

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4310077号
(P4310077)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int. Cl. F 1
C07F 15/00 (2006.01) C O 7 F 15/00 E
C09K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 6 0
H01L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 B

請求項の数 4 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2002-148698 (P2002-148698)
 (22) 出願日 平成14年5月23日(2002.5.23)
 (65) 公開番号 特開2003-73388 (P2003-73388A)
 (43) 公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)
 審査請求日 平成17年2月24日(2005.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-184631 (P2001-184631)
 (32) 優先日 平成13年6月19日(2001.6.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 坪山 明
 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 滝口 隆雄
 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

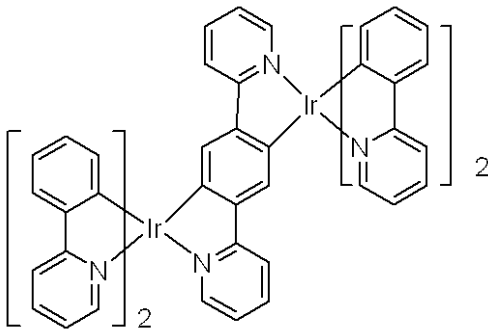
(54) 【発明の名称】 金属配位化合物及び有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

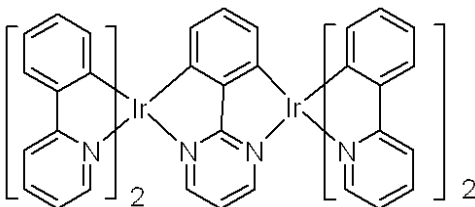
【請求項1】

下記いずれかの構造式で示されることを特徴とする金属配位化合物。

【化1】



【化2】



【請求項 2】

基板上に設けられた一对の電極間に有機化合物を含む発光層を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が請求項 1 に記載の金属配位化合物の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 3】

前記電極間に電圧を印加することにより燐光を発光することを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】

前記発光層が、前記金属配位化合物のみからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2つの核構造を有する新規な金属配位化合物に関するものであり、該金属配位化合物を用いた有機発光素子に関するものである。さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料として用いることで、長寿命で発光効率の高い有機発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機発光素子（以下有機 EL 素子とも言う）は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図 1（a）から（d）に示した [20
例えば Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照]。

【0003】

図 1 に示したように、一般に有機 EL 素子は透明基板 15 上に透明電極 14 と金属電極 11 の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図 1（a）では、有機層が発光層 12 とホール輸送層 13 からなる。透明電極 14 としては、仕事関数が高い ITO などが用いられ、透明電極 14 からホール輸送層 13 への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極 11 としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nm の膜厚が用いられる。 30

【0005】

発光層 12 には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、化 3 に示す Alq3）が用いられる。また、ホール輸送層 13 には、例えばピフェニルジアミン誘導体（代表例は、化 3 に示す -NPD）など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成をした素子は整流性を示し、金属電極 11 を陰極に透明電極 14 を陽極になるように電界を印加すると、金属電極 11 から電子が発光層 12 に注入され、透明電極 15 からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層 12 内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層 13 は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層 12 / ホール輸送層 13 界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。 40

【0008】

さらに、図 1（b）では、図 1（a）の金属電極 11 と発光層 12 の間に、電子輸送層 16 が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層 16 としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機 EL 素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子 50

から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

10

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化3に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

-NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4,4'-diamine

CBP: 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl

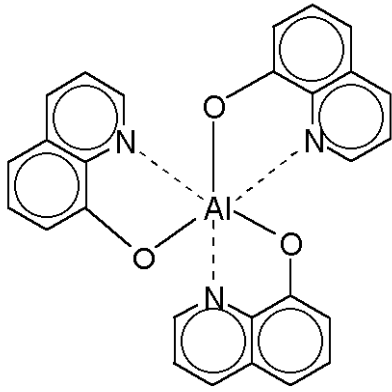
BCP: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

20

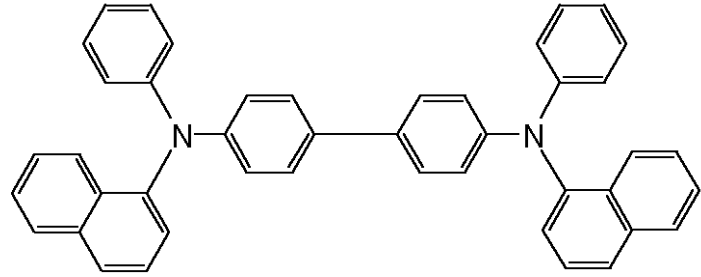
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

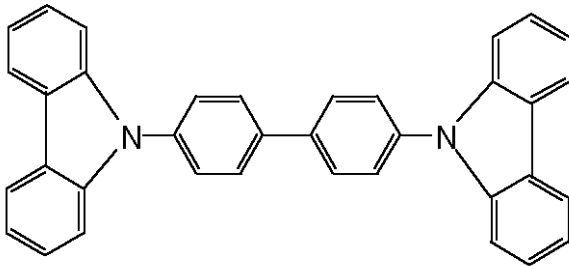
【化3】



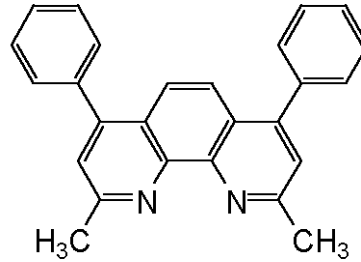
Alq3

 α -NPD

10

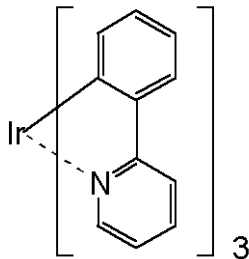


CBP



BCP

20

Ir(ppy)₃

30

【0012】

近年りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的には蛍光発光材料に比べて4倍の100%の発光収率が期待できるからである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に発光効率と素子安定性が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

40

【0014】

りん光発光素子に用いる、発光中心材料には、高効率発光でかつ、安定性の高い化合物が望まれている。また、高りん光収率を有し、かつ発光波長を制御できるりん光発光材料はこれまでに少なく、これらを制御する材料が望まれている。

【0015】

50

【課題を解決するための手段】

そこで本発明は、新規な発光材料を提供し、それによって高効率発光で、長い期間高輝度を保つことができる安定な発光素子を提供することを目的とする。

【0016】

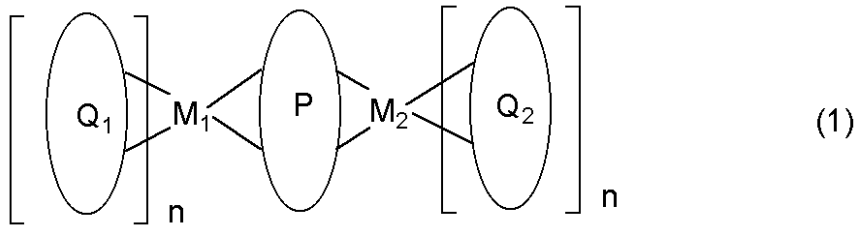
本発明で提供する新規化合物は、高い光収率を有し、かつ発光波長を制御し得るりん光発光材料であることが特徴である。

【0017】

即ち、本発明の金属配位化合物は、下記一般式(1)で示されることを特徴とする。

【0018】

【化4】



10

【0019】

[式中M₁とM₂は、いずれもIrである。Pは、M₁とM₂と結合する4座配位子であり、Q₁とQ₂はそれぞれM₁とM₂に結合する二座配位子を示す。nは2である。]

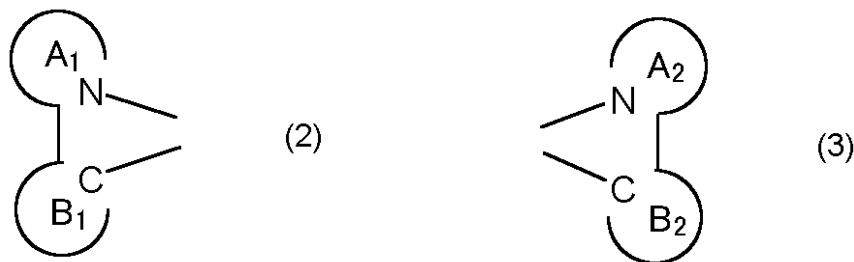
20

【0020】

本発明の金属配位化合物は、前記Q₁が下記一般式(2)で示される二座配位子であり、前記Q₂が下記一般式(3)で示される二座配位子であることが好ましい。

【0021】

【化5】



30

【0022】

[式中A₁およびA₂はそれぞれ窒素原子を介してそれぞれ金属原子M₁またはM₂に結合した置換基を有してもよい環状基であり、B₁およびB₂はそれぞれ炭素原子を介してそれぞれ金属原子M₁またはM₂に結合した置換基を有してもよい環状基である(該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C-C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。))または置換基を有してもよい芳香環基(該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C-C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。))を示す。]

40

A₁とB₁、A₂とB₂はそれぞれ共有結合によって結合している。]

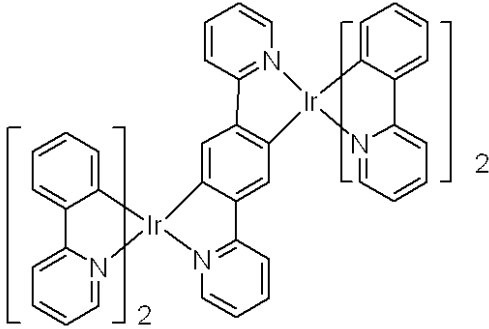
【0023】

50

また、前記二座配位子 Q_1 と Q_2 が同じ配位子であることが好ましい。

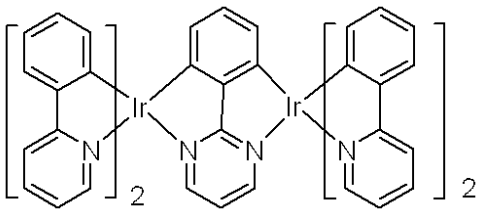
これらの金属配位化合物のうち、本発明の金属配位化合物は、下記いずれかの構造式で示される。

【化5-1】



10

【化5-2】



20

【0024】

更に、本発明の有機発光素子は、基板上に設けられた一対の電極間に有機化合物を含む発光層を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が前記金属配位化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0025】

本発明の有機発光素子は、前記電極間に電圧を印加することにより燐光を発光すること、前記発光層が、前記金属配位化合物のみからなることが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】

有機EL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が大きいことは言うまでもない。しかしながら、発光層の組成を発光材料（ゲストと言う）とその母体材料（ホストと言う）とで構成した場合、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動を効率的にすることが課題である。

30

【0027】

また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0028】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態、あるいは配位子中心の3重項状態の - *であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

40

【0029】

本発明の発光材料のりん光発光収率は、0.01以上の高い値が得られ、りん光寿命は1~100μsecと短寿命である。りん光寿命が短いことは、有機EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下するという問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつ有機EL素子の発光材料に適した材料である。また、短りん光寿命が実現できるため、3重項にとどまる時間が短いために、エネルギーの高い状態にある時間が小さいので素子劣化が小さく耐久性能が高いこ

50

とが想定される。

【0030】

本発明に用いる発光材料は、一分子内に2つの金属原子を有する複核金属配位化合物であり、これらの発光材料が安定した高い発光特性を有し、有機EL素子の発光層に用いると有効である。特に、本発明に用いる複核の発光材料は、りん光発光を用いる有機発光素子に適している。その理由は、以下にあげる。

【0031】

(1) りん光とは、3重項励起状態から基底状態になる時に、得られる光を言う。この発光による失活過程は、一次近似では量子力学的にスピン禁制である。しかしながら、重原子が分子内に存在することで、スピン軌道相互作用が強くなり、スピン禁制が破れて許容されるようになる。スピン軌道相互作用は、重原子ほど強くなり、金属が複数ある本発明の錯体はこのスピン軌道相互作用が有効に働き、強いりん光発光が得られる。

10

【0032】

(2) 中心にある2つの金属を架橋する配位子(一般式(1)または(2)中の配位子P)は、周辺にある分子から周辺配位子(一般式(1)中の配位子 Q_1 および Q_2)により、立体的に囲まれている形になっている。この中心で架橋している配位子Pが発光に関与する場合、周辺分子から配位子Pが守られる形になる。分子間相互作用により作られる失活経路により無輻射失活する確率が非常に小さくなり、配位子Pを中心とした励起状態からの強い発光が得られる。

【0033】

(3) 有機EL素子の場合、ホストから発光ゲスト分子へのエネルギー移動がスムーズに行われることが重要である。周辺配位子にこのエネルギー移動しやすい、エネルギー捕捉配位子、中心配位子に発光性配位子を配置することで、スムーズなエネルギー移動が可能になる。さらに(2)で述べたように、中心配位子は、他の分子から守られた形をしているので、無輻射失活しにくい。従って、高発光効率の強い発光が得られる。

20

【0034】

一般に、分散状態や低濃度溶液で強く発光する化合物でも、分子が集合して濃度が高い状態では、濃度消光を起こして、発光輝度が極端に弱くなるという現象がある。これは励起した分子から周りの分子にエネルギー移動が起こり、励起した分子から発光が起きにくくなる現象である。これまでのりん光発光素子の発光層は、発光材料とキャリア輸送材料の混合物からなる材料を用いて構成され、上記理由により、発光材料の重量比は高々10%以下でしか用いられなかった。

30

【0035】

しかしながら本発明の発光材料は、濃度消光に対する特性が良く、ホスト材料中に高い濃度で分散して使用することができる。

【0036】

本発明の金属配位化合物を発光材料に用いた場合には、濃度消光が非常に効果的に抑制されているため、高濃度でも発光効率が保持される。従って、発光材料の分散濃度を10%以上にすることが可能である。また、発光層を100%本発光材料で構成することも可能である。これらによって素子の発光輝度を上げることが可能になった。

40

【0037】

上で述べた各配位子の配位子エネルギーレベルは、配位子と金属の組み合わせで決定される。例えば、配位子がフェニルピリジン(後述する部分化学構造式20)で金属がIrの場合のエネルギーレベルは、フェニルピリジンをIrに3つ配位させたトリ-フェニルピリジン-イリジウム錯体の3重項エネルギーレベルを測定することで得られる。室温におけるこのエネルギーは、2.4 eV程度である。これに対し、フェニルピリミジン配位子(後述する部分化学構造式1)は、それより3重項エネルギーが小さい。例えば、上記2つの配位子で複核配位化合物を構成して、有機EL素子に用いる場合を考える。まず、周辺のホスト分子からフェニルピリジン配位子にエネルギー移動し、フェニルピリジン配位子が励起され、その後そのエネルギーが分子内をエネルギー移動し中心のフェニルピリミ

50

ジン配位子が励起され、発光する。

【0038】

このように、エネルギー移動により最終的に中心の配位子が発光する場合には、ここで説明したような機能を有する配位子を用いて金属配位化合物を構成することが重要である。

【0039】

(4) ホストに発光材料をドーピングして用いる有機EL素子の場合、発光材料自体のキャリア輸送能力が素子特性を左右する大きな因子である。例えば、後述する部分化学構造式中の20、27、28、34などの骨格を持つ配位子は、キャリア輸送性を示し、ドーピングしない素子に比べて、電流値が増加する。これは、例えば上記の配位子を3つ有するIr錯体合成して、有機EL素子の電流特性を調べることで判断できる。上記の電流増加は、ゲストの発光分子間でキャリアがホッピング伝導していると考えられる。従って、周辺配位子にキャリア輸送性配位子、中心架橋配位子が発光性配位子であると、キャリア輸送が促進されるだけでなく、発光中心となる配位子が周辺配位子により囲まれているために、分子間相互作用による失活確率が減少し、高効率の発光が可能になる。

10

【0040】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0041】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。表示素子には、ストライプ電極を直交させて画素を形成する単純マトリクス構成と、各画素に1つ以上のトランジスターを埋設するTFT構成が適用できる。TFTには、アモルファスTFTまたは、ポリシリコンTFTを用いることができる。

20

【0042】

また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

30

【0043】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表13に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない(例示化合物No.1、No.26が本発明の金属配位化合物である)。表1～表13に使用している部分化学構造式1～15および20～34は以下に示した部分構造式を有するものである。

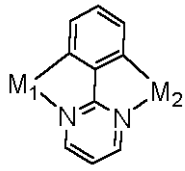
【0044】

ここで示す例示化合物の中には、電氣的に中性でなく、正電荷を有するものが含まれるが、その場合は、対となる陰イオンと合わせて中性にすることで発光材料として用いることができる。陰イオンとしては八口ゲンイオンやPF₆⁻、ClO₄⁻などが挙げられる。

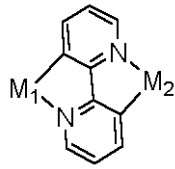
40

【0045】

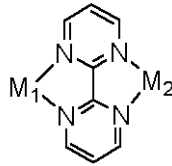
【化6】



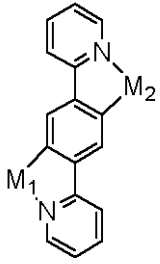
1



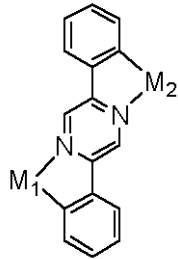
2



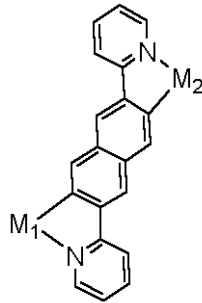
3



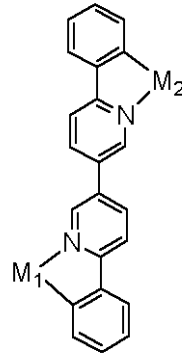
4



5

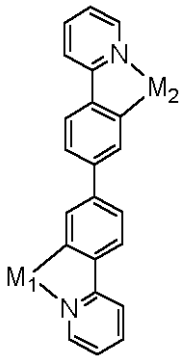


6

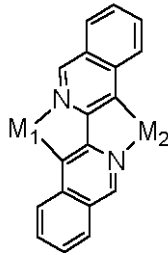


7

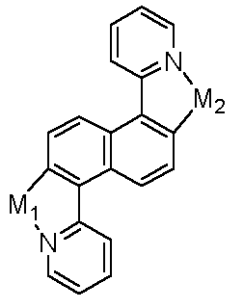
10



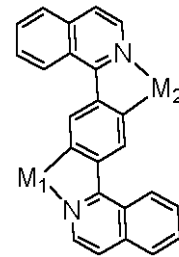
8



9

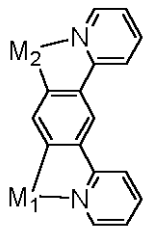


10

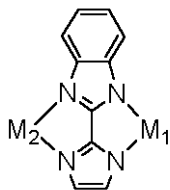


11

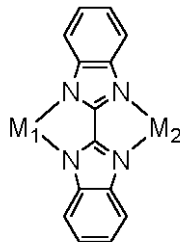
20



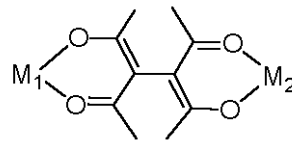
12



13

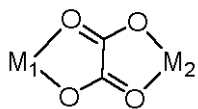


14



15

30

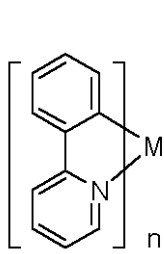


16

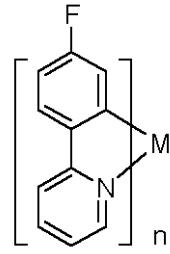
40

【 0 0 4 6 】

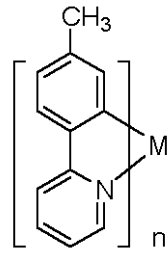
【 化 7 】



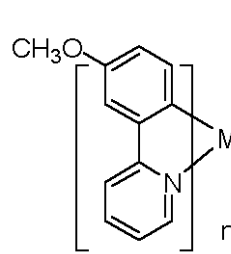
20



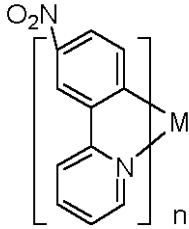
21



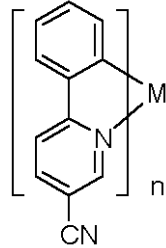
22



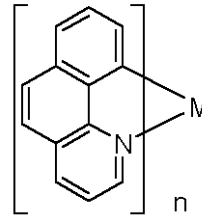
23



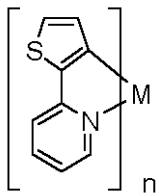
24



25



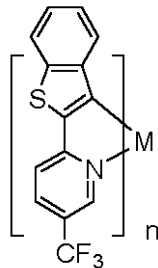
26



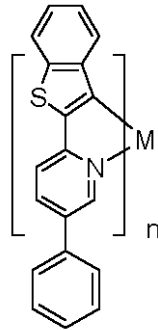
27



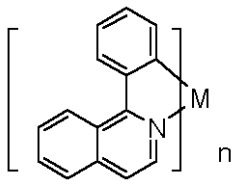
28



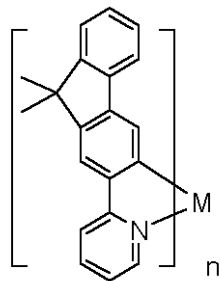
29



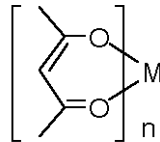
30



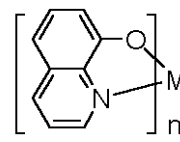
31



32



33



34

10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
1	lr	lr	2	1	20	20
2	lr	lr	2	1	21	21
3	lr	lr	2	1	22	22
4	lr	lr	2	1	23	23
5	lr	lr	2	1	24	24
6	lr	lr	2	1	25	25
7	lr	lr	2	1	26	26
8	lr	lr	2	1	27	27
9	lr	lr	2	1	28	28
10	lr	lr	2	1	29	29
11	lr	lr	2	1	30	30
12	lr	lr	2	1	31	31
13	lr	lr	2	1	32	32
14	lr	lr	2	1	33	33
15	lr	lr	2	1	34	34
16	lr	lr	2	2	20	20
17	lr	lr	2	2	21	21
18	lr	lr	2	2	22	22
19	lr	lr	2	2	23	23
20	lr	lr	2	2	24	24
21	lr	lr	2	2	25	25
22	lr	lr	2	2	26	26
23	lr	lr	2	2	27	27
24	lr	lr	2	2	28	28
25	lr	lr	2	2	29	29
26	lr	lr	2	2	30	30
27	lr	lr	2	2	31	31
28	lr	lr	2	2	32	32
29	lr	lr	2	2	33	33
30	lr	lr	2	2	34	34
31	lr	lr	2	-3	20	20
32	lr	lr	2	3	21	21
33	lr	lr	2	3	22	22
34	lr	lr	2	3	23	23
35	lr	lr	2	3	24	24
36	lr	lr	2	3	25	25
37	lr	lr	2	3	26	26
38	lr	lr	2	3	27	27
39	lr	lr	2	3	28	28
40	lr	lr	2	3	29	29
41	lr	lr	2	3	30	30
42	lr	lr	2	3	31	31
43	lr	lr	2	3	32	32
44	lr	lr	2	3	33	33
45	lr	lr	2	3	34	34
46	lr	lr	2	4	20	20
47	lr	lr	2	4	21	21
48	lr	lr	2	4	22	22
49	lr	lr	2	4	23	23
50	lr	lr	2	4	24	24
51	lr	lr	2	4	25	25
52	lr	lr	2	4	26	26
53	lr	lr	2	4	27	27
54	lr	lr	2	4	28	28
55	lr	lr	2	4	29	29
56	lr	lr	2	4	30	30
57	lr	lr	2	4	31	31
58	lr	lr	2	4	32	32
59	lr	lr	2	4	33	33
60	lr	lr	2	4	34	34

10

20

30

40

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
61	lr	lr	2	5	20	20
62	lr	lr	2	5	21	21
63	lr	lr	2	5	22	22
64	lr	lr	2	5	23	23
65	lr	lr	2	5	24	24
66	lr	lr	2	5	25	25
67	lr	lr	2	5	26	26
68	lr	lr	2	5	27	27
69	lr	lr	2	5	28	28
70	lr	lr	2	5	29	29
71	lr	lr	2	5	30	30
72	lr	lr	2	5	31	31
73	lr	lr	2	5	32	32
74	lr	lr	2	5	33	33
75	lr	lr	2	5	34	34
76	lr	lr	2	6	20	20
77	lr	lr	2	6	21	21
78	lr	lr	2	6	22	22
79	lr	lr	2	6	23	23
80	lr	lr	2	6	24	24
81	lr	lr	2	6	25	25
82	lr	lr	2	6	26	26
83	lr	lr	2	6	27	27
84	lr	lr	2	6	28	28
85	lr	lr	2	6	29	29
86	lr	lr	2	6	30	30
87	lr	lr	2	6	31	31
88	lr	lr	2	6	32	32
89	lr	lr	2	6	33	33
90	lr	lr	2	6	34	34
91	lr	lr	2	7	20	20
92	lr	lr	2	7	21	21
93	lr	lr	2	7	22	22
94	lr	lr	2	7	23	23
95	lr	lr	2	7	24	24
96	lr	lr	2	7	25	25
97	lr	lr	2	7	26	26
98	lr	lr	2	7	27	27
99	lr	lr	2	7	28	28
100	lr	lr	2	7	29	29
101	lr	lr	2	7	30	30
102	lr	lr	2	7	31	31
103	lr	lr	2	7	32	32
104	lr	lr	2	7	33	33
105	lr	lr	2	7	34	34
106	lr	lr	2	8	20	20
107	lr	lr	2	8	21	21
108	lr	lr	2	8	22	22
109	lr	lr	2	8	23	23
110	lr	lr	2	8	24	24
111	lr	lr	2	8	25	25
112	lr	lr	2	8	26	26
113	lr	lr	2	8	27	27
114	lr	lr	2	8	28	28
115	lr	lr	2	8	29	29
116	lr	lr	2	8	30	30
117	lr	lr	2	8	31	31
118	lr	lr	2	8	32	32
119	lr	lr	2	8	33	33
120	lr	lr	2	8	34	34

10

20

30

40

【 0 0 4 9 】

【 表 3 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
121	lr	lr	2	9	20	20
122	lr	lr	2	9	21	21
123	lr	lr	2	9	22	22
124	lr	lr	2	9	23	23
125	lr	lr	2	9	24	24
126	lr	lr	2	9	25	25
127	lr	lr	2	9	26	26
128	lr	lr	2	9	27	27
129	lr	lr	2	9	28	28
130	lr	lr	2	9	29	29
131	lr	lr	2	9	30	30
132	lr	lr	2	9	31	31
133	lr	lr	2	9	32	32
134	lr	lr	2	9	33	33
135	lr	lr	2	9	34	34
136	lr	lr	2	10	20	20
137	lr	lr	2	10	21	21
138	lr	lr	2	10	22	22
139	lr	lr	2	10	23	23
140	lr	lr	2	10	24	24
141	lr	lr	2	10	25	25
142	lr	lr	2	10	26	26
143	lr	lr	2	10	27	27
144	lr	lr	2	10	28	28
145	lr	lr	2	10	29	29
146	lr	lr	2	10	30	30
147	lr	lr	2	10	31	31
148	lr	lr	2	10	32	32
149	lr	lr	2	10	33	33
150	lr	lr	2	10	34	34
151	lr	lr	2	11	20	20
152	lr	lr	2	11	21	21
153	lr	lr	2	11	22	22
154	lr	lr	2	11	23	23
155	lr	lr	2	11	24	24
156	lr	lr	2	11	25	25
157	lr	lr	2	11	26	26
158	lr	lr	2	11	27	27
159	lr	lr	2	11	28	28
160	lr	lr	2	11	29	29
161	lr	lr	2	11	30	30
162	lr	lr	2	11	31	31
163	lr	lr	2	11	32	32
164	lr	lr	2	11	33	33
165	lr	lr	2	11	34	34
166	lr	lr	2	12	20	20
167	lr	lr	2	12	21	21
168	lr	lr	2	12	22	22
169	lr	lr	2	12	23	23
170	lr	lr	2	12	24	24
171	lr	lr	2	12	25	25
172	lr	lr	2	12	26	26
173	lr	lr	2	12	27	27
174	lr	lr	2	12	28	28
175	lr	lr	2	12	29	29
176	lr	lr	2	12	30	30
177	lr	lr	2	12	31	31
178	lr	lr	2	12	32	32
179	lr	lr	2	12	33	33
180	lr	lr	2	12	34	34

10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

【 表 4 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
181	lr	lr	2	13	20	20
182	lr	lr	2	13	21	21
183	lr	lr	2	13	22	22
184	lr	lr	2	13	23	23
185	lr	lr	2	13	24	24
186	lr	lr	2	13	25	25
187	lr	lr	2	13	26	26
188	lr	lr	2	13	27	27
189	lr	lr	2	13	28	28
190	lr	lr	2	13	29	29
191	lr	lr	2	13	30	30
192	lr	lr	2	13	31	31
193	lr	lr	2	13	32	32
194	lr	lr	2	13	33	33
195	lr	lr	2	13	34	34
196	lr	lr	2	14	20	20
197	lr	lr	2	14	21	21
198	lr	lr	2	14	22	22
199	lr	lr	2	14	23	23
200	lr	lr	2	14	24	24
201	lr	lr	2	14	25	25
202	lr	lr	2	14	26	26
203	lr	lr	2	14	27	27
204	lr	lr	2	14	28	28
205	lr	lr	2	14	29	29
206	lr	lr	2	14	30	30
207	lr	lr	2	14	31	31
208	lr	lr	2	14	32	32
209	lr	lr	2	14	33	33
210	lr	lr	2	14	34	34
211	lr	lr	2	15	20	20
212	lr	lr	2	15	21	21
213	lr	lr	2	15	22	22
214	lr	lr	2	15	23	23
215	lr	lr	2	15	24	24
216	lr	lr	2	15	25	25
217	lr	lr	2	15	26	26
218	lr	lr	2	15	27	27
219	lr	lr	2	15	28	28
220	lr	lr	2	15	29	29
221	lr	lr	2	15	30	30
222	lr	lr	2	15	31	31
223	lr	lr	2	15	32	32
224	lr	lr	2	15	33	33
225	lr	lr	2	15	34	34
226	lr	lr	2	16	20	20
227	lr	lr	2	16	21	21
228	lr	lr	2	16	22	22
229	lr	lr	2	16	23	23
230	lr	lr	2	16	24	24
231	lr	lr	2	16	25	25
232	lr	lr	2	16	26	26
233	lr	lr	2	16	27	27
234	lr	lr	2	16	28	28
235	lr	lr	2	16	29	29
236	lr	lr	2	16	30	30
237	lr	lr	2	16	31	31
238	lr	lr	2	16	32	32
239	lr	lr	2	16	33	33
240	lr	lr	2	16	34	34

10

20

30

40

【 0 0 5 1 】

【 表 5 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
241	Ir	Ir	2	1	20	23
242	Ir	Ir	2	1	20	27
243	Ir	Ir	2	1	20	28
244	Ir	Ir	2	1	20	33
245	Ir	Ir	2	1	20	34
246	Ir	Ir	2	1	27	33
247	Ir	Ir	2	1	27	34
248	Ir	Ir	2	2	20	23
249	Ir	Ir	2	2	20	27
250	Ir	Ir	2	2	20	28
251	Ir	Ir	2	2	20	33
252	Ir	Ir	2	2	20	34
253	Ir	Ir	2	2	27	33
254	Ir	Ir	2	2	27	34
255	Ir	Ir	2	4	20	23
256	Ir	Ir	2	4	20	27
257	Ir	Ir	2	4	20	28
258	Ir	Ir	2	4	20	33
259	Ir	Ir	2	4	20	34
260	Ir	Ir	2	4	27	33
261	Ir	Ir	2	4	27	34
262	Ir	Ir	2	10	20	23
263	Ir	Ir	2	10	20	27
264	Ir	Ir	2	10	20	28
265	Ir	Ir	2	10	20	33
266	Ir	Ir	2	10	20	34
267	Ir	Ir	2	10	27	33
268	Ir	Ir	2	10	27	34
269	Ir	Ir	2	15	20	23
270	Ir	Ir	2	15	20	27
271	Ir	Ir	2	15	20	28
272	Ir	Ir	2	15	20	33
273	Ir	Ir	2	15	20	34
274	Ir	Ir	2	15	27	33
275	Ir	Ir	2	15	27	34
276	Rh	Rh	2	1	20	20
277	Rh	Rh	2	1	21	21
278	Rh	Rh	2	1	22	22
279	Rh	Rh	2	1	23	23
280	Rh	Rh	2	1	24	24
281	Rh	Rh	2	1	25	25
282	Rh	Rh	2	1	26	26
283	Rh	Rh	2	1	27	27
284	Rh	Rh	2	1	28	28
285	Rh	Rh	2	1	29	29
286	Rh	Rh	2	1	30	30
287	Rh	Rh	2	1	31	31
288	Rh	Rh	2	1	32	32
289	Rh	Rh	2	1	33	33
290	Rh	Rh	2	1	34	34
291	Rh	Rh	2	2	20	20
292	Rh	Rh	2	2	21	21
293	Rh	Rh	2	2	22	22
294	Rh	Rh	2	2	23	23
295	Rh	Rh	2	2	24	24
296	Rh	Rh	2	2	25	25
297	Rh	Rh	2	2	26	26
298	Rh	Rh	2	2	27	27
299	Rh	Rh	2	2	28	28
300	Rh	Rh	2	2	29	29

10

20

30

40

【 0 0 5 2 】

【 表 6 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
301	Rh	Rh	2	2	30	30
302	Rh	Rh	2	2	31	31
303	Rh	Rh	2	2	32	32
304	Rh	Rh	2	2	33	33
305	Rh	Rh	2	2	34	34
306	Rh	Rh	2	3	20	20
307	Rh	Rh	2	3	21	21
308	Rh	Rh	2	3	22	22
309	Rh	Rh	2	3	23	23
310	Rh	Rh	2	3	24	24
311	Rh	Rh	2	3	25	25
312	Rh	Rh	2	3	26	26
313	Rh	Rh	2	3	27	27
314	Rh	Rh	2	3	28	28
315	Rh	Rh	2	3	29	29
316	Rh	Rh	2	3	30	30
317	Rh	Rh	2	3	31	31
318	Rh	Rh	2	3	32	32
319	Rh	Rh	2	3	33	33
320	Rh	Rh	2	3	34	34
321	Rh	Rh	2	4	20	20
322	Rh	Rh	2	4	21	21
323	Rh	Rh	2	4	22	22
324	Rh	Rh	2	4	23	23
325	Rh	Rh	2	4	24	24
326	Rh	Rh	2	4	25	25
327	Rh	Rh	2	4	26	26
328	Rh	Rh	2	4	27	27
329	Rh	Rh	2	4	28	28
330	Rh	Rh	2	4	29	29
331	Rh	Rh	2	4	30	30
332	Rh	Rh	2	4	31	31
333	Rh	Rh	2	4	32	32
334	Rh	Rh	2	4	33	33
335	Rh	Rh	2	4	34	34
336	Rh	Rh	2	5	20	20
337	Rh	Rh	2	5	21	21
338	Rh	Rh	2	5	22	22
339	Rh	Rh	2	5	23	23
340	Rh	Rh	2	5	24	24
341	Rh	Rh	2	5	25	25
342	Rh	Rh	2	5	26	26
343	Rh	Rh	2	5	27	27
344	Rh	Rh	2	5	28	28
345	Rh	Rh	2	5	29	29
346	Rh	Rh	2	5	30	30
347	Rh	Rh	2	5	31	31
348	Rh	Rh	2	5	32	32
349	Rh	Rh	2	5	33	33
350	Rh	Rh	2	5	34	34
351	Rh	Rh	2	6	20	20
352	Rh	Rh	2	6	21	21
353	Rh	Rh	2	6	22	22
354	Rh	Rh	2	6	23	23
355	Rh	Rh	2	6	24	24
356	Rh	Rh	2	6	25	25
357	Rh	Rh	2	6	26	26
358	Rh	Rh	2	6	27	27
359	Rh	Rh	2	6	28	28
360	Rh	Rh	2	6	29	29

10

20

30

40

【 0 0 5 3 】

【 表 7 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
361	Rh	Rh	2	6	30	30
362	Rh	Rh	2	6	31	31
363	Rh	Rh	2	6	32	32
364	Rh	Rh	2	6	33	33
365	Rh	Rh	2	6	34	34
366	Rh	Rh	2	9	20	20
367	Rh	Rh	2	9	21	21
368	Rh	Rh	2	9	22	22
369	Rh	Rh	2	9	23	23
370	Rh	Rh	2	9	24	24
371	Rh	Rh	2	9	25	25
372	Rh	Rh	2	9	26	26
373	Rh	Rh	2	9	27	27
374	Rh	Rh	2	9	28	28
375	Rh	Rh	2	9	29	29
376	Rh	Rh	2	9	30	30
377	Rh	Rh	2	9	31	31
378	Rh	Rh	2	9	32	32
379	Rh	Rh	2	9	33	33
380	Rh	Rh	2	9	34	34
381	Rh	Rh	2	10	20	20
382	Rh	Rh	2	10	21	21
383	Rh	Rh	2	10	22	22
384	Rh	Rh	2	10	23	23
385	Rh	Rh	2	10	24	24
386	Rh	Rh	2	10	25	25
387	Rh	Rh	2	10	26	26
388	Rh	Rh	2	10	27	27
389	Rh	Rh	2	10	28	28
390	Rh	Rh	2	10	29	29
391	Rh	Rh	2	10	30	30
392	Rh	Rh	2	10	31	31
393	Rh	Rh	2	10	32	32
394	Rh	Rh	2	10	33	33
395	Rh	Rh	2	10	34	34
396	Rh	Rh	2	11	20	20
397	Rh	Rh	2	11	21	21
398	Rh	Rh	2	11	22	22
399	Rh	Rh	2	11	23	23
400	Rh	Rh	2	11	24	24
401	Rh	Rh	2	11	25	25
402	Rh	Rh	2	11	26	26
403	Rh	Rh	2	11	27	27
404	Rh	Rh	2	11	28	28
405	Rh	Rh	2	11	29	29
406	Rh	Rh	2	11	30	30
407	Rh	Rh	2	11	31	31
408	Rh	Rh	2	11	32	32
409	Rh	Rh	2	11	33	33
410	Rh	Rh	2	11	34	34
411	Rh	Rh	2	13	20	20
412	Rh	Rh	2	13	21	21
413	Rh	Rh	2	13	22	22
414	Rh	Rh	2	13	23	23
415	Rh	Rh	2	13	24	24
416	Rh	Rh	2	13	25	25
417	Rh	Rh	2	13	26	26
418	Rh	Rh	2	13	27	27
419	Rh	Rh	2	13	28	28
420	Rh	Rh	2	13	29	29

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

【 表 8 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
421	Rh	Rh	2	13	30	30
422	Rh	Rh	2	13	31	31
423	Rh	Rh	2	13	32	32
424	Rh	Rh	2	13	33	33
425	Rh	Rh	2	13	34	34
426	Rh	Rh	2	15	20	20
427	Rh	Rh	2	15	21	21
428	Rh	Rh	2	15	22	22
429	Rh	Rh	2	15	23	23
430	Rh	Rh	2	15	24	24
431	Rh	Rh	2	15	25	25
432	Rh	Rh	2	15	26	26
433	Rh	Rh	2	15	27	27
434	Rh	Rh	2	15	28	28
435	Rh	Rh	2	15	29	29
436	Rh	Rh	2	15	30	30
437	Rh	Rh	2	15	31	31
438	Rh	Rh	2	15	32	32
439	Rh	Rh	2	15	33	33
440	Rh	Rh	2	15	34	34
441	Rh	Rh	2	1	20	23
442	Rh	Rh	2	1	20	27
443	Rh	Rh	2	1	20	28
444	Rh	Rh	2	1	20	33
445	Rh	Rh	2	1	20	34
446	Rh	Rh	2	1	27	33
447	Rh	Rh	2	1	27	34
448	Rh	Rh	2	2	20	23
449	Rh	Rh	2	2	20	27
450	Rh	Rh	2	2	20	28
451	Rh	Rh	2	2	20	33
452	Rh	Rh	2	2	20	34
453	Rh	Rh	2	2	27	33
454	Rh	Rh	2	2	27	34
455	Rh	Rh	2	4	20	23
456	Rh	Rh	2	4	20	27
457	Rh	Rh	2	4	20	28
458	Rh	Rh	2	4	20	33
459	Rh	Rh	2	4	20	34
460	Rh	Rh	2	4	27	33
461	Rh	Rh	2	4	27	34
462	Rh	Rh	2	10	20	23
463	Rh	Rh	2	10	20	27
464	Rh	Rh	2	10	20	28
465	Rh	Rh	2	10	20	33
466	Rh	Rh	2	10	20	34
467	Rh	Rh	2	10	27	33
468	Rh	Rh	2	10	27	34
469	Rh	Rh	2	15	20	23
470	Rh	Rh	2	15	20	27
471	Rh	Rh	2	15	20	28
472	Rh	Rh	2	15	20	33
473	Rh	Rh	2	15	20	34
474	Rh	Rh	2	15	27	33
475	Rh	Rh	2	15	27	34
476	Pt	Pt	1	1	20	20
477	Pt	Pt	1	1	23	23
478	Pt	Pt	1	1	26	26
479	Pt	Pt	1	1	27	27
480	Pt	Pt	1	1	28	28

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【 表 9 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
481	Pt	Pt	1	1	33	33
482	Pt	Pt	1	1	34	34
483	Pt	Pt	1	2	20	20
484	Pt	Pt	1	2	23	23
485	Pt	Pt	1	2	26	26
486	Pt	Pt	1	2	27	27
487	Pt	Pt	1	2	28	28
488	Pt	Pt	1	2	33	33
489	Pt	Pt	1	2	34	34
490	Pt	Pt	1	4	20	20
491	Pt	Pt	1	4	23	23
492	Pt	Pt	1	4	26	26
493	Pt	Pt	1	4	27	27
494	Pt	Pt	1	4	28	28
495	Pt	Pt	1	4	33	33
496	Pt	Pt	1	4	34	34
497	Pt	Pt	1	7	20	20
498	Pt	Pt	1	7	23	23
499	Pt	Pt	1	7	26	26
500	Pt	Pt	1	7	27	27
501	Pt	Pt	1	7	28	28
502	Pt	Pt	1	7	33	33
503	Pt	Pt	1	7	34	34
504	Pt	Pt	1	10	20	20
505	Pt	Pt	1	10	23	23
506	Pt	Pt	1	10	26	26
507	Pt	Pt	1	10	27	27
508	Pt	Pt	1	10	28	28
509	Pt	Pt	1	10	33	33
510	Pt	Pt	1	10	34	34
511	Pt	Pt	1	15	20	20
512	Pt	Pt	1	15	23	23
513	Pt	Pt	1	15	26	26
514	Pt	Pt	1	15	27	27
515	Pt	Pt	1	15	28	28
516	Pt	Pt	1	15	33	33
517	Pt	Pt	1	15	34	34
518	Pt	Pt	1	1	20	23
519	Pt	Pt	1	1	20	26
520	Pt	Pt	1	1	20	27
521	Pt	Pt	1	1	20	28
522	Pt	Pt	1	1	20	33
523	Pt	Pt	1	1	20	34
524	Pt	Pt	1	1	26	23
525	Pt	Pt	1	1	26	27
526	Pt	Pt	1	1	26	28
527	Pt	Pt	1	1	26	33
528	Pt	Pt	1	1	26	34
529	Pt	Pt	1	1	26	30
530	Pt	Pt	1	2	20	23
531	Pt	Pt	1	2	20	26
532	Pt	Pt	1	2	20	27
533	Pt	Pt	1	2	20	28
534	Pt	Pt	1	2	20	33
535	Pt	Pt	1	2	20	34
536	Pt	Pt	1	4	20	23
537	Pt	Pt	1	4	20	26
538	Pt	Pt	1	4	20	27
539	Pt	Pt	1	4	20	28
540	Pt	Pt	1	4	20	33

10

20

30

40

【 0 0 5 6 】

【 表 1 0 】

No	部分化学構造式番号					
	M1	M2	n	P	Q1	Q2
541	Pt	Pt	1	4	20	34
542	Pt	Pt	1	7	20	23
543	Pt	Pt	1	7	20	26
544	Pt	Pt	1	7	20	27
545	Pt	Pt	1	7	20	28
546	Pt	Pt	1	7	20	33
547	Pt	Pt	1	7	20	34
548	Pt	Pt	1	15	20	23
549	Pt	Pt	1	15	20	26
550	Pt	Pt	1	15	20	27
551	Pt	Pt	1	15	20	28
552	Pt	Pt	1	15	20	33
553	Pt	Pt	1	15	20	34
554	Pd	Pd	1	1	20	20
555	Pd	Pd	1	1	23	23
556	Pd	Pd	1	1	26	26
557	Pd	Pd	1	1	27	27
558	Pd	Pd	1	1	28	28
559	Pd	Pd	1	1	33	33
560	Pd	Pd	1	1	34	34
561	Pd	Pd	1	2	20	20
562	Pd	Pd	1	2	23	23
563	Pd	Pd	1	2	26	26
564	Pd	Pd	1	2	27	27
565	Pd	Pd	1	2	28	28
566	Pd	Pd	1	2	33	33
567	Pd	Pd	1	2	34	34
568	Pd	Pd	1	4	20	20
569	Pd	Pd	1	4	23	23
570	Pd	Pd	1	4	26	26
571	Pd	Pd	1	4	27	27
572	Pd	Pd	1	4	28	28
573	Pd	Pd	1	4	33	33
574	Pd	Pd	1	4	34	34
575	Pd	Pd	1	7	20	20
576	Pd	Pd	1	7	23	23
577	Pd	Pd	1	7	26	26
578	Pd	Pd	1	7	27	27
579	Pd	Pd	1	7	28	28
580	Pd	Pd	1	7	33	33
581	Pd	Pd	1	7	34	34
582	Pd	Pd	1	10	20	20
583	Pd	Pd	1	10	23	23
584	Pd	Pd	1	10	26	26
585	Pd	Pd	1	10	27	27
586	Pd	Pd	1	10	28	28
587	Pd	Pd	1	10	33	33
588	Pd	Pd	1	10	34	34
589	Pd	Pd	1	15	20	20
590	Pd	Pd	1	15	23	23
591	Pd	Pd	1	15	26	26
592	Pd	Pd	1	15	27	27
593	Pd	Pd	1	15	28	28
594	Pd	Pd	1	15	33	33
595	Pd	Pd	1	15	34	34
596	Pd	Pd	1	1	20	23
597	Pd	Pd	1	1	20	26
598	Pd	Pd	1	1	20	27
599	Pd	Pd	1	1	20	28
600	Pd	Pd	1	1	20	33

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

【 表 1 1 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
601	Pd	Pd	1	1	20	34
602	Pd	Pd	1	1	26	23
603	Pd	Pd	1	1	26	27
604	Pd	Pd	1	1	26	28
605	Pd	Pd	1	1	26	33
606	Pd	Pd	1	1	26	34
607	Pd	Pd	1	1	26	30
608	Pd	Pd	1	2	20	23
609	Pd	Pd	1	2	20	26
610	Pd	Pd	1	2	20	27
611	Pd	Pd	1	2	20	28
612	Pd	Pd	1	2	20	33
613	Pd	Pd	1	2	20	34
614	Pd	Pd	1	4	20	23
615	Pd	Pd	1	4	20	26
616	Pd	Pd	1	4	20	27
617	Pd	Pd	1	4	20	28
618	Pd	Pd	1	4	20	33
619	Pd	Pd	1	4	20	34
620	Pd	Pd	1	7	20	23
621	Pd	Pd	1	7	20	26
622	Pd	Pd	1	7	20	27
623	Pd	Pd	1	7	20	28
624	Pd	Pd	1	7	20	33
625	Pd	Pd	1	7	20	34
626	Pd	Pd	1	15	20	23
627	Pd	Pd	1	15	20	26
628	Pd	Pd	1	15	20	27
629	Pd	Pd	1	15	20	28
630	Pd	Pd	1	15	20	33
631	Pd	Pd	1	15	20	34
632	Ru	Ru	2	3	20	20
633	Ru	Ru	2	3	27	27
634	Ru	Ru	2	3	32	32
635	Ru	Ru	2	3	34	34
636	Ru	Ru	2	10	20	20
637	Ru	Ru	2	10	27	27
638	Ru	Ru	2	10	32	32
639	Ru	Ru	2	10	34	34
640	Ru	Ru	2	16	20	20
641	Ru	Ru	2	16	27	27
642	Ru	Ru	2	16	32	32
643	Ru	Ru	2	16	34	34
644	Os	Os	2	3	20	20
645	Os	Os	2	3	27	27
646	Os	Os	2	3	32	32
647	Os	Os	2	3	34	34
648	Os	Os	2	10	20	20
649	Os	Os	2	10	27	27
650	Os	Os	2	10	32	32
651	Os	Os	2	10	34	34
652	Os	Os	2	16	20	20
653	Os	Os	2	16	27	27
654	Os	Os	2	16	32	32
655	Os	Os	2	16	34	34
656	Ir	Rh	2	1	20	20
657	Ir	Rh	2	1	23	23
658	Ir	Rh	2	1	26	26
659	Ir	Rh	2	1	27	27
660	Ir	Rh	2	1	28	28

10

20

30

40

【 0 0 5 8 】

【 表 1 2 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
661	Ir	Rh	2	1	33	33
662	Ir	Rh	2	1	34	34
663	Ir	Rh	2	2	20	20
664	Ir	Rh	2	2	23	23
665	Ir	Rh	2	2	26	26
666	Ir	Rh	2	2	27	27
667	Ir	Rh	2	2	28	28
668	Ir	Rh	2	2	33	33
669	Ir	Rh	2	2	34	34
670	Ir	Rh	2	4	20	20
671	Ir	Rh	2	4	23	23
672	Ir	Rh	2	4	26	26
673	Ir	Rh	2	4	27	27
674	Ir	Rh	2	4	28	28
675	Ir	Rh	2	4	33	33
676	Ir	Rh	2	4	34	34
677	Ir	Rh	2	10	20	20
678	Ir	Rh	2	10	23	23
679	Ir	Rh	2	10	26	26
680	Ir	Rh	2	10	27	27
681	Ir	Rh	2	10	28	28
682	Ir	Rh	2	10	33	33
683	Ir	Rh	2	10	34	34
684	Ir	Rh	2	15	20	20
685	Ir	Rh	2	15	23	23
686	Ir	Rh	2	15	26	26
687	Ir	Rh	2	15	27	27
688	Ir	Rh	2	15	28	28
689	Ir	Rh	2	15	33	33
690	Ir	Rh	2	15	34	34
691	Pt	Pd	1	1	20	20
692	Pt	Pd	1	1	23	23
693	Pt	Pd	1	1	26	26
694	Pt	Pd	1	1	27	27
695	Pt	Pd	1	1	28	28
696	Pt	Pd	1	1	33	33
697	Pt	Pd	1	1	34	34
698	Pt	Pd	1	2	20	20
699	Pt	Pd	1	2	23	23
700	Pt	Pd	1	2	26	26
701	Pt	Pd	1	2	27	27
702	Pt	Pd	1	2	28	28
703	Pt	Pd	1	2	33	33
704	Pt	Pd	1	2	34	34
705	Pt	Pd	1	4	20	20
706	Pt	Pd	1	4	23	23
707	Pt	Pd	1	4	26	26
708	Pt	Pd	1	4	27	27
709	Pt	Pd	1	4	28	28
710	Pt	Pd	1	4	33	33
711	Pt	Pd	1	4	34	34
712	Pt	Pd	1	10	20	20
713	Pt	Pd	1	10	23	23
714	Pt	Pd	1	10	26	26
715	Pt	Pd	1	10	27	27
716	Pt	Pd	1	10	28	28
717	Pt	Pd	1	10	33	33
718	Pt	Pd	1	10	34	34
719	Pt	Pd	1	15	20	20
720	Pt	Pd	1	15	23	23

10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

【 表 1 3 】

No	M1	M2	n	部分化学構造式番号		
				P	Q1	Q2
721	Pt	Pd	1	15	26	26
722	Pt	Pd	1	15	27	27
723	Pt	Pd	1	15	28	28
724	Pt	Pd	1	15	33	33
725	Pt	Pd	1	15	34	34
726	Os	Ru	1	1	20	20
727	Os	Ru	1	1	23	23
728	Os	Ru	1	1	26	26
729	Os	Ru	1	1	27	27
730	Os	Ru	1	1	28	28
731	Os	Ru	1	1	33	33
732	Os	Ru	1	1	34	34
733	Os	Ru	1	3	20	20
734	Os	Ru	1	3	23	23
735	Os	Ru	1	3	26	26
736	Os	Ru	1	3	27	27
737	Os	Ru	1	3	28	28
738	Os	Ru	1	3	33	33
739	Os	Ru	1	3	34	34
740	Os	Ru	1	4	20	20
741	Os	Ru	1	4	23	23
742	Os	Ru	1	4	26	26
743	Os	Ru	1	4	27	27
744	Os	Ru	1	4	28	28
745	Os	Ru	1	4	33	33
746	Os	Ru	1	4	34	34
747	Os	Ru	1	10	20	20
748	Os	Ru	1	10	23	23
749	Os	Ru	1	10	26	26
750	Os	Ru	1	10	27	27
751	Os	Ru	1	10	28	28
752	Os	Ru	1	10	33	33
753	Os	Ru	1	10	34	34
754	Os	Ru	1	15	20	20
755	Os	Ru	1	15	23	23
756	Os	Ru	1	15	26	26
757	Os	Ru	1	15	27	27
758	Os	Ru	1	15	28	28
759	Os	Ru	1	15	33	33
760	Os	Ru	1	15	34	34

10

20

30

【0060】

【実施例】

(実施例1)

本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を用いる。ガラス基板(透明基板15)上に厚み100nmのITO(透明電極14)を成膜し、パターンニングした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜する。

有機層1(ホール輸送層13)(50nm): -NPD

有機層2(発光層12)(40nm): CBP: 例示化合物No.1(重量比7重量%)

有機層3(励起子拡散防止層17)(20nm)BCP

有機層4(電子輸送層16)(40nm): Alq3

金属電極層1(15nm): ALLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm): Al

【0061】

対向する電極面積が 3mm^2 になるように、上記金属電極層をパターンニングした。

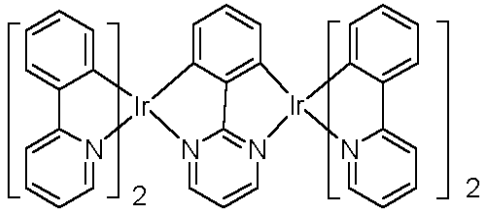
【0062】

尚、例示化合物No.1は、以下の化学式で示される。

【0063】

【化8】

50



【0064】

有機EL素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製・微小電流計4140Bで測定し、発光スペクトルは、トプコン社製SR1で測定した。本実施例の素子は良好な整流性を示した。

10

【0065】

電圧12V印加時に、本有機EL素子からの発光を確認した。発光は、本実施例に用いた発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたことから、この発光材料からの発光であることが確認された。この有機EL素子に150時間連続駆動したが、安定した発光が得られた。

【0066】

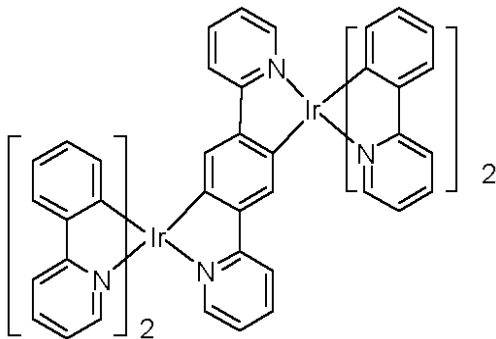
(実施例2)

実施例1に対し、発光材料として、以下の化学式で表される例示化合物No.46を用いる以外は同様の実施例である。

【0067】

20

【化9】



30

【0068】

実施例1同様、電圧12V印加時に、本EL素子からの発光を確認した。発光は、本実施例に用いた発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたことからこの発光材料からの発光であることが確認された。このEL素子に150時間連続駆動したが、安定した発光が得られた。

【0069】

(実施例3)

次の手順で図2に示す単純マトリクス型有機EL素子を作成した。

【0070】

40

縦75mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板21上に透明電極22(陽極側)として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極としてLINE/SPACE=100μm/40μmの間隔で100ラインをパターンニングした。次に実施例1と同じ層構成と発光材料を用いて、同様の条件で4層からなる有機化合物層23を作成した。

【0071】

続いて、マスク蒸着にて、LINE/SPACE=100μm/40μmで100ラインの金属電極をITO電極22に直交するように真空度 2.7×10^{-3} Pa(2×10^{-5} Torr)の条件下で真空蒸着法にて成膜した。金属電極(陰極24)はAl-Li合金(Li:1.3wt%)を膜厚10nm、つづいてAl-Li層上にAlを150nmで形

50

成した。

【0072】

この100×100の単純マトリクス型有機EL素子を窒素雰囲気下で満たしたグローブボックス中で、図3のような19Vの走査信号、±4Vの情報信号によって、15Vから23Vの間で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30Hzでインターレス駆動したところ、滑らかな動画像が確認できた。

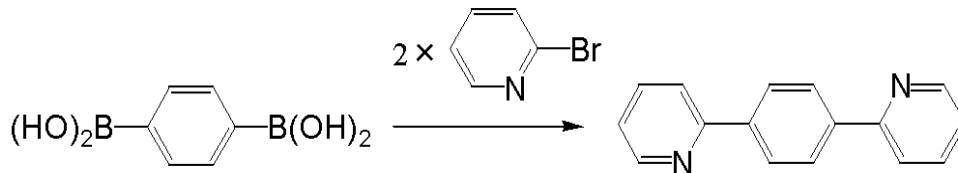
【0073】

(実施例4)

本実施例では、実施例2に用いた発光材料である例示化合物No.46の合成法を示す。

【0074】

【化10】



【0075】

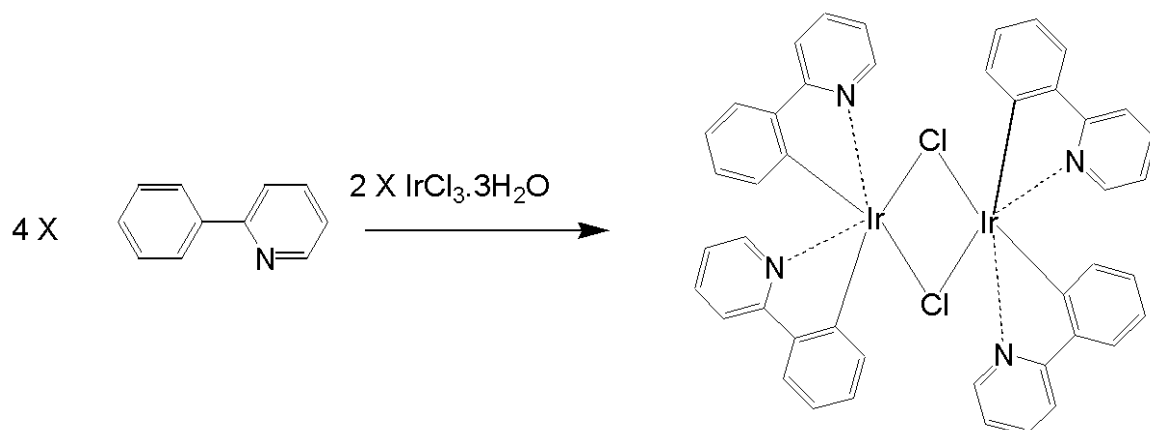
1Lの三口フラスコにアルドリッチ社製1,4-フェニレンビスボロン酸10.0g(60.3mmole)、1-ブロモピリジン19.1g(121mmole)、トルエン120ml、エタノール60mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液120mlを入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.74g(4.10mmole)を加えた。その後、窒素気流下で8時間還流攪拌した。

【0076】

反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/酢酸エチル:2/1)で精製し、1,4-ビス(2-ピリジル)ベンゼン7.8g(収率56%)を得た。

【0077】

【化11】



【0078】

10Lの三口フラスコにアクロス社製塩化イリジウム(III)・3水和物50.0g(142mmole)、アルドリッチ社製2-フェニルピリジン98.0g(631mmole)、エトキシエタノール3870mlと蒸留水1290mlを入れ、アルゴン気流下室温で30分間攪拌し、その後24時間還流攪拌した。

【0079】

反応物を室温まで冷却し、結晶を濾取水洗後、エタノールおよびアセトンで順次洗浄した。この結晶を室温で減圧乾燥し、塩化メチレン9700mlに溶かして不溶物を濾去した

10

20

30

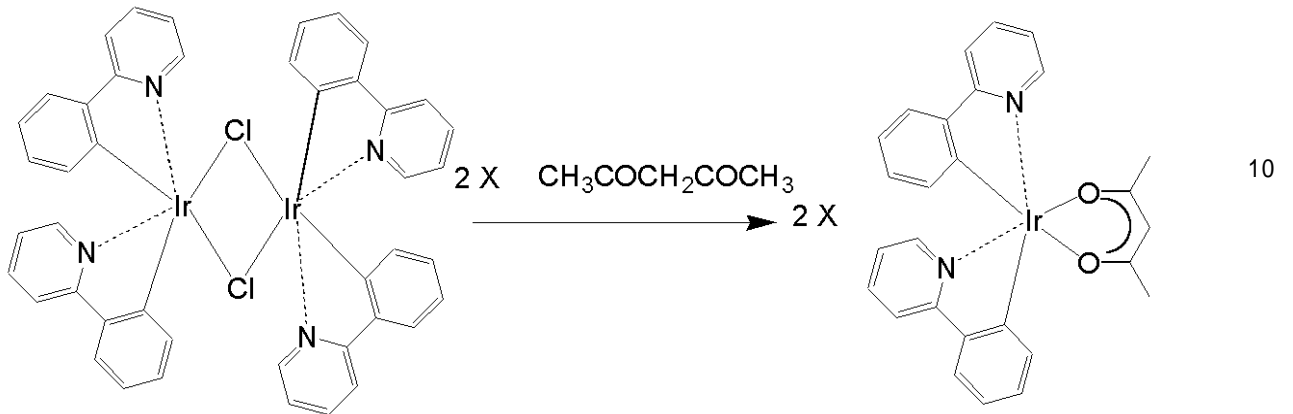
40

50

。この濾液にトルエン3200mlとヘキサン1300mlを加えて6400mlまで減圧濃縮し、氷冷して得られた結晶を濾取して、テトラキス(2-フェニルピリジン-C², N)(μ-ジクロロ)ジイリジウム(III)49.5g(収率65.1%)を得た。

【0080】

【化12】

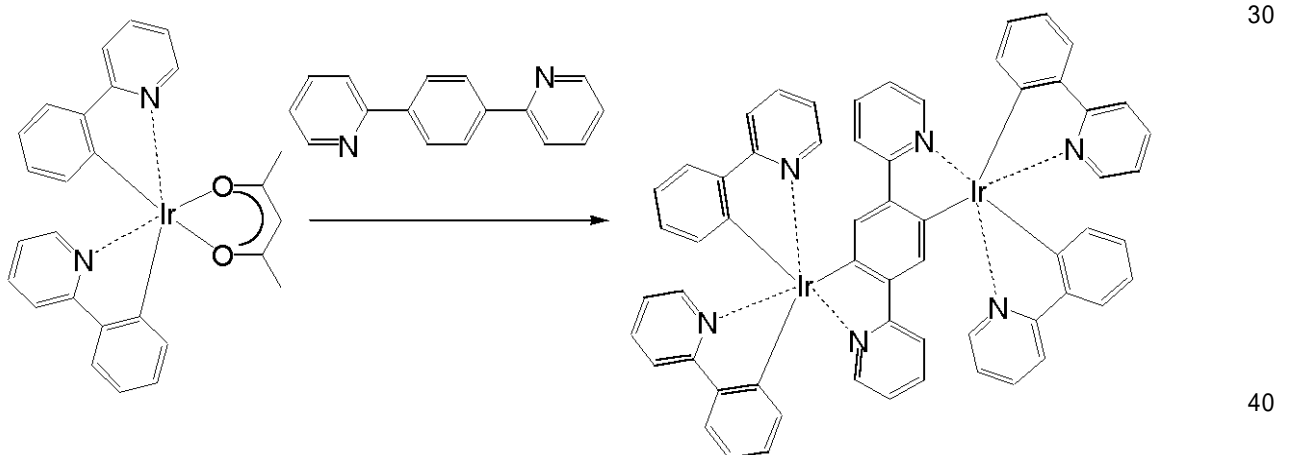


【0081】

3Lの三口フラスコにエトキシエタノール1250ml、テトラキス(2-フェニルピリジン-C², N)(μ-ジクロロ)ジイリジウム(III)41.8g(39.0mmole)、アセチルアセトン10.0g(99.9mmole)と炭酸ナトリウム45.0g(425mmole)を入れ、アルゴン気流下室温で1時間攪拌し、その後15時間還流攪拌した。反応物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をジエチルエーテルおよびヘキサンで順次洗浄した。この結晶を室温で減圧乾燥し、シリカゲルカラムクロマト(溶離液:塩化メチレン)で精製し、ヘキサンで洗浄してビス(2-フェニルピリジン-C², N)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)を26.0g(収率55.3%)を得た。

【0082】

【化13】



【0083】

3Lの三口フラスコにグリセロール1520mlを入れ、170℃付近に保ったオイルバス中で約30分間アルゴンバブリングした。その後アルゴン気流下に前記1,4-ビス(2-ピリジル)ベンゼン1.81g(7.79mmole)を入れて溶解させ、さらにビス(2-フェニルピリジン-C², N)(アセチルアセトナト)イリジウム(III)19.00g(31.52mmole)を加えた。徐々に昇温し、内温180℃付近で3時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却し、氷水15Lに注入し、結晶を濾取・水洗し、ジエチルエーテル1.5Lを用いて攪拌洗浄した。この結晶をシリカゲルカラムクロ

マト（溶離液：トルエン／塩化メチレン：1／1）で精製し、化合物（例示化合物No. 46）の赤色粉末2.81g（収率29.3%）を得た。

【0084】

MALDI-TOF MS（マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析）によりこの化合物のM⁺である1232.3を確認した。

【0085】

（実施例5）

本実施例では、実施例4で合成法を示した例示化合物No.46の光物性を示す。

【0086】

図4にトルエン中 5×10^{-6} mol/lの濃度での励起光550nmによる発光スペクトル、図5に固体粉末状態での励起光550nmによる発光スペクトルを示した。測定された発光スペクトル波長はそれぞれ651nmと655nmであり、ほぼ一致していた。本発光材料は、一般の発光材料が濃度消光する粉末固体状態でも強い発光を示し、かつ、低濃度の溶液中の発光スペクトルと一致している。このことから、濃度消光に対して強い特性を持っていることが確認できた。普通、粉末固体状態の発光スペクトルは、分子間相互作用により長波長化し、形状が極端に幅広になり、かつ、発光が非常に弱くなるのが一般的である。しかしこの化合物については、配位子が中心金属を取り巻くことによって、周囲の物質の影響を受けにくくなっているものと本発明者らは推察している。

【0087】

また、Ir(pppy)₃と本発明の例示化合物No.46と比較することは興味深い。例示化合物No.46の構造上の特徴は、中央の3環の架橋配位子である。Ir(pppy)₃の発光スペクトルのピーク波長は515nmであり、本実施例の例示化合物No.46の発光スペクトルのピーク波長は655nmと大きく長波長側にずれている。この理由は、発光に関与する配位子がフェニルピリジン環ではなく、中央の3環の架橋配位子だからであることを示している。従って本実施例の発光材料である例示化合物No.46の発光は、この中央の3環の架橋配位子が関与するMLCT励起状態からの発光と考えられる。

【0088】

（実施例6）

例示化合物No.46を発光材料として図1(d)に示す有機層が1層の有機EL素子を作成した。

【0089】

ガラス基板（透明基板15）上に厚み100nmでITO（透明電極14）を成膜し、パターンニングした。そのITO基板上に、クロロベンゼン10g、ポリビニルカルバゾール（平均分子量9600）90mg、例示化合物No.46 10mgからなる溶液を、窒素雰囲気下で2000rpm、20秒間でスピコートして、80℃、1時間加熱焼成することで120nmの膜厚の有機膜（発光層12）を形成した。この製膜後、この基板を真空蒸着チャンバーに装着して陰極（金属電極11）を形成した。陰極は以下のような構成にした。

金属電極層1（15nm）：AlLi合金（Li含有量1.8重量%）

金属電極層2（100nm）：Al

【0090】

上記金属電極層をパターンニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。

【0091】

これらに金属電極11をマイナス、透明電極14側をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した。

【0092】

電流特性としては、良好な整流性を示し、15V印加時に12mA/cm²であった。発光スペクトルは、トプコン社製、スペクトル測定機SR1で測定した。発光スペクトルピークが655nmであり、実施例5の発光スペクトルと同様の形をしていた。発光は目視で鮮やかな赤色であり、200時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

10

20

30

40

50

【0093】

(実施例7)

クロロベンゼン10g、ポリビニルカルバゾール(平均分子量9600)70mg、例示化合物No.46 30mgからなる溶液を用いて発光層12を形成した以外は実施例6と同様にして素子を作成し、素子特性を評価した。

【0094】

電流特性としては、良好な整流性を示し、15V印加時に12mA/cm²であった。発光スペクトルピークが655nmであり、実施例5の発光スペクトルと同様の形をしていた。発光は目視で鮮やかな赤色であり、200時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

10

【0095】

(実施例8)

クロロベンゼン1g、例示化合物No.46 10mgからなる溶液を用いて、窒素雰囲気下で1500rpm、10秒間でスピコートすることで、90nmの膜厚の発光層12を形成した以外は実施例6と同様にして素子を作成し、素子特性を評価した。

【0096】

電流特性は良好な整流性を示した。発光スペクトルは、ピーク波長が660nmであり、実施例5の発光スペクトルと同様の形をしていた。発光は目視で鮮やかな赤色であり、100時間連続通電しても、安定した発光をしていた。

20

【0097】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命を持ち、有機EL素子の発光材料として適している。

【0098】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の有機発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。また、本発明の有機発光素子は表示素子としても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の膜構成の一例を示す図である。

【図2】実施例3の単純マトリクス型有機EL素子を示す図である。

30

【図3】実施例3の駆動信号を示す図である。

【図4】例示化合物の溶液中での発光スペクトルを示す図である。

【図5】例示化合物の固体粉末状態での発光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

11 金属電極

12 発光層

13 ホール輸送層

14 透明電極

15 透明基板

16 電子輸送層

40

17 励起子拡散防止層

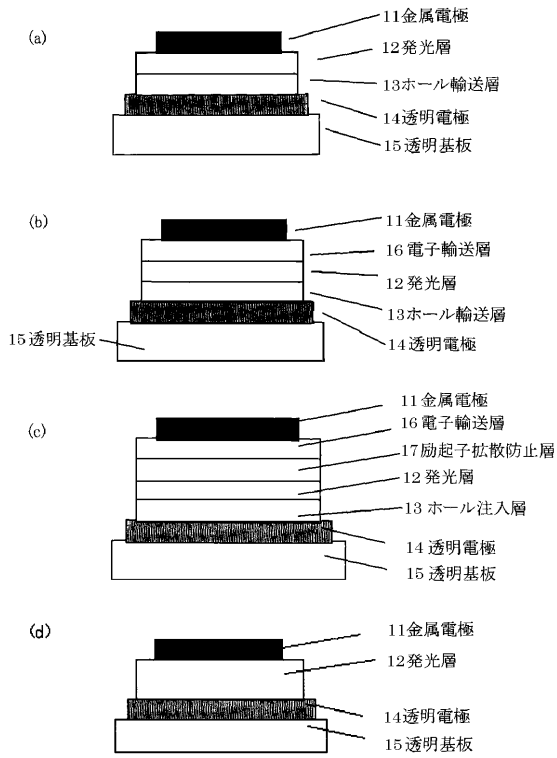
21 ガラス基板

22 ITO電極(透明電極)

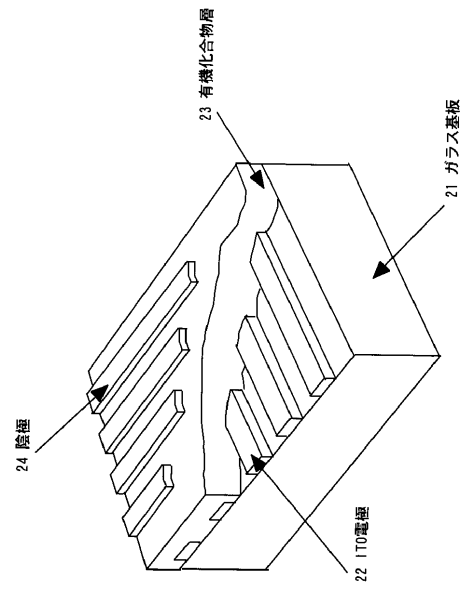
23 有機化合物層

24 陰極

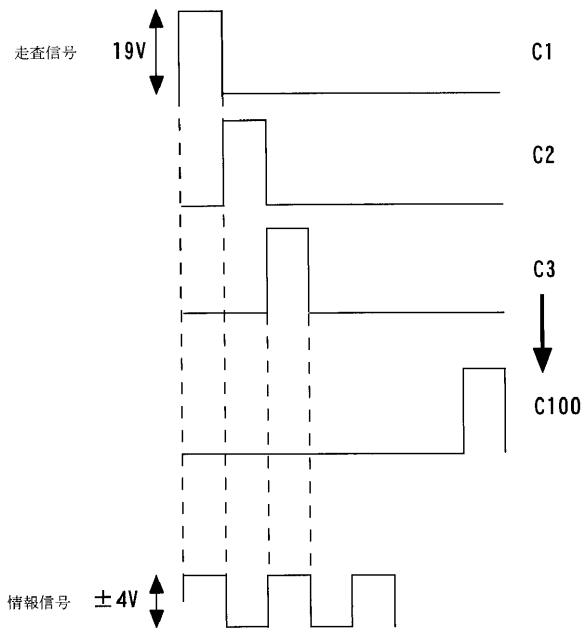
【 図 1 】



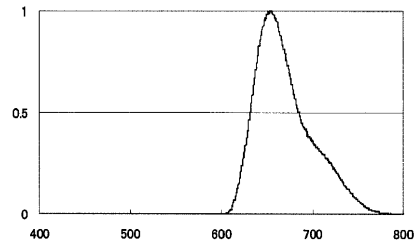
【 図 2 】



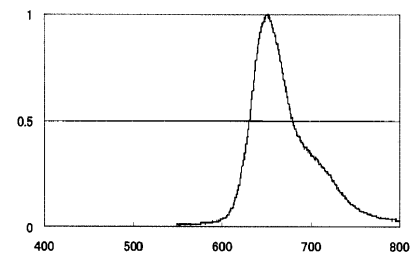
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 岡田 伸二郎
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
- (72)発明者 森山 孝志
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 三浦 聖志
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 古郡 学
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 井川 悟史
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 水谷 英正
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 小川 由美

- (56)参考文献 Inorganic Chemistry, 1992年 8月19日, 31(17), p.3518-3522
Chemical Communications, 2000年12月 7日, (23), p.2297-2298
Analytical Chemistry, 1998年12月 1日, 70(23), p.5019-5023
Journal of the America Chemical Society, 1999年 5月 5日, 121(17), p.4207-4214
Inorganic Chemistry, 1995年 7月 5日, 34(14), p.3695-3704
Zeitschrift fuer Naturforschung B: Chemical Sciences, 1997年 5月14日, 52(4), p.
.474-484
Polyhedron, 1988年12月27日, 7(24), p.2659-2665

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07F 15/00
C09K 11/06
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)