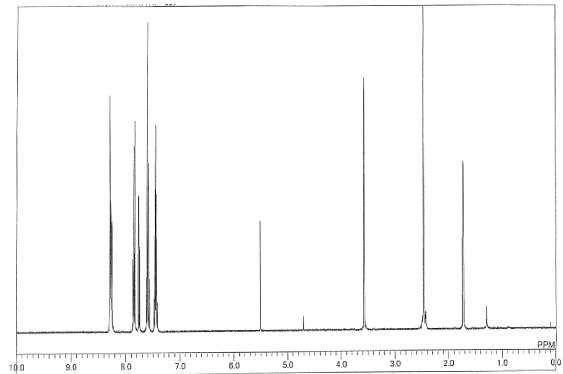
【図5】



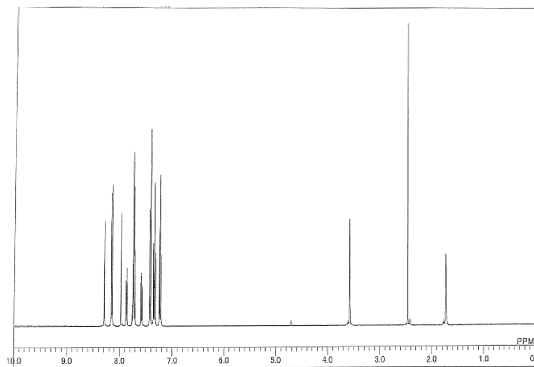
【図6】



【図8】



【図7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 7 D 493/04	(2006.01)	H 0 1 L	29/28	1 0 0 A
C 0 7 D 495/04	(2006.01)	H 0 1 L	29/28	2 5 0 H
		H 0 1 L	29/78	6 1 8 B
		C 0 7 D	493/04	1 0 1 C
		C 0 7 D	493/04	
		C 0 7 D	495/04	1 0 1

- (72)発明者 甲斐 孝弘  
 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 松本 めぐみ  
 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2009-246139(JP,A)  
 特開2009-246140(JP,A)  
 特開2010-040829(JP,A)  
 特開2009-302328(JP,A)  
 特開2009-283786(JP,A)  
 米国特許第03433874(US,A)  
 米国特許第03278552(US,A)  
 BANIHASHEMI,A. et al, Novel aromatic polyimides derived from benzofuro[2,3-b]benzofura  
 n-2,3,8,9-tetracarboxylic dianhydrid, European Polymer Journal, 2004年, Vol.40, No  
 .8, pp.1629-1635  
 BANIHASHEMI,A. et al, Synthesis and characterization of new thermally stable polybenzi  
 midazoles and poly(amide-benzimidazo, European Polymer Journal, 2002年, Vol.38, No  
 .10, pp.2119-2124  
 KIRSCH,G. et al, Synthesis of [1]benzoselenopheno[2,3-b][1]benzothiophene, Comptes Ren  
 dus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques, 1971年,  
 Vol.273, No.15, pp.902-904  
 PATAI,S. et al, Reactions of 1,1-diarylethylenes with selenium compounds, Journal of t  
 he Chemical Society [Section] C: Organic, 1971年, No.15, pp.2637-2640  
 PATAI,S. et al, Synthesis of benzoselenopheno[2,3-b]benzoselenophenes from 1,1-diaryle  
 thylenes and selenium oxychlor, Journal of the Chemical Society, 1962年, pp.734-73  
 9

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0  
 C 0 7 D 4 9 3 / 0 4  
 C 0 7 D 4 9 5 / 0 4  
 C 0 9 K 1 1 / 0 6  
 H 0 1 L 2 9 / 7 8 6  
 H 0 1 L 5 1 / 0 5  
 H 0 1 L 5 1 / 3 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

专利名称(译)	含有硫属元素芳族化合物的有机半导体材料和有机电子器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP5834014B2</a>	公开(公告)日	2015-12-16
申请号	JP2012538637	申请日	2011-10-03
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
[标]发明人	須田 充 甲斐孝弘 松本めぐみ		
发明人	須田 充 甲斐 孝弘 松本 めぐみ		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/05 H01L51/30 H01L29/786 C07D493/04 C07D495/04		
CPC分类号	C07D493/04 C07D495/04 C07D517/04 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0068 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0545 H01L51/5012 Y02E10/549 H01L27/3274		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B H05B33/22.D C09K11/06.690 C09K11/06.660 H01L29/28.100.A H01L29/28.250.H H01L29/78.618.B C07D493/04.101.C C07D493/04 C07D495/04.101		
代理人(译)	佐佐木 哉 佐野 栄一		
审查员(译)	岩井 良子		
优先权	2010271875 2010-12-06 JP 2010229961 2010-10-12 JP		
其他公开文献	JPWO2012050001A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

<p>摘要(译)</p> <p>本发明提供了含有硫属元素的新型芳香族化合物和使用该化合物的有机电子器件。该化合物是由下式(1)表示的含硫族元素的芳族化合物。使用这种含硫族元素的芳族化合物的有机电子器件的实例包括有机EL元件,有机TFT元件和光电元件。式(1)中,X表示氧,硫或硒,A表示烷基,环烷基,链烯基,炔基,芳香族烃基,芳香族杂环基或氨基,n表示每个独立地表示0到2的整数,但是两个n的总和是1到4。</p>	<table border="1"> <tr> <td>(21) 出願番号</td> <td>特願2012-538637 (P2012-538637)</td> <td>(73) 特許権者</td> <td>000006644</td> </tr> <tr> <td>(86) (22) 出願日</td> <td>平成23年10月3日 (2011.10.3)</td> <td></td> <td>新日鉄住金化学株式会社</td> </tr> <tr> <td>(86) 国際出願番号</td> <td>PCT/JP2011/072782</td> <td></td> <td>東京都千代田区外神田四丁目14番1号</td> </tr> <tr> <td>(87) 国際公開番号</td> <td>WO2012/050001</td> <td>(74) 代理人</td> <td>100132230</td> </tr> <tr> <td>(87) 国際公開日</td> <td>平成24年4月19日 (2012.4.19)</td> <td></td> <td>弁理士 佐々木 一也</td> </tr> <tr> <td></td> <td>審査請求日 平成26年9月19日 (2014.9.19)</td> <td>(74) 代理人</td> <td>100082739</td> </tr> <tr> <td>(31) 優先権主張番号</td> <td>特願2010-271875 (P2010-271875)</td> <td></td> <td>弁理士 成瀬 勝夫</td> </tr> <tr> <td>(32) 優先日</td> <td>平成22年12月6日 (2010.12.6)</td> <td>(74) 代理人</td> <td>100087343</td> </tr> <tr> <td>(33) 優先権主張国</td> <td>日本国 (JP)</td> <td></td> <td>弁理士 中村 智廣</td> </tr> <tr> <td>(31) 優先権主張番号</td> <td>特願2010-229961 (P2010-229961)</td> <td>(74) 代理人</td> <td>100088203</td> </tr> <tr> <td>(32) 優先日</td> <td>平成22年10月12日 (2010.10.12)</td> <td></td> <td>弁理士 佐野 英一</td> </tr> <tr> <td>(33) 優先権主張国</td> <td>日本国 (JP)</td> <td>(72) 発明者</td> <td>須田 充</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内</td> </tr> </table>	(21) 出願番号	特願2012-538637 (P2012-538637)	(73) 特許権者	000006644	(86) (22) 出願日	平成23年10月3日 (2011.10.3)		新日鉄住金化学株式会社	(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/072782		東京都千代田区外神田四丁目14番1号	(87) 国際公開番号	WO2012/050001	(74) 代理人	100132230	(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)		弁理士 佐々木 一也		審査請求日 平成26年9月19日 (2014.9.19)	(74) 代理人	100082739	(31) 優先権主張番号	特願2010-271875 (P2010-271875)		弁理士 成瀬 勝夫	(32) 優先日	平成22年12月6日 (2010.12.6)	(74) 代理人	100087343	(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中村 智廣	(31) 優先権主張番号	特願2010-229961 (P2010-229961)	(74) 代理人	100088203	(32) 優先日	平成22年10月12日 (2010.10.12)		弁理士 佐野 英一	(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	須田 充				福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
(21) 出願番号	特願2012-538637 (P2012-538637)	(73) 特許権者	000006644																																																		
(86) (22) 出願日	平成23年10月3日 (2011.10.3)		新日鉄住金化学株式会社																																																		
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/072782		東京都千代田区外神田四丁目14番1号																																																		
(87) 国際公開番号	WO2012/050001	(74) 代理人	100132230																																																		
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)		弁理士 佐々木 一也																																																		
	審査請求日 平成26年9月19日 (2014.9.19)	(74) 代理人	100082739																																																		
(31) 優先権主張番号	特願2010-271875 (P2010-271875)		弁理士 成瀬 勝夫																																																		
(32) 優先日	平成22年12月6日 (2010.12.6)	(74) 代理人	100087343																																																		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中村 智廣																																																		
(31) 優先権主張番号	特願2010-229961 (P2010-229961)	(74) 代理人	100088203																																																		
(32) 優先日	平成22年10月12日 (2010.10.12)		弁理士 佐野 英一																																																		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	須田 充																																																		
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内																																																		