

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5081010号  
(P5081010)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

C O 7 F 9/53 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 7 F 15/00 (2006.01)

C O 7 F 9/53

C O 7 F 15/00

E

請求項の数 9 (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-36436 (P2008-36436)  
 (22) 出願日 平成20年2月18日 (2008.2.18)  
 (65) 公開番号 特開2008-270736 (P2008-270736A)  
 (43) 公開日 平成20年11月6日 (2008.11.6)  
 審査請求日 平成22年9月28日 (2010.9.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-78737 (P2007-78737)  
 (32) 優先日 平成19年3月26日 (2007.3.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (74) 代理人 100177105  
 弁理士 木村 伸也  
 (72) 発明者 福永 広文  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 伊勢 俊大  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

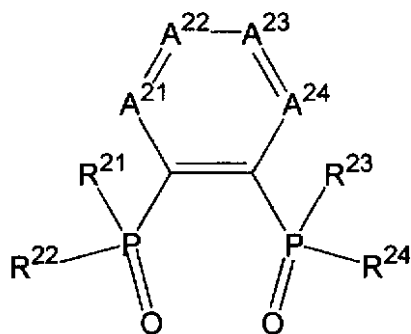
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層を有する有機電界発光素子であって、前記少なくとも一層の有機化合物層が、下記一般式(II)で表される化合物を含有する有機化合物層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化111】



一般式(II)

(一般式(II)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アル

【請求項2】

10

一般式(ⅠⅠ)で表される化合物の最低励起三重項エネルギー準位が  $65 \text{ kcal/mol}$  ( $272.35 \text{ kJ/mol}$ ) 以上、 $95 \text{ kcal/mol}$  ( $398.05 \text{ kJ/mol}$ ) 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

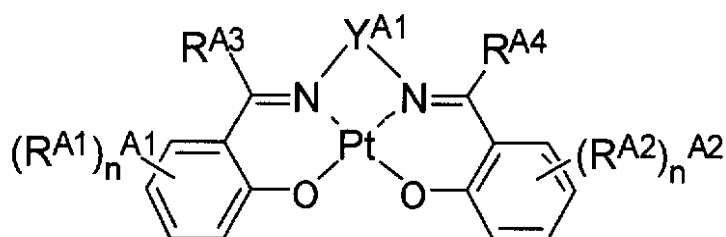
少なくとも一層の有機化合物層が発光材料を含有し、該発光材料の少なくとも一種が燐光発光材料であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

該燐光材料がイリジウム錯体または白金錯体であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

該燐光材料が四座配位子を有する白金錯体であることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

上記四座配位子を有する白金錯体が、下記一般式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｅ）又は（Ｆ）で表されることを特徴とする、請求項６に記載の有機電界発光素子。

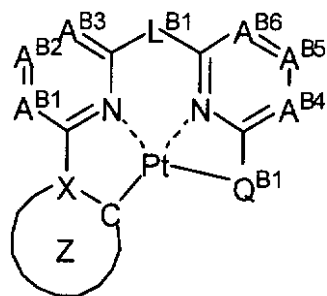
### 一般式 (A)



40

## 【化 1 1 3】

## 一般式 (B)



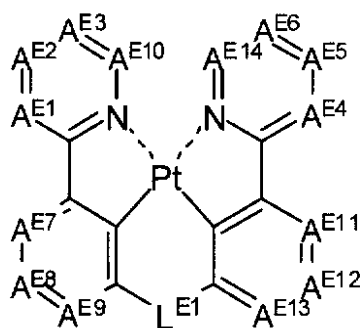
10

(一般式 (B) 中、 $A^{B1} \sim A^{B6}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。 $L^{B1}$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。X は C または N を表す。Z は式中の X - C と共に形成されるベンゼン環、ナフタレン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、インドール環又はチオフェン環を表す。 $Q^{B1}$  は C - X と共に形成される Z 環と同一の基を表す。)

## 【化 1 1 4】

20

## 一般式 (E)

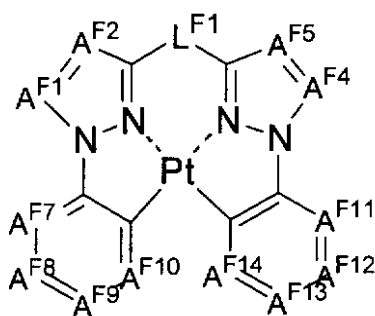


30

(一般式 (E) 中、 $A^{E1} \sim A^{E14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。 $L^{E1}$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。)

## 【化 1 1 5】

## 一般式 (F)



40

(一般式 (F) 中、 $A^{F1} \sim A^{F14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水

50

素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。L<sup>F1</sup>は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。)

#### 【請求項 8】

一般式(II)で表される化合物が発光層に含有されることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

#### 【請求項 9】

発光層と陰極の間にさらに少なくとも一層の有機化合物層を有し、該層に一般式(II)で表される化合物が含有されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

10

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は電気エネルギーを光に変換して発光する有機電界発光素子に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

有機電界発光素子(以下、「有機EL素子」ともいう)は、低電圧駆動で高輝度の発光が得られることから活発に研究開発が行われている。有機電界発光素子は、一对の電極間に有機化合物層を有し、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが有機化合物層において再結合し、生成した励起子のエネルギーを発光に利用するものである。

20

#### 【0003】

近年、燐光発光材料を用いた高効率素子の開発が盛んであり、燐光発光材料としてイリジウム錯体や白金錯体などを用いた発光素子に関する発明が開示されている(例えば、特許文献1及び2参照)。しかしながら、さらなる素子性能の改良が求められており、特に青色領域に発光を有する素子で、高効率と高耐久性を両立することが強く求められている。

#### 【0004】

有機EL素子に使用される電子輸送材料としては、従来よりヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体系材料が用いられてきたが、最低励起三重項準位(T<sub>1</sub>準位)が低く、燐光発光材料を使用した素子においては燐光発光を消光してしまうため、素子の高効率化が難しい難点があった。これは、より短波長に発光する場合に顕著であり、特に青色燐光素子に用いた場合、素子効率が大きく低下してしまう欠点が顕著であった。

30

#### 【0005】

新規な電子輸送材料として、P=O基の電子求引性を利用したホスフィンオキシド系材料が提案されている(特許文献3、4および5、非特許文献1、2および3参照)。しかしながら、これまでに知られているホスフィンオキシド系材料は、ビアリール骨格や多環縮環骨格を有しているためT<sub>1</sub>準位が低く、青色の燐光発光素子に適用するには、さらなる改良が求められていた。また、素子の耐久性もより改善する必要があった。

#### 【0006】

【特許文献1】米国特許第6303238号明細書

40

【特許文献2】国際公開第00/57676号パンフレット

【特許文献3】特開2002-63989公報

【特許文献4】特開2004-204140公報

【特許文献5】特開2006-73581公報

【非特許文献1】Organic Letters 2006 Vol.8, No.19 4211-4214

【非特許文献2】Chemistry of Materials 2006 Vol.18, No.9 2389-2396

【非特許文献3】Applied Physics Letters Vol.88, 183503 (2006)

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

50

本発明の目的は、発光効率が高く、かつ耐久性が高い有機電界発光素子の提供にある。  
またそれに用いるために好適なホスフィンオキシド化合物の提供にある。

【課題を解決するための手段】

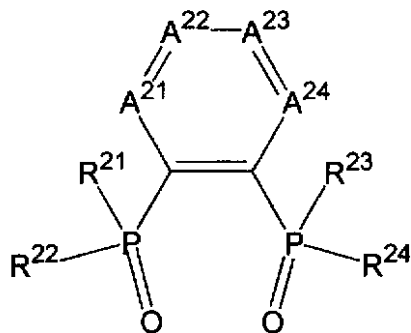
【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく検討した結果、特定の構造を有するホスフィンオキシド化合物を有機化合物層に含有する有機EL素子が、上記課題を解決することを見出した。すなわち、本発明は下記的手段により達成された。

< 1 >

一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層を有する有機電界発光素子であって、前記少なくとも一層の有機化合物層が、下記一般式(II)で表される化合物を含有する有機化合物層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化111】



一般式(II)

(一般式(II)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基又はヘテロ環基を表す。 $A^{21} \sim A^{24}$ は窒素原子またはC- $R^{20}$ を表す。 $R^{20}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、シリルオキシ基又はホスホリル基を表す。複数の $R^{20}$ は同一でも異なってもよい。)

< 2 >

一般式(II)で表される化合物のガラス転移温度が130 以上、450 以下であることを特徴とする上記< 1 >に記載の有機電界発光素子。

< 3 >

一般式(II)で表される化合物の最低励起三重項エネルギー準位が65 kcal/mol (272.35 kJ/mol) 以上、95 kcal/mol (398.05 kJ/mol) 以下であることを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載の有機電界発光素子。

< 4 >

少なくとも一層の有機化合物層が発光材料を含有し、該発光材料の少なくとも一種が燐光発光材料であることを特徴とする上記< 1 > ~ < 3 >のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

< 5 >

該燐光材料がイリジウム錯体または白金錯体であることを特徴とする上記< 4 >に記載の有機電界発光素子。

< 6 >

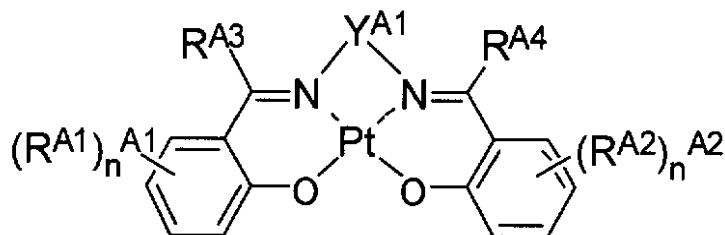
該燐光材料が四座配位子を有する白金錯体であることを特徴とする上記< 5 >に記載の有機電界発光素子。

&lt; 7 &gt;

上記四座配位子を有する白金錯体が、下記一般式 (A)、(B)、(E) 又は (F) で表されることを特徴とする、上記 < 6 > に記載の有機電界発光素子。

【化 1 1 2】

一般式 (A)



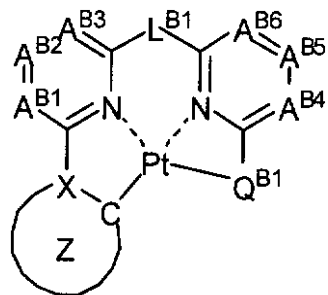
10

(一般式 (A) 中、 $R^{A3}$ 、 $R^{A4}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。 $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$  をそれぞれ複数個有する場合、複数個の  $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$  は同じであっても異なってもよい。 $n^{A1}$  及び  $n^{A2}$  はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。 $Y^{A1}$  は、1, 2 位で置換したビニル基、フェニレン環基、ピリジン環ジイル基、ピラジン環ジイル基、ピリミジン環ジイル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を表す。)

20

【化 1 1 3】

一般式 (B)



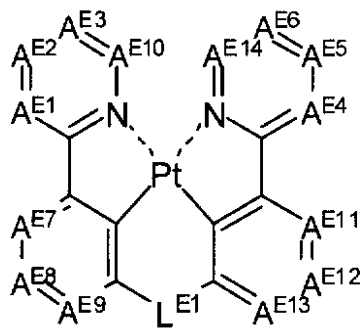
30

(一般式 (B) 中、 $A^{B1} \sim A^{B6}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。 $L^{B1}$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。X は C または N を表す。Z は式中の X - C と共に形成されるベンゼン環、ナフタレン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、インドール環又はチオフェン環を表す。 $Q^{B1}$  は C - X と共に形成される Z 環と同一の基を表す。)

40

## 【化 1 1 4】

## 一般式 (E)

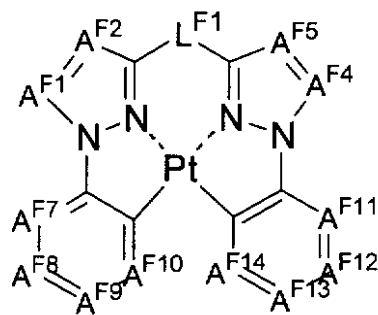


10

(一般式 (E) 中、 $A^{E1} \sim A^{E14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。 $L^{E1}$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。)

## 【化 1 1 5】

## 一般式 (F)



20

(一般式 (F) 中、 $A^{F1} \sim A^{F14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は、水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基又はシアノ基を表す。 $L^{F1}$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基又はシリレン基を表す。)

30

&lt; 8 &gt;

一般式 (I I) で表される化合物が発光層に含有されることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

&lt; 9 &gt;

発光層と陰極の間にさらに少なくとも一層の有機化合物層を有し、該層に一般式 (I I) で表される化合物が含有されることを特徴とする上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

40

本発明は、上記 < 1 > ~ < 9 > 項に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載した。

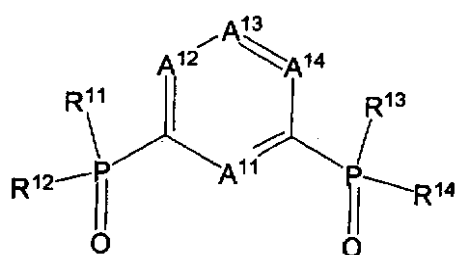
## 【0009】

## 〔1〕

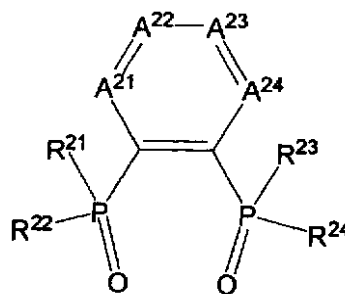
一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式 (I) で表される化合物および一般式 (I I) で表される化合物から選ばれる化合物の少なくとも一種を有機化合物層に含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【0010】

## 【化 1】



一般式(I)



一般式(II)

10

## 【 0 0 1 1 】

(一般式(I)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は水素原子または置換基を表す。 $A^{11} \sim A^{14}$ は窒素原子またはC-R<sup>10</sup>を表す。 $R^{10}$ は水素原子または置換基を表す。複数の $R^{10}$ は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。一般式(II)中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は水素原子または置換基を表す。 $A^{21} \sim A^{24}$ は窒素原子またはC-R<sup>20</sup>を表す。 $R^{20}$ は水素原子または置換基を表す。複数の $R^{20}$ は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

## 【 0 0 1 2 】

〔 2 〕

20

一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物のガラス転移温度が130 以上、450 以下であることを特徴とする上記〔1〕に記載の有機電界発光素子。

## 【 0 0 1 3 】

〔 3 〕

一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物の最低励起三重項エネルギー準位が65 kcal/mol (272.35 kJ/mol) 以上、95 kcal/mol (398.05 kJ/mol) 以下であることを特徴とする上記〔1〕又は〔2〕に記載の有機電界発光素子。

## 【 0 0 1 4 】

〔 4 〕

30

少なくとも一層の有機化合物層が発光材料を含有し、該発光材料の少なくとも一種が燐光発光材料であることを特徴とする上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

## 【 0 0 1 5 】

〔 5 〕

該燐光材料がイリジウム錯体または白金錯体であることを特徴とする上記〔4〕に記載の有機電界発光素子。

## 【 0 0 1 6 】

〔 6 〕

該燐光材料が四座配位子の白金錯体であることを特徴とする上記〔5〕に記載の有機電界発光素子。

40

## 【 0 0 1 7 】

〔 7 〕

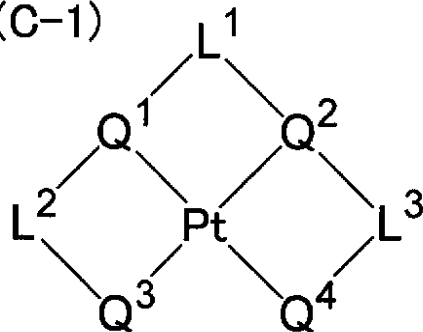
上記四座配位子を有する白金錯体が、下記一般式(C-1)で表されることを特徴とする、〔6〕に記載の有機電界発光素子。

## 【 0 0 1 8 】



【化 2】

(C-1)



10

【0019】

(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ および $Q^4$ はそれぞれ独立にPtに配位する基を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ および $L^3$ はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。)

【0020】

〔8〕

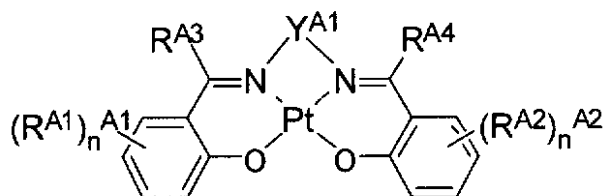
上記四座配位子の白金錯体が下記一般式(A)、(B)(E)又は(F)で表されることを特徴とする上記〔6〕または〔7〕に記載の有機電界発光素子。

【0021】

20

【化 3】

一般式 (A)



【0022】

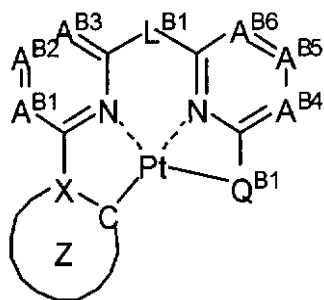
30

(一般式(A)中、 $R^{A3}$ 、 $R^{A4}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、 $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$ は、それぞれ独立に、置換基を表す。 $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$ をそれぞれ複数個有する場合、複数個の $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$ は同じであっても異なってもよく、互いに連結して環を形成してもよい。 $n^{A1}$ 及び $n^{A2}$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表す。 $Y^{A1}$ は連結基を表す。)

【0023】

【化 4】

一般式 (B)



40

【0024】

(一般式(B)中、 $A^{B1} \sim A^{B6}$ はそれぞれ独立にC-RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。 $L^{B1}$ は単結合または二価の連結基を表す。XはCまたはNを表

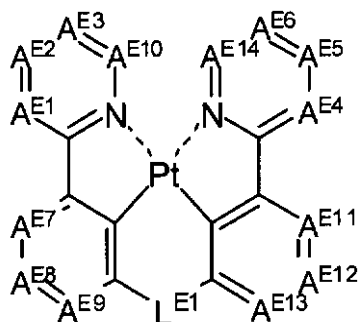
50

す。Zは式中のX - Cと共に形成される5または6員の芳香環または芳香族ヘテロ環を表す。Q<sup>B 1</sup>はPtに結合するアニオン性の基を表す。)

【0025】

【化5】

一般式(E)



10

【0026】

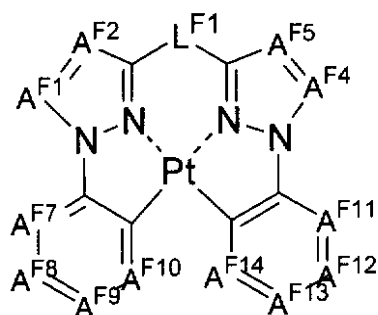
(一般式(E)中、A<sup>E 1</sup> ~ A<sup>E 14</sup>はそれぞれ独立にC - RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。L<sup>E 1</sup>は単結合または二価の連結基を表す。)

【0027】

【化6】

20

一般式(F)



30

【0028】

(一般式(F)中、A<sup>F 1</sup> ~ A<sup>F 14</sup>はそれぞれ独立にC - RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。L<sup>F 1</sup>は単結合または二価の連結基を表す。)

【0029】

〔9〕

一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物が発光層に含有されることを特徴とする上記〔1〕~〔8〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0030】

〔10〕

40

発光層と陰極の間にさらに少なくとも一層の有機化合物層を有し、該層に一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物を含有されることを特徴とする〔1〕~〔9〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0031】

〔11〕

一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物が電子輸送層に含有されることを特徴とする〔1〕~〔10〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【0032】

〔12〕

発光層と陰極の間に一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物を含有する層を

50

有し、さらに該層と発光層との間に、少なくとも一層、他の有機化合物層を含有することを特徴とする〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

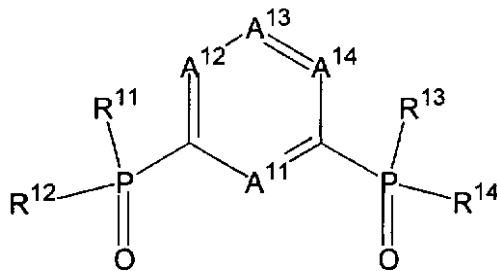
【００３３】

〔１３〕

一般式（Ⅰ）で表される化合物。

【００３４】

【化７】



一般式(I)

【００３５】

（一般式（Ⅰ）中、 $R^{11} \sim R^{14}$  は水素原子または置換基を表す。 $A^{11} \sim A^{14}$  は窒素原子または  $C - R^{10}$  を表す。 $R^{10}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{10}$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。）

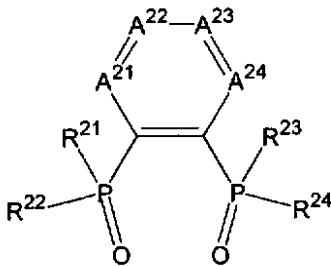
【００３６】

〔１４〕

一般式（Ⅱ）で表される化合物。

【００３７】

【化８】



一般式(II)

【００３８】

（一般式（Ⅱ）中、 $R^{21} \sim R^{24}$  は水素原子または置換基を表す。 $A^{21} \sim A^{24}$  は窒素原子または  $C - R^{20}$  を表す。 $R^{20}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{20}$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。）

〔１５〕

一般式（Ⅰ）で表される有機電界発光素子用材料。

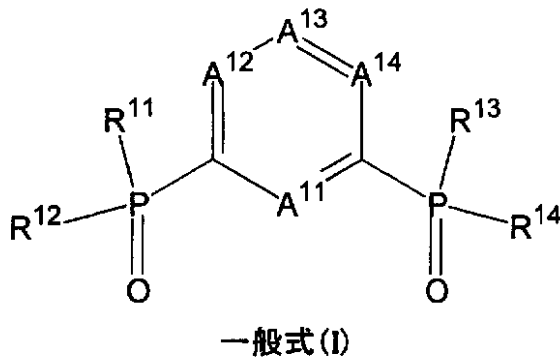
10

20

30

40

【化 1 0 1】



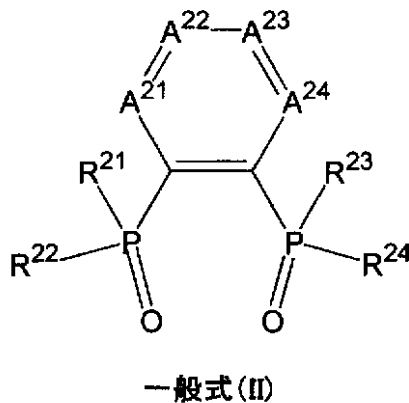
10

(一般式(I)中、 $R^{11} \sim R^{14}$  は水素原子または置換基を表す。 $A^{11} \sim A^{14}$  は窒素原子または  $C - R^{10}$  を表す。 $R^{10}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{10}$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

〔 1 6 〕

一般式(II)で表される有機電界発光素子用材料。

【化 1 0 2】



20

(一般式(II)中、 $R^{21} \sim R^{24}$  は水素原子または置換基を表す。 $A^{21} \sim A^{24}$  は窒素原子または  $C - R^{20}$  を表す。 $R^{20}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{20}$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

30

【発明の効果】

【 0 0 3 9 】

本発明の有機電界発光素子は、本発明の一般式(I)または(II)で表されるホスフィンオキンド化合物(本明細書において「本発明の化合物」と同義で用いる。)を少なくとも一種有機化合物層に含有することを特徴とする。これにより、高い発光効率(例えば外部量子効率)を有し、かつ耐久性に優れた有機電界発光素子(本明細書において「本発明の素子」と同義で用いる)が提供できる。また、本発明の化合物を使うことにより、青色領域においても高い外部量子効率で発光し、かつ耐久性に優れた素子が提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 0 】

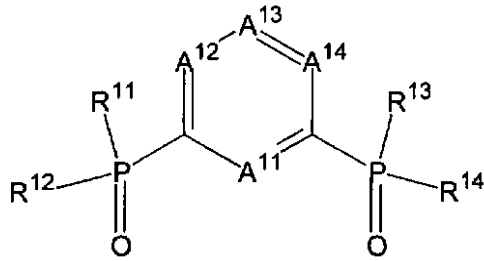
本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に少なくとも一層の有機化合物層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式(I)で表される化合物および一般式(II)で表される化合物から選ばれる化合物の少なくとも一種を有機化合物層に含有する。

【 0 0 4 1 】

本発明の一般式(I)で表される化合物について詳細に説明する。

【 0 0 4 2 】

## 【化 9】



一般式(I)

10

## 【0043】

(一般式(I)中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は水素原子または置換基を表す。 $A^{11} \sim A^{14}$ は窒素原子またはC- $R^{10}$ を表す。 $R^{10}$ は水素原子または置換基を表す。複数の $R^{10}$ は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

## 【0044】

$R^{11} \sim R^{14}$ は水素原子または置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は置換基であることが好ましく、置換基としては下記置換基群Aとして挙げた中から任意に選択することができる。

## 【0045】

置換基群A：

20

アルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基などが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~10であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基などが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニロキシ基、1-ナフチロキシ基、2-ナフチロキシ基などが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジロキシ基、ピラジロキシ基、ピリミジロキシ基、キノリルオキシ基などが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシロキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられ

30

40

50

る。)、

【0046】

アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基などが挙げられる。)、

【0047】

スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル基、トシル基などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子であり、具体的にはイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基などが挙げられる。)、ホスホリル基(例えばジフェニルホスホリル基、ジメチルホスホリル基などが挙げられる。)

【0048】

化合物の化学的安定性、熱的安定性を勘案すると、 $R^{11} \sim R^{14}$ で表される置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アル

10

20

30

40

50

コキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヘテロ環基であり、さらに上記化学的安定性、熱的安定性の観点および良好な電荷輸送性の観点から好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基であり、電子系が分子外側に広がり電荷輸送能が向上する観点からアリール基、ヘテロ環基が特に好ましい。

【0049】

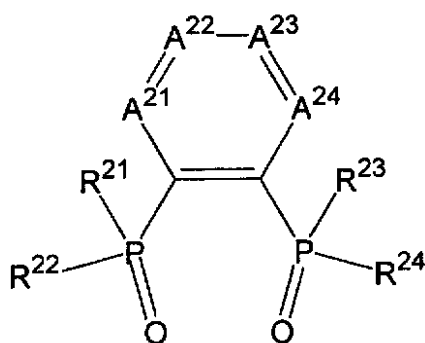
$A^{11} \sim A^{14}$  は窒素原子または  $C - R^{10}$  を表す。 $R^{10}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{10}$  は同一でも異なってもよい。 $R^{10}$  で表される置換基としては、前記置換基群 A として挙げたものが適用できる。 $R^{10}$  で表される置換基は、素子構成や組み合わせる他の材料に応じて電位の調整や電荷移動度の調整から種々選択することができる。 $R^{10}$  で表される基として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、シリルオキシ基、ホスホリル基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、シリルオキシ基、ホスホリル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、ホスホリル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、ホスホリル基である。

【0050】

次に本発明の一般式 (II) で表される化合物について詳細に説明する。

【0051】

【化10】



一般式(II)

【0052】

(一般式 (II) 中、 $R^{21} \sim R^{24}$  は水素原子または置換基を表す。 $A^{21} \sim A^{24}$  は窒素原子または  $C - R^{20}$  を表す。 $R^{20}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{20}$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0053】

$R^{21} \sim R^{24}$  は水素原子または置換基を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$  は置換基であることが好ましく、置換基としては前記置換基群 A として挙げた中から任意に選択することができる。

【0054】

$R^{21} \sim R^{24}$  で表される置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環基であり、より好ましくは

アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【 0 0 5 5 】

$A^{21} \sim A^{24}$  は窒素原子または  $C - R^{20}$  を表す。 $R^{20}$  は水素原子または置換基を表す。複数の  $R^{20}$  は同一でも異なってもよい。 $R^{20}$  で表される置換基としては、前記置換基群 A として挙げたものが適用できる。 $R^{20}$  で表される置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、シリルオキシ基、ホスホリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、シリルオキシ基、ホスホリル基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基、ホスホリル基である。

10

【 0 0 5 6 】

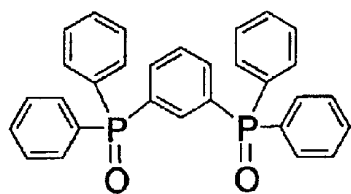
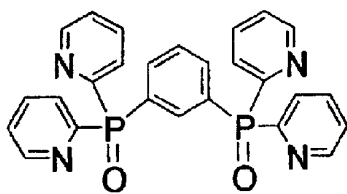
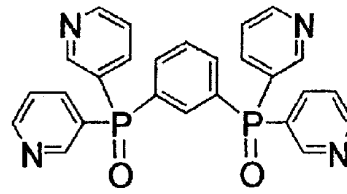
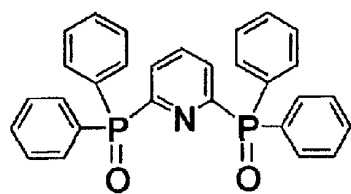
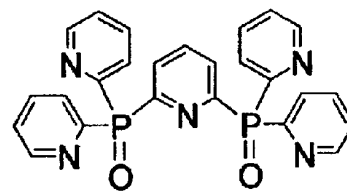
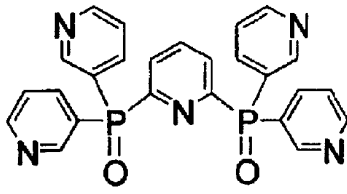
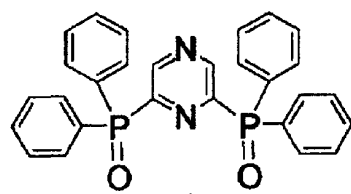
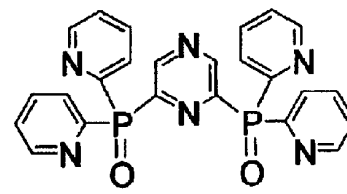
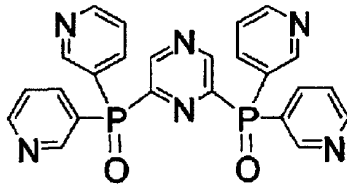
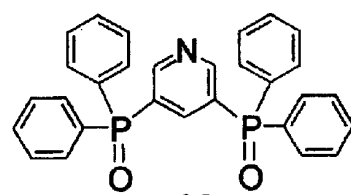
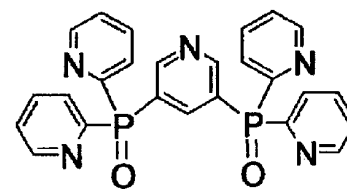
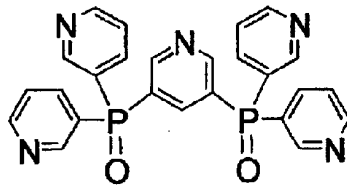
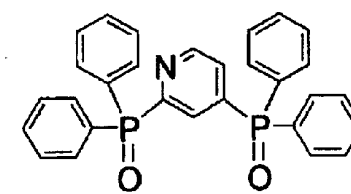
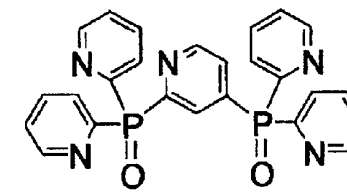
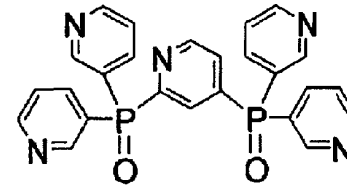
以下に一般式 ( I ) および ( I I ) で表される化合物の具体例を記すが、本発明はこれらに限定されることはない。

【 0 0 5 7 】

20



【化 1 1】

**1****2****3****4****5****6****7****8****9****10****11****12****13****14****15**

【 0 0 5 8 】

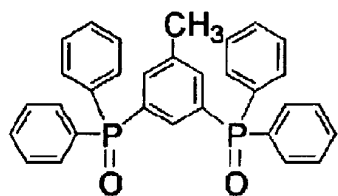
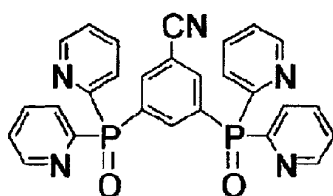
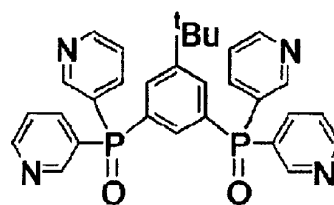
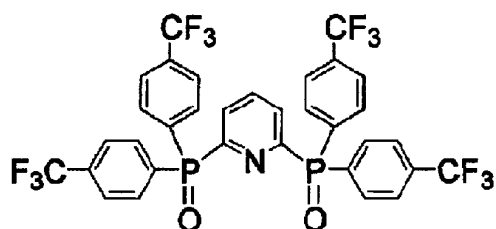
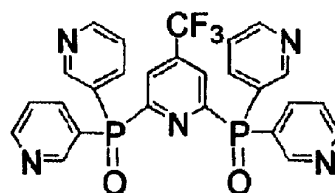
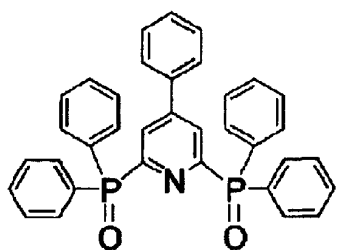
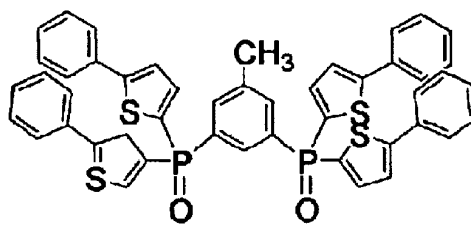
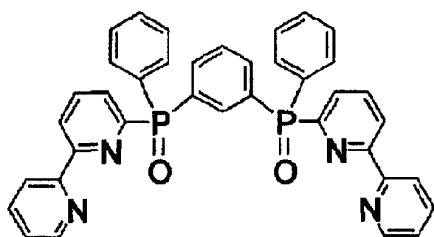
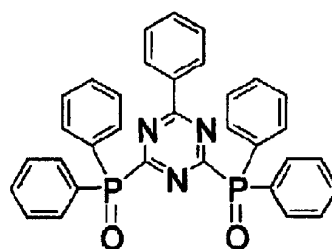
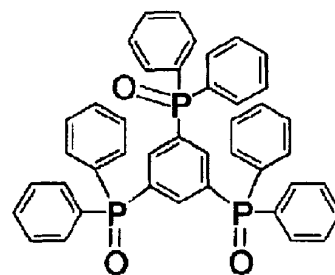
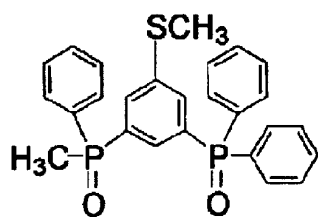
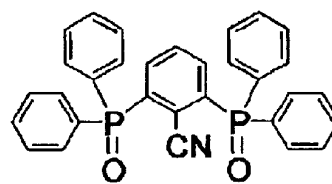
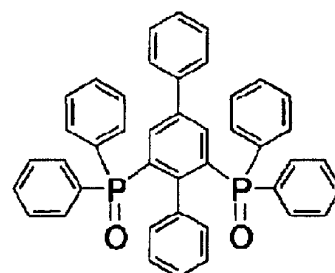
10

20

30

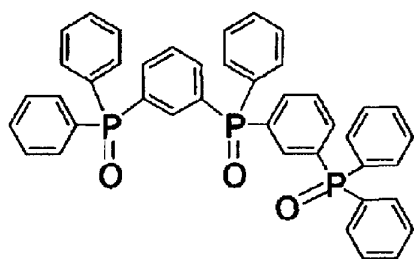
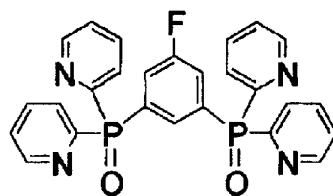
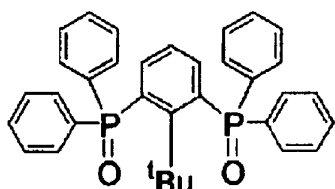
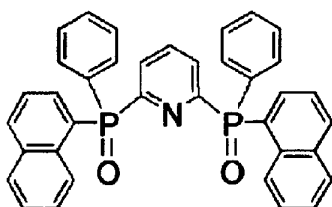
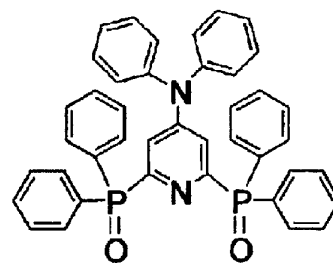
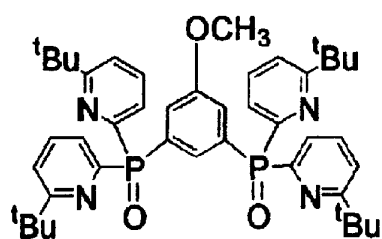
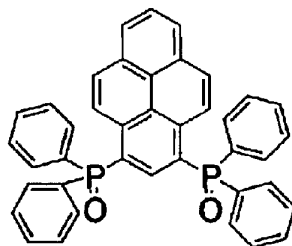
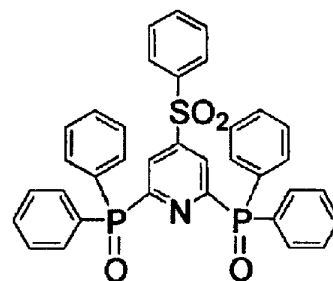
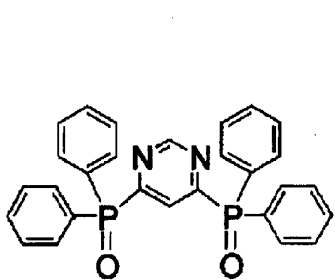
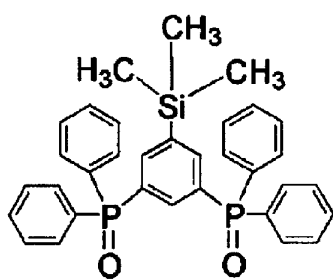
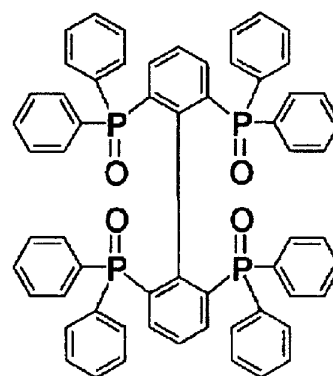
40

【化 1 2】

**16****17****18****19****20****21****22****23****24****25****26****27****28**

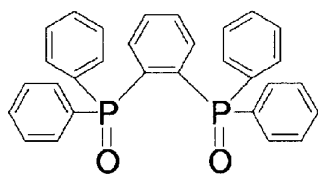
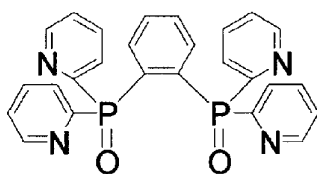
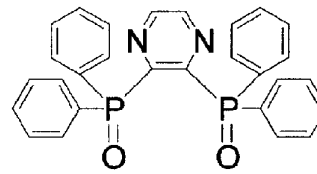
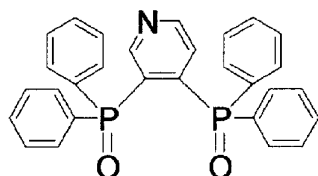
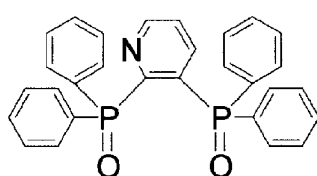
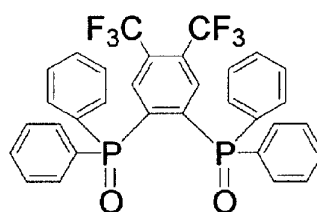
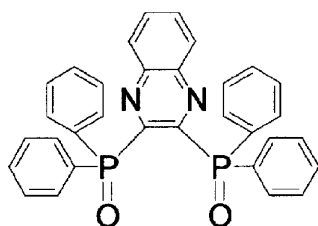
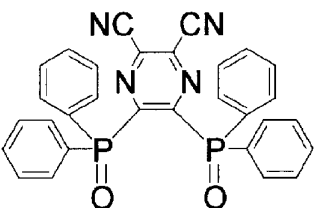
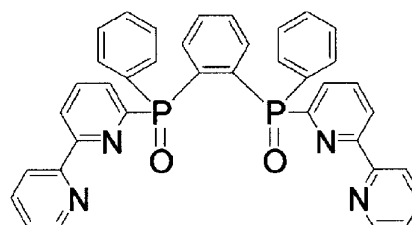
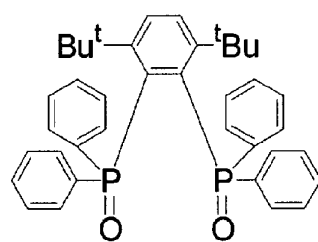
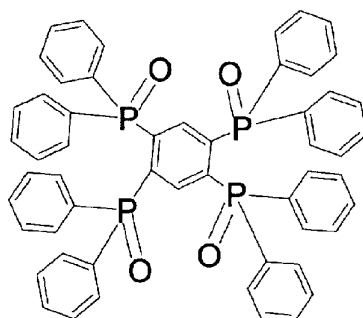
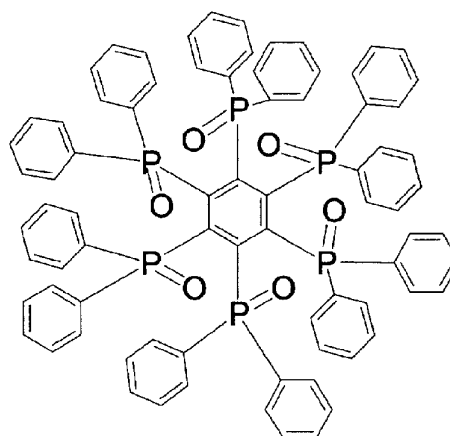
【 0 0 5 9 】

【化 1 3】

**29****30****31****32****33****34****35****36****37****38****39**

【 0 0 6 0 】

## 【化 1 4】

**40****41****42****43****44****45****46****47****48****49****50****51**

## 【 0 0 6 1 】

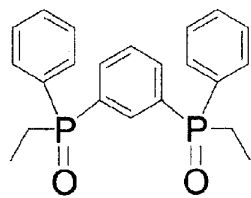
10

20

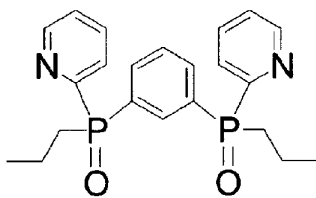
30

40

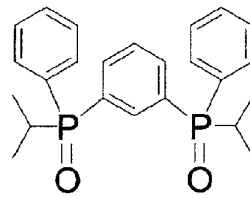
## 【化 15】



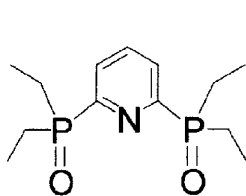
52



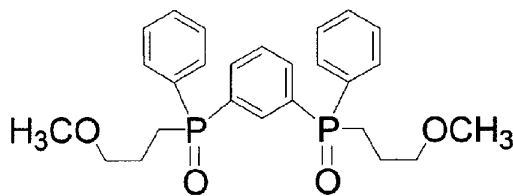
53



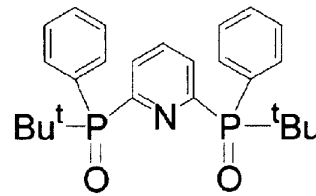
54



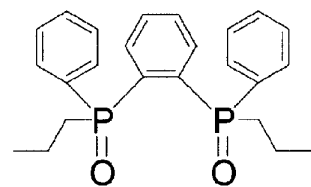
55



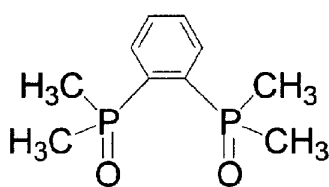
56



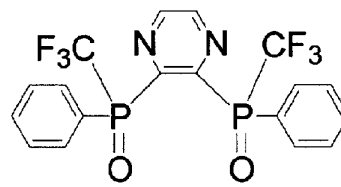
57



58



59



60

## 【0062】

本発明の一般式（Ⅰ）または（Ⅱ）で表される化合物は、種々の公知の合成法にて合成することが可能である。合成ルートの一例を下記スキーム（１）およびスキーム（２）に示す。スキーム（１）中、Xはハロゲン原子を表し、AはC-R（Rは水素原子または置換基）またはN原子を表し、Mは金属を表す。スキーム（１）の方法においては、SM1を溶媒（例えば、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒であり、好ましくはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル）中で、 $-90 \sim 30$  の温度条件下、メタル化剤（例えばアルキルリチウム、アルキルグリニヤ試薬、金属単体であり、好ましくはアルキルリチウムであり、より好ましくはノルマルブチルリチウム）を用いてメタル化した後、ホスフィンクロリド試薬（例えば、ジアリールクロロホスフィン、ジアルキルクロロホスフィン、アルキルアリールクロロホスフィンなどを目的物により使い分ける）を作用させて中間体1とする。さらに、メタル化とホスフィン化を繰り返すことにより中間体2を合成できる。さらに、溶媒（例えばハロゲン系溶媒、好ましくはジクロロメタン）中で、 $-30 \sim 80$  の温度条件下、酸化剤（例えばmCPBA、過酸化水素水などの過酸化剤）を用いて参加することにより、目的物1を合成することができる。SM1がジメタル化が可能な場合、ホスフィンクロリドの代わりに、ホスフィニルクロリドを作用させれば、中間体2を経ることなく、目的物1を合成することもできる。スキーム（２）の方法においては、SM1を溶媒（例えばアミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒、ハロゲン系溶媒、ケトン系溶媒であり、好ましくはアミド系溶媒）中、Pd触媒（例えば酢酸パラジウム）、塩基（例えば酢酸カリウム、リン酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム

10

20

30

40

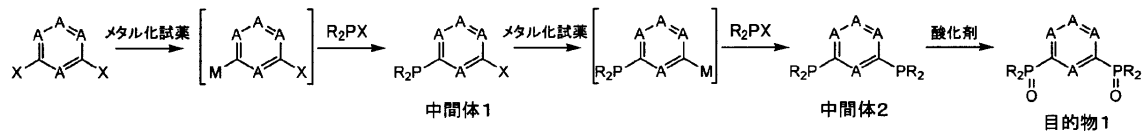
50

、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムであり、好ましくは酢酸カリウム)の存在下、20 ~ 200 の温度条件下、ホスフィン試薬(例えばジアリールホスフィン、ジアルキルホスフィン、アルキルアリールホスフィンなどを目的物により使い分ける)と反応させることにより中間体2を合成できる。スキーム(1)の場合と同様に酸化反応を行うことにより目的物を合成できる。具体的には、例えば前記非特許文献1に記載の方法が応用できる。

【0063】

【化16】

スキーム(1)



10

スキーム(2)



【0064】

合成した化合物の精製は公知の手法(例えば「分離精製技術ハンドブック(1993年、日本化学会編)」、「化学変換法による微量成分及び難精製物質の高度分離」(1988年、アイピーシー)、「実験化学講座(第四版)1」(1990年、日本化学会編)に記載の方法)を利用できる。具体的には抽出、吸着、吸蔵、再結晶、再沈殿、蒸留、昇華、イオン交換、濾過、ゾーンメルト法、電気泳動、遠心分離、沈降、洗浄、各種クロマトグラフィーなどが挙げられる。

20

【0065】

本発明の素子の耐久性を勘案すると、本発明の化合物のガラス転移温度( $T_g$ )は、130 以上、450 以下であることが好ましく、より好ましくは135 以上、450 以下であり、さらに好ましくは140 以上、450 以下であり、特に好ましくは150 以上、450 以下であり、もっとも好ましくは160 以上、450 以下である。

30

【0066】

ここで、 $T_g$ は示差走査熱量測定(DSC)、示差熱分析(DTA)などの熱測定や、X線回折(XRD)、偏光顕微鏡観察などにより確認できる。

【0067】

[有機電界発光素子]

以下、本発明の素子について詳細に説明する。

本発明の発光素子は基板上に陰極と陽極を有し、両電極の間に有機発光層(以下、単に「発光層」と称する場合がある)を含む有機化合物層(有機化合物のみからなる層であっても良いし、無機化合物を含有する有機層であっても良い)を有する。従って、本発明では有機化合物層として発光層のみの構成であっても良い。発光素子の性質上、陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は、透明であることが好ましい。

40

【0068】

本発明の発光素子は、有機化合物層として、少なくとも一つの有機発光層(発光層)を有する。また発光層以外の有機化合物層として、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層、励起子ブロック層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、保護層などが適宜配置されていてもよく、それぞれ他の層の機能を兼ね備えていても良い。また各層は複数の二次層から構成されていても良い。

【0069】

次に、本発明の素子を構成する要素について、詳細に説明する。

50

## 【 0 0 7 0 】

## &lt; 基板 &gt;

本発明で使用する基板としては、有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。その具体例としては、イットリウム安定化ジルコニア（ＹＳＺ）、ガラス等の無機材料、及びポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料が挙げられる。

例えば、基板としてガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

10

## 【 0 0 7 1 】

基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、２以上の部材で形成されていてもよい。

## 【 0 0 7 2 】

基板は、無色透明であっても、有色透明であってもよいが、有機発光層から発せられる光を散乱又は減衰等させることがない点で、無色透明であることが好ましい。

20

## 【 0 0 7 3 】

基板には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けることができる。

透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

熱可塑性基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

## 【 0 0 7 4 】

## &lt; 陽極 &gt;

30

陽極は、通常、有機化合物層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

## 【 0 0 7 5 】

陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。陽極材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ＡＴＯ、ＦＴＯ）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ＩＴＯ）、酸化亜鉛インジウム（ＩＺＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとＩＴＯとの積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からはＩＴＯが好ましい。

40

## 【 0 0 7 6 】

陽極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、ＣＶＤ、プラズマＣＶＤ法等の化学的方式などの中から、陽極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って、前記基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ＩＴＯを選択する場合には、陽極の形成は、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法

50

等に従って行うことができる。

【0077】

本発明の有機電界発光素子において、陽極の形成位置としては特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記基板上に形成されるのが好ましい。この場合、陽極は、基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0078】

なお、陽極を形成する際のパターニングとしては、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等によって行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

10

【0079】

陽極の厚みとしては、陽極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常、 $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0080】

陽極の抵抗値としては、 $10^3\text{ }\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\text{ }\Omega/\square$ 以下がより好ましい。陽極が透明である場合は、無色透明であっても、有色透明であってもよい。透明陽極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、 $60\%$ 以上が好ましく、 $70\%$ 以上がより好ましい。

20

【0081】

なお、透明陽極については、沢田豊監修「透明導電膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、ここに記載される事項を本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、 $150^\circ\text{C}$ 以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

【0082】

<陰極>

陰極は、通常、有機化合物層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

30

【0083】

陰極を構成する材料としては、例えば、単体金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - 銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独の材料から構成されていてもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上の材料を好適に組み合わせて構成された陰極を使用することもできる。

【0084】

これらの中でも、陰極を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

40

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと $0.01 \sim 10\text{ 質量}\%$ のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金若しくはこれらの混合物（例えば、リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金など）をいう。

【0085】

なお、陰極の材料については、特開平2 - 15595号公報、特開平5 - 121172号公報に詳述されており、これらの広報に記載の材料は、本発明においても適用することができる。

【0086】

50



陰極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、前記した陰極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例えば、陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

【0087】

陰極を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

10

【0088】

本発明において、陰極形成位置は特に制限はなく、有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

また、陰極と前記有機化合物層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を0.1～5nmの厚みで挿入してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と見ることもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0089】

陰極の厚みは、陰極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～5μm程度であり、50nm～1μmが好ましい。

20

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を1～10nmの厚さに薄く成膜し、更にITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0090】

<有機化合物層>

本発明における有機化合物層について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層を有しており、有機発光層以外の他の有機化合物層としては、前述したごとく、正孔輸送層、電子輸送層、電荷ブロック層、正孔注入層、電子注入層等の各層が挙げられる。

30

【0091】

- 有機化合物層の形成 -

本発明の有機電界発光素子において、有機化合物層を構成する各層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等いずれによっても好適に形成することができる。

【0092】

- 有機発光層 -

有機発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層、又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層、又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。

40

【0093】

本発明の有機電界発光素子は、励起一重項からの発光（蛍光）を利用するものでも励起三重項からの発光（燐光）を利用するものでもよいが、発光効率の観点から、燐光を利用するものの方が好ましい。

【0094】

本発明における発光層は、発光材料のみで構成されていても良く、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でも良い。

また、発光層は1層であっても2層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

本発明の有機電界発光素子が、燐光を利用するものである場合、発光層は少なくとも一

50

種の燐光材料と、少なくとも一種のホスト材料から構成されていることが好ましい。ここで、ホスト材料とは、発光層を構成する材料のうち、発光材料以外のものであり、発光材料を分散して層中に保持する機能、陽極や正孔輸送層等から正孔を受け取る機能、陰極や電子輸送層等から電子を受け取る機能、正孔及び／または電子を輸送する機能、正孔と電子の再結合の場を提供する機能、再結合により生成した励起子のエネルギーを発光材料に移動させる機能、及び正孔及び／または電子を発光材料に輸送する機能のうち少なくとも一種の機能を有する材料を意味する。

【0095】

ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は1種であっても2種以上を組み合わせられていても良く、例えば、電子輸送性のホスト材料と正孔輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。さらに、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいても良い。

10

【0096】

また、本発明における発光層に含有されるホスト材料としては、本発明の化合物の他、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリーールシラン骨格を有するものや、後述の正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層の項で例示されている材料が挙げられる。

【0097】

一般式(I)で表される化合物および一般式(II)で表される化合物は、有機化合物層のうちいずれの層に含有されていてもよく、また複数の層に含有されていても良いが、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層に含有されていることが好ましく、電子注入層に含有されていること、または発光層にホスト材料として含有されていることがもっとも好ましい。

20

電子注入層における本発明の化合物の含有率は70～99.9質量%であることが好ましく、90～99.9質量%であることがより好ましい。発光層における本発明の化合物の含有率は、50～99.9質量%であることが好ましく、60～99.9質量%であることがより好ましい。

【0098】

本発明の素子が燐光を利用する発光素子である場合には、一般式(I)で表される化合物および一般式(II)で表される化合物の最低励起三重項エネルギー準位( $T_1$ 準位)は、65 kcal/mol (272.35 kJ/mol)以上、95 kcal/mol (398.05 kJ/mol)以下が好ましく、67 kcal/mol (280.73 kJ/mol)以上、95 kcal/mol (398.05 kJ/mol)以下がより好ましく、69 kcal/mol (289.11 kJ/mol)以上、95 kcal/mol (398.05 kJ/mol)以下がさらに好ましい。

30

【0099】

ここで、 $T_1$ 準位は、燐光スペクトルの短波長端から見積もることができる。

【0100】

(発光材料)

40

本発明における発光材料としては、燐光性発光材料、蛍光性発光材料等いずれも発光材料として用いることができる。

本発明における発光層は、色純度を向上させるためや発光波長領域を広げるために2種類以上の発光材料を含有することもできる。

【0101】

《蛍光発光材料》

前記蛍光性の発光材料としては、一般には、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ピラン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリ

50

ドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、縮合多環芳香族化合物（アントラセン、フェナントロリン、ピレン、ペリレン、ルブレン、またはペンタセンなど）、8-キノリノールの金属錯体、ピロメテン錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、およびこれらの誘導体などを挙げることができる。

#### 【0102】

##### 《燐光発光材料》

前記燐光性の発光材料としては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。

例えば、該遷移金属原子としては、特に限定されないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、金、銀、銅、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金であり、更に好ましくはイリジウム、白金である。

ランタノイド原子としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、およびルテチウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

#### 【0103】

錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson 等著, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press 社 1987 年発行、H. Yersin 著, 「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag 社 1987 年発行、山本明夫著「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社 1982 年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、芳香族炭素環配位子（例えば、好ましくは炭素数 5 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 であり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、またはナフチルアニオンなど）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、好ましくは炭素数 5 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 であり、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、またはフェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）、カルボン酸配位子（例えば、好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 16 であり、酢酸配位子など）、アルコラト配位子（例えば、好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20 であり、フェノラト配位子など）、シリルオキシ配位子（例えば、好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 20 であり、例えば、トリメチルシリルオキシ配位子、ジメチル-tert-ブチルシリルオキシ配位子、トリフェニルシリルオキシ配位子など）、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子、リン配位子（好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 3 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 20 であり、例えば、トリフェニルホスフィン配位子など）、チオラト配位子（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 20、例えば、フェニルチオラト配位子など）、ホスフィンオキシド配位子（好ましくは炭素数 3 ~ 30、より好ましくは炭素数 8 ~ 30、さらに好ましくは炭素数 18 ~ 30、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド配位子など）であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

#### 【0104】

これらの中でも、発光材料の具体例としては、例えば、US 6303238 B1、US

10

20

30

40

50

6 0 9 7 1 4 7、W O 0 0 / 5 7 6 7 6、W O 0 0 / 7 0 6 5 5、W O 0 1 / 0 8 2 3 0  
、W O 0 1 / 3 9 2 3 4 A 2、W O 0 1 / 4 1 5 1 2 A 1、W O 0 2 / 0 2 7 1 4 A 2、  
W O 0 2 / 1 5 6 4 5 A 1、W O 0 2 / 4 4 1 8 9 A 1、W O 0 5 / 1 9 3 7 3 A 2、特  
開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 7 1、特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8  
、特開 2 0 0 3 - 1 3 3 0 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 3 5 0 7 6、特開 2 0 0 3 - 1 2 3 9  
8 2、特開 2 0 0 2 - 1 7 0 6 8 4、E P 1 2 1 1 2 5 7、特開 2 0 0 2 - 2 2 6 4 9 5  
、特開 2 0 0 2 - 2 3 4 8 9 4、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9、特開 2 0 0 1 - 2 9 8 4  
7 0、特開 2 0 0 2 - 1 7 3 6 7 4、特開 2 0 0 2 - 2 0 3 6 7 8、特開 2 0 0 2 - 2 0  
3 6 7 9、特開 2 0 0 4 - 3 5 7 7 9 1、特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 9 9、特開 2 0 0 7 -  
1 9 4 6 2、特開 2 0 0 7 - 8 4 6 3 5、特開 2 0 0 7 - 9 6 2 5 9 等の特許文献に記載  
の燐光発光化合物などが挙げられ、中でも、更に好ましい発光材料としては、I r 錯体、  
P t 錯体、C u 錯体、R e 錯体、W 錯体、R h 錯体、R u 錯体、P d 錯体、O s 錯体、E  
u 錯体、T b 錯体、G d 錯体、D y 錯体、および C e 錯体が挙げられる。特に好ましくは  
、I r 錯体、P t 錯体、または R e 錯体であり、中でも金属 - 炭素結合、金属 - 窒素結合  
、金属 - 酸素結合、金属 - 硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含む I r 錯体、P t 錯  
体、または R e 錯体が好ましい。更に、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、3 座以  
上の多座配位子を含む I r 錯体、P t 錯体、または R e 錯体が特に好ましく、I r 錯体、  
または P t 錯体が最も好ましい。中でも 4 座配位子を有する P t 錯体が特に好ましい。

10

## 【 0 1 0 5 】

発光材料としては、特に限定されないが、燐光発光材料を用いることが好ましく、金属  
錯体燐光発光材料を用いることがより好ましい。金属錯体燐光発光材料としてはイリジウ  
ム錯体燐光発光材料、又は、白金錯体燐光発光材料を用いることが更に好ましく、4 座配  
位子を有する白金錯体燐光発光材料を用いることが特に好ましいが、他の燐光発光材料を  
併用してもよい。

20

## 【 0 1 0 6 】

錯体燐光発光材料としては、C o o r d i n a t i o n C h e m i s t r y R e v  
i e w s 2 5 0 ( 2 0 0 6 ) 2 0 9 3 - 2 1 2 6 に記載の化合物が挙げられる。

## 【 0 1 0 7 】

イリジウム錯体燐光発光材料としては、国際公開第 0 0 - 7 0 6 5 5 号、国際公開第 0  
1 - 4 1 5 1 2 号、国際公開第 0 2 - 5 6 4 5 号、特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8、国際公  
開第 0 4 - 0 8 5 4 5 0 号、国際公開第 0 6 - 1 2 1 8 1 1 号、国際公開第 0 5 - 0 1 9  
3 7 3 号、国際公開第 0 5 - 1 1 3 7 0 4 号、に記載の化合物が挙げられる。

30

## 【 0 1 0 8 】

白金錯体燐光発光材料としては、国際公開第 0 0 - 5 7 6 7 6 号に記載の化合物が挙げ  
られる。

## 【 0 1 0 9 】

4 座配位子を有する白金錯体（燐光発光）材料として、より具体的には、米国特許第 6  
， 6 5 3 ， 6 5 4 号、国際公開第 2 0 0 4 - 0 9 9 3 3 9 号、国際公開第 0 4 - 1 0 8 8  
5 7 号、特開 2 0 0 5 - 3 1 0 7 3 3、特開 2 0 0 5 - 3 1 7 5 1 6、特開 2 0 0 6 - 2  
6 1 6 2 3、特開 2 0 0 6 - 9 3 5 4 2、特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 9 9、国際公開第 0 6  
- 0 9 8 5 0 5 号、特開 2 0 0 7 - 1 9 4 6 2、特開 2 0 0 7 - 9 6 2 5 5、特開 2 0 0  
7 - 9 6 2 5 9、国際公開第 0 5 - 0 4 2 4 4 4 号、特開 2 0 0 6 - 2 3 2 7 8 4、米国  
特許第 0 1 3 4 4 6 1 号、国際公開第 0 5 - 0 4 2 5 5 0 号、に記載の化合物が好ましい  
。

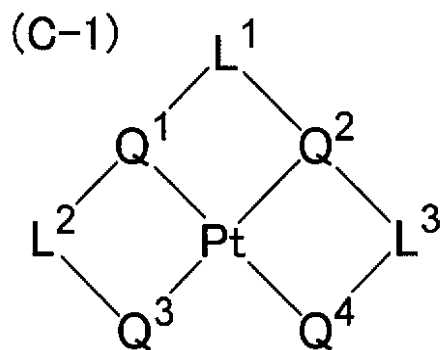
40

## 【 0 1 1 0 】

本発明の素子の燐光材料として特に好ましくは下記一般式（C - 1）で表される白金錯  
体である。

## 【 0 1 1 1 】

【化 17】



10

【0112】

(式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>はそれぞれ独立にPtに配位する基を表す。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。)

【0113】

一般式(C-1)について説明する。Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>はそれぞれ独立にPtに配位する基を表す。この時、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>とPtの結合は、共有結合、イオン結合、配位結合などいずれであっても良い。Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>中のPtに結合する原子としては、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が好ましく、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>中のPtに結合する原子の内、少なくとも一つが炭素原子であることが好ましく、二つが炭素原子であることがより好ましい。

20

炭素原子でPtに結合するQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>としては、アニオン性の配位子でも中性の配位子でもよく、アニオン性の配位子としてはビニル配位子、芳香族炭化水素環配位子(例えばベンゼン配位子、ナフタレン配位子、アントラセン配位子、フェナントレン配位子など)、ヘテロ環配位子(例えばフラン配位子、チオフェン配位子、ピリジン配位子、ピラジン配位子、ピリミジン配位子、ピリダジン配位子、トリアジン配位子、チアゾール配位子、オキサゾール配位子、ピロール配位子、イミダゾール配位子、ピラゾール配位子、トリアゾール配位子および、それらを含む縮環体(例えばキノリン配位子、ベンゾチアゾール配位子など))が挙げられる。中性の配位子としてはカルベン配位子が挙げられる。

30

窒素原子でPtに結合するQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>としては、中性の配位子でもアニオン性の配位子でもよく、中性の配位子としては含窒素芳香族ヘテロ環配位子(ピリジン配位子、ピラジン配位子、ピリミジン配位子、ピリダジン配位子、トリアジン配位子、イミダゾール配位子、ピラゾール配位子、トリアゾール配位子、オキサゾール配位子、チアゾール配位子およびそれらを含む縮環体(例えばキノリン配位子、ベンゾイミダゾール配位子など))、アミン配位子、ニトリル配位子、イミン配位子が挙げられる。アニオン性の配位子としては、アミノ配位子、イミノ配位子、含窒素芳香族ヘテロ環配位子(ピロール配位子、イミダゾール配位子、トリアゾール配位子およびそれらを含む縮環体(例えばインドール配位子、ベンゾイミダゾール配位子など))が挙げられる。

酸素原子でPtに結合するQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>としては、中性の配位子でもアニオン性の配位子でもよく、中性の配位子としてはエーテル配位子、ケトン配位子、エステル配位子、アミド配位子、含酸素ヘテロ環配位子(フラン配位子、オキサゾール配位子およびそれらを含む縮環体(ベンゾオキサゾール配位子など))が挙げられる。アニオン性の配位子としては、アルコキシ配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ配位子、アシルオキシ配位子、シリルオキシ配位子などが挙げられる。

40

硫黄原子でPtに結合するQ<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>としては、中性の配位子でもアニオン性の配位子でもよく、中性の配位子としてはチオエーテル配位子、チオケトン配位子、チオエステル配位子、チオアミド配位子、含硫黄ヘテロ環配位子(チオフェン配位子、チアゾール配位子およびそれらを含む縮環体(ベンゾチアゾール配位子など))が挙げられる。アニオン性の配位子としては、アルキルメルカプト配位子、アリールメルカプト

50

配位子、ヘテロアリールメルカプト配位子などが挙げられる。

リン原子で P t に結合する Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> および Q<sup>4</sup> としては、中性の配位子でもアニオン性の配位子でもよく、中性の配位子としてはホスフィン配位子、リン酸エステル配位子、亜リン酸エステル配位子、含リンヘテロ環配位子（ホスフィニン配位子など）が挙げられ、アニオン性の配位子としては、ホスフィノ配位子、ホスフィニル配位子、ホスホリル配位子などが挙げられる。

Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> および Q<sup>4</sup> で表される基は、置換基を有していてもよく、置換基としては前記置換基群 A として挙げたものが適宜適用できる。また置換基同士が連結していても良い（Q<sup>3</sup> と Q<sup>4</sup> が連結した場合、環状四座配位子の P t 錯体になる）。

#### 【0114】

Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> および Q<sup>4</sup> で表される基として好ましくは、炭素原子で P t に結合する芳香族炭化水素環配位子、炭素原子で P t に結合する芳香族ヘテロ環配位子、窒素原子で P t に結合する含窒素芳香族ヘテロ環配位子、アシルオキシ配位子、アルキルオキシ配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ配位子、シリルオキシ配位子であり、より好ましくは、炭素原子で P t に結合する芳香族炭化水素環配位子、炭素原子で P t に結合する芳香族ヘテロ環配位子、窒素原子で P t に結合する含窒素芳香族ヘテロ環配位子、アシルオキシ配位子、アリールオキシ配位子であり、さらに好ましくは炭素原子で P t に結合する芳香族炭化水素環配位子、炭素原子で P t に結合する芳香族ヘテロ環配位子、窒素原子で P t に結合する含窒素芳香族ヘテロ環配位子、アシルオキシ配位子である。

#### 【0115】

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup> および L<sup>3</sup> は、単結合または二価の連結基を表す。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup> および L<sup>3</sup> で表される二価の連結基としては、アルキレン基（メチレン、エチレン、プロピレンなど）、アリーレン基（フェニレン、ナフタレンジイル）、ヘテロアリーレン基（ピリジンジイル、チオフェンジイルなど）、イミノ基（-NR-）（フェニルイミノ基など）、オキシ基（-O-）、チオ基（-S-）、ホスフィニデン基（-PR-）（フェニルホスフィニデン基など）、シリレン基（-SiRR'-）（ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基など）、またはこれらを組み合わせたものが挙げられる。これらの連結基は、さらに置換基を有していてもよい。

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup> および L<sup>3</sup> として好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基、シリレン基であり、より好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、イミノ基であり、さらに好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基であり、さらに好ましくは、単結合、メチレン基、フェニレン基であり、さらに好ましくは単結合、ジ置換のメチレン基であり、さらに好ましくは単結合、ジメチルメチレン基、ジエチルメチレン基、ジイソブチルメチレン基、ジベンジルメチレン基、エチルメチルメチレン基、メチルプロピルメチレン基、イソブチルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、シクロヘキサレンジイル基、シクロペンタンジイル基、フルオレンジイル基、フルオロメチルメチレン基であり、特に好ましくは単結合、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、クロヘキサレンジイル基である。

#### 【0116】

また、前記一般式（C-1）で表される四座配位子を有する白金錯体のうち、より好ましいもののひとつは一般式（A）で表される P t 錯体である。

#### 【0117】

10

20

30

40



## 【 0 1 2 6 】

(一般式 (B) 中、 $A^{B1} \sim A^{B6}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。 $L^{B1}$  は単結合または二価の連結基を表す。X は C または N を表す。Z は式中の X - C と共に形成される 5 または 6 員の芳香環または芳香族ヘテロ環を表す。 $Q^{B1}$  は P t に結合するアニオン性の基を表す。)

## 【 0 1 2 7 】

一般式 (B) について説明する。

$A^{B1} \sim A^{B6}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。R で表される置換基としては、前記置換基群 A として挙げたものが適用できる。R として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、フッ素基、シアノ基、アミノ基であり、より好ましくは水素原子、フッ素基である。 $A^{B1} \sim A^{B6}$  として好ましくは C - R である。

$A^{B1} \sim A^{B6}$  として好ましくは C - R であり、R 同士が互いに連結して環を形成していても良い。 $A^{B1} \sim A^{B6}$  が C - R である場合に、 $A^{B2}$ 、 $A^{B5}$  の R として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基であり、特に好ましくは水素原子、フッ素基であり、 $A^{B1}$ 、 $A^{B3}$ 、 $A^{B4}$ 、 $A^{B6}$  の R として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基であり、特に好ましくは水素原子である。

## 【 0 1 2 8 】

$L^{B1}$  は単結合または二価の連結基を表す。

$L^{B1}$  で表される二価の連結基としては、アルキレン基 (メチレン、エチレン、プロピレンなど)、アリーレン基 (フェニレン、ナフタレンジイル)、ヘテロアリーレン基 (ピリジンジイル、チオフェンジイルなど)、イミノ基 (-NR-) (フェニルイミノ基など)、オキシ基 (-O-)、チオ基 (-S-)、ホスフィニデン基 (-PR-) (フェニルホスフィニデン基など)、シリレン基 (-SiRR'-) (ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基など)、またはこれらを組み合わせたものが挙げられる。これらの連結基は、さらに置換基を有していてもよい。

$L^{B1}$  として好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基、シリレン基であり、より好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、イミノ基であり、さらに好ましくはアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基であり、さらに好ましくはジ置換のメチレン基であり、さらに好ましくはジメチルメチレン基、ジエチルメチレン基、ジイソブチルメチレン基、ジベンジルメチレン基、エチルメチルメチレン基、メチルプロピルメチレン基、イソブチルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、シクロヘキサレンジイル基、シクロペンタレンジイル基、フルオレンジイル基、フルオロメチルメチレン基であり、特に好ましくはジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキサレンジイル基である。

## 【 0 1 2 9 】

X は C または N を表す。Z は式中の X - C と共に形成される 5 または 6 員の芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環を表す。Z で表される芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環、ペリレン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、フェナントリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、シンノリン環、アクリジン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、イミダゾピリジン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ベンゾフラン環、ホスホール環、ホスフィニン環、



シロール環などが挙げられる。Zは置換基を有していてもよく、置換基としては前記置換基群Aとして挙げたものが適用できる。また、Zは他の環と縮合環を形成していても良い。

Zとして好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、インドール環、チオフェン環であり、より好ましくはベンゼン環、ピラゾール環、ピリジン環である。

#### 【0130】

$Q^{B1}$ はPtに結合するアニオン性の基を表す。 $Q^{B1}$ で表されるアニオン性の基としては、前記ビニル配位子、芳香族炭化水素環配位子（例えばベンゼン配位子、ナフタレン配位子、アントラセン配位子、フェナントラセン配位子など）、ヘテロ環配位子（例えばフラン配位子、チオフェン配位子、ピリジン配位子、ピラジン配位子、ピリミジン配位子、ピリダジン配位子、トリアジン配位子、チアゾール配位子、オキサゾール配位子、ピロール配位子、イミダゾール配位子、ピラゾール配位子、トリアゾール配位子および、それらを含む縮環体（例えばキノリン配位子、ベンゾチアゾール配位子など））が挙げられる。この時、 $Q^{B1}$ とPtの結合は、共有結合、イオン結合、配位結合などいずれであっても良い。 $Q^{B1}$ 中のPtに結合する原子としては、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が好ましく、 $Q^{B1}$ 中のPtに結合する原子は炭素原子、酸素原子、窒素原子であることが好ましく、炭素原子であることがさらに好ましい。

$Q^{B1}$ で表される基として好ましくは炭素原子でPtに結合する芳香族炭化水素環配位子、炭素原子でPtに結合する芳香族ヘテロ環配位子、窒素原子でPtに結合する含窒素芳香族ヘテロ環配位子、アシルオキシ配位子であり、より好ましくは炭素原子でPtに結合する芳香族炭化水素環配位子、炭素原子でPtに結合する芳香族ヘテロ環配位子である。 $Q^{B1}$ で表される基としては特に一般式(B)中のC-Xと共に形成されるZ環と同一の基であることが好ましい。

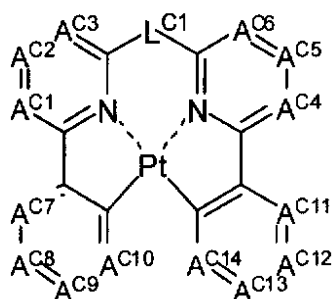
#### 【0131】

一般式(B)で表されるPt錯体は、より好ましくは一般式(C)で表されるPt錯体である。

#### 【0132】

#### 【化20】

#### 一般式(C)



#### 【0133】

(一般式(C)中、 $A^{C1} \sim A^{C14}$ はそれぞれ独立にC-RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。 $L^{C1}$ は単結合または二価の連結基を表す。)

#### 【0134】

一般式(C)について説明する。

$A^{C1} \sim A^{C14}$ はそれぞれ独立にC-RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。 $A^{C1} \sim A^{C6}$ としては、前記一般式(B)における $A^{B1} \sim A^{B6}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

#### 【0135】

$A^{C7} \sim A^{C14}$ としては、 $A^{C7} \sim A^{C10}$ と $A^{C11} \sim A^{C14}$ のそれぞれにおい

て、N(窒素原子)を表すものの数は、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。Nであるのは、 $A^{C8} \sim A^{C10}$ と $A^{C12} \sim A^{C14}$ から選ばれるのが好ましく、 $A^{C8}$ 、 $A^{C9}$ 、 $A^{C12}$ 、 $A^{C13}$ から選ばれるのがより好ましく、 $A^{C8}$ 、 $A^{C12}$ から選ばれるのが特に好ましい。

$A^{C7} \sim A^{C14}$ がC-Rを表す場合に、 $A^{C8}$ 、 $A^{C12}$ のRとして好ましくは水素原子、アルキル基、ポリフルオロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、ポリフルオロアルキル基、アルキル基、アリール基、フッ素基、シアノ基であり、特に好ましく水素原子、ポリフルオロアルキル基、シアノ基である。 $A^{C7}$ 、 $A^{C9}$ 、 $A^{C11}$ 、 $A^{C13}$ の表すRとして好ましくは水素原子、アルキル基、ポリフルオロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、ポリフルオロアルキル基、フッ素基、シアノ基であり、特に好ましく水素原子、フッ素基である。 $A^{C10}$ 、 $A^{C14}$ の表すRとして好ましくは水素原子、フッ素基であり、より好ましくは水素原子である。 $A^{C7} \sim A^{C9}$ 、 $A^{C11} \sim A^{C13}$ のいずれかがC-Rを表す場合に、R同士が互いに連結して環を形成していても良い。

10

#### 【0136】

$L^{C1}$ で表される連結基としては、前記一般式(B)における $L^{B1}$ が表す連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

#### 【0137】

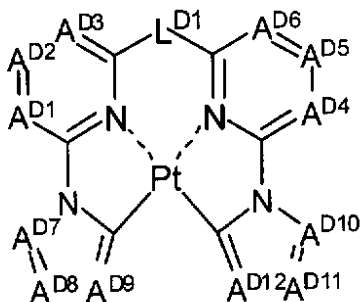
一般式(B)で表されるPt錯体は、より好ましくは一般式(D)で表されるPt錯体である。

20

#### 【0138】

#### 【化21】

#### 一般式(D)



30

#### 【0139】

(一般式(D)中、 $A^{D1} \sim A^{D12}$ はそれぞれ独立にC-RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。 $L^{D1}$ は単結合または二価の連結基を表す。)

#### 【0140】

一般式(D)について説明する。

40

$A^{D1} \sim A^{D12}$ はそれぞれ独立にC-RまたはNを表す。Rは水素原子または置換基を表す。

$A^{D1} \sim A^{D6}$ としては、前記一般式(B)における $A^{B1} \sim A^{B6}$ が表す置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

#### 【0141】

$A^{D7} \sim A^{D12}$ としては、 $A^{D7} \sim A^{D9}$ と $A^{D10} \sim A^{C12}$ のそれぞれにおいて、N(窒素原子)を表すものの数は、0～2が好ましく、1～2がより好ましく、1が特に好ましい。Nを表すものは、 $A^{D7} \sim A^{D9}$ と $A^{D10} \sim A^{C12}$ から選ばれることが好ましく、 $A^{D7}$ 、 $A^{D9}$ 、 $A^{D10}$ 及び $A^{D12}$ から選ばれることがより好ましく、 $A^{D7}$ 及び $A^{D10}$ から選ばれることが特に好ましい。

50

$A^{D7} \sim A^{D12}$  が C - R である場合に、 $A^{D8}$ 、 $A^{D11}$  の R として好ましくは水素原子、アルキル基、ポリフルオロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、ポリフルオロアルキル基、アルキル基、アリール基、フッ素基、シアノ基であり、特に好ましくはポリフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基やパーフルオロエチル基)、シアノ基である。 $A^{D7}$ 、 $A^{D9}$ 、 $A^{D10}$ 、 $A^{D12}$  の R として好ましくは水素原子、アルキル基、ポリフルオロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、フッ素基であり、特に好ましくは水素原子である。 $A^{D7} \sim A^{D12}$  のいずれかが D - R を表す場合に、R 同士が互いに連結して環を形成していても良い。

10

## 【0142】

$L^{D1}$  で表される連結基としては、前記一般式 (B) における  $L^{B1}$  が表す連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

## 【0143】

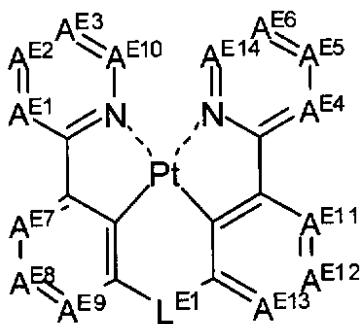
4 座配位子を有する白金錯体 (燐光発光) 材料として、より好ましいもののひとつは一般式 (E) で表される Pt 錯体である。

## 【0144】

## 【化22】

## 一般式 (E)

20



## 【0145】

(一般式 (E) 中、 $A^{E1} \sim A^{E14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。 $L^{E1}$  は単結合または二価の連結基を表す。)

30

## 【0146】

一般式 (E) について説明する。 $A^{E1} \sim A^{E12}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。 $A^{E1} \sim A^{E6}$  としては、前記一般式 (B) における  $A^{B1} \sim A^{B6}$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $A^{E7} \sim A^{E14}$  としては、前記一般式 (C) における  $A^{C7} \sim A^{C14}$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

## 【0147】

$L^{E1}$  で表される連結基としては、前記一般式 (B) における  $L^{B1}$  が表す連結基と同義である。

40

$L^{E1}$  として好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基、シリレン基であり、より好ましくはアルキレン基、イミノ基、オキシ基、チオ基、シリレン基であり、さらに好ましくはアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基であり、さらに好ましくはジ置換のメチレン基であり、さらに好ましくはジメチルメチレン基、ジエチルメチレン基、ジイソブチルメチレン基、ジベンジルメチレン基、エチルメチルメチレン基、メチルプロピルメチレン基、イソブチルメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、シクロヘキサジイル基、シクロペンタジイル基、フルオレンジイル基、フルオロメチルメチレン基であり、特に好ましくはジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキサジイル基で

50

ある。

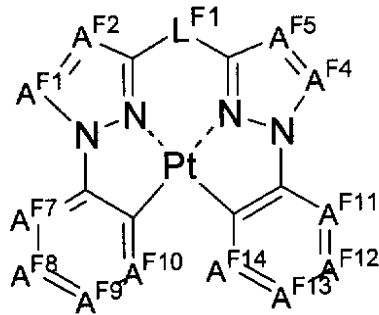
【 0 1 4 8 】

4 座配位子を有する白金錯体（ 燐光発光 ）材料として、より好ましいもののひとつは一般式（ F ）で表される P t 錯体である。

【 0 1 4 9 】

【 化 2 3 】

一般式（ F ）



10

【 0 1 5 0 】

（一般式（ F ）中、 $A^{F1} \sim A^{F14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。 $L^{F1}$  は単結合または二価の連結基を表す。）

20

【 0 1 5 1 】

一般式（ F ）について説明する。

$A^{F1} \sim A^{F14}$  はそれぞれ独立に C - R または N を表す。R は水素原子または置換基を表す。 $A^{F1} \sim A^{F5}$  としては、前記一般式（ B ）における  $A^{B1} \sim A^{B5}$  と同義である。 $A^{F1} \sim A^{F5}$  として好ましくは C - R であり、R 同士が互いに連結して環を形成していても良い。 $A^{F1} \sim A^{F5}$  が C - R である場合に、 $A^{F1} \sim A^{F5}$  の R として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素基、シアノ基であり、より好ましくは水素原子、アリール基、フッ素基、シアノ基であり、特に好ましくは水素原子である。

【 0 1 5 2 】

$A^{F7} \sim A^{F14}$  としては、前記一般式（ C ）における  $A^{C7} \sim A^{C14}$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。特に、 $A^{C7} \sim A^{C9}$ 、 $A^{C11} \sim A^{C13}$  のいずれかが C - R である場合に、R 同士が互いに連結して形成する環構造としては、フラン環、ベンゾフラン環、ピロール環、ベンゾピロール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フルオレン環が好ましく、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

30

【 0 1 5 3 】

$L^{F1}$  で表される連結基としては、前記一般式（ B ）における  $L^{B1}$  が表す連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

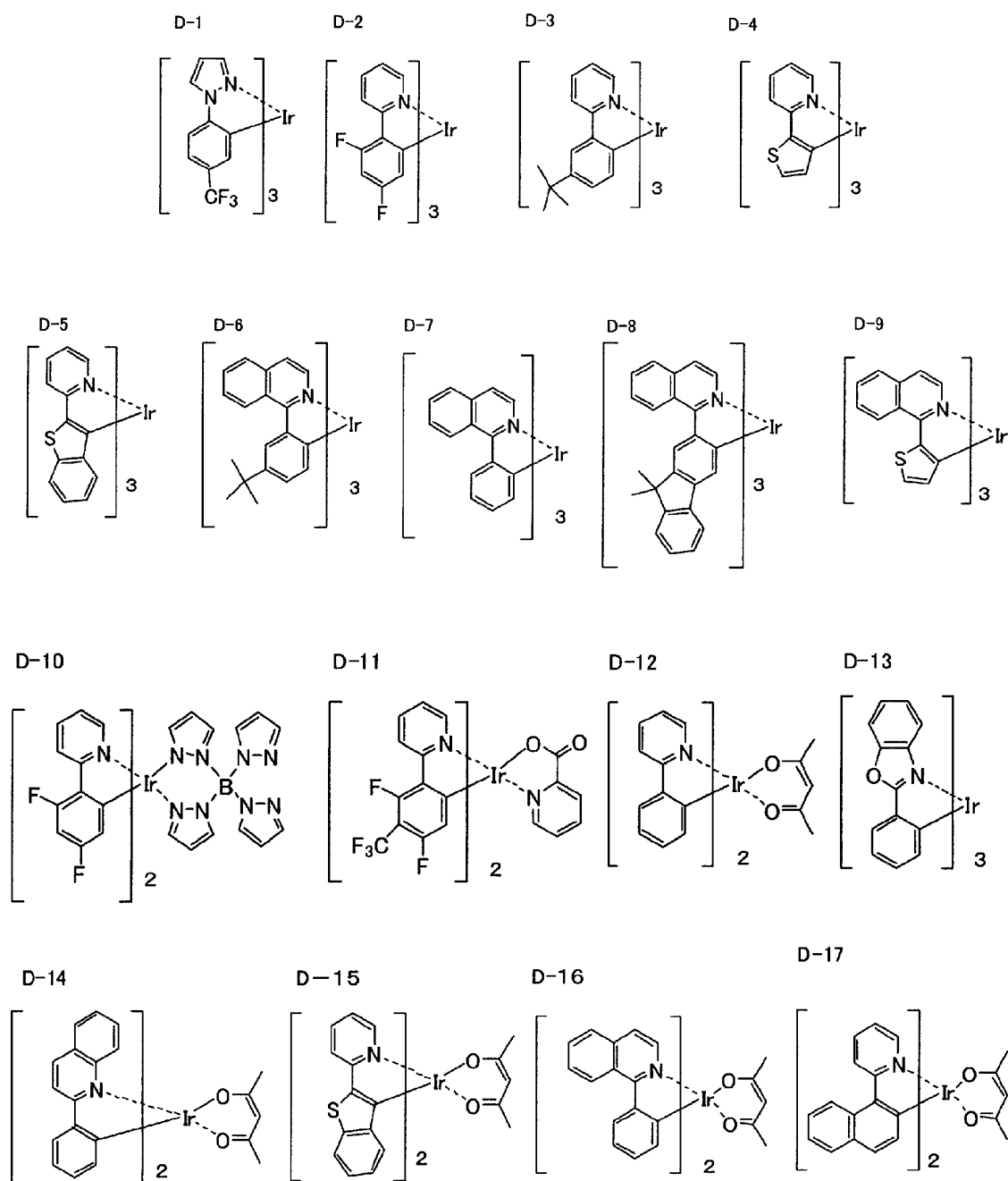
【 0 1 5 4 】

発光材料の具体例としては例えば下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【 0 1 5 5 】

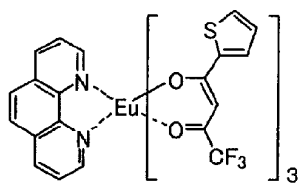
【化 2 4】



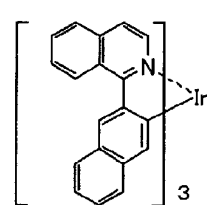
【 0 1 5 6 】

【化 2 5】

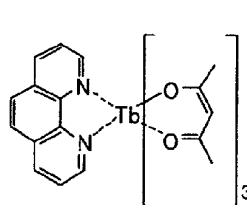
D-18



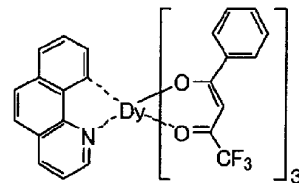
D-19



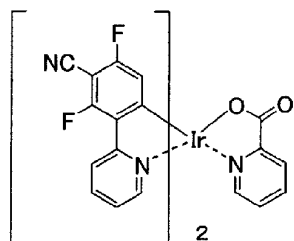
D-20



D-21

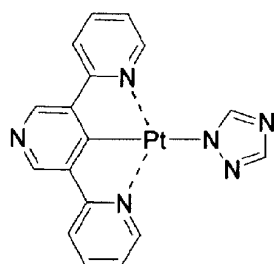


D-22

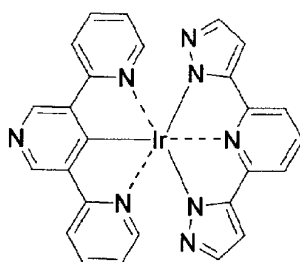


10

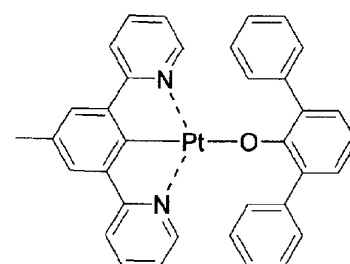
D-23



D-24

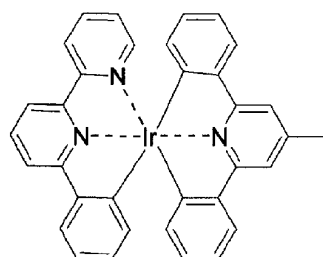


D-25

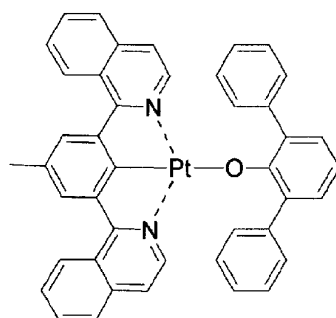


20

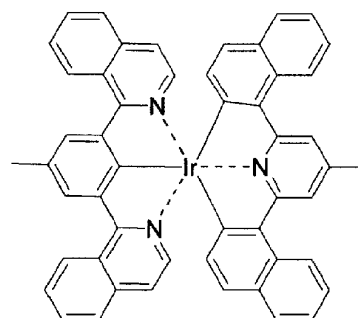
D-26



D-27



D-28

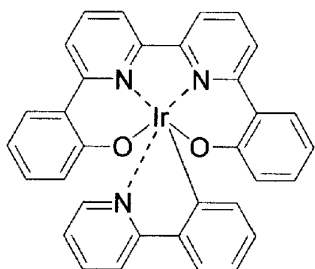


30

【 0 1 5 7 】

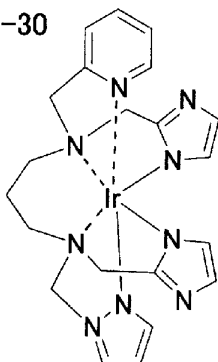
【化 2 6】

D-29

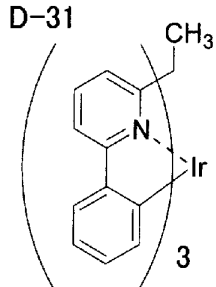


10

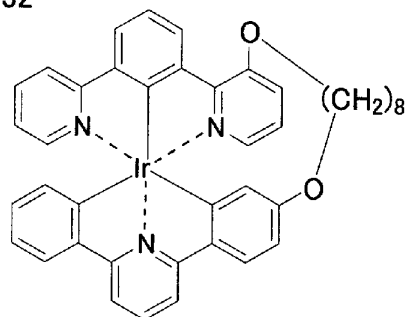
D-30



D-31

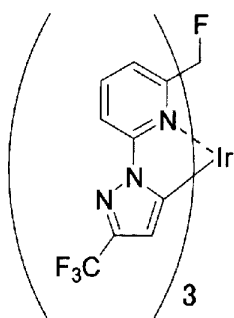


D-32

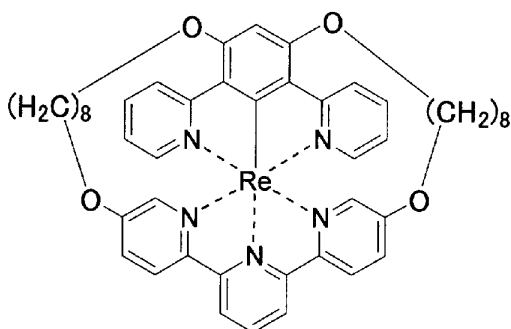


20

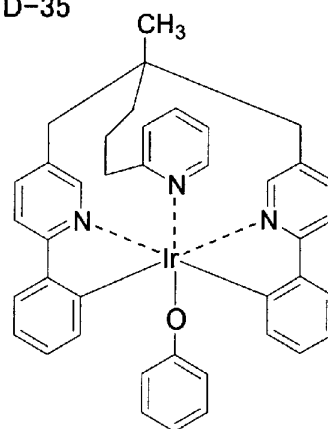
D-33



D-34



D-35



30

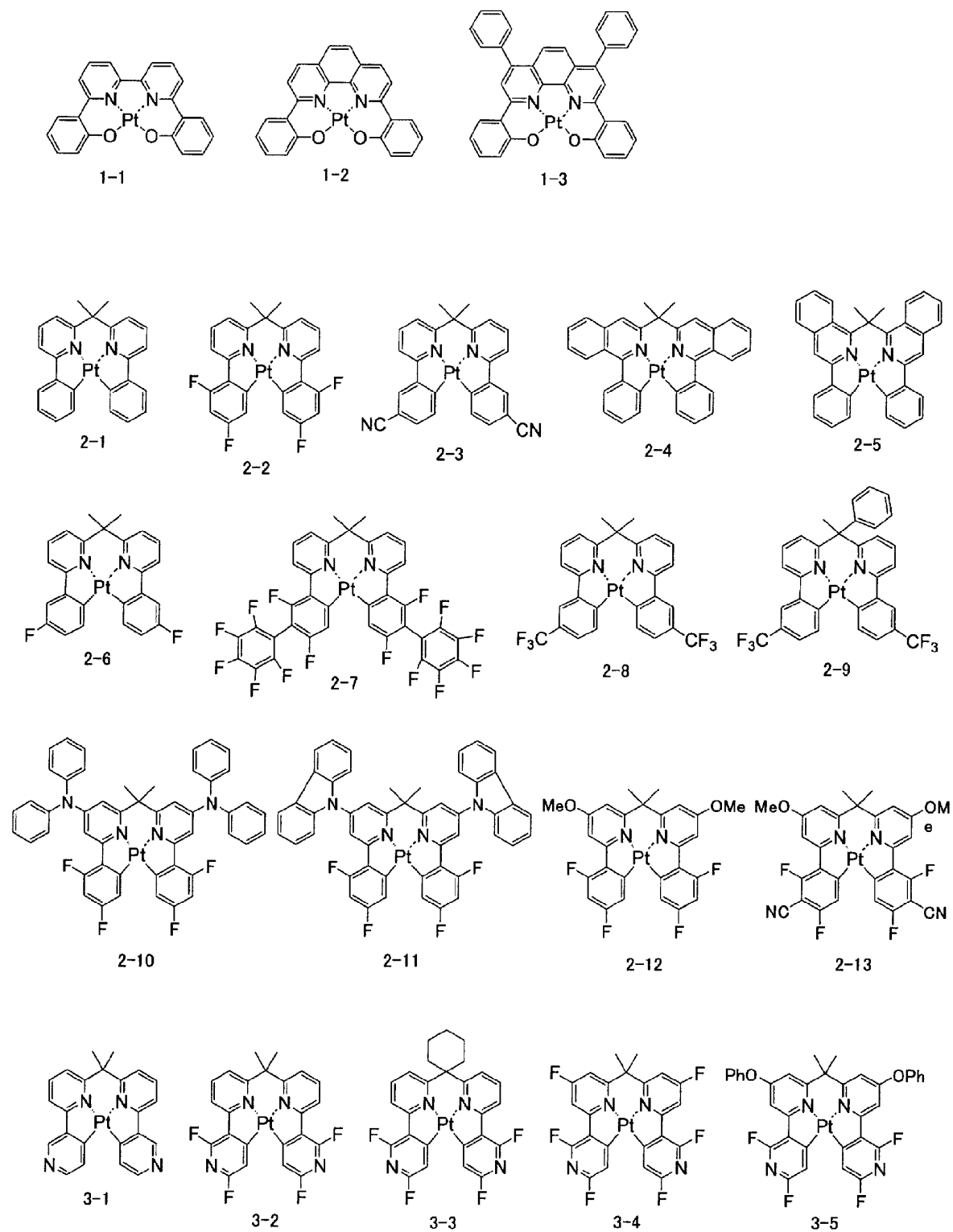
【 0 1 5 8】

また、4座配位子を有する白金錯体燐光発光材料としては、例えば下記のもの挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 5 9】

40

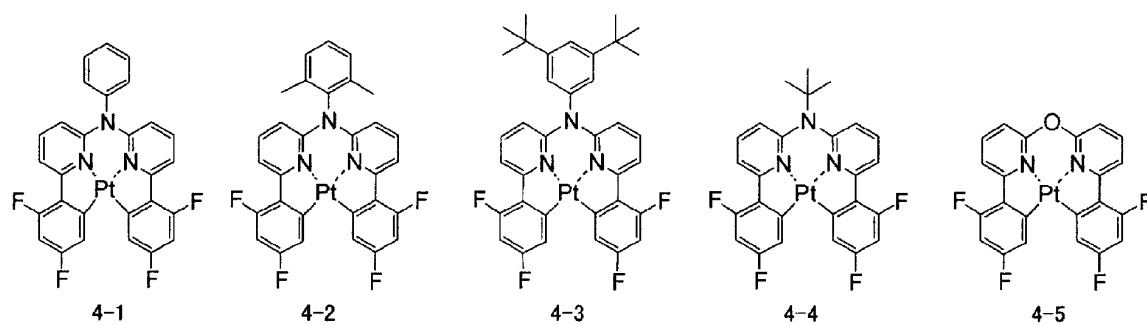
## 【化 27】



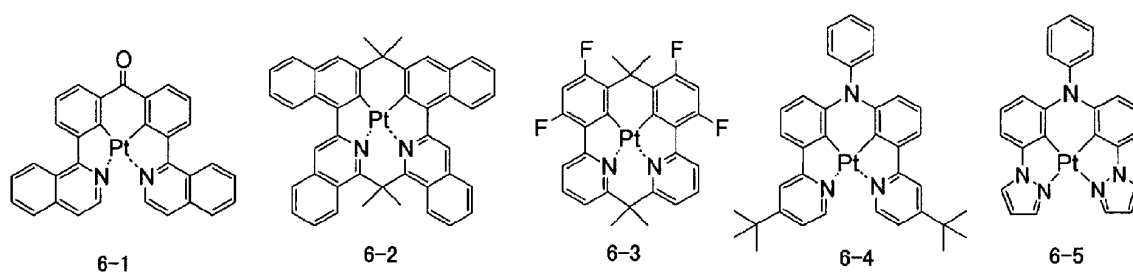
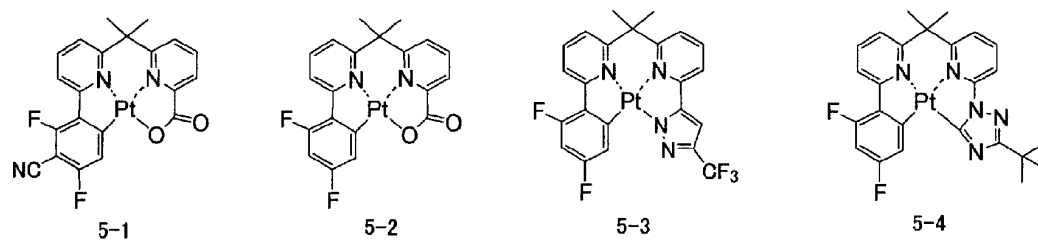
## 【 0 1 6 0 】



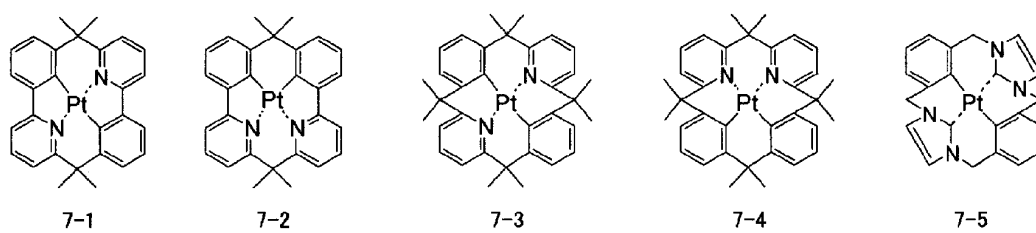
## 【化 28】



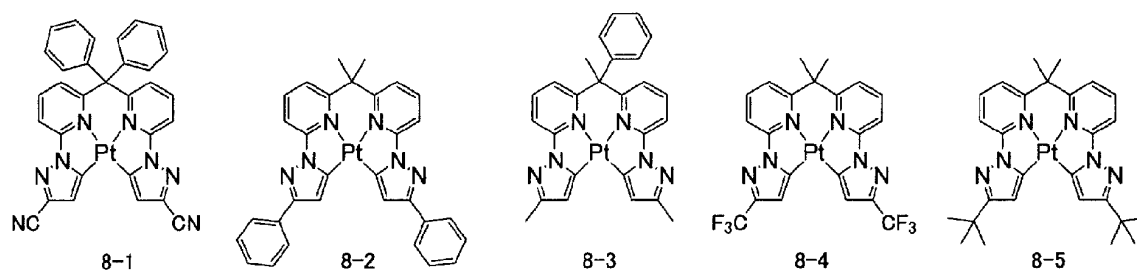
10



20



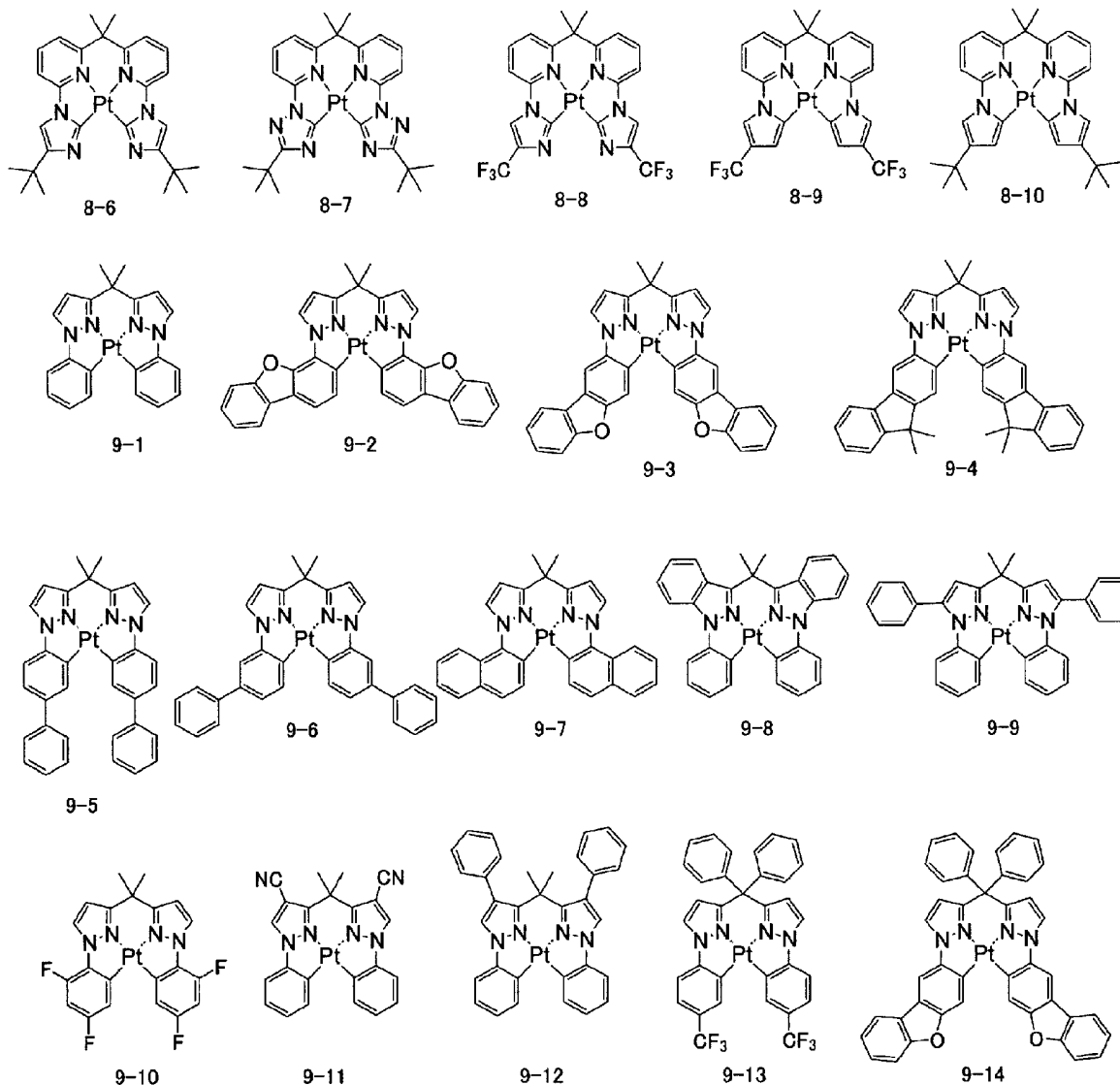
30



40

## 【 0 1 6 1 】

## 【化 2 9】



## 【 0 1 6 2 】

発光層中の発光材料は、発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物質量に対して、0.1質量%～50質量%含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から1質量%～50質量%含有されることが好ましく、2質量%～40質量%含有されることがより好ましい。

## 【 0 1 6 3 】

燐光発光材料は、発光層中に、0.1～40質量%含有されることが好ましく、0.5～20質量%含有されることがより好ましい。

## 【 0 1 6 4 】

発光層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、1nm～500nmであるのが好ましく、5nm～200nmであるのがより好ましく、10nm～100nmであるのが更に好ましい。

## 【 0 1 6 5 】

- 正孔注入層、正孔輸送層 -

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。正孔注入層、正孔輸送層は、具体的には、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミ

10

20

30

40

50

ン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、有機シラン誘導体、導電性カーボン、等を含む層であることが好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

正孔輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.5nm~100nmであるのがより好ましく、1nm~100nmであるのが更に好ましい。

10

正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0166】

##### - 電子注入層、電子輸送層 -

電子注入層、電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。電子注入層、電子輸送層は、具体的には、本発明の化合物の他、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

20

#### 【0167】

電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.2nm~100nmであるのがより好ましく、0.5nm~50nmであるのが更に好ましい。

30

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0168】

##### - 正孔ブロック層 -

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機化合物層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、本発明の化合物の他、BA1q等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる(BA1q、BCPなどの有機化合物の構造は実施例中に示した)。

40

正孔ブロック層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

#### 【0169】

##### < 保護層 >

本発明において、有機EL素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

保護層に含まれる材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。

50

その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、SiN<sub>x</sub>、SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>等の金属窒化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

10

#### 【0170】

保護層の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

#### 【0171】

##### <封止>

さらに、本発明の有機電界発光素子は、封止容器を用いて素子全体を封止してもよい。

また、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を封入してもよい。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが、例えば、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが、例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

20

#### 【0172】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～15ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

30

本発明の有機電界発光素子の駆動方法については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号の各公報、特許第2784615号、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

#### 【0173】

本発明の発光素子の外部量子効率としては、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、13%以上がさらに好ましい。外部量子効率の数値は20で素子を駆動したときの外部量子効率の最大値、もしくは、20で素子を駆動したときの100～300cd/m<sup>2</sup>付近での外部量子効率の値を用いることができる。

40

#### 【0174】

本発明の発光素子の内部量子効率は、30%以上であることが好ましく、50%以上がさらに好ましく、70%以上がさらに好ましい。素子の内部量子効率は、外部量子効率を光取り出し効率で除して算出される。通常の有機EL素子では光取り出し効率は約20%であるが、基板の形状、電極の形状、有機層の膜厚、無機層の膜厚、有機層の屈折率、無機層の屈折率等を工夫することにより、光取り出し効率を20%以上にすることが可能である。

#### 【0175】

本発明の発光素子は、350nm～700nmに発光スペクトルの最大強度波長を有す

50

るものが好ましく、より好ましくは350nm～600nm、さらに好ましくは400～550nm、特に好ましくは430～500nmである。

【実施例】

【0176】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

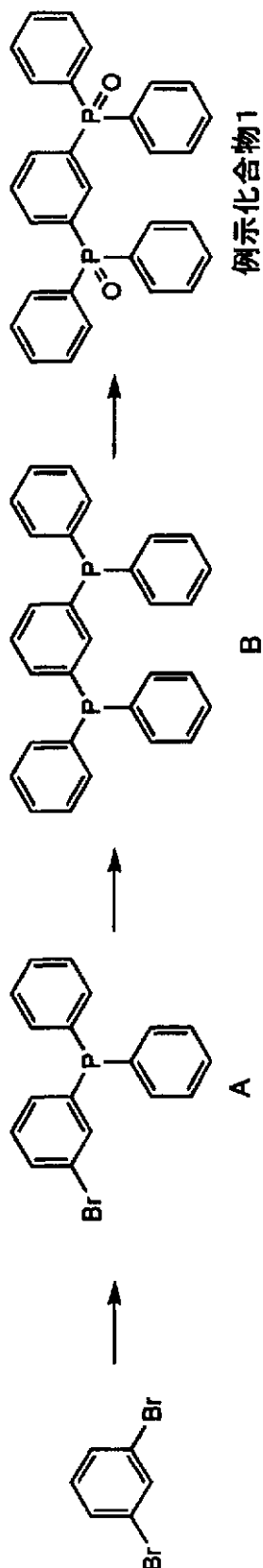
【0177】

< 例示化合物1の合成 >

例示化合物1は下記スキームにしたがって合成した。

【0178】

## 【化 3 0】



10

20

30

40

## 【 0 1 7 9】

( 中間体 A の合成 )

500mLの3口フラスコに、n - ブチルリチウム ( 1.6M ヘキサン溶液 ) 28mLを入れ、ドライアイス/アセトン浴にて - 72 に冷却した。これに m - ジブロモベンゼン 5.1mL の THF 200mL 溶液を 30 分かけて滴下した。次いで、クロロジフェニルホスフィン 7.5mL を 20 分

50

かけて滴下し、 $-70^{\circ}\text{C}$ にて30分間攪拌した後冷却浴をはずし、そのまま室温にて3.5時間攪拌した。メタノール50mLを加えた。溶媒を減圧除去し、酢酸エチル/水で分液、洗浄して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、中間体A 13gを得た。収率91%。

#### 【0180】

(中間体Bの合成)

200mLの三口フラスコに、*n*-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)9.1mLを入れ、ドライアイス/アセトン浴にて $-72^{\circ}\text{C}$ に冷却した。これにA 5.0gのTHF 60mL溶液を15分かけて滴下した。次いで、クロロジフェニルホスフィン2.6mLを15分かけて滴下し、 $-75^{\circ}\text{C}$ にて15分間攪拌した後冷却浴から取り出して、そのまま室温にて3.5時間攪拌した。メタノール20mLを加えた。溶媒を減圧除去し、酢酸エチル/水で分液、洗浄して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、中間体Bを5.2g得た。収率80%。

#### 【0181】

(例示化合物1の合成)

100mLのナス型フラスコにB 2.5g、ジクロロメタン30mLを加え、30%過酸化水素水5.6mLを滴下して、そのまま8時間攪拌した。水50mLを加えて有機層を分離し、有機層を水50mLずつ用いて3回洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成物を単離し、トルエン-ヘキサンで再結晶することで例示化合物1を2.5g得た。収率93%。例示化合物1の固体膜における $T_g$ 準位は $81\text{ kcal/mol}$ であった(洗浄した石英ガラス基板上に、材料を真空蒸着法により約50nmの膜厚に成膜した。薄膜の燐光発光スペクトルを液体窒素温度下でF-7000日立分光蛍光光度計(日立ハイテクノロジーズ)を用いて測定し、得られた燐光発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長をエネルギー単位に換算して求めた)。

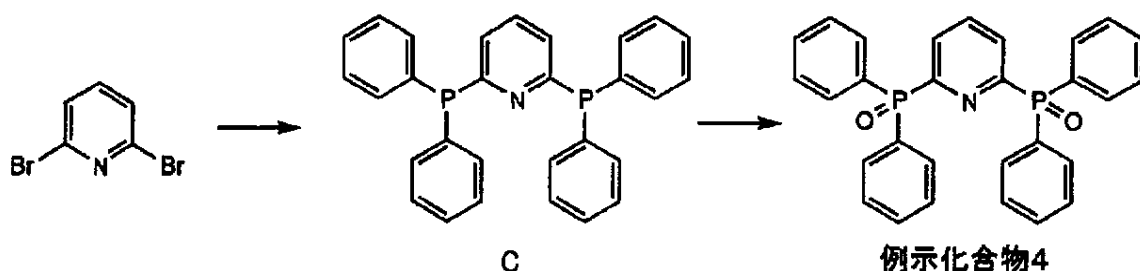
#### 【0182】

<例示化合物4の合成>

例示化合物4は下記スキームにしたがって合成した。

#### 【0183】

#### 【化31】



#### 【0184】

(中間体Cの合成)

200mLの三口フラスコに、2,6-ジプロモピリジン3.55g、酢酸ナトリウム2.46g、酢酸パラジウム7.5mg、ジメチルアセトアミド20mLを入れ、窒素気流下で攪拌した。攪拌下、ジフェニルホスフィン(10%ヘキサン溶液)83mLを滴下し、油浴で $100^{\circ}\text{C}$ に昇温してヘキサンを除いた。その後さらに $130^{\circ}\text{C}$ に昇温し、4時間加熱攪拌を行った。室温まで冷却した後、酢酸エチルで抽出し、有機相を水、飽和食塩水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、中間体Cを5.81g得た。収率87%。

#### 【0185】

(例示化合物4の合成)

100mLのナス型フラスコに中間体C 3.7g、ジクロロメタン30mLを加え、30%過酸化水素水8.3mLを滴下して、そのまま5時間攪拌した。水50mLを加えて有機層を分離し、有機層を

水50mLずつ用いて 3回洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成物を単離し、例示化合物 4 を3.4 g 得た。収率86%。例示化合物 4 の固体膜における  $T_1$  準位は 78 kcal/mol であった（洗浄した石英ガラス基板上に、材料を真空蒸着法により約50 nm の膜厚に成膜した。薄膜の燐光発光スペクトルを液体窒素温度下でF-7000日立分光蛍光光度計（日立ハイテクノロジー）を用いて測定し、得られた燐光発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長をエネルギー単位に換算して求めた）。

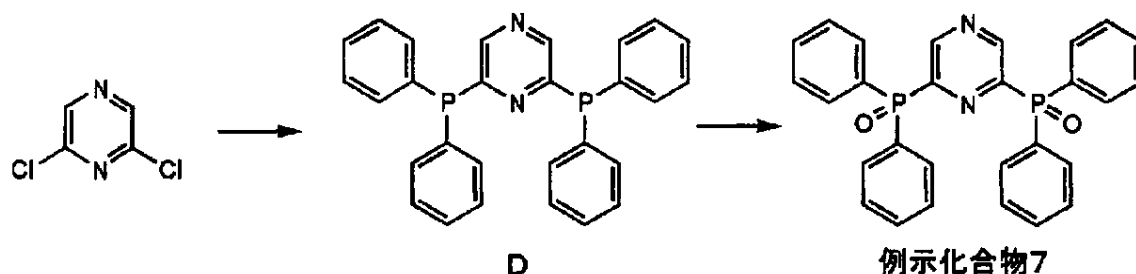
【0186】

< 例示化合物 7 の合成 >

例示化合物 7 は下記スキームにしたがって合成した。

【0187】

【化32】



【0188】

（中間体 D の合成）

200mLの3口フラスコに、2,6-ジクロロピラジン1.48 g、酢酸ナトリウム1.64 g、酢酸パラジウム5mg、ジメチルアセトアミド20mLを入れ、窒素気流下で攪拌した。攪拌下、ジフェニルホスフィン（10%ヘキサン溶液）55mLを滴下し、油浴で100℃に昇温しヘキサンを除いた。その後130℃に昇温し、4時間加熱攪拌を行った。室温まで冷却した後、酢酸エチルで抽出し、有機相を水、飽和食塩水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、中間体 D を1.12 g 得た。収率25%。

【0189】

（例示化合物 7 の合成）

100mLのナス型フラスコに C 1.02 g、ジクロロメタン20mLを加え、30%過酸化水素水2.5mLを滴下して、そのまま5時間攪拌した。水30mLを加えて有機層を分離し、有機層を水50mLずつ用いて 3回洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成物を単離し、例示化合物 7 を1.0 g 得た。収率93%。例示化合物 7 の固体膜における  $T_1$  準位は 68 kcal/mol であった（洗浄した石英ガラス基板上に、材料を真空蒸着法により約50 nm の膜厚に成膜した。薄膜の燐光発光スペクトルを液体窒素温度下でF-7000日立分光蛍光光度計（日立ハイテクノロジー）を用いて測定し、得られた燐光発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長をエネルギー単位に換算して求めた）。

【0190】

< 有機電界発光素子の評価 >

（外部量子効率の算出）

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 を用いて、直流電流を各素子に印加し発光させる。その輝度をトプコン社製 BM-8 を用いて測定した。発光スペクトルと発光波長は浜松ホトニクス製スペクトルアナライザー PMA-11 を用いて測定した。これらを元に輝度が 1000 cd/m<sup>2</sup> 付近の外部量子効率を輝度換算法により算出した。

【0191】

以下に本実施例で用いる化合物の構造式を示す。

【0192】

10

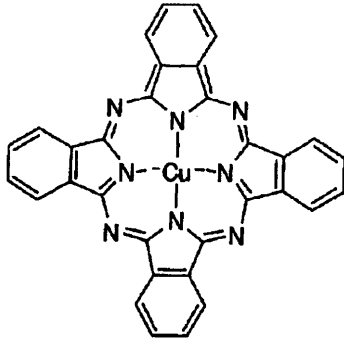
20

30

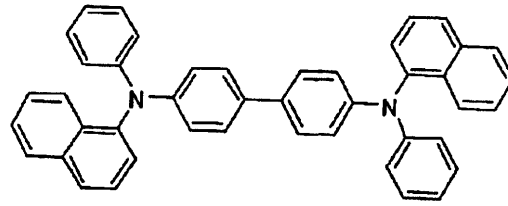
40



## 【化 3 3】

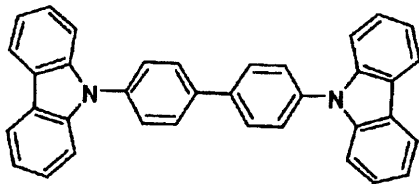


銅フタロシアニン

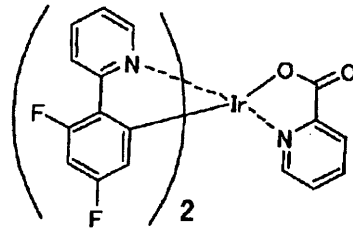


NPD

10

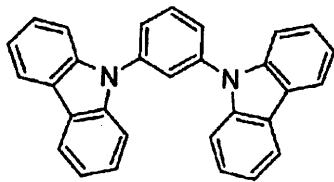


CBP

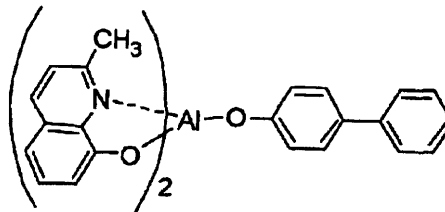


Firpic

20

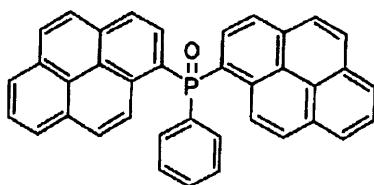


mCP

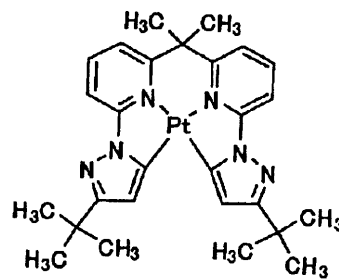


Balq

30

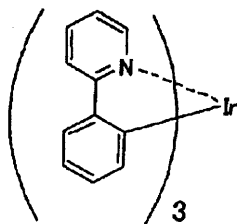


比較化合物P



i-Pt1

40



Irppy

## 【 0 1 9 3 】

( 比較例 1 の素子の作製 )

50

0.5 mm厚み、2.5 cm角のITO膜を有するガラス基板（ジオマテック社製、表面抵抗10 / ）を洗浄容器に入れ、2-プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV-オゾン処理を行った。この透明陽極（ITO膜）上に真空蒸着法にて以下の有機化合物層を順次蒸着した。

第1層：銅フタロシアニン：10 nm

第2層：NPD：30 nm

第3層：CBPおよびFirpic（重量比9：1）：50 nm

第4層：BALq：40 nm

この上に、フッ化リチウム0.1 nmおよび金属アルミニウムを100 nmをこの順に蒸着し陰極とした。

10

このものを、大気に触れさせることなく、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤（XNR5516HV、長瀬チバ（株）製）を用いて封止し、比較例1の有機電界発光素子を得た。

CBPの固体膜における $T_g$ 準位は60 kcal/molであった（洗浄した石英ガラス基板の上に、材料を真空蒸着法により約50 nmの膜厚に成膜した。薄膜の燐光発光スペクトルを液体窒素温度下でF-7000日立分光蛍光光度計（日立ハイテクノロジーズ）を用いて測定し、得られた燐光発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長をエネルギー単位に換算して求めた）。

【0194】

（比較例2の素子の作製）

20

CBPを特許文献5に開示されている比較化合物Pに変更する以外は、比較例1の素子と同様にして実施例1の有機電界発光素子を作製した。

【0195】

（参考例1の素子の作製）

CBPを本発明の例示化合物1に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして参考例1の有機電界発光素子を作製した。

【0196】

（参考例2の素子の作製）

CBPを本発明の例示化合物4に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして参考例2の有機電界発光素子を作製した。

30

【0197】

（参考例3の素子の作製）

CBPを本発明の例示化合物7に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして参考例3の有機電界発光素子を作製した。

【0198】

（参考例1～3の有機電界発光素子の評価）

比較例1および比較例2の素子、並びに参考例1～3の素子に1 V～20 Vまで1 V刻みで定電圧を印加したところ、比較例2の素子はFirpicに由来する発光は観測できなかったが、比較例1および参考例1～3の素子で、Firpicに由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例1の素子が4.9%、参考例1～3の素子が、それぞれ11.4%、12.7%、10.8%であり、参考例1～3の素子の方がはるかに高い外部量子効率であった。

40

【0199】

（比較例3の素子の作製）

有機化合物層を下記のように変更する以外は比較例1の素子と同様にして比較例3の有機電界発光素子を作製した。

第1層：銅フタロシアニン：10 nm

第2層：NPD：30 nm

第3層：CBPおよびIrppy（重量比9：1）：50 nm

第4層：BALq：40 nm

50

## 【0200】

## (参考例4の素子の作製)

B A 1 q を本発明の例示化合物 1 に変更する以外は、比較例 2 の素子と同様にして参考例 4の有機電界発光素子を作製した。

## 【0201】

## (参考例5の素子の作製)

B A 1 q を本発明の例示化合物 4 に変更する以外は、比較例 2 の素子と同様にして参考例 5の有機電界発光素子を作製した。

## 【0202】

## (参考例6の素子の作製)

B A 1 q を本発明の例示化合物 7 に変更する以外は、比較例 2 の素子と同様にして参考例 6の有機電界発光素子を作製した。

## 【0203】

## (参考例4～6の有機電界発光素子の評価)

比較例 3 の素子、参考例 4～参考例 6の素子に 1 V ～ 2 0 V まで 1 V 刻みで定電圧を印加したところ、いずれも I r p p y に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例 3 の素子が 6 . 3 %、参考例 4～参考例 6の素子が、それぞれ 1 3 . 8 %、1 4 . 4 %、1 4 . 1 % であり、参考例 4～参考例 6の素子の方がはるかに高い外部量子効率であった。

## 【0204】

## (比較例4の素子の作製)

比較例 1 の第 3 層を下に示した組成に変更する以外は、比較例 1 の素子と同様にして、比較例 4 の有機電界発光素子を作製した。

第 3 層 : m C P 、 i - P t 1 ( 重量比 9 5 : 5 ) : 5 0 n m

## 【0205】

## (参考例7の素子の作製)

比較例 4 の素子の第 3 層を下に示した組成に変更する以外は、比較例 4 の素子と同様にして、参考例 7の素子を作製した。

第 3 層 : m C P 、 i - P t 1 、 例示化合物 4 ( 重量比 8 5 : 5 : 1 0 ) : 5 0 n m

## 【0206】

## (参考例7の素子の評価)

比較例 4 の素子、参考例 7の素子に 1 V ～ 2 0 V まで 1 V 刻みで定電圧を印加したところ、いずれも i - P t 1 に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例 4 の素子が 4 . 0 %、参考例 7の素子が、8 . 1 % であり、参考例 7の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

## 【0207】

## (参考例8の素子の作製)

有機化合物層を下記のように変更する以外は比較例 2 の素子と同様にして参考例 8の有機電界発光素子を作製した。

第 1 層 : 銅フタロシアニン : 1 0 n m

第 2 層 : N P D : 3 0 n m

第 3 層 : C B P および I r p p y ( 重量比 9 : 1 ) : 5 0 n m

第 4 層 : B A 1 q : 3 0 n m

第 5 層 : 例示化合物 4 : 1 0 n m

## 【0208】

## (参考例8の素子の評価)

参考例 8の素子に 1 V ～ 2 0 V まで 1 V 刻みで定電圧を印加したところ、I r p p y に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、7 . 7 % であった。参考例 8および比較例 3 の素子を駆動したときの輝度半減時間を測定したところ、比較例 3 の素子が 1 1 時間であったのに対し、参考例 8の素子は 4 8 時間であり、参考例 8の素子の方がはるかに長寿命であった。なお、輝度半減時間は、素子を東京システム開発(株)製の O L E

10

20

30

40

50

DテストシステムST-D型にセットし、定電流モードにて正方向定電流0.4mAの条件で駆動し、輝度が初期輝度の50%に低下するまでの時間 $t_{0.5}$ を測定することによって求めた。

【0209】

(比較例5の素子の作製)

比較例1の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして、比較例4の有機電界発光素子を作製した。

第3層：mCP、8-4(重量比95:5):50nm

【0210】

(参考例9の素子の作製)

比較例5の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例4の素子と同様にして、参考例7の素子を作製した。

第3層：mCP、8-4、例示化合物4(重量比85:5:10):50nm

【0211】

(参考例9の素子の評価)

比較例5の素子、参考例9の素子に1V~20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、いずれも8-4に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例5の素子が4.1%、参考例9の素子が、11.9%であり、参考例9の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

【0212】

(比較例6の素子の作製)

比較例1の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして、比較例6の有機電界発光素子を作製した。

第3層：mCP、2-3(重量比95:5):50nm

【0213】

(参考例10の素子の作製)

比較例6の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例6の素子と同様にして、参考例10の素子を作製した。

第3層：mCP、2-3、例示化合物4(重量比85:5:10):50nm

【0214】

(参考例10の素子の評価)

比較例6の素子、参考例10の素子に1V~20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、いずれも2-3に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例6の素子が5.3%、参考例10の素子が、13.8%であり、参考例10の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

【0215】

(比較例7の素子の作製)

比較例1の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして、比較例7の有機電界発光素子を作製した。

第3層：mCP、3-2(重量比95:5):50nm

【0216】

(参考例11の素子の作製)

比較例7の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例7の素子と同様にして、参考例11の素子を作製した。

第3層：mCP、3-2、例示化合物4(重量比85:5:10):50nm

【0217】

(参考例11の素子の評価)

比較例7の素子、参考例11の素子に1V~20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、いずれも3-2に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例7の素子が4.2%、参考例11の素子が、14.2%であり、参考例11の素子の方がは

10

20

30

40

50

るかに高い外部量子効率を有することが示された。

【0218】

(実施例12の素子の作製)

CBPを本発明の例示化合物40に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして実施例12の有機電界発光素子を作製した。

【0219】

(実施例13の素子の作製)

CBPを本発明の例示化合物41に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして実施例13の有機電界発光素子を作製した。

【0220】

(実施例14の素子の作製)

CBPを本発明の例示化合物42に変更する以外は、比較例1の素子と同様にして実施例14の有機電界発光素子を作製した。

【0221】

(実施例12～14の有機電界発光素子の評価)

比較例1および比較例2の素子、並びに実施例12～14の素子に1V～20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、比較例2の素子はFirpicに由来する発光は観測できなかったが、比較例1および実施例12～14の素子で、Firpicに由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例1の素子が4.9%、実施例12～14の素子が、それぞれ10.6%、10.7%、7.8%であり、実施例12～14の素子の方がはるかに高い外部量子効率であった。

【0222】

(実施例15の素子の作製)

比較例5の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例4の素子と同様にして、実施例15の素子を作製した。

第3層：mCP、8-4、例示化合物40（重量比85：5：10）：50nm

【0223】

(実施例15の素子の評価)

比較例5の素子、実施例15の素子に1V～20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、いずれも8-4に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例5の素子が4.1%、実施例15の素子が、11.4%であり、実施例15の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

【0224】

(参考例16の素子の作製)

比較例5の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例4の素子と同様にして、参考例16の素子を作製した。

第3層：mCP、8-4、例示化合物2（重量比85：5：10）：50nm

【0225】

(参考例16の素子の評価)

比較例5の素子、参考例16の素子に1V～20Vまで1V刻みで定電圧を印加したところ、いずれも8-4に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例5の素子が4.1%、参考例16の素子が、8.8%であり、参考例16の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

【0226】

(参考例17の素子の作製)

比較例5の素子の第3層を下に示した組成に変更する以外は、比較例4の素子と同様にして、参考例17の素子を作製した。

第3層：mCP、8-4、例示化合物52（重量比85：5：10）：50nm

【0227】

(参考例17の素子の評価)

比較例 5 の素子、参考例 1 7 の素子に 1 V ~ 2 0 V まで 1 V 刻みで定電圧を印加したところ、いずれも 8 - 4 に由来する発光が観測された。外部量子効率の最大値は、比較例 5 の素子が 4 . 1 %、参考例 1 6 の素子が、1 3 . 1 % であり、参考例 1 7 の素子の方がはるかに高い外部量子効率を有することが示された。

【 0 2 2 8 】

上記実施例により、本発明の化合物を用いることにより、高効率かつ高耐久性の有機電界発光素子が得られることが示された。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 F 15/00 F

審査官 里村 利光

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 2 9 1 9 3 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 6 / 1 3 0 3 5 3 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 L 5 1 / 5 0  
C 0 9 K 1 1 / 0 6  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )