

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5408902号
(P5408902)

(45) 発行日 平成26年2月5日 (2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日 (2013.11.15)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 13/62 (2006.01)	C O 7 C 13/62 C S P
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 O
H O 1 L 51/50 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 1 O
	H O 5 B 33/14 B

請求項の数 7 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2008-127889 (P2008-127889)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成20年5月15日 (2008.5.15)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2009-274989 (P2009-274989A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成21年11月26日 (2009.11.26)	(74) 代理人	100096828
審査請求日	平成23年5月16日 (2011.5.16)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	安部 滋幹
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	鎌谷 淳
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

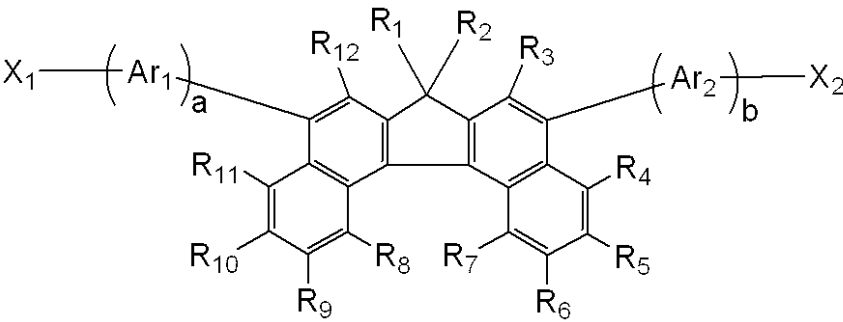
(54) 【発明の名称】 ジベンゾ [c , g] フルオレン化合物及びそれを使用した有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示される化合物であることを特徴とする、ジベンゾ [c , g] フルオレン化合物。

【化 1】



(式 [1] において、 X_1 及び X_2 は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換のアルキル基を表し、同じであっても異なってもよい。 A_{r1} 及び A_{r2} は、それぞれフェニレン基、ピレニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、フルオランテニレン基、アントリレン基及びクリセニレン基から選択されるアリーレン基を表し、同じであっても異なってもよい。尚、上記アリーレン基は、さらに置換基を有してもよい。 R_1 及び R_2 は、それぞれアルキル基を表し、同

じであっても異なってもよい。 R_3 乃至 R_{12} は、水素原子である。 a 及び b は、それぞれ0乃至3の整数である。ただし $a + b$ は1以上4以下である。 a が2以上のとき、複数の A_{r_1} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 b が2以上のとき、複数の A_{r_2} は同じであっても異なってもよい。)

【請求項2】

前記 a が0であり、前記 X_1 が水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基であることを特徴とする、請求項1に記載のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物。

【請求項3】

前記 A_{r_2} が、置換あるいは無置換のフェニレン基、置換あるいは無置換のビフェニレン基、置換あるいは無置換のターフェニレン基、置換あるいは無置換のナフチレン基、置換あるいは無置換のアントリレン基、置換あるいは無置換のフェナントリレン基、置換あるいは無置換のピレニレン基及び置換あるいは無置換のフルオレニレン基より選ばれる置換基であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物。

【請求項4】

前記 R_1 及び R_2 がメチル基であり、
前記アリーレン基が、ナフチレン基又はフルオレニレン基であることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物。

【請求項5】

陽極と陰極と、
該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、
該有機化合物層に請求項1乃至4のいずれか一項に記載のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物が少なくとも一種類含まれることを特徴とする、有機発光素子。

【請求項6】

前記ジベンゾ[c, g]フルオレン化合物が発光層に含まれることを特徴とする、請求項5に記載の有機発光素子。

【請求項7】

前記発光層がホストとゲストとから構成され、
前記ホストが前記ジベンゾ[c, g]フルオレン化合物であることを特徴とする、請求項6に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾ[c, g]フルオレン及びそれを使用した有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極と間に蛍光性有機化合物又は燐光性有機化合物を含む薄膜が挟持されている電子素子である。また各電極からホール（正孔）及び電子を注入することで、蛍光性化合物又は燐光性化合物の励起子が生成され、この励起子が基底状態に戻る際に、有機発光素子は光を放出する。

【0003】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、発光デバイスの薄型化・軽量化が可能であることが挙げられる。このことから、有機発光素子は広汎な用途への可能性を示唆している。

【0004】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気等による劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。

【0005】

さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、色純度のよい青、緑、赤の

10

20

30

40

50

発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分に解決したとはいえない。

【 0 0 0 6 】

ここで上述した問題を解決するために、有機発光素子の構成材料としてジベンゾ[c , g]フルオレン化合物が提案されている。ジベンゾ[c , g]フルオレン化合物やジベンゾ[c , g]フルオレン化合物を構成材料として使用した有機発光素子の例として、特許文献 1 及び 2、並びに非特許文献 1 が挙げられている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 に示されるジベンゾ[c , g]フルオレンは、5 位及び 9 位にオキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ジアリールアミン、カルバゾール基等のホール輸送性の複素環基が置換されている。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 2 に示されるジベンゾ[c , g]フルオレンも、5 位及び 9 位にチオフェン、カルバゾール等の複素環基が置換されている。

【 0 0 0 9 】

一方、非特許文献 1 にはジベンゾ[c , g]フルオレン骨格を有するポリマーを構成材料として使用した有機発光素子の特性について報告がなされている。ただし、ポリマー材料で示された特性は、低分子材料にそのまま反映されるとは限らない。なぜならポリマー材料は、低分子材料とは異なり分子量分布を有するものであり、様々な分子量の化合物の混合物であると共に、一定の幅を持ったエネルギー分布を持つ材料であるからである。このため、例えばポリマー材料における発光挙動は低分子材料の発光挙動とは根本的に異なるものである。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】WO 2 0 0 3 / 0 5 1 0 9 2 号パンフレット

【特許文献 2】米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 3 1 8 8 0 号明細書

【非特許文献 1】Synthesis, photophysics, and electroluminescence of poly(dibenzofluorene)s. (Wei-Zhi Wang 他, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 27, No. 14, p. 1142 (2006))

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、主に有機発光素子用材料として使用される、ジベンゾ[c , g]フルオレン化合物を提供することである。また、本発明の他の目的は、低い駆動電圧において、発光効率がよく耐久性が高い有機発光素子を提供することである。

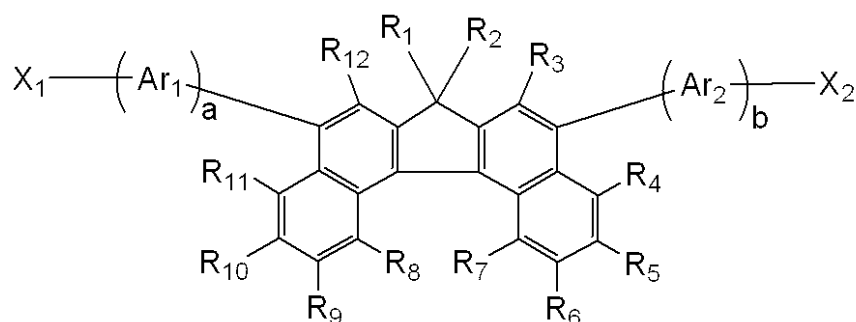
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物は、下記一般式 [1] で示される化合物であることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

【化 1】



[1]

(式 [1] において、X₁ 及び X₂ は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール

基又は置換あるいは無置換のアルキル基を表し、同じであっても異なってもよい。 Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれフェニレン基、ピレニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、フルオランテニレン基、アントリレン基及びクリセニレン基から選択されるアリーレン基を表し、同じであっても異なってもよい。尚、上記アリーレン基は、さらに置換基を有してもよい。 R_1 及び R_2 は、それぞれアルキル基を表し、同じであっても異なってもよい。 R_3 乃至 R_{12} は、水素原子である。 a 及び b は、それぞれ0乃至3の整数である。ただし $a + b$ は1以上4以下である。 a が2以上のとき、複数の Ar_1 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 b が2以上のとき、複数の Ar_2 は同じであっても異なってもよい。)

【発明の効果】

10

【0014】

本発明によれば、主に有機発光素子用材料として使用される、ジベンゾ[c, g]フルオレン化合物を提供することができる。また本発明によれば、低い駆動電圧において、発光効率がよく耐久性が高い有機発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

まず本発明のジベンゾフルオレン化合物について詳細に説明する。

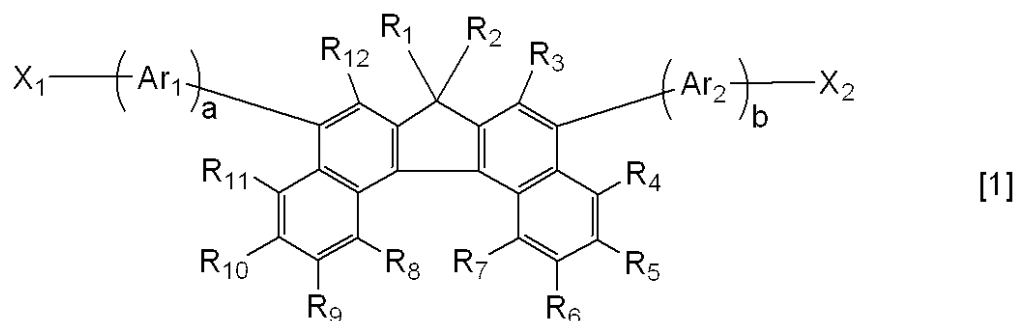
【0016】

本発明のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物は、下記一般式[1]で示される化合物であることを特徴とする。

20

【0017】

【化2】



30

【0018】

式[1]において、 X_1 及び X_2 は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換のアルキル基を表す。

【0019】

X_1 又は X_2 で表されるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、インダセニル基、ピフェニレニル基、フルオレニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラフェニル基、ナфтаセニル基、トリフェニレニル基、フルオランテニル基、ピセニル基、ペンタセニル基、ペリレニル基、ベンゾフルオランテニル基、ナフトフルオランテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【0020】

X_1 又は X_2 で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 iso -プロピル基、 n -ブチル基、 iso -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、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、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0021】

上記アリール基及びアルキル基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、ブ

50

ロピル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、フェナントリル基、クリセニル基等のアリール基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0022】

尚、 X_1 及び X_2 は同じであっても異なってもよい。

【0023】

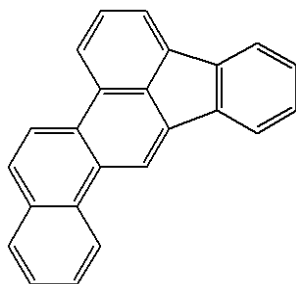
Ar_1 及び Ar_2 は、それぞれ置換あるいは無置換のアリーレン基を表す。

【0024】

Ar_1 又は Ar_2 で表されるアリーレン基として、フェニレン基、ナフチレン基、アズレニレン基、アセナフチレニレン基、インダセニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、ベンゾフルオレニレン基、テトラフェニレン基、ナфтаセニレン基、トリフェニレン基、フルオランテニレン基、ピセニレン基、ペンタセニレン基、ペリレニレン基、ベンゾフルオランテニレン基、ナフトフルオランテニレン基、下記の縮合環に由来する2価の置換基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0025】

【化3】



【0026】

ここで Ar_1 又は Ar_2 で表されるアリーレン基として、好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基及びフルオレニレン基より選ばれる置換基である。

【0027】

上記アリーレン基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基、フェナントリル基、クリセニル基等のアリール基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0028】

Ar_1 及び Ar_2 は同じであっても異なってもよい。

【0029】

R_1 乃至 R_{12} は、それぞれ水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基を表す。

【0030】

R_1 乃至 R_{12} で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、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、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0031】

上記アルキル基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキ

10

20

30

40

50

ル基、フェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、クリセニル基等のアリール基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0032】

R_1 乃至 R_{12} は同じであっても異なってもよい。

【0033】

a及びbは、それぞれ0乃至3の整数である。ただし $a + b$ は1以上4以下である。

【0034】

aが2以上のとき、複数の Ar_1 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

【0035】

bが2以上のとき、複数の Ar_2 は同じであっても異なってもよい。

【0036】

本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物において、式[1]中のaが0であり、 X_1 が水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基である態様も好ましい。

【0037】

次に、本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物の合成方法について説明する。本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物は、例えば、Tetrahedron Letters, Vol. 45, Issue 17, p. 3485 (2004)、Journal of Chemical Society, p. 679 (1941)、Macromolecular Rapid Communications, Vol. 27, No. 14, p. 1142 (2006)、Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 62, No. 2, p. 439 (1989)、European Journal of Organic Chemistry, Issue 4, p. 701 (1998)等を参考にして合成することができる。

【0038】

本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物は、具体的には以下の工程(I)、(I I)を経て合成することができる。

【0039】

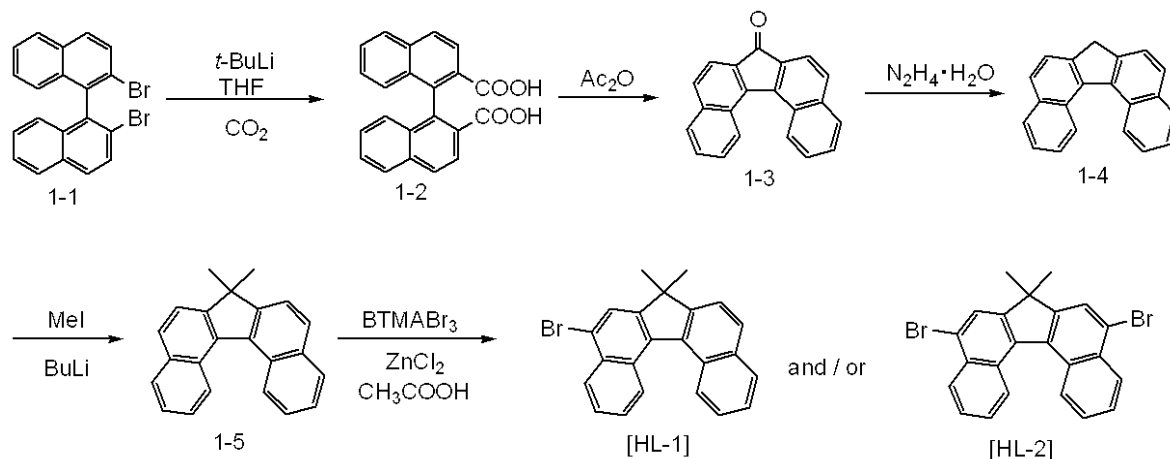
(I) ジベンゾ[c , g]フルオレンのハロゲン体又はボロン酸誘導体の合成

(I I) (I)で合成したボロン酸誘導体又はハロゲン体からカップリング反応を利用するジベンゾフルオレン化合物の合成

まず工程(I)について説明する。ジベンゾ[c , g]フルオレンの臭素置換体は、例えば、下記のScheme 1に示される方法により合成することができる。

【0040】

【化4】



Scheme 1

【0041】

尚、Scheme 1において、化合物[1 - 5]から化合物[HL - 1]又は化合物[

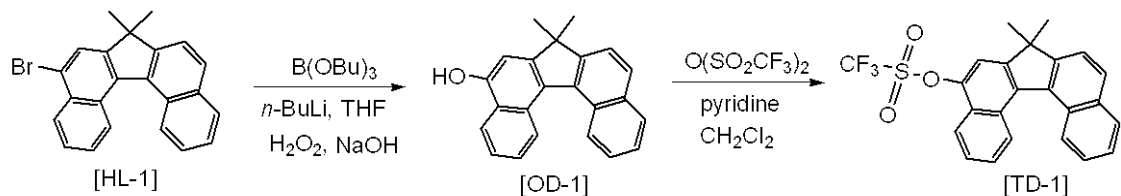
HL-2]を合成する際には、臭素化剤であるベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド(BTMABr₃)の添加量を制御する必要がある。

【0042】

尚、Scheme 1でジベンゾ[c,g]フルオレンの臭素置換体(化合物[HL-1]、化合物[HL-2])を得た後、下記のScheme 2, 3に示される方法により、臭素をメチルスルホニル基に置換してメチルスルホニル基置換体を合成してもよい。

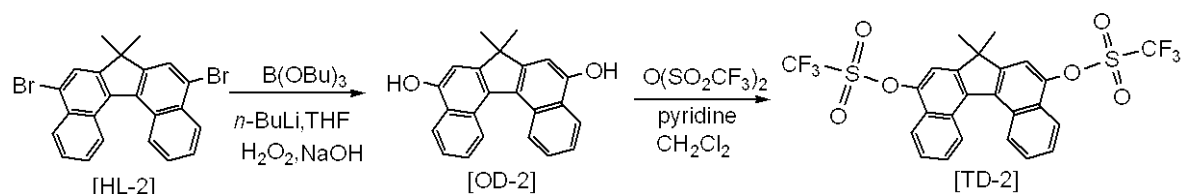
【0043】

【化5】



10

Scheme 2



20

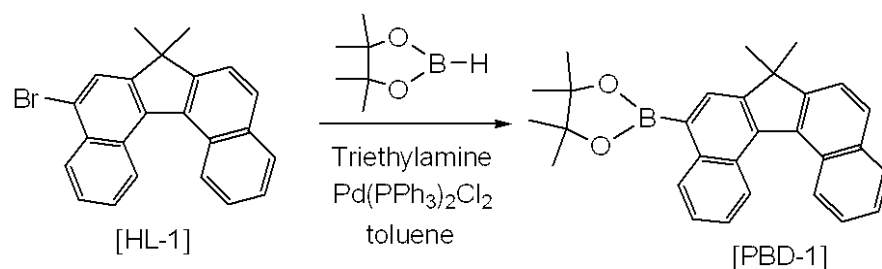
Scheme 3

【0044】

一方、下記のScheme 4, 5に示される方法により、臭素置換体である化合物[HL-1]又は化合物[HL-2]からボロン酸エステル誘導体である化合物[PBD-1]又は[PBD-2]を合成することができる。

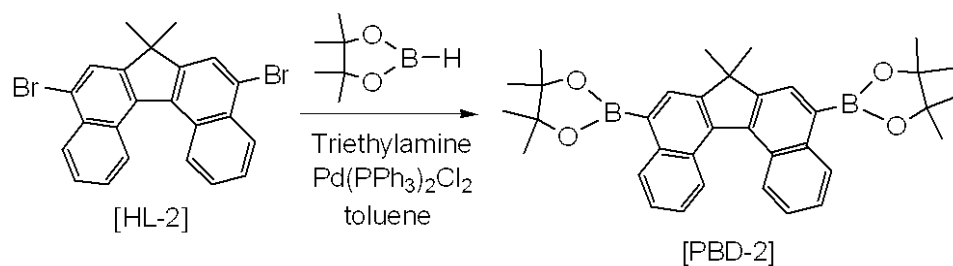
【0045】

【化6】



30

Scheme 4



40

Scheme 5

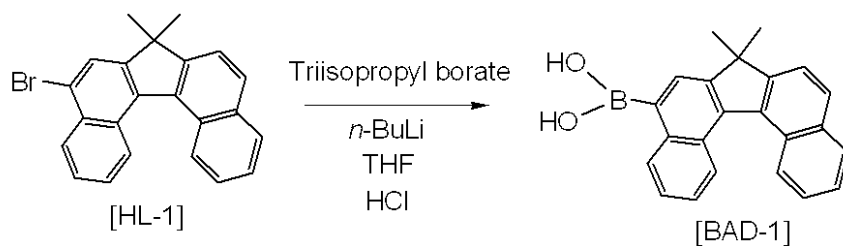
【0046】

尚、ボロン酸エステル誘導体を合成する代わりに、下記のScheme 6, 7に示される方法により、臭素置換体である化合物[HL-1]又は化合物[HL-2]からボロン酸誘導体である化合物[BAD-1]又は[BAD-2]を合成してもよい。

50

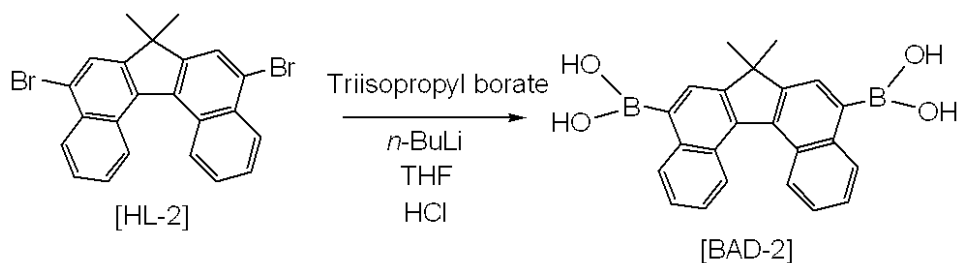
【 0 0 4 7 】

【 化 7 】



Scheme 6

10



Scheme 7

【 0 0 4 8 】

次に、工程（ⅠⅠ）について説明する。

20

【 0 0 4 9 】

工程（ⅠⅠ）を行う際に、カップリング反応の組み合わせとしては、上述した臭素置換体又はメチルスルホニル基置換体と、上述したボロン酸エステル誘導体又はボロン酸誘導体との組み合わせである。

【 0 0 5 0 】

以下にカップリング反応の具体例を挙げる。

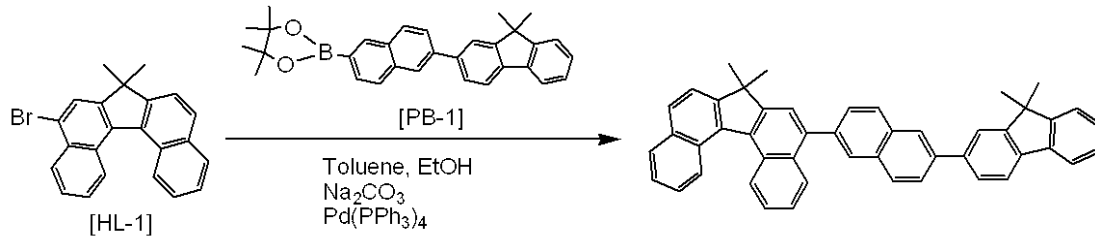
【 0 0 5 1 】

第一の例として、Scheme 8乃至Scheme 10に示される臭素置換体とボロン酸エステル誘導体又はボロン酸誘導体との組み合わせが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

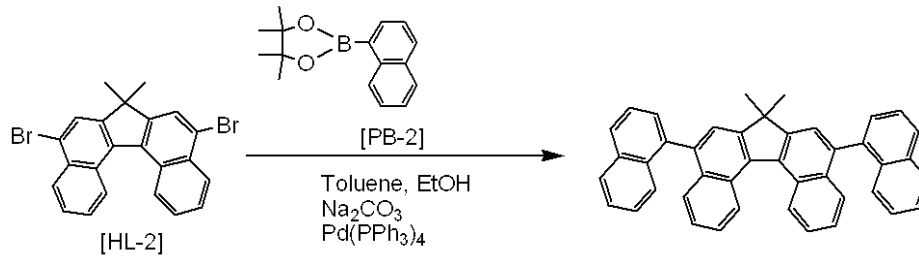
30

【化 8】

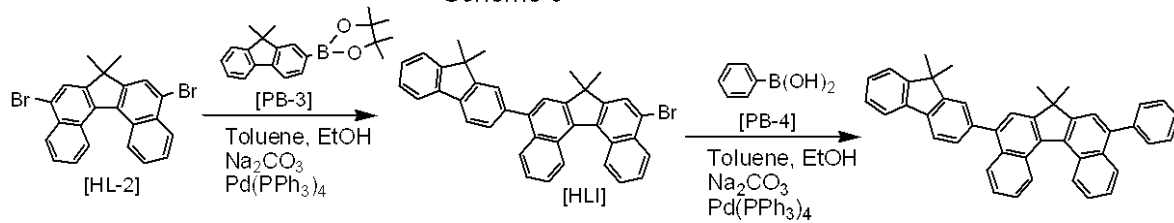


Scheme 8

10



Scheme 9



Scheme 10

20

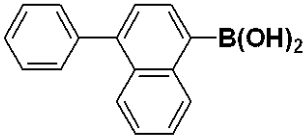
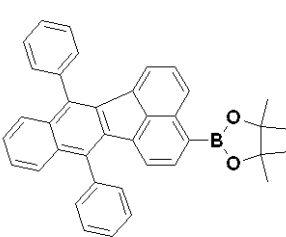
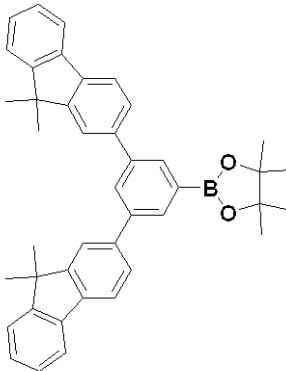
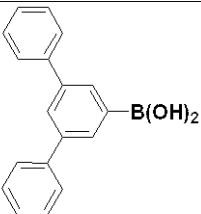
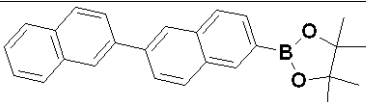
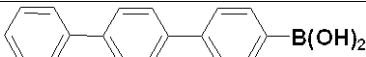
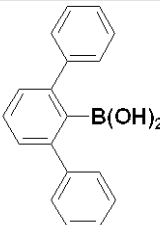
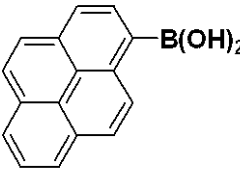
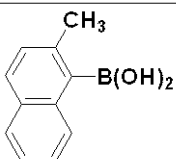
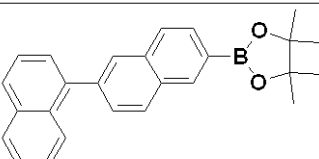
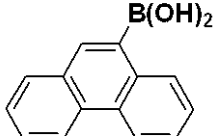
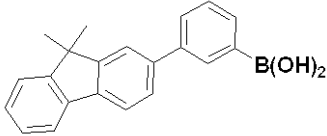
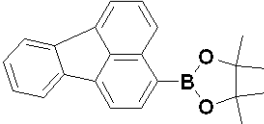
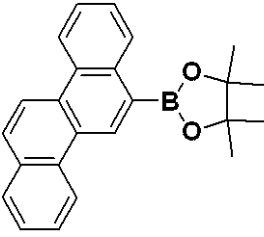
【 0 0 5 3 】

ただし、上記 Scheme 8 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体は、上記の [P B - 1] に限定されるものではない。例えば、下記表 1 に示されるボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体も使用することができる。

30

【 0 0 5 4 】

【表 1】

[PB-1]の代わりとなる化合物		
		
		
		
		
		
		

10

20

30

40

【0055】

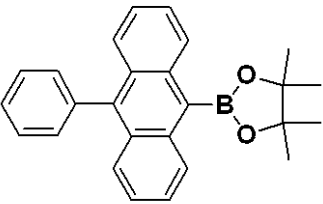
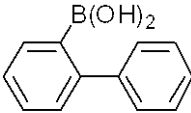
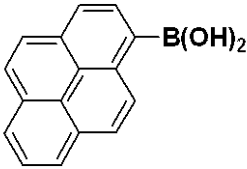
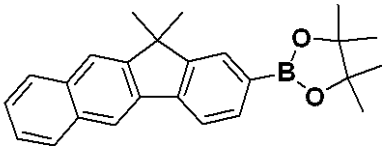
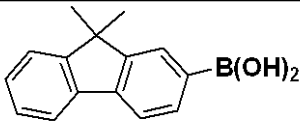
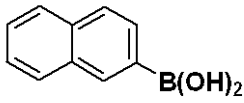
また、上記 Scheme 9 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体は、上記の [PB-2] に限定されるものではない。例えば、下記表 2 に示されるボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体も使用する

50

ことができる。

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

[P B - 2] の代わりとなる化合物	
	
	
	
	

10

20

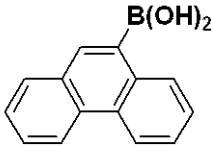
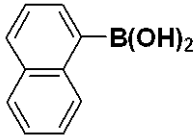
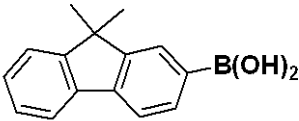
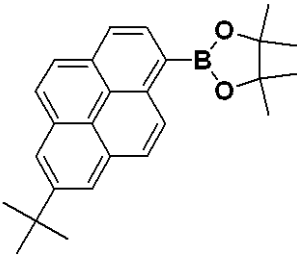
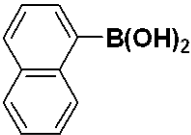
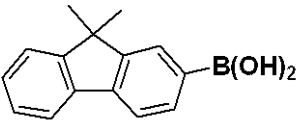
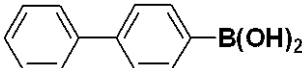
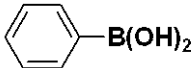
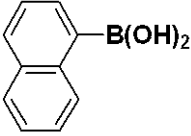
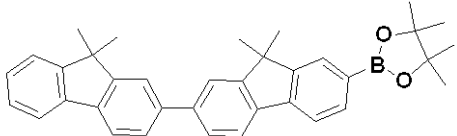
【 0 0 5 7 】

さらに、上記 S c h e m e 1 0 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体は、上記の [P B - 3] 及び [P B - 4] に限定されるものではない。例えば、下記表 3 に示されるボロン酸エステル誘導体及びボロン酸誘導体も使用することができる。

【 0 0 5 8 】

30

【表 3】

[P B-3] の代わりとなる化合物	[P B-4] の代わりとなる化合物
	
	
	
	
	

10

20

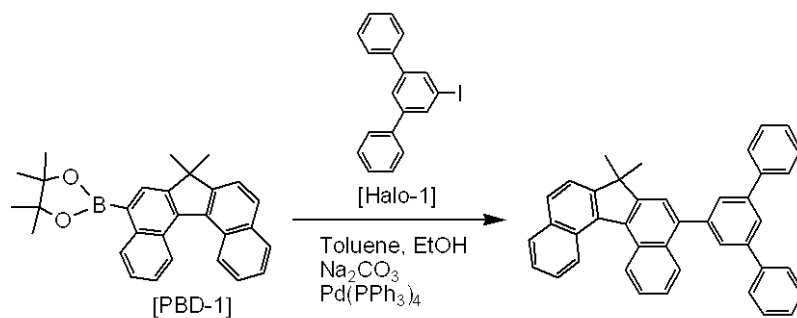
30

【 0 0 5 9 】

第二の例として、Scheme 11乃至Scheme 13に示されるボロン酸エステル誘導体とメチルスルホニル基置換体又はハロゲン化物の組み合わせが挙げられる。

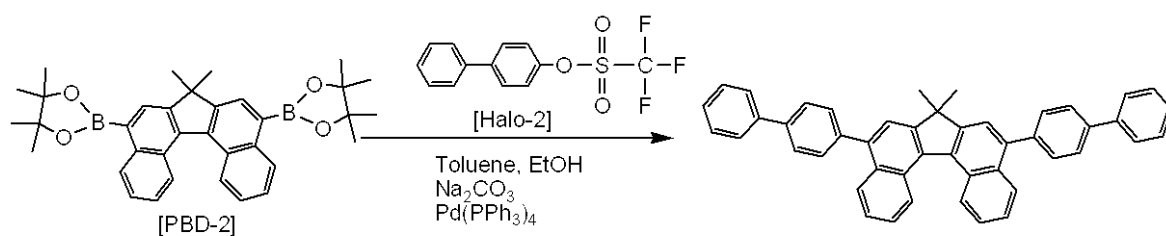
【 0 0 6 0 】

【化 9】



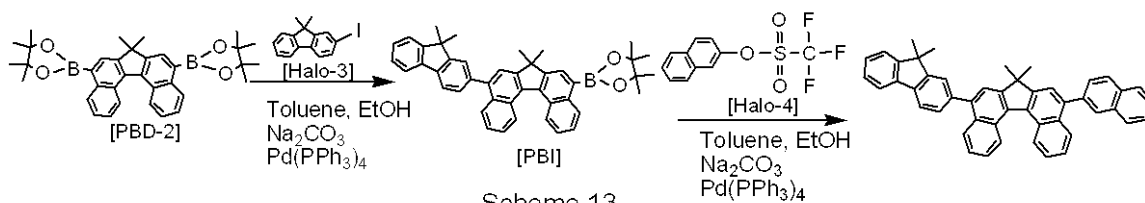
Scheme 11

10



Scheme 12

20



Scheme 13

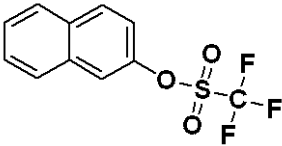
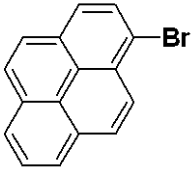
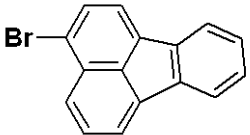
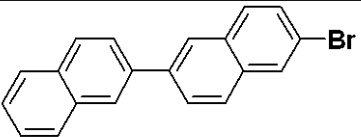
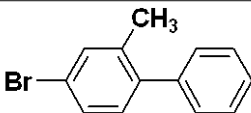
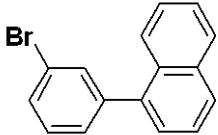
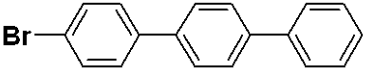
【 0 0 6 1 】

ただし、上記 S c h e m e 1 1 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物は、上記の [H a l o - 1] に限定されるものではない。例えば、下記表 4 に示されるメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物も使用することができる。

【 0 0 6 2 】

30

【表 4】

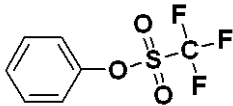
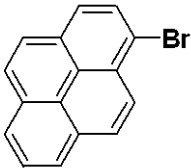
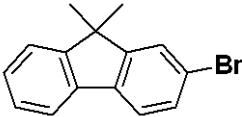
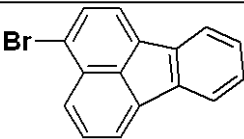
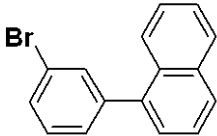
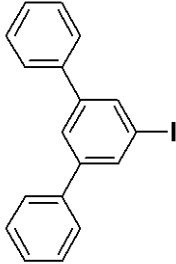
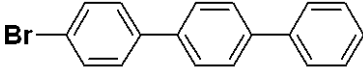
[H a l o - 1] の代わりとなる化合物	
	
	10
	
	20
	
	30
	

【 0 0 6 3 】

また、上記 S c h e m e 1 2 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物は、上記の [H a l o - 2] に限定されるものではない。例えば、下記表 5 に示されるメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物も使用することができる。

【 0 0 6 4 】

【表 5】

[H a l o - 2] の代わりとなる化合物	
	
	10
	
	20
	
	30
	

10

20

30

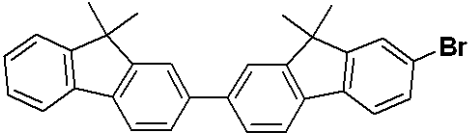
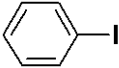
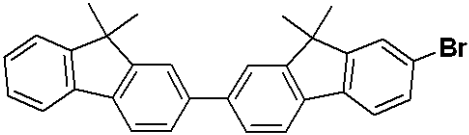
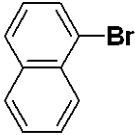
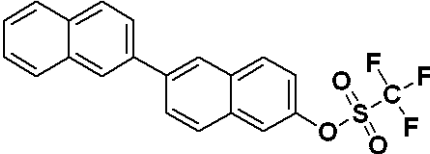
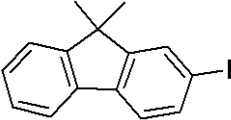
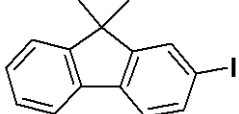
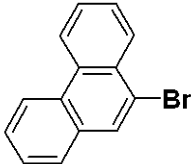
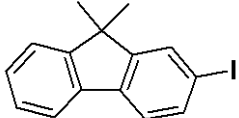
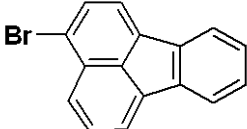
40

【 0 0 6 5 】

さらに、上記 S c h e m e 1 3 に示されるカップリング反応を行うに当たり、使用するメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物は、上記の [H a l o - 3] 及び [H a l o - 4] に限定されるものではない。例えば、下記表 6 に示されるメチルスルホニル基置換体及びハロゲン化物も使用することができる。

【 0 0 6 6 】

【表 6】

[Ha 1 o-3] の代わりとなる化合物	[Ha 1 o-4] の代わりとなる化合物
	
	
	
	
	

10

20

【0067】

30

本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、炭化水素のみからなるアリール基を有する。ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレンの置換基を炭化水素のみからなるアリール基とすることにより、複素環基等のヘテロ原子を含む置換基を有するジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物と比較して、発光効率及び耐久性が良好になる。

【0068】

一方で通電による発光劣化の原因の一つとして、発光層内においてホール電流と電子電流の均衡（キャリアバランス）が取れていないことが考えられる。発光層へのキャリア注入量、及び発光層内でのキャリア輸送量について、両キャリア間で差が大きいと、両キャリアが再結合する領域は発光層とキャリア輸送層との界面に偏り、発光領域が局所的になる可能性がある。発光領域が局所的になると、長時間通電するとき、発光層とキャリア輸送層との界面付近にキャリア溜まりを生じ、発光中心材料又はその周辺分子の分子構造的な材料劣化等が起こりやすくなるので、発光劣化につながる可能性が高い。

40

【0069】

発光層内においてキャリアバランスが崩れる要因の一つとして、上述した発光層の構成材料が有するキャリア輸送能の差の他に、当該構成材料がキャリアトラップとなる不純物を含んでいることが挙げられる。

【0070】

一般的に、複素環基等のヘテロ原子を含む置換基は、アリール基骨格中の炭素原子が極性の強い窒素原子や酸素原子に置換された置換基である。このためヘテロ原子を含む置換基は、炭化水素のみからなるアリール基よりも極性が強いために、アリール基よりもイオ

50

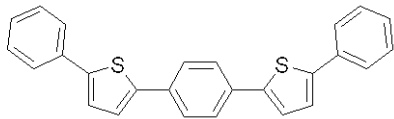
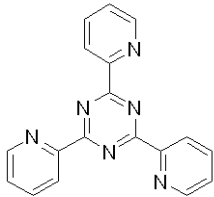
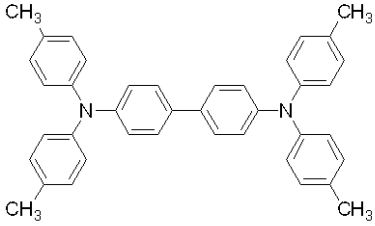
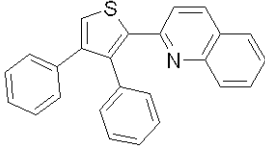
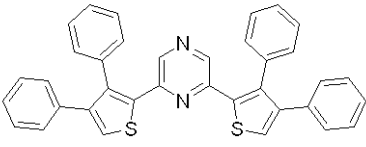
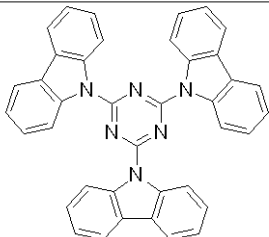
ン性の不純物を取り込みやすい。このため発光に関わる材料として、できるだけ複素環基ではなく炭化水素のみからなるアリール基が置換されている化合物を使用した方が、イオン性の不純物に由来する素子の劣化要因を軽減することができるので、素子の長寿命化が図られる。

【 0 0 7 1 】

また、一般的に複素環基等のヘテロ原子を含む置換基は、その電子供与性又は電子吸引性がアリール基よりも強いために、アリール基のみ置換されている化合物と比較して、分子のHOMOの値が、著しく大きくなったり小さくなったりする。下記に示す表7は、有機発光素子の構成材料として使用される化合物のHOMOの値をまとめたものである。尚、各HOMOの値は「有機電子デバイス研究者のための有機薄膜仕事関数データ集」（安達千波矢，小山田崇人，中島嘉之著、シーエムシー出版，2004）より引用したものである。

【 0 0 7 2 】

【表 7】

ヘテロ原子含有化合物 (複素環化合物含む)	HOMO
	5.3 eV
	5.2 eV
	5.3 eV
	6.2 eV
	6.0 eV
	6.0 eV

【0073】

ところで発光層の構成材料のLUMO準位がホール輸送層の構成材料のHOMO準位と近い場合には、層界面において発光層の構成材料が有する本来のエネルギーバンドよりも小さなエネルギーバンドを形成し、エキシマー発光が発生しやすくなる。発光層の構成材料のHOMO準位が電子輸送層の構成材料のLUMO準位と近い場合でも同様にエキシマー発光が発生しやすくなる。このため、分子自体のHOMO準位及びLUMO準位が著しく大きく又は小さくなる複素環基等のヘテロ原子を含む置換基を有する有機化合物を発光層の構成材料として使用すると、隣接する正孔輸送層や電子輸送層の構成材料等とエキシマーを形成しやすくなる。エキシマーが形成されると発光効率が落ちるだけでなく、発光波長も長波化するために素子の発光色を制御しづらくなる。以上を考慮すると、本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物のように、ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン骨格に複

10

20

30

40

50

素環基等のヘテロ原子を含む置換基の代わりに炭化水素のみからなるアリール基を置換することで素子の発光効率の向上が期待できる。

【0074】

また、ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン骨格に置換するアリール基は特に限定されるものではない。ただし、化合物を昇華精製したり蒸着法により薄膜を形成したりする場合は、膜特性や分子量の観点から、このアリール基は、ベンゼン環が4つ以内連結されている置換基又は4つ以内の環が縮合されてなる縮合環基が望ましい。例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基及びフルオレニル基より選ばれるアリール基が挙げられる。

【0075】

ところで、ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレンは、他のジベンゾフルオレンの異性体と比較して、特異な立体構造を有する。図1は、ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン及びその異性体の立体構造を示す図である。尚、この立体構造はChem3D Ultraより計算したものである。図1からもわかるように、本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、1位の水素と13位の水素とが互いに反発するためにジベンゾフルオレンの骨格自体が歪み、全体として螺旋状の構造をとることがわかる。一方、異性体であるジベンゾ[*a*, *h*]フルオレンやジベンゾ[*a*, *i*]フルオレンは平面構造をとる。

【0076】

共役面が大きな平面構造をとると、材料のアモルファス性が下がるだけでなく、発光材料として高濃度で使用する際に発光効率を低下させてしまう。これらの原因について、平面構造をとる一般的な化合物であるピレンを例にして説明する。青色発光材料として長く研究されてきたピレンは、高濃度ではモノマー発光だけでなくエキシマー発光することが知られている。ここで、ピレン骨格に立体障害を起こす嵩高い置換基を導入しないと、ピレン同士がスタック構造をとりピレンが本来有するエネルギーバンドよりも小さいエネルギーバンドを作るためである。このため発光は長波長側へシフトすると共に発光効率も低下する。

【0077】

従って、平面構造をとれない本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、平面構造をとる他のジベンゾフルオレン化合物よりもアモルファス性が高く、分子間のスタックを抑えることができる。このためエキシマー発光を抑制することができる。またアモルファス性が高く分子間のスタックを抑えることができる本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、ドーパントとして使用する際に濃度消光も抑制できるので、発光効率が高くなる。

【0078】

また本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、分子軌道計算の結果から炭化水素系の芳香族化合物の中ではHOMOが比較的浅くなることが見出されている。下記表10は、ジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン骨格を有する化合物及びこの骨格がない化合物についてHOMO及びLUMOを測定並びに計算した結果を示すものである。尚、各化合物のHOMOの実測値は光電子分光装置AC-2(理研計器株式会社製)を用いて測定したときの値である。また、LUMOの実測値は紫外可視分光光度計により求めたバンドバンドギャップより求めた値である。

【0079】

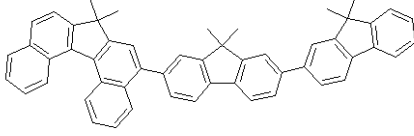
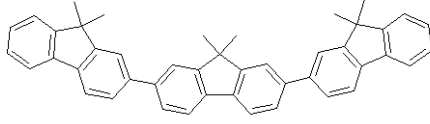
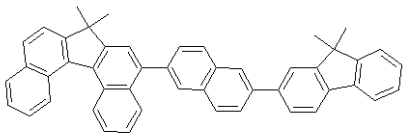
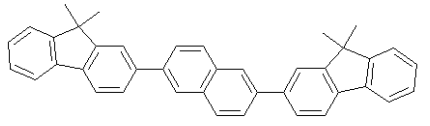
10

20

30

40

【表 8】

	実測値		計算結果	
	HOMO [eV]	LUMO [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
	5.67	2.79	-5.15	-1.55
	5.83	2.74	-5.36	-1.34
	5.69	2.80	-5.20	-1.55
	5.92	2.90	-5.45	-1.41

10

20

【0080】

ところで、発光層の構成材料のHOMO準位が正孔輸送／注入層の構成材料のHOMO準位より深ければ深いほど正孔輸送／注入層から発光層へのホール注入障壁が大きくなる。ホール注入障壁が大きくなると、キャリアがホール輸送層／注入層と発光層との界面付近に溜まりやすくなり、駆動電圧も高くなる。その結果、発光領域もホール輸送／注入層と発光層との界面付近に局在しやすくなる。特に、発光層に含まれるゲストのHOMO準位が発光層に含まれるホストのHOMO準位より浅く、その差が大きい場合は、発光層内のホールトラップ性が大きくなり、上記の現象（キャリア溜まり現象）が顕著となる。

30

【0081】

ここで本発明のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物を発光層のホストとして使用すると、化合物自体のHOMO準位が浅いためにホール注入／輸送層から発光層へのホール注入障壁が軽減するので、発光層へのホール注入性が高くなり、低電圧化が可能となる。ホール注入障壁が軽減されると、キャリアバランスが改善され、発光領域が拡大すると考えられる。また、LUMO準位の深いゲスト分子を組み合わせると、発光層内のホールトラップ性を軽減し、一層キャリアバランスが向上すると共に、発光領域がさらに拡大し、素子の長寿命・高効率化が期待できる。

40

【0082】

以上に示すように本発明のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物は、適度にHOMOが浅いため、隣接する正孔輸送層や電子輸送層の構成材料等とエキサイマーを作ることなく、ホール注入／輸送層から発光層へのホール注入障壁を軽減することが可能となる。

【0083】

ところで本発明のジベンゾ[c, g]フルオレン化合物は、ジベンゾ[c, g]フルオレン骨格に置換する置換基及びその置換基の置換位置によって大きく3つに分類することができる。

【0084】

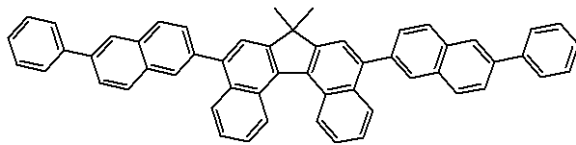
(A) ジベンゾ[c, g]フルオレン骨格の5位及び9位に同一種のアリール基が置換さ

50

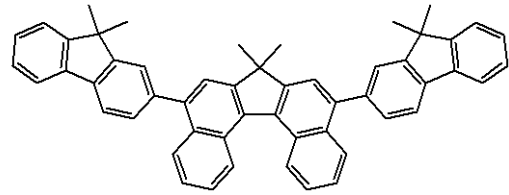
れているもの。以下、化合物群〔SY〕とする。

【0085】

【化10】



[A-1]



[A-2]

化合物群〔SY〕

10

【0086】

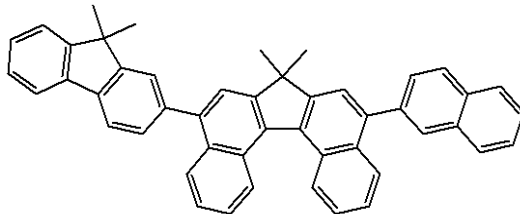
化合物群〔SY〕は、分子構造の対称性及び結晶性が高いので高いキャリア移動度を有する。そのため化合物群〔SY〕を発光層のホストとして使用すると、ホール及び電子の両キャリアを効率的に輸送することができるために、素子の駆動電圧を下げることができる。

【0087】

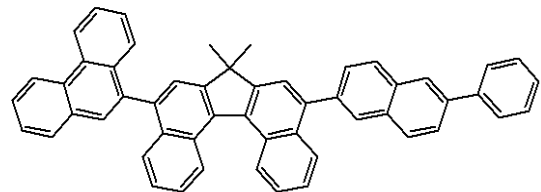
(B) ジベンゾ〔c, g〕フルオレン骨格の5位及び9位に異なる種類のアリール基が置換されているもの。以下、化合物群〔AS〕とする。

【0088】

【化11】



[B-1]



[B-2]

化合物群〔AS〕

30

【0089】

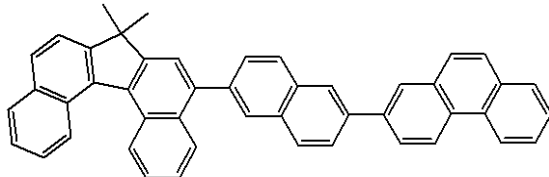
化合物群〔AS〕は、分子構造が非対称であり結晶性が低いので、有機溶媒に対する溶解性が増して材料の精製が容易になるだけでなく、より安定なアモルファス膜を形成することができる。

【0090】

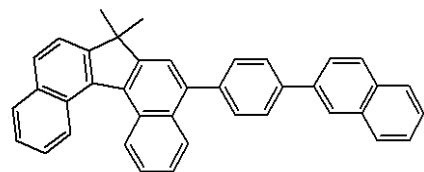
(C) ジベンゾ〔c, g〕フルオレン骨格の5位にのみアリール基が置換されているもの。以下、化合物群〔OS〕とする。

【0091】

【化12】



[C-1]



[C-2]

化合物群〔OS〕

40

【0092】

50

化合物群 [O S] も、化合物群 [A S] と同様に分子構造が非対称であるので、有機溶媒に対する溶解性が増して材料の精製が容易になるだけでなく、より安定なアモルファス膜を形成することができる。また、分子軌道計算より、化合物の H O M O 及び L U M O の軌道がジベンゾ [c , g] フルオレン骨格に集中することが予想されるため、薄膜にしたときに分子間のキャリア移動が抑制される。このため化合物群 [O S] を発光層のホストとして使用すると、発光層から隣接するキャリア輸送層へのキャリア漏れが少なくなるので、発光領域を広げることができる。

【 0 0 9 3 】

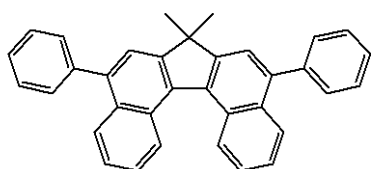
以下、本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物の具体的な構造式を下記に示す。但し、これらは代表例を例示しただけで、本発明はこれらに限られるものではない。

10

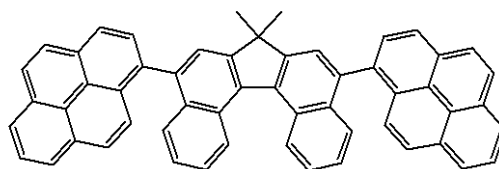
【 0 0 9 4 】

【化 1 3】

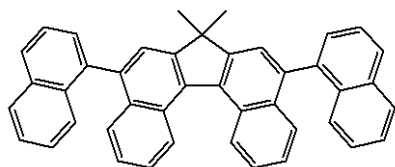
化合物群[S Y]



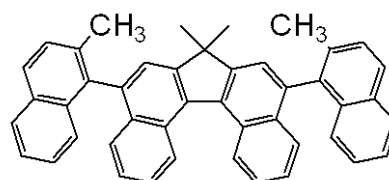
HA-01



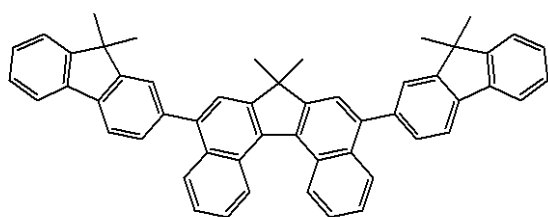
HA-02



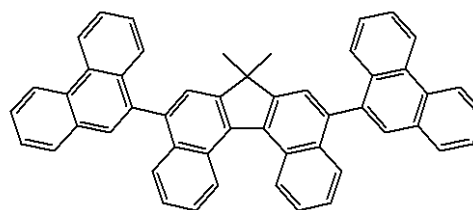
HA-03



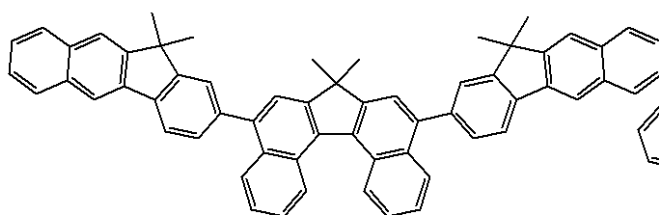
HA-04



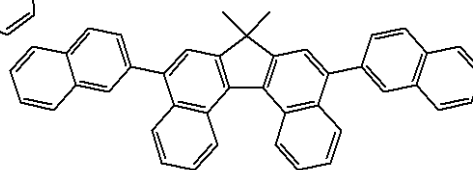
HA-05



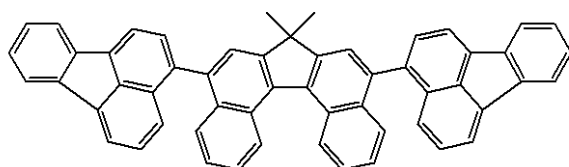
HA-06



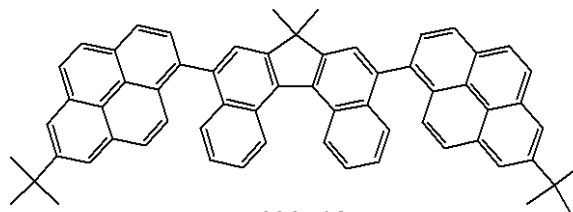
HA-07



HA-08



HA-09



HA-10

【 0 0 9 5 】

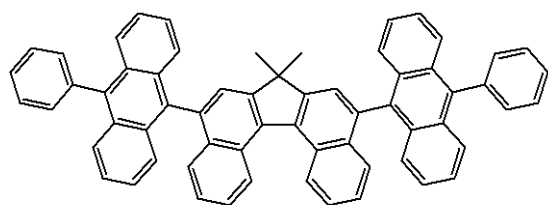
10

20

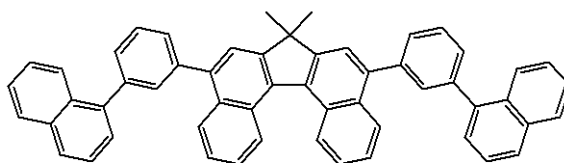
30

40

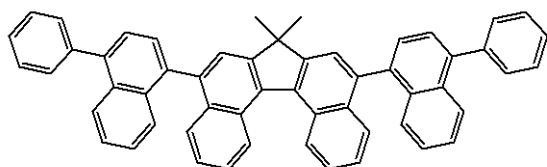
【化 1 4】



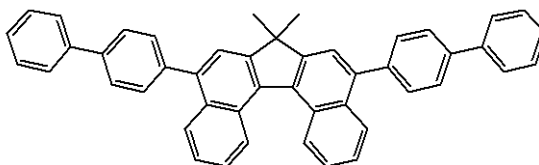
HA-11



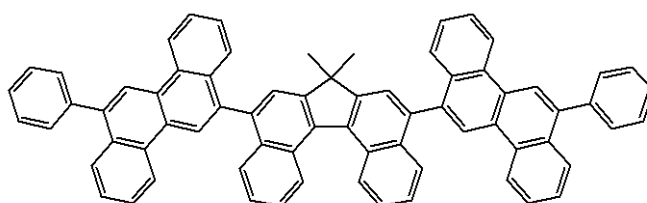
HA-12



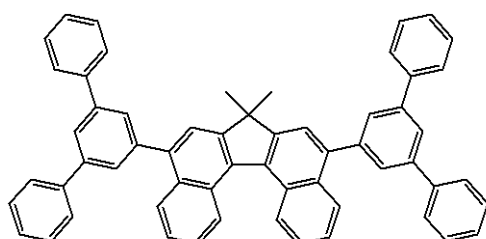
HA-13



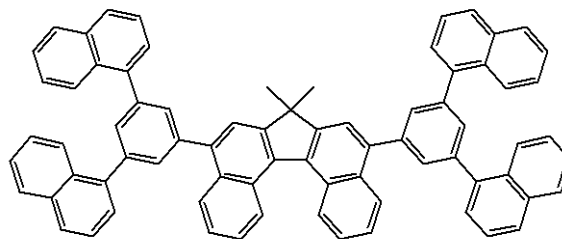
HA-14



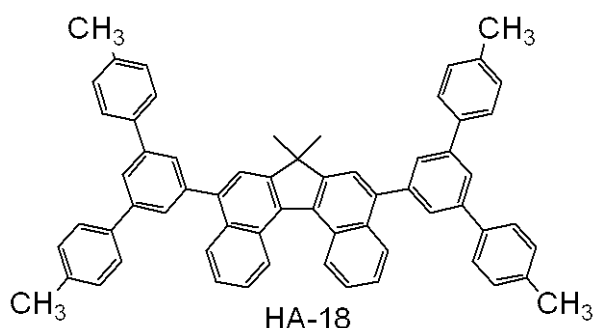
HA-15



HA-16



HA-17



HA-18

【 0 0 9 6 】

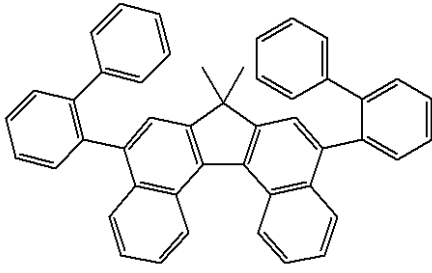
10

20

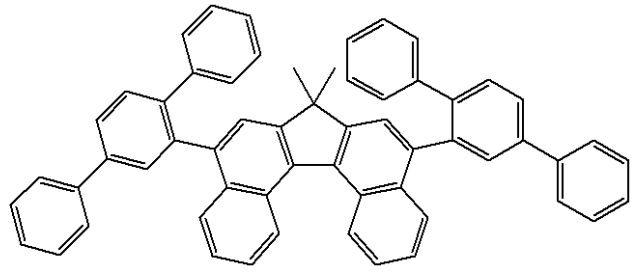
30

40

【化 1 5】

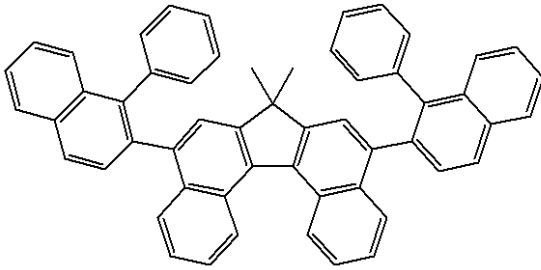


HA-19

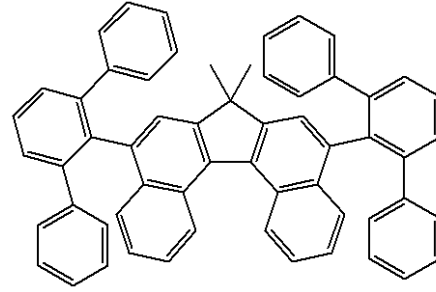


HA-20

10



HA-21



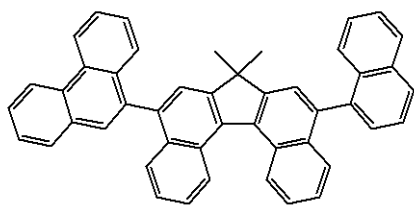
HA-22

20

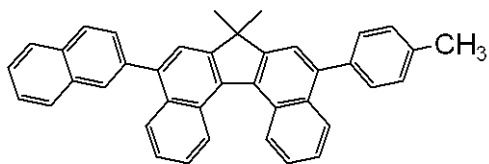
【 0 0 9 7 】

【化 1 6】

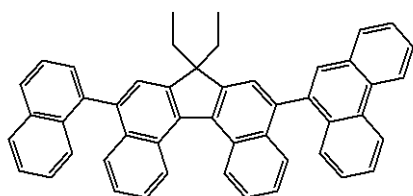
化合物群 [A S]



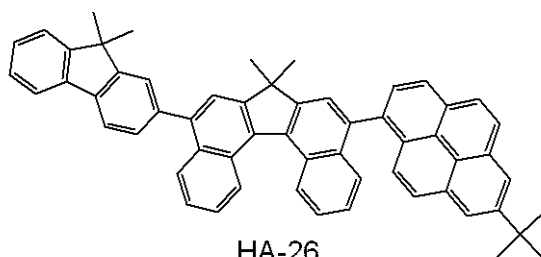
HA-23



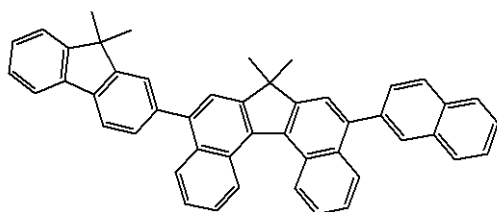
HA-24



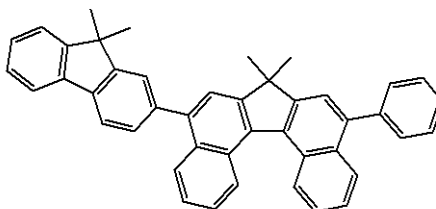
HA-25



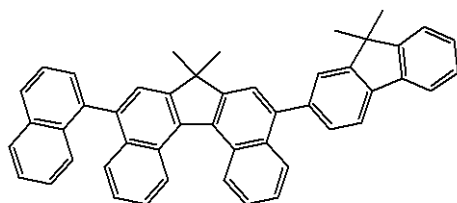
HA-26



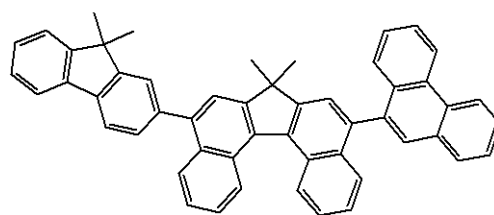
HA-27



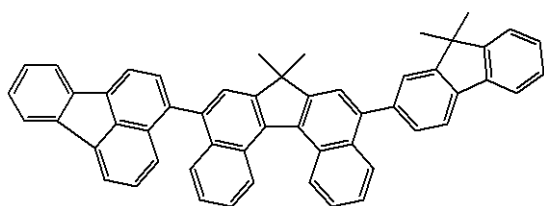
HA-28



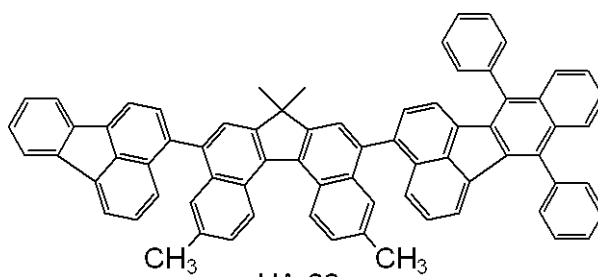
HA-29



HA-30

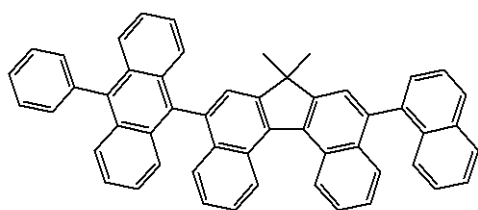


HA-31

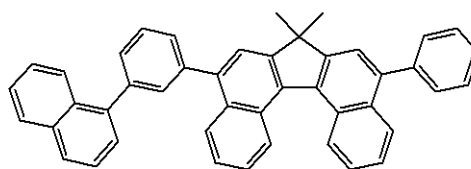


HA-32

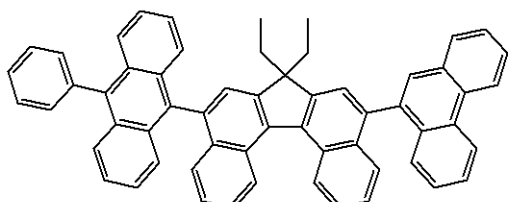
【化 1 7】



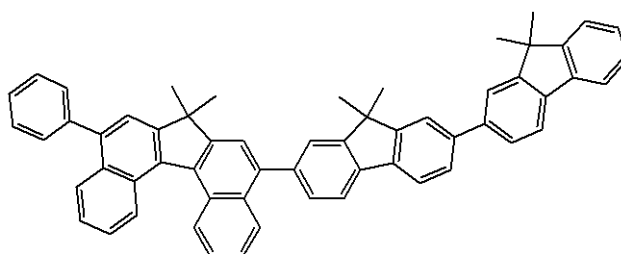
HA-33



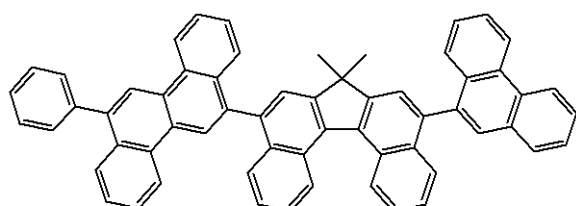
HA-34



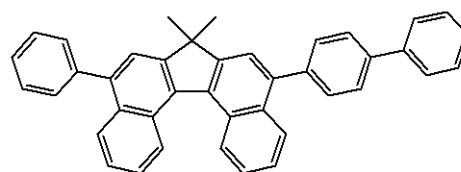
HA-35



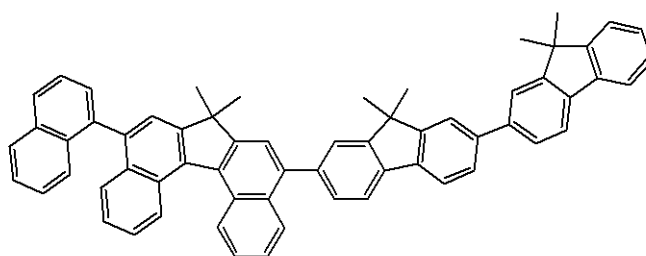
HA-36



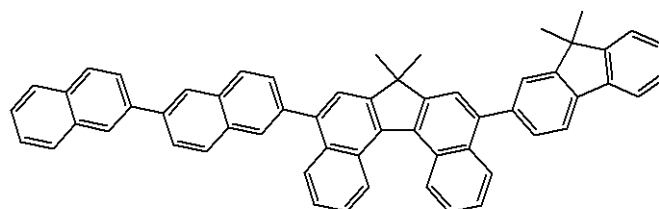
HA-37



HA-38



HA-39



HA-41

【 0 0 9 9 】

10

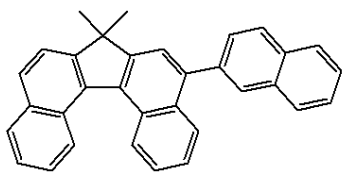
20

30

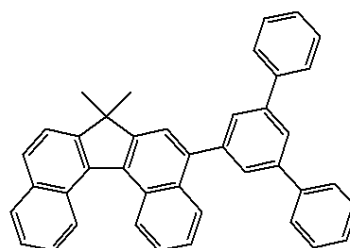
40

【化 18】

化合物群 [OS]

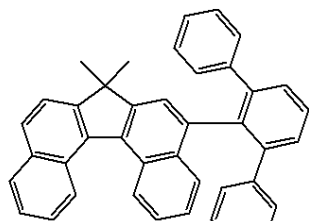


HB-01

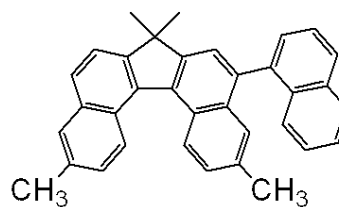


HB-02

10

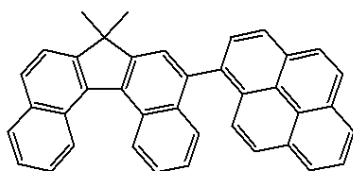


HB-03

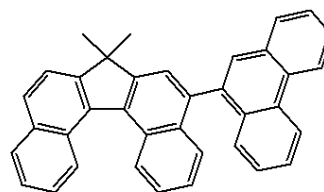


HB-04

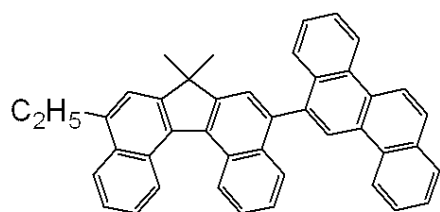
20



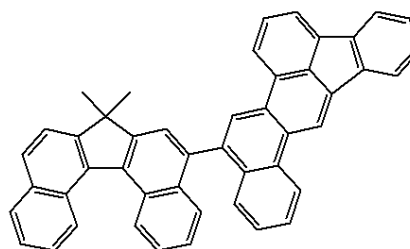
HB-05



HB-06

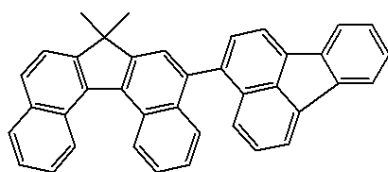


HB-07

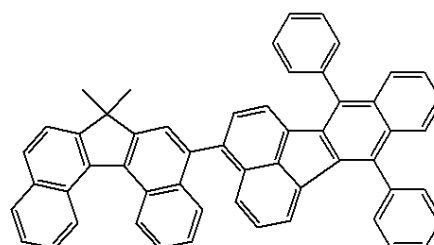


HB-08

30

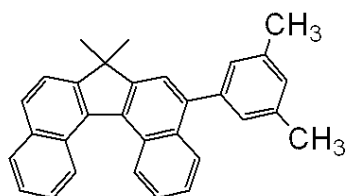


HB-09

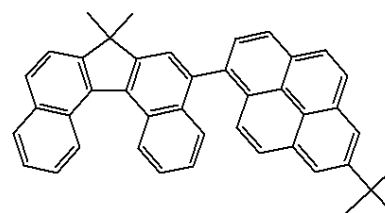


HB-10

40



HB-11

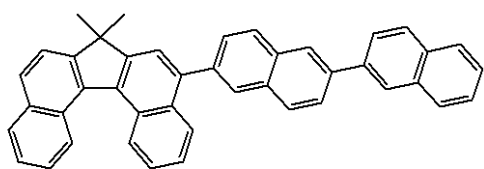


HB-12

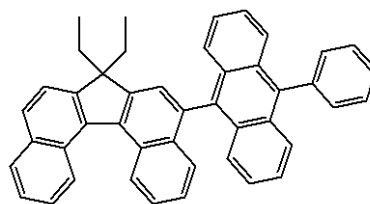
【 0 1 0 0 】

50

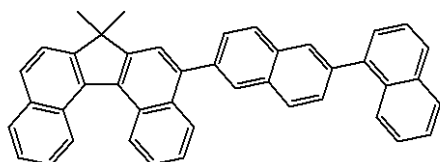
【化 1 9】



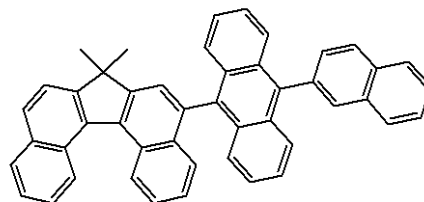
HB-13



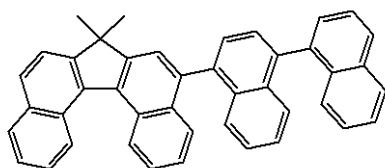
HB-14



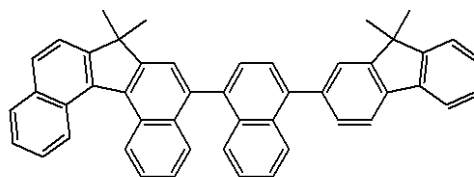
HB-15



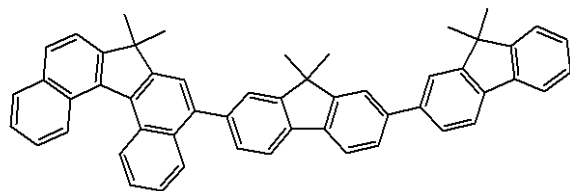
HB-16



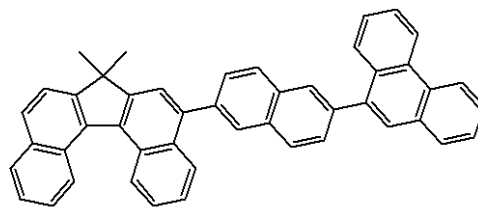
HB-17



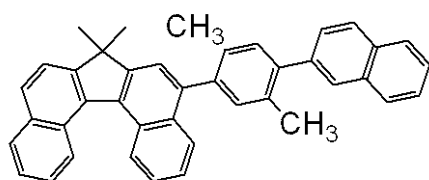
HB-18



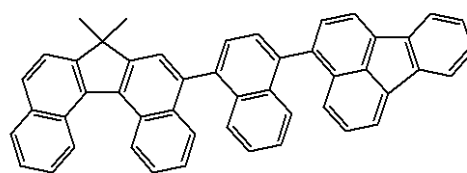
HB-19



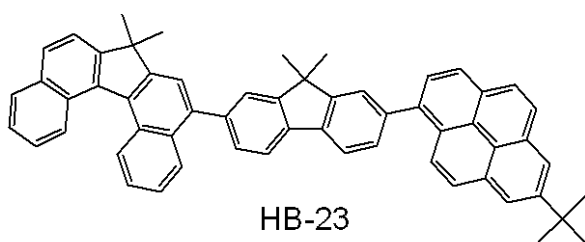
HB-20



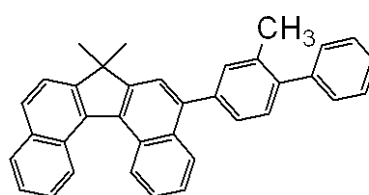
HB-21



HB-22



HB-23



HB-24

【 0 1 0 1】

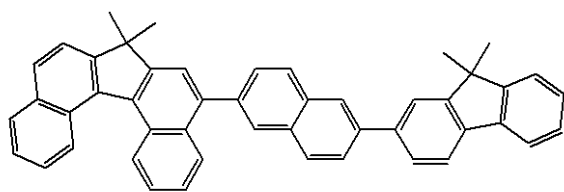
10

20

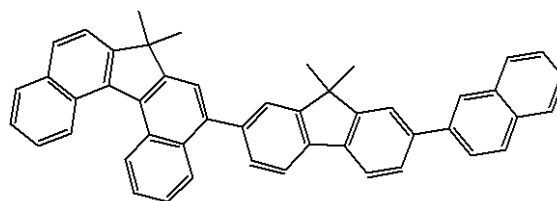
30

40

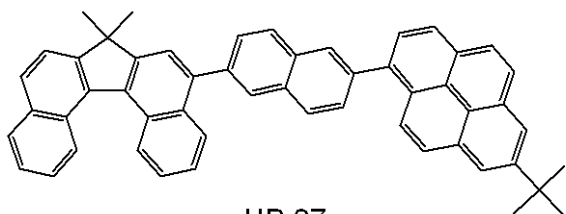
【化 2 0】



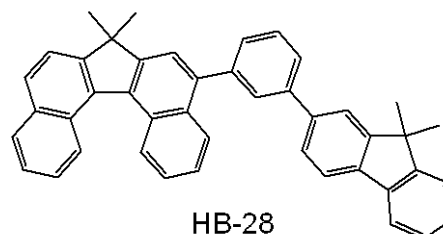
HB-25



HB-26

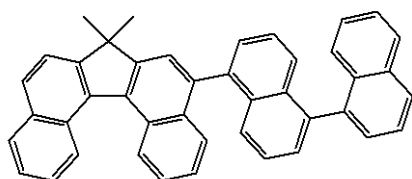


HB-27

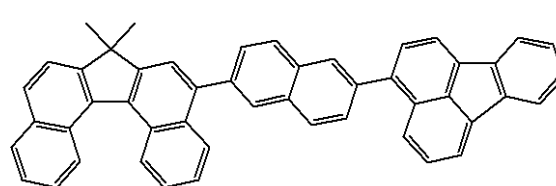


HB-28

10

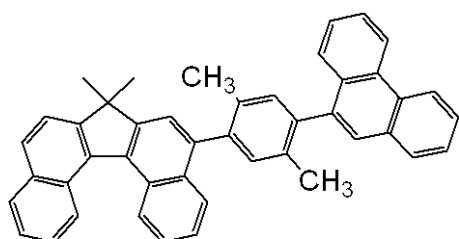


HB-29

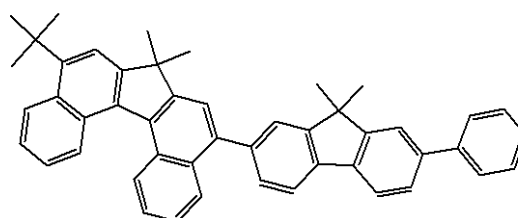


HB-30

20

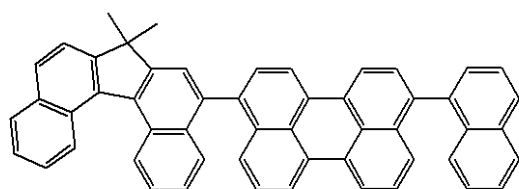


HB-31

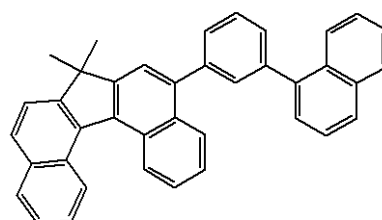


HB-32

30

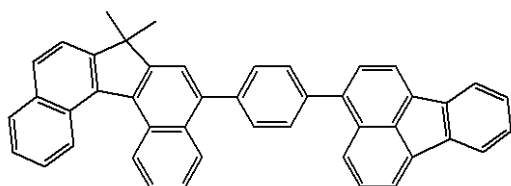


HB-33

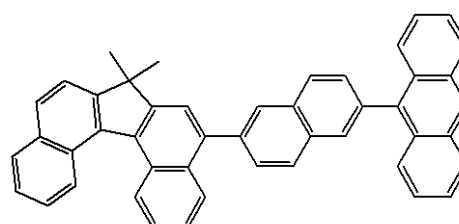


HB-34

40



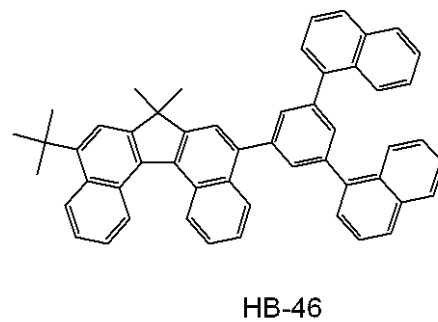
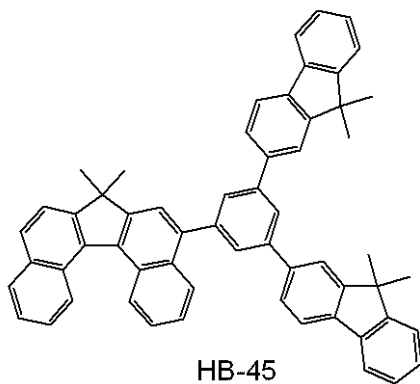
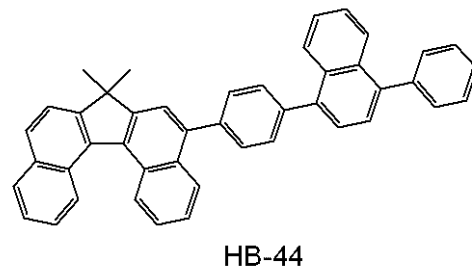
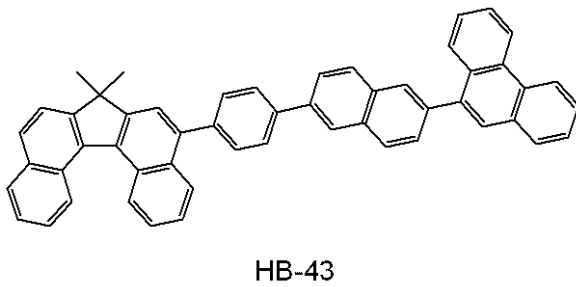
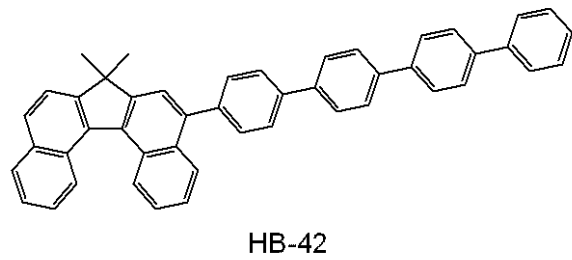
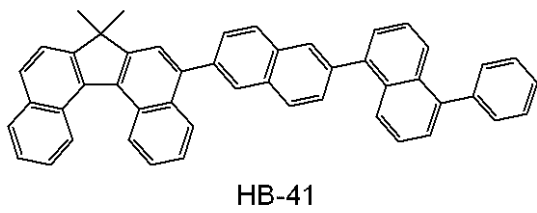
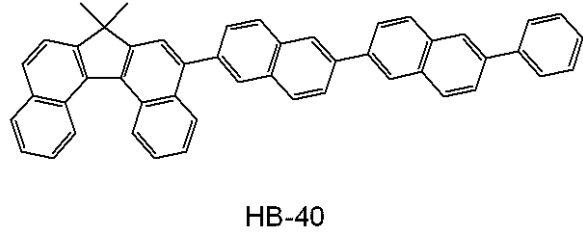
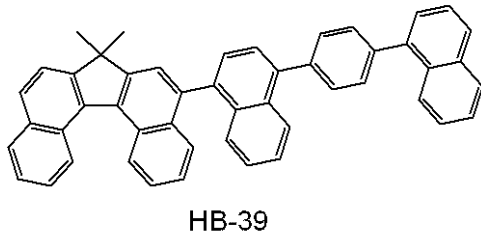
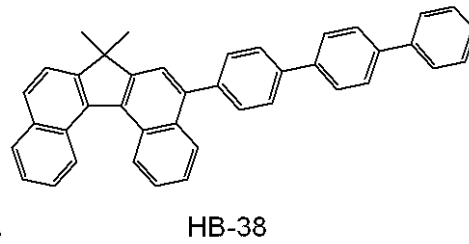
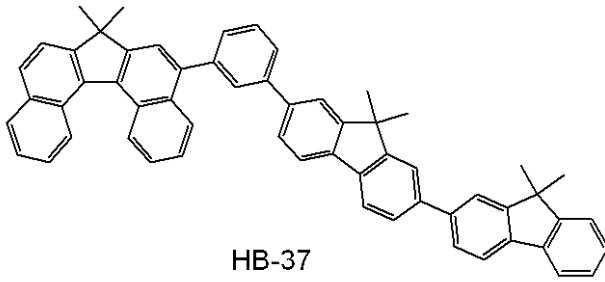
HB-35



HB-36

【 0 1 0 2】

【化 2 1】



【 0 1 0 3 】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【 0 1 0 4 】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成される。

【 0 1 0 5 】

以下、図面を参照しながら、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

図 2 は、本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。図 2 の有機発光素子 10 は、基板 1 上に、陽極 2、発光層 3 及び陰極 4 を順次設けている。この有機発光素子 10 は、発光層 3 が、ホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を全て有する有機化合物で構成されている場合に有用である。また、ホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能のいずれかの特性を有する有機化合物を混合して構成されている場合にも有用である。

【0107】

図 3 は、本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。図 3 の有機発光素子 20 は、基板 1 上に、陽極 2、ホール輸送層 5、電子輸送層 6 及び陰極 4 を順次設けられている。この有機発光素子 20 は、ホール輸送性及び電子輸送性のいずれかを備える発光性の有機化合物と電子輸送性のみ又はホール輸送性のみを備える有機化合物とを組み合わせる場合に有用である。また、有機発光素子 20 は、ホール輸送層 5 又は電子輸送層 6 が発光層を兼ねている。

【0108】

図 4 は、本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。図 4 の有機発光素子 30 は、図 3 の有機発光素子 20 において、ホール輸送層 5 と電子輸送層 6 との間に発光層 3 を挿入したものである。この有機発光素子 30 は、キャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した有機化合物と適宜組み合わせる用いられる。このため、極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の有機化合物が使用することが可能となり、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層 3 に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0109】

図 5 は、本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。図 5 の有機発光素子 40 は、図 4 の有機発光素子 30 において、陽極 2 とホール輸送層 5 との間にホール注入層 7 を挿入したものである。ホール注入層 7 を挿入することにより、陽極 2 とホール輸送層 5 との間の密着性又はホール注入性が改善されるため、低電圧化に効果的である。

【0110】

図 6 は、本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。図 6 の有機発光素子 50 は、図 4 の有機発光素子 30 において、ホールあるいは励起子（エキシトン）が陰極 4 側に抜けるのを阻害する層（ホール／エキシトンブロック層 8）を、発光層 3 と電子輸送層 6 との間に挿入したものである。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール／エキシトンブロック層 8 の構成材料として使用すると、素子の発光効率の向上に効果的である。

【0111】

図 7 は、本発明の有機発光素子における第六の実施形態を示す断面図である。図 7 の有機発光素子 60 は、図 6 の有機発光素子 50 において、電子輸送層 6 と陰極 4 との間に電子注入層 9 を挿入したものである。

【0112】

ただし、図 2 乃至図 7 で示される有機発光素子はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層、接着層あるいは干涉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる二層から構成される、発光層が二層以上の積層構造から成る等、多様な層構成をとることができる。

【0113】

本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、図 2 乃至図 7 のいずれの形態でも使用することができる。具体的には、本発明のジベンゾ[*c*, *g*]フルオレン化合物は、素子を構成する有機化合物層に少なくとも一種類含まれる。ここで有機化合物層とは、具体的には、図 2 乃至図 7 に示される発光層 3、ホール輸送層 5、電子輸送層 6、ホール注入

10

20

30

40

50

層 7、ホール / エキシトンブロッキング層 8 及び電子注入層 9 のうちのいずれかである。好ましくは、発光層 3 である。発光層 3 の構成材料とすることで、有機発光素子の発光効率が向上し、長期間高輝度の発光を保ち、有機発光素子の通電劣化を小さくすることができる。またこのとき、一つの層に含まれる本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物は、一種類であってもよく、二種類以上を組み合わせたものでもよい。

【 0 1 1 4 】

一方、発光層 3 は、本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物のみで構成されていてもよいが、好ましくは、ホストとゲストとから構成されるものであり、このうちホストが本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物である。

【 0 1 1 5 】

ここでゲストとは、発光層内で主たる発光を担う化合物である。一方、ホストとは、発光層内でゲストの周囲にマトリックスとして存在する化合物であって、主にキャリアの輸送、及びゲストへの励起エネルギー供与を担う化合物である。

【 0 1 1 6 】

一般に、有機発光素子の発光層がキャリア輸送性のホストとゲストからなる場合、発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

- (1) 発光層内での電子・ホールの輸送
- (2) ホストの励起子生成
- (3) ホスト分子間の励起エネルギー伝達
- (4) ホストからゲストへの励起エネルギー移動

【 0 1 1 7 】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【 0 1 1 8 】

有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくする必要があることは言うまでもない。その一方で、ホスト - ホスト間又はホスト - ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率よくできるかについても大きな問題となる。また、有機発光素子の発光効率を低減させる原因である通電による発光劣化は、現在のところその原因は解明されていないが、少なくとも発光中心材料そのもの又はその周辺分子による発光材料の環境変化に関連するものと想定される。

【 0 1 1 9 】

ところで、本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物は、以下の特性を有する。

【 0 1 2 0 】

- 1 . キャリアトラップとなるイオン性の不純物を取り込みにくい
- 2 . 適度に H O M O が浅く、キャリアバランスが改善される
- 3 . 発光層に用いるとエキサイプレックスを作りにくい
- 4 . 立体障害良好な膜性を有する

【 0 1 2 1 】

以上の理由により、本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物を有機発光素子の構成材料として使用すると、素子の高効率化、長寿命化が図られる。

【 0 1 2 2 】

本発明のジベンゾ [c , g] フルオレン化合物は、上記のように発光層 3 の構成材料とするのが好ましいが、キャリア輸送層 (ホール輸送層 5、電子輸送層 6、ホール注入層 7、電子注入層 9) の構成材料として使用することもできる。例えば、上記の例示化合物のうち電子移動度の高いものを、電子輸送層 6 や電子注入層 9 の構成材料として使用してもよい。

【 0 1 2 3 】

本発明のジベンゾフルオレン化合物は、有機発光素子の発光層 3 のホスト又はゲストとして使用するのが効果的である。

【 0 1 2 4 】

本発明の有機発光素子において、本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物を、発光層のホストとして使用する場合、対応するゲストとして一般的に知られている蛍光発光性化合物及び燐光発光性化合物を使用することができる。好ましくは、蛍光発光性化合物である。ここで、発光層 3 から複数種の色を発光をさせたり、励起子や電荷の伝達を補助させたりすることを目的として、発光層 3 に複数の蛍光発光性化合物を含有させることもできる。

【 0 1 2 5 】

ここで、ホストに対するゲストの濃度は、発光層 3 を構成する材料の全体量を基準として、0 . 0 1 重量 % 乃至 5 0 重量 % であり、好ましくは 1 重量 % 乃至 3 0 重量 % である。

【 0 1 2 6 】

またゲストは、発光層全体に均一になるように含まれてもよいし、濃度勾配を有するように含めてもよいし、特定の領域にのみゲストを含ませて発光層 3 中にゲストが含まれない領域を局所的に設けてもよい。

【 0 1 2 7 】

このように本発明の有機発光素子は、特に、発光層の構成材料として、本発明のジベンゾ[c , g]フルオレン化合物を使用するものである。ただし、必要に応じて従来から公知の低分子系及び高分子系のホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物等を一緒に使用することもできる。

【 0 1 2 8 】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【 0 1 2 9 】

ホール（正孔）輸送（注入）性化合物としては、陽極 2 からのホールの注入が容易で、注入されたホールを発光層 3 へと輸送することができるように、ホール移動度が高い材料が好ましく使用される。正孔注入輸送性能を有する低分子及び高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 0 】

主に素子の発光機能に関わる発光性化合物としては、本発明のジベンゾフルオレン化合物の他に、縮環化合物（例えば、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、テトラセン誘導体、9 , 1 0 - ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレン等）、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、トリス（8 - キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、及びポリ（フェニレンビニレン）誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 1 】

電子輸送（注入）性化合物としては、陰極 4 からの電子の注入が容易で、注入された電子を発光層 3 へ輸送することができるものから任意に選ぶことができ、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランス等を考慮し選択される。電子輸送（注入）性能を有する材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 2 】

陽極 2 の構成材料としては、仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タングステン等の金属単体あるいはこれらを複数組み合わせ合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし二種類以上を併用して使用してもよい。また

10

20

30

40

50

、陽極 2 は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

【 0 1 3 3 】

一方、陰極 4 の構成材料としては、仕事関数の小さなものがよい。例えば、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、チタニウム、マンガン、銀、鉛、クロム等の金属単体が挙げられる。あるいはこれら金属単体を複数組み合わせた合金も使用することができる。例えば、マグネシウム - 銀、アルミニウム - リチウム、アルミニウム - マグネシウム等が使用できる。酸化錫インジウム (ITO) 等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上を併用して使用してもよい。また、陰極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

10

【 0 1 3 4 】

本発明の有機発光素子で使用する基板 1 は、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を用いて発色光をコントロールすることも可能である。

【 0 1 3 5 】

尚、作製した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属等で被覆し、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

20

【 0 1 3 6 】

本発明の有機発光素子は、基板上に薄膜トランジスタ (TFT) を作製し、それに接続して作製することも可能である。

【 0 1 3 7 】

また、素子の光取り出し方向に関しては、ボトムエミッション構成 (基板側から光を取り出す構成) 及び、トップエミッション (基板の反対側から光を取り出す構成) のいずれも可能である。

【 0 1 3 8 】

本発明の有機発光素子において、本発明のジベンゾフルオレン化合物を含有する層及びその他の有機化合物からなる層は、以下に示す方法により形成される。一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマあるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法 (例えば、スピンコーティング、ディッピング、キャスト法、LB 法、インクジェット法等) により薄膜を形成する。ここで真空蒸着法や溶液塗布法等によって層を形成すると、結晶化等が起こりにくく経時安定性に優れる。また塗布法で成膜する場合は、適当なバインダー樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

30

【 0 1 3 9 】

上記バインダー樹脂としては、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ABS 樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらバインダー樹脂は、ホモポリマー又は共重合体として 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

40

【実施例】

【 0 1 4 0 】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

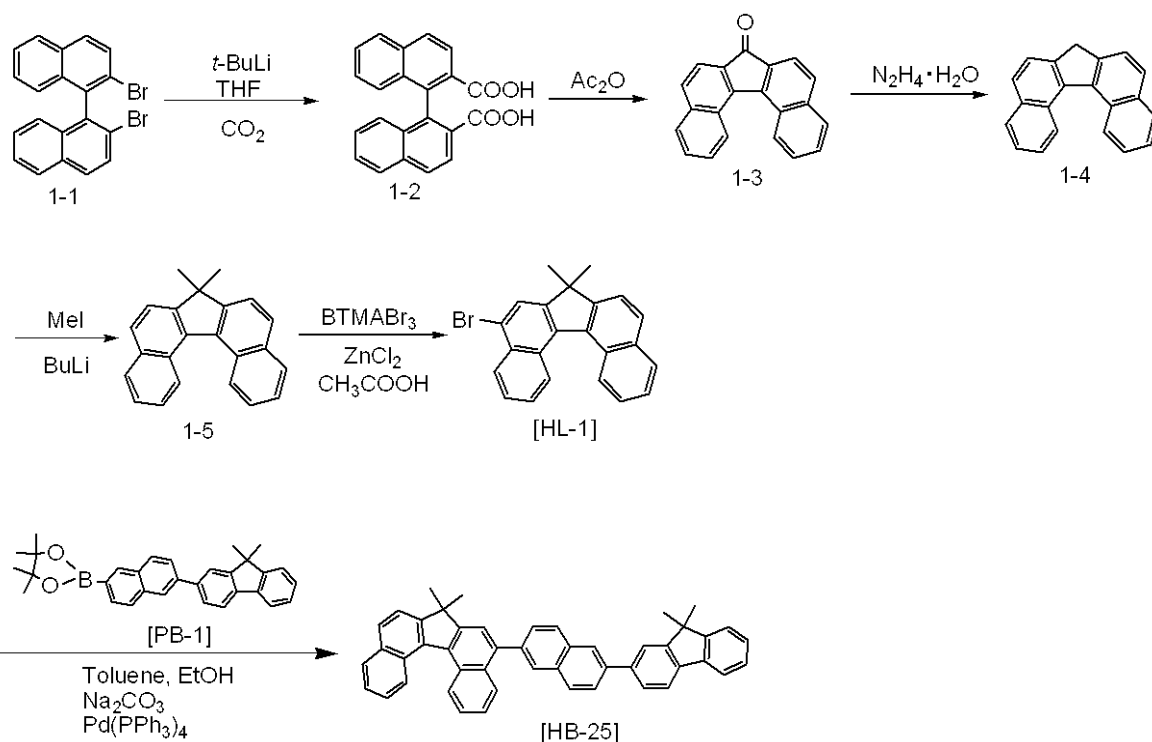
【 0 1 4 1 】

< 実施例 1 > 例示化合物 HB - 25 の合成

50

【 0 1 4 2 】

【 化 2 2 】



10

20

【 0 1 4 3 】

(1) 化合物 1 - 2 の合成

反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 1 - 1 : 80 g (194 . 1 m m o l)

脱水 T H F : 800 m l

【 0 1 4 4 】

次に、反応溶液を - 78 に冷却し、反応容器内をアルゴン雰囲気にした。次に、*t e r t* - *B u L i* を滴下した後、反応溶液を - 78 に保ったまま 1 時間攪拌した。次に、反応溶液に二酸化炭素を噴きこんだ後、反応溶液を室温になるまで温めた後、20 時間攪拌した。反応終了後、10% *H C l* を加え反応溶液を酸性にした後、有機層をクロロホルムで抽出した。次に、この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をクロロホルムで再結晶精製することにより、化合物 1 - 2 を 44 g (収率 66%) 得た。

30

【 0 1 4 5 】

(2) 化合物 1 - 3 の合成

反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 1 - 2 : 35 g (102 . 2 m m o l)

無水酢酸 : 350 m l

40

【 0 1 4 6 】

次に、反応溶液を 140 に加熱しこの温度で 1 時間攪拌した。次に、反応溶液を減圧濃縮することで得た残渣を濾取した後、この残渣を 300 で 3 時間加熱した。冷却後、この残渣をトルエンで再結晶精製することにより、化合物 1 - 3 を 4 . 0 g 得た。また、上記残渣を濾取したときに得られたろ液をさらに減圧濃縮して粗生成物を得た。この粗生成物について、カラムクロマトグラフィー (クロマト用ゲル : *P S Q* 100 (富士シリシア製) , 展開溶媒 : ヘキサン / 酢酸エチル = 5 / 1) で精製することにより、化合物 1 - 3 を 5 . 0 g 得た。即ち、化合物 1 - 3 を合わせて 9 . 0 g (収率 32%) 得た。

【 0 1 4 7 】

(3) 化合物 1 - 4 の合成

50

封管内に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 1 - 3 : 9 . 0 g (3 2 . 1 m m o l)

ヒドラジン : 5 4 m l

【 0 1 4 8 】

次に、この封管を封止した後、180 に加熱し15時間攪拌した。冷却後、得られた結晶をろ過し、メタノールで洗浄することにより、化合物 1 - 4 を 6 . 4 g (収率 7 5 %) 得た。

【 0 1 4 9 】

MALDI - TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析) より、化合物 1 - 4 の M^+ である 280 . 7 を確認した。

10

【 0 1 5 0 】

(4) 化合物 1 - 5 の合成

反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 1 - 4 : 6 . 4 g (2 4 . 0 m m o l)

ヨウ化メチル : 6 . 9 g (4 8 m m o l)

ヨウ化カリウム : 4 3 8 m g (2 . 6 3 m m o l)

脱水 DMSO : 1 0 0 m l

【 0 1 5 1 】

次に、反応溶液を氷浴で冷却し、反応容器内をアルゴン雰囲気にした。次に、水酸化カリウム 5 . 7 g (1 0 1 . 6 m m o l) を加えた後、反応溶液を 1 5 分攪拌した。次に、反応溶液を室温まで温めた後、15時間攪拌した。次に、ヨウ化メチル 2 . 3 g (1 6 m m o l) を加えた後、反応溶液を 6 0 に加熱し、この温度で 7 時間攪拌した。次に、反応溶液を冷却した後、有機層を酢酸エチルで抽出した。次に、この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (クロマト用ゲル: PSQ 60 (富士シリシア製), 展開溶媒: ヘキサン) で精製することにより、化合物 1 - 5 を 4 . 4 g (収率 6 2 %) 得た。

20

【 0 1 5 2 】

MALDI - TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析) より、化合物 1 - 5 の M^+ である 294 . 8 を確認した。

【 0 1 5 3 】

30

(5) 化合物 [H L - 1] の合成

遮光した容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 1 - 5 : 4 . 1 g (1 1 . 0 m m o l)

クロロホルム : 6 0 0 m l

【 0 1 5 4 】

次に、反応溶液を氷浴で冷却しながらベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド (BTMA Br₃) 4 . 2 9 g (1 1 . 0 m m o l) を加えた後、反応容器を密閉し 3 0 分攪拌した。反応終了後、水を加えて、分液して有機層を回収した。次に、この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をカラムクロマトグラフィー (PSQ 60 (富士シリシア製), 展開溶媒: ヘキサン) で精製することにより、化合物 [H L - 1] を 3 . 0 g (収率 7 3 %) 得た。

40

【 0 1 5 5 】

MALDI - TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析) より、化合物 [H L - 1] の M^+ である 373 . 7 を確認した。

【 0 1 5 6 】

(6) 例示化合物 H B - 2 5 の合成

反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 [H L - 1] : 0 . 3 0 g (0 . 8 0 m m o l)

化合物 [P B - 1] : 0 . 3 6 g (0 . 8 1 m m o l)

トルエン : 1 0 m l

50

エタノール：5 ml

2 規定の炭酸ナトリウム水溶液：10 ml

【0157】

次に、反応溶液を窒素雰囲気下、室温で攪拌しながら、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.040 g (0.035 mmol) を添加した。次に、反応溶液を75℃に昇温した後、40時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加えて、分液して有機層を回収した。次に、この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をカラムクロマトグラフィー(クロマト用ゲル：BW300(富士シリシア製)、展開溶媒：トルエン/ヘプタン=1/4)で精製した。次に、トルエン/エタノール混合溶液で再結晶することにより、例示化合物HB-25を0.36 g(収率73%)を得た。

10

【0158】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)より、例示化合物HB-25のM⁺である678.9を確認した。

【0159】

また、¹H-NMR測定(600 MHz, CDCl₃)により、この化合物の構造を確認した。

【0160】

σ(ppm): 8.82-8.81(d, 1H), 8.78-8.77(d, 1H), 8.24(s, 1H), 8.13-8.09(m, 3H), 8.06-8.04(d, 1H), 8.02-8.00(d, 1H), 7.96-7.95(d, 1H), 7.93-7.92(dd, 1H), 7.88-7.85(m, 2H), 7.82-7.79(m, 3H), 7.77(s, 1H), 7.72-7.71(d, 1H), 7.62-7.60(m, 2H), 7.56-7.54(t, 1H), 7.51-7.47(m, 2H), 7.41-7.35(m, 2H), 1.65(s, 6H), 1.61(s, 6H)

20

【0161】

さらに、光電子分光装置AC-2(理研計器株式会社製)により測定したところ、HOMOは5.69 eVであった。また紫外可視分光光度計により求められたバンドバンドギャップより求めたLUMOは2.80 eVであった。

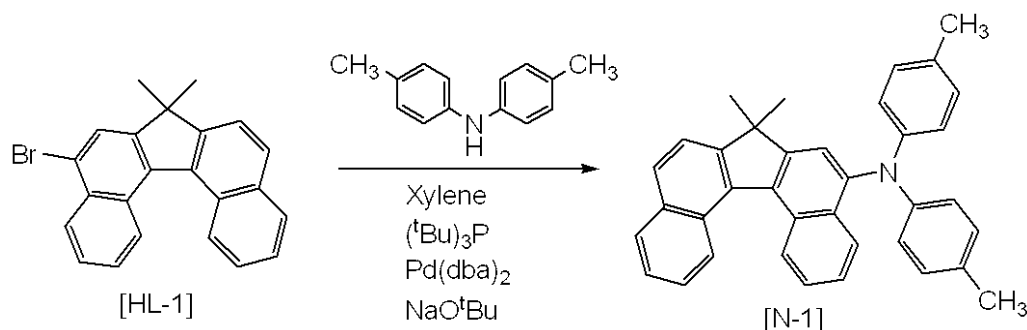
【0162】

<比較例1> 比較化合物N-1の合成

30

【0163】

【化23】



40

【0164】

反応容器に以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物[HL-1]: 0.30 g (0.80 mmol)

p, p'-ジトリルアミン: 0.14 g (0.72 mmol)

キシレン: 10 ml

【0165】

次に、反応溶液を窒素雰囲気下、室温で攪拌しながら、さらに下記に示す試薬を順次仕込んだ。

50

【 0 1 6 6 】

ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（ 0 ）： 0 . 0 9 2 g（ 0 . 1 6 m m o l ）

ナトリウム t e r t - ブトキシド： 0 . 3 1 g（ 3 . 2 1 m m o l ）

トリ - t e r t - ブチルホスフィン： 0 . 1 3 g（ 0 . 6 4 m m o l ）

【 0 1 6 7 】

次に、反応溶液を 1 3 5 に昇温した後、この温度で 2 4 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液に水を加えた後、分液して有機層を回収した。次に、この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をカラムクロマトグラフィー（（クロマト用ゲル： B W 3 0 0（富士シリシア製）、展開溶媒：トルエン／ヘプタン＝ 1 / 2）で精製した後、エタノールで再結晶することにより、比較化合物 N - 1 を 0 . 2 0 g（収率 5 1 %）得た。

【 0 1 6 8 】

M A L D I - T O F M S（マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析）より、比較化合物 N - 1 の M^+ である 4 8 9 . 7 を確認した。

【 0 1 6 9 】

また、光電子分光装置 A C - 2（理研計器株式会社製）により測定したところ、H O M O は 5 . 5 3 e V であった。また紫外可視分光光度計により求められたバンドバンドギャップより求めた L U M O は 2 . 8 7 e V であった。

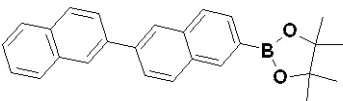
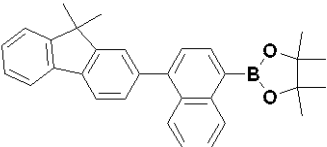
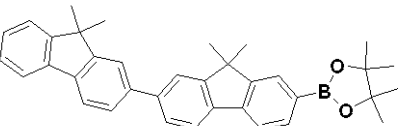
【 0 1 7 0 】

< 実施例 2 乃至 4 >

実施例 1（ 6 ）において、化合物 [P B - 1] に変えて、下記表 1 1 に示すボロン酸誘導体を使用する。これ以外は実施例 1 と同様の方法により、例示化合物 H B - 0 7、H B - 1 1、H B - 1 6 及び H B - 1 7 をそれぞれ合成することができる。尚、各化合物の H O M O の値は光電子分光装置 A C - 2（理研計器株式会社製）により得られるものであり、L U M O の値は紫外可視分光光度計により求めたバンドバンドギャップより得られるものである。

【 0 1 7 1 】

【表 9】

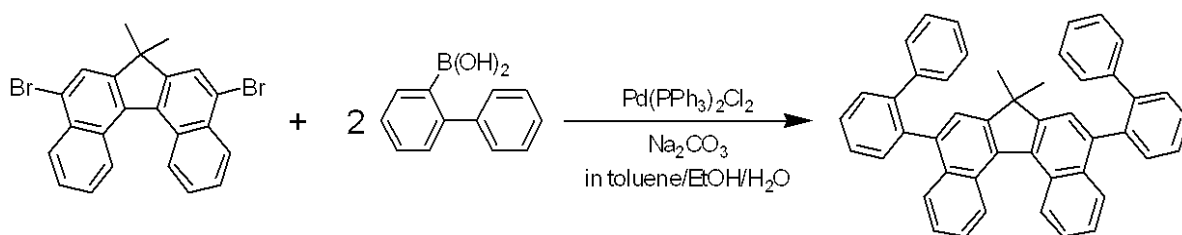
		ボロン酸エステル誘導体	HOMO [e V]	LUMO [e V]
実施例 2	例示化合物 H B - 1 3		5 . 7 4	2 . 8 2
実施例 3	例示化合物 H B - 1 8		5 . 7 2	2 . 7 2
実施例 4	例示化合物 H B - 1 9		5 . 6 7	2 . 7 9

【 0 1 7 2 】

< 実施例 5 > 例示化合物 H A - 1 9 の合成

【 0 1 7 3 】

【 化 2 4 】



【 0 1 7 4 】

10

100 mL のナスフラスコ内を窒素雰囲気にしてから、このナスフラスコに以下に示す試薬、溶媒を仕込んだ。

【 0 1 7 5 】

7,7-ジメチル-5,8-ジブロモジベンゾ[*c,g*]フルオレン: 0.60 g (1.33 mmol)

2-ビフェニルボロン酸: 0.55 g (2.78 mmol)

トルエン: 20 mL

エタノール: 10 mL

【 0 1 7 6 】

次に、反応溶液に10重量%炭酸ナトリウム水溶液10 mLを加えた後、反応溶液を室温で30分攪拌した。次に、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロライド55 mg (0.078 mmol)を加えた後、反応溶液を加熱還流させながら4時間攪拌した。反応終了後、有機層をトルエンで抽出し、水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、この有機層を減圧濃縮することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘプタン/トルエン = 4/1)で処理した。次に、ヘプタン/トルエン混合溶媒における加熱スラリー洗浄、及びエタノール/クロロホルム混合溶媒における加熱スラリー洗浄を順次行った後、130℃で真空加熱乾燥することにより、例示化合物HA-19を610 mg得た(収率77%)。

20

【 0 1 7 7 】

得られた化合物について同定を行った。結果を以下に示す。

30

【 0 1 7 8 】

[MALDI-TOF-MS (マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)]

実測値: $m/z = 598.15$ 、計算値: $C_{47}H_{34} = 598.27$

[1H -NMR (400 Hz, $CDCl_3$)]

δ : 8.69 (t, 2H), 7.90 (t, 2H), 7.65 - 7.45 (m, 10H), 7.42 - 7.38 (m, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.11 - 6.95 (m, 10H), 1.35 (s, 1.5H), 1.06 (s, 3H), 0.87 (s, 1.5H)

【 0 1 7 9 】

< 実施例 6 > 有機発光素子の作製

40

図4に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

【 0 1 8 0 】

ガラス基板(基板1)上に、陽極2としてスパッタ法により酸化錫インジウム(ITO)を成膜し陽極2を形成した。このとき陽極2の膜厚を120 nmとした。次に、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄した後乾燥した。次に、UV/オゾン洗浄した。このようにして処理した基板を透明導電性支持基板として使用した。

【 0 1 8 1 】

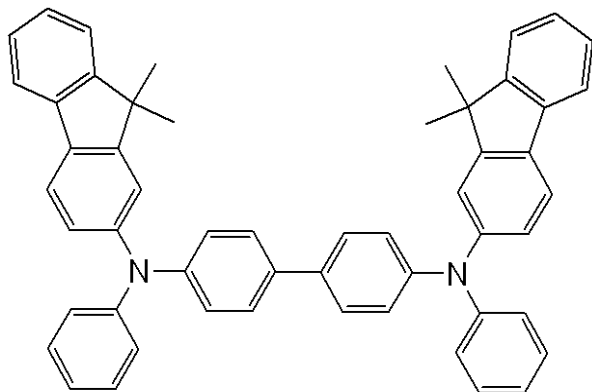
次に、真空蒸着法により、陽極2上に下記式に示される化合物Aを成膜しホール輸送層5を形成した。このときホール輸送層5の膜厚を30 nmとし、蒸着時の真空度を1.0

50

$\times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度を 0.1 nm/sec とした。

【0182】

【化25】



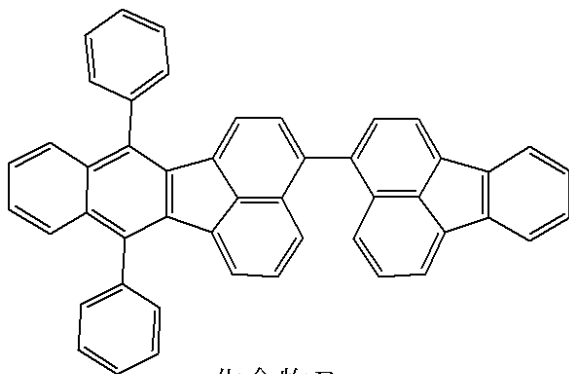
化合物A

【0183】

次に、真空蒸着法により、ホール輸送層5上に、ホストである例示化合物HB-25とゲストである下記式に示される化合物Bとを、化合物Bの含有量が発光層3の全体量に対して5重量%となるように共蒸着することで発光層3を形成した。このとき発光層3の膜厚を 50 nm とし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度を 0.1 nm/sec とした。

【0184】

【化26】



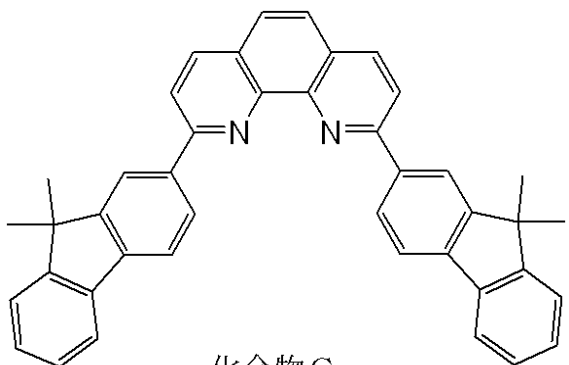
化合物B

【0185】

次に、真空蒸着法により、発光層3上に下記式に示される化合物Cを成膜し電子輸送層6を形成した。このとき電子輸送層6の膜厚を 40 nm とし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度を 0.2 nm/sec 乃至 0.3 nm/sec とした。

【0186】

【化27】



化合物C

【 0 1 8 7 】

次に、真空蒸着法により、電子輸送層 6 上にフッ化リチウム膜を形成した。このときフッ化リチウム膜の膜厚を 0.5 nm とした。次に、真空蒸着法により、このフッ化リチウム膜上にアルミニウム膜を形成した。このときアルミニウム膜の膜厚 150 nm とした。尚、フッ化リチウム膜及びアルミニウム膜を成膜するとき、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ とし、成膜速度を 1.0 nm/sec 乃至 1.2 nm/sec とした。ここでフッ化リチウム膜及びアルミニウム膜（アルミニウム - カリウム合金膜）は電子注入電極（陰極 4）として機能する。

【 0 1 8 8 】

次に、有機発光素子が水分の吸着によって劣化しないように、乾燥空気雰囲気下で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

10

【 0 1 8 9 】

得られた有機発光素子について、ITO 電極（陽極 2）を正極、Al 電極（陰極 4）を負極にして、 4.8 V の印加電圧をかけたところ、発光効率が 6.5 cd/A である青色（CIE 色度： $x = 0.14$ ， $y = 0.20$ ）の発光が観測された。さらに、この素子に 100 mA/cm^2 の定電流を流しながら耐久駆動させると、初期輝度からの輝度減少率は 100 時間後で 19% であった。

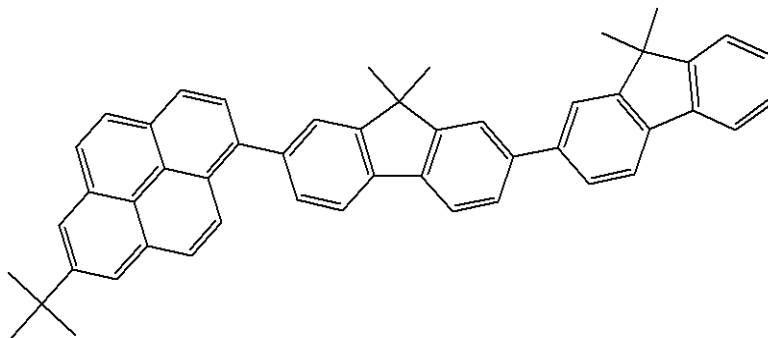
【 0 1 9 0 】

実施例 6 において、発光層 3 のゲストとして化合物 B に代えて、例示化合物 HB - 25 を用い、発光層 3 のホストとして例示化合物 HB - 25 に代えて下記式に示される化合物 D を用いる他は、実施例 5 と同様の方法により図 3 に示す有機発光素子を作製できる。

20

【 0 1 9 1 】

【化 2 8】



化合物D

30

【 0 1 9 2 】

< 比較例 2 >

実施例 6 において、発光層 3 のホストとして例示化合物 HB - 25 に代えて比較化合物 N - 1 を用いた他は実施例 6 と同様の方法で有機発光素子を作製した。実施例 6 と同様に素子評価を行ったところ、初期輝度からの輝度減少率は 100 時間後で 48% であった。

【 0 1 9 3 】

40

以上のように、本発明のジベンゾ[*c*，*g*]フルオレン化合物を用いた有機発光素子は、高効率で高輝度な発光を与えた。また、本発明の有機発光素子は耐久性も優れている。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 9 4 】

【図 1】ジベンゾ[*c*，*g*]フルオレン及びその異性体の立体構造を示す図である。

【図 2】本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。

【図 3】本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。

【図 4】本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。

【図 5】本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。

【図 6】本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。

50

【図 7】本発明の有機発光素子における第六の実施形態を示す断面図である。

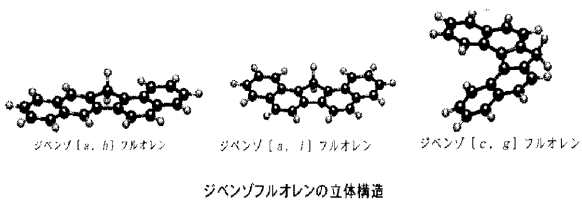
【符号の説明】

【 0 1 9 5 】

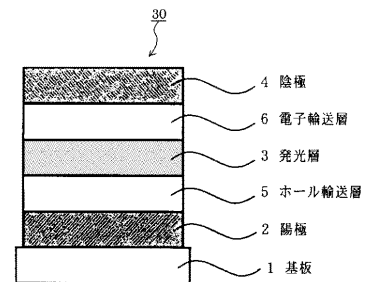
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 発光層
 - 4 陰極
 - 5 ホール輸送層
 - 6 電子輸送層
 - 7 ホール注入層
 - 8 ホール／エキシトンブロック層
 - 9 電子注入層
- 1 0 , 2 0 , 3 0 , 4 0 , 5 0 , 6 0 有機発光素子

10

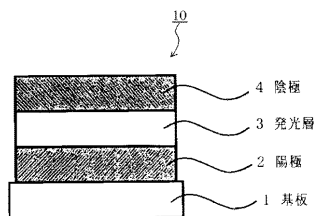
【図 1】



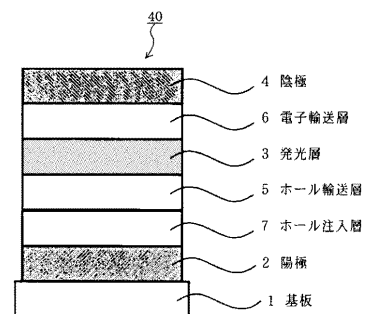
【図 4】



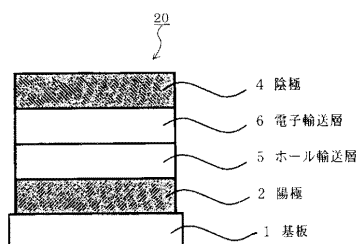
【図 2】



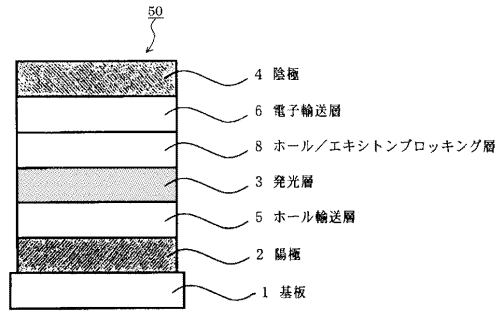
【図 5】



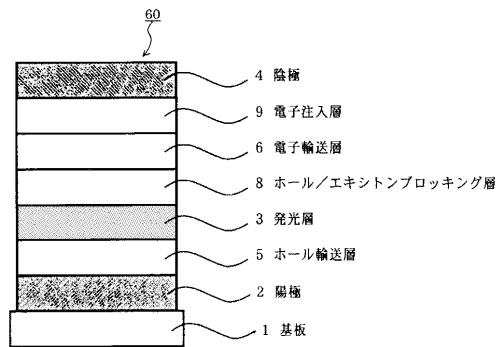
【図 3】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 西浦 千晶
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 坂崎 恵美子

(56)参考文献 国際公開第2003/051092(WO, A1)
米国特許出願公開第2004/0131880(US, A1)
特表2005-513713(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 13/62
C09K 11/06
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)