

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年5月15日 (15.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/056746 A1

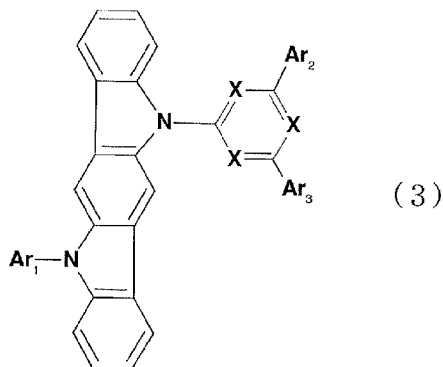
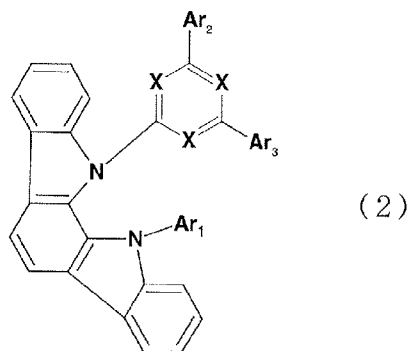
- (51) 国際特許分類:
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/071728
- (22) 国際出願日: 2007年11月8日 (08.11.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-303733 2006年11月9日 (09.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁
目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 甲斐 孝弘 (KAI,

- Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大
字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内
Fukuoka (JP). 古森 正樹 (KOMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒
8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番
地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 山本
敏浩 (YAMAMOTO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福
岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80
新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K
西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子



(57) Abstract: It is intended to provide an organic electroluminescent device (an organic EL device) which has an improved luminous efficiency as the device, ensures sufficient driving stability and has a simple constitution. An organic EL device which is an organic electroluminescent device having a luminous layer between an anode and a cathode layered on a baseboard, wherein the luminous layer contains a phosphorescent dopant and an indolocarbazole derivative as the host materials. As examples of the indolocarbazole compound, compounds represented by the following formulae (2) and (3) may be cited. In these formulae, X's represent each N or CH, provided that at least one of X's is N, and Ar₁ to Ar₃ represent each an optionally substituted aromatic group. (2) (3)

(57) 要約: 素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子 (有機EL素子) を提供する。本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層が、燐光発光性ドーパントとインドロカルバゾール誘導体をホスト材料として含有する有機電界発光素子である。インドロカルバゾール化合物としては、下記式(2)又は(3)で表されるような化合物が例示される。なお、式中、XはN又はCHであるがXの少なくとも1つはNであり、Ar₁~Ar₃は置換基を有してもよい芳香族基である。

WO 2008/056746 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は新規な有機電界発光素子用化合物及び有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)に関するものであり、詳しくは、燐光発光ドーパントと特定の構造を有するホスト化合物を併用することにより、高輝度率を示す有機EL素子に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機EL素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーとして光を放出する現象を利用する。

[0003] 近年、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に発光効率を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体(以下、Alq3という)からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

[0004] また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウ

ム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

[0005] 特許文献1:特表2003-515897号公報

特許文献2:特開2001-313178号公報

特許文献3:特開2002-305083号公報

特許文献4:特開2002-352957号公報

特許文献5:特開平11-162650号公報

特許文献6:特開平11-176578号公報

[0006] 有機EL素子の発光層に用いる燐光発光ドーパントとしては、特許文献1等に多数開示されている。代表的には、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)₃という)がある。

[0007] 有機EL素子の発光層に用いるホスト材料として提案されているのは、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物のCBPである。緑色燐光発光材料のIr(ppy)₃のホスト材としてCBPを用いると、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)₃からの発光効率が低下する。

[0008] 上記の解決手段として、例えば特許文献3のように、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設ける手段がある。この正孔阻止層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、発光層中での電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。現状一般的に用いられている正孔阻止材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、BCPという)及びp-フェニルフェノラート-ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,O8)アルミニウム(以下、BAIqという)が挙げられる。これにより電子輸送層で電子と正孔の再結合が起こることを防止できるが、BCPは室温でも結晶化し易く材料としての信頼性に欠けるため、素子寿命が極端に短い。また、BAIqはT_gが約100°Cと比較的良好な素子寿命結果が報告されているが、正孔阻止能力が十分でなく、Ir(ppy)₃からの発光効率は低下する。

[0009] 一方、特許文献4で紹介されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZという)も燐光有機EL素子のホスト材として提案されているが、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側となる。し

たがって、正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)₃との相性問題により、Ir(ppy)₃からの発光効率が低下することも考えられる。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、NPBという)は、Ir(ppy)₃との相性が悪く、Ir(ppy)₃からNPBにエネルギー遷移が起き、発光効率が低下するという問題がある。

[0010] また、特許文献5及び6で開示されているインドロカルバゾール化合物は、正孔輸送材料としての使用が推奨されており、化合物の安定性も謳われているが、燐光ホスト材料としての使用を教えるものではない。また、化合物の構造も本発明の化合物と相違する。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

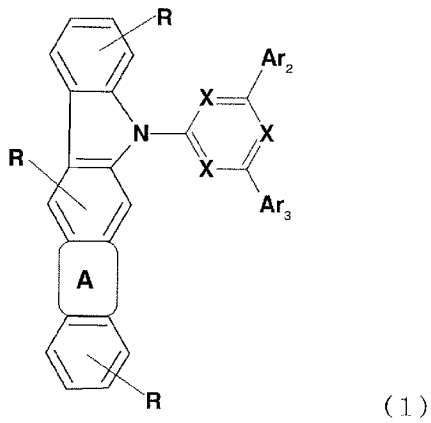
[0011] 有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の化合物を有機EL素子に使用することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

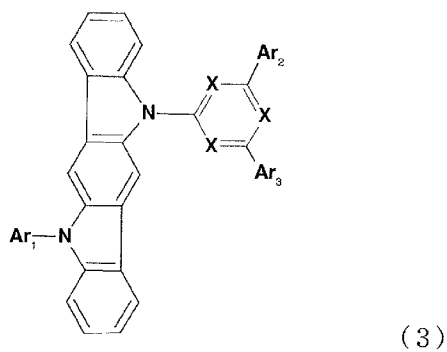
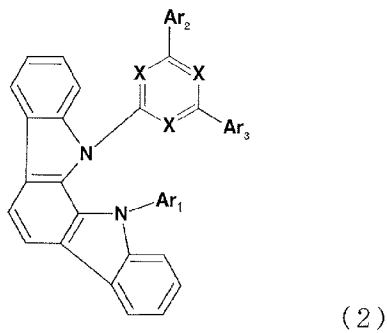
[0013] すなわち、本発明は、特定のインドロカルバゾール骨格の化合物を使用することにより、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機EL素子を提供するものである。

[0014] 本発明の有機電界発光素子用化合物は、下記一般式(1)で表される。



ここで、環Aは隣接環と任意の位置で縮合する式(1a)で表される複素環を表し、Xは、N又はCHを示し、Xのうち少なくとも一つは、窒素原子である。Ar₁~Ar₃は、独立に縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、Ar₂、Ar₃はXを含む環と縮合環を形成してもよい。Rは水素又は1価の置換基を示す。

[0015] 一般式(1)で表される有機電界発光素子用化合物には、下記一般式(2)又は(3)で表される化合物がある。



一般式(2)及び(3)中、X及びAr₁～Ar₃は一般式(1)のそれらと同意である。

[0016] また本発明は、上記の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子である。有利には、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であつて、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記一般式(1)、(2)又は(3)で表される有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]有機EL素子の一例を示した模式断面図を示す。

符号の説明

[0018] 1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 陰極

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0020] 本発明の有機EL素子用化合物は、上記一般式(1)で表される。一般式(1)で表される化合物は、カルバゾール環と、インドール環が縮合したインドロカルバゾール骨格を有する。そして、3個のXを含む環(X含有環という)がカルバゾール環のNに結合し、各環にR又はAr₁～Ar₃が結合した構造を有する。なお、インドール環は環Aとベンゼン環との縮合環である。

[0021] 式中、環Aは隣接環と縮合する式(1a)で表される複素環を表す。ここで、式(1a)で表される複素環は隣接するカルバゾール環の任意の位置で縮合することができる。具体的には、カルバゾール環の2,3-位、3,4-位又は4,5-位の位置で縮合することができる。

[0022] カルバゾール環のNに結合するX含有環において、XはCH又はNを示すが、少なくとも一つのXは窒素原子である。好ましくは1、2又は3つのXが窒素原子である。

[0023] Ar₁～Ar₃は、縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族複素環基を示す。好ましい未置換の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、テトラフェニル基等が挙げられる。好ましい未置換の芳香族複素環基としては、ピリジル基、ピリミジ

ル基、トリアジル基、イミダゾリル基、チエニル基等が挙げられる。

これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合、好ましい置換基としては $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェノキシ基、アルキルチオ基、置換アミノ基、アセチル基等が挙げられる。また、炭素数5~18の芳香族炭化水素基、及び炭素数3~17の芳香族複素環基等が挙げられる。

また、 Ar_2 又は Ar_3 はX含有環と縮合して縮合環を形成してもよい。

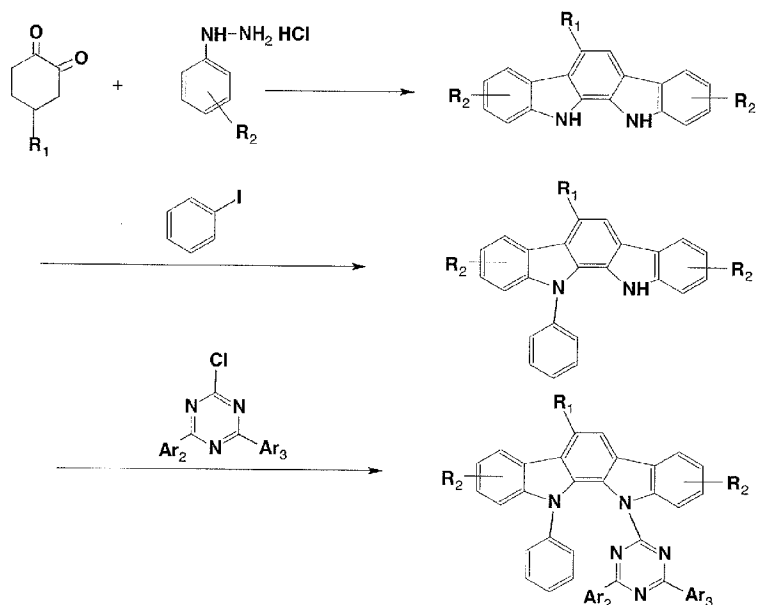
[0024] カルバゾール環のNに結合するX含有環において、この環がピリジン環の場合は、一般式(1)において、カルバゾール環のNに結合する炭素に対しp-位のXが窒素であることが好ましく、ピリミジン環の場合は、o-位の2つのXが窒素であることが好ましい。

[0025] Rは、水素又は1価の置換基を表す。Rは独立に、水素又はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である。好ましい1価の置換基としては、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェノキシ基、アルキルチオ基、置換アミノ基、アセチル基等が挙げられる。更に、置換若しくは未置換の炭素数5~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基が好ましく挙げられる。

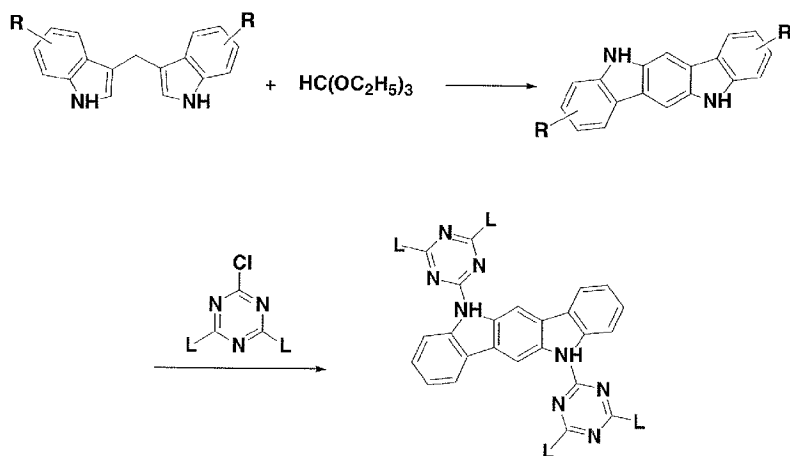
[0026] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、好ましい化合物として上記一般式(2)及び(3)で表される化合物がある。そして、一般式(2)及び(3)におけるX、 $Ar_1 \sim Ar_3$ 及びRは、一般式(1)中のX、 $Ar_1 \sim Ar_3$ 及びRと対応し、同意である。好ましいX、 $Ar_1 \sim Ar_3$ 及びRについても上記と同様である。なお、同意であるとは、これらの記号の定義が同一という意味であり、これらの記号が複数存在する場合は、上記定義の範囲内で相互に変化してもよい。

[0027] 本発明の有機EL素子用化合物は公知の方法で容易に製造することができる。例えば、一般式(2)で表される化合物は、Synlett,2005,No.1,p42-48に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

[0028]

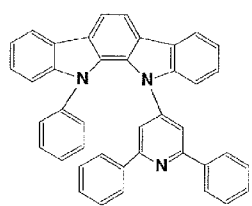


[0029] また、一般式(3)は、Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany),1987,320(3),p280-2に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。次式において、LはAr₁ ~ Ar₃と同じ意味を有する。

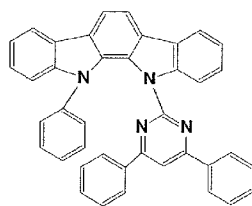


[0030] 一般式(1)又は(2)、(3)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

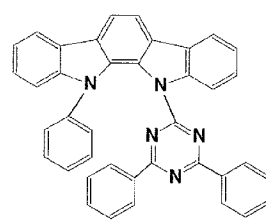
[0031]



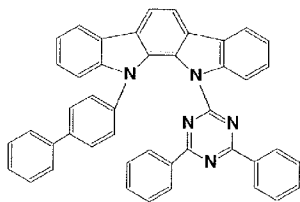
(1)



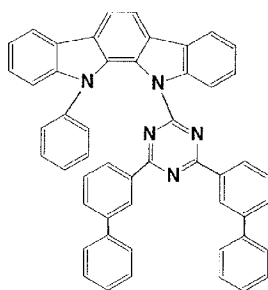
(2)



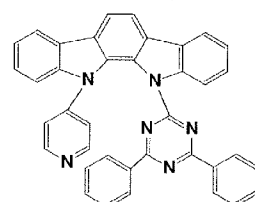
(3)



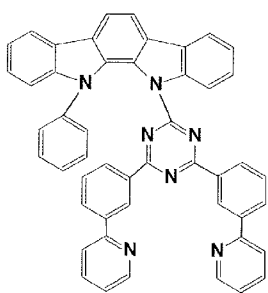
(4)



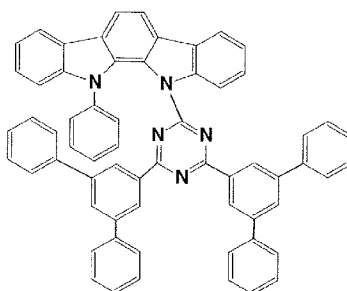
(5)



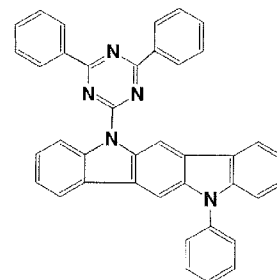
(6)



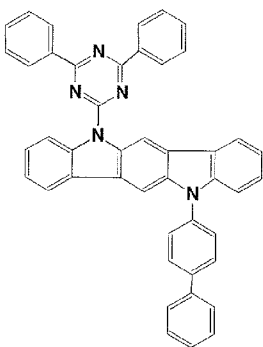
(7)



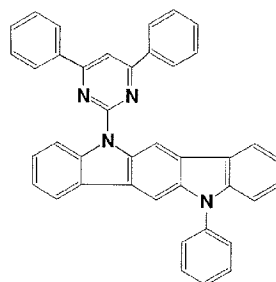
(8)



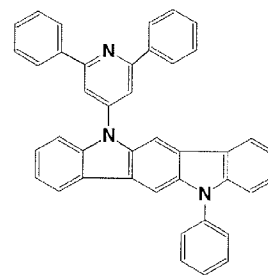
(9)



(10)

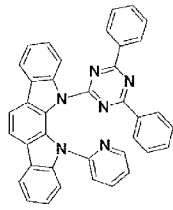


(11)

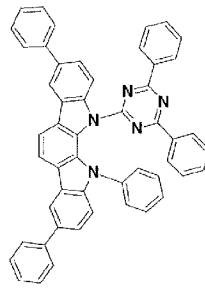


(12)

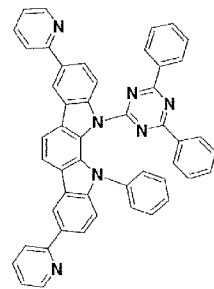
[0032]



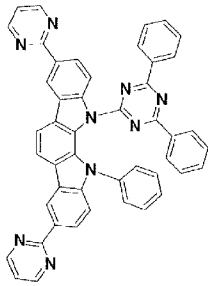
(21)



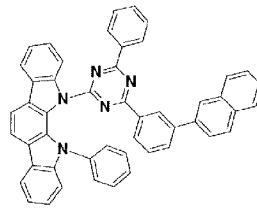
(22)



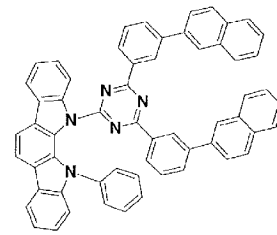
(23)



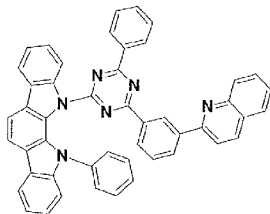
(24)



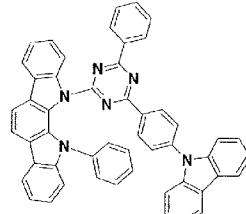
(25)



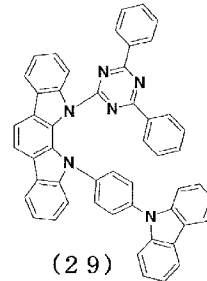
(26)



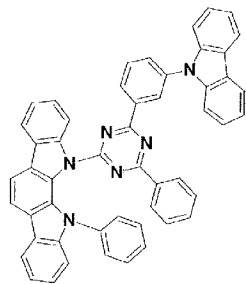
(27)



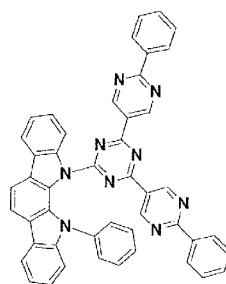
(28)



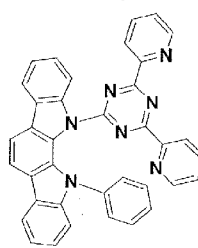
(29)



(30)

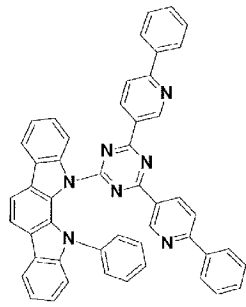


(31)

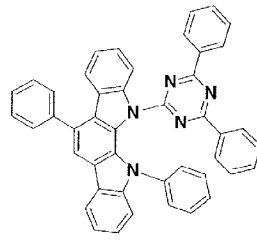


(32)

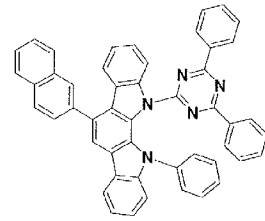
[0033]



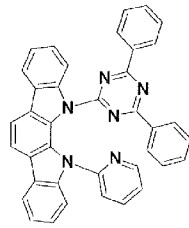
(33)



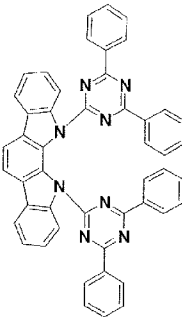
(34)



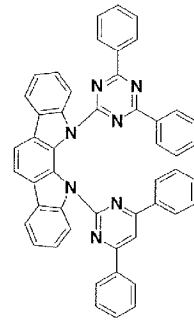
(35)



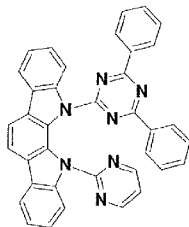
(36)



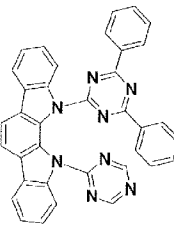
(37)



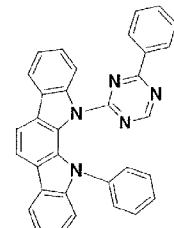
(38)



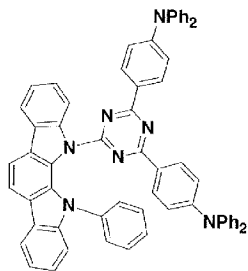
(39)



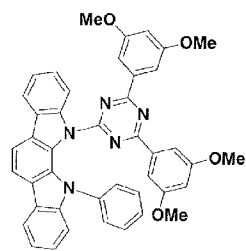
(40)



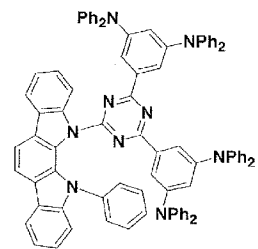
(41)



(42)

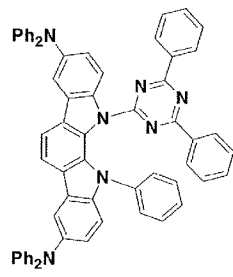


(43)

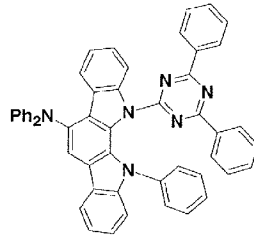


(44)

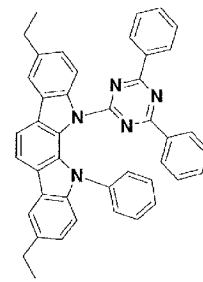
[0034]



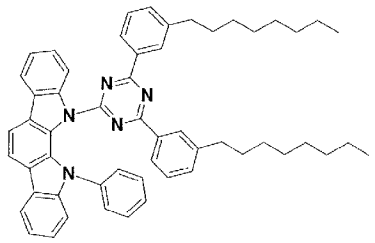
(45)



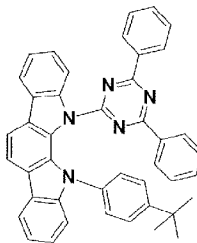
(46)



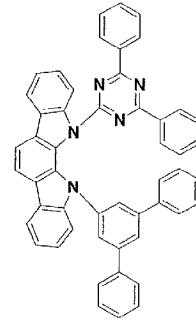
(47)



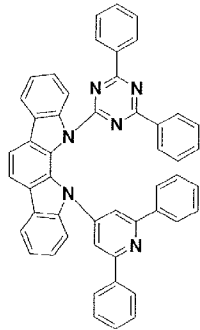
(48)



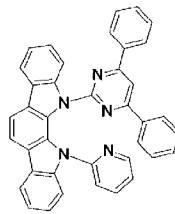
(49)



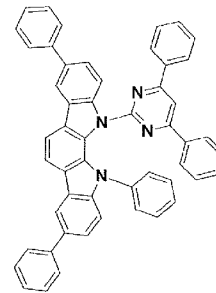
(50)



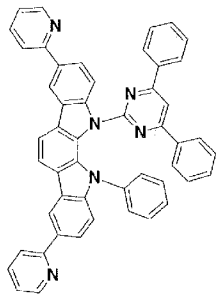
(51)



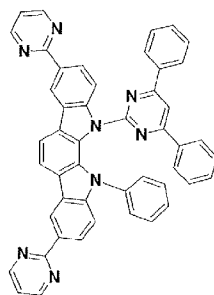
(52)



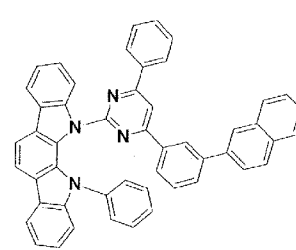
(53)



(54)

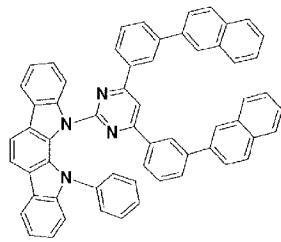


(55)

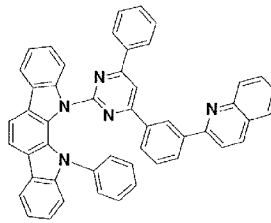


(56)

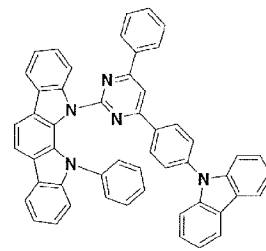
[0035]



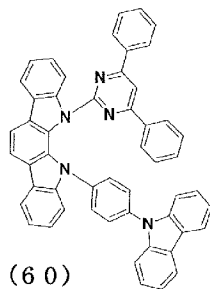
(57)



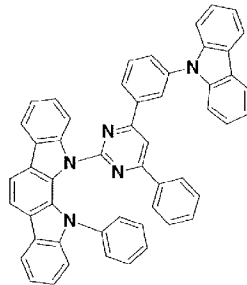
(58)



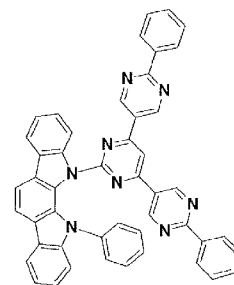
(59)



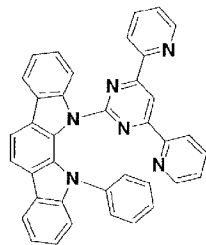
(60)



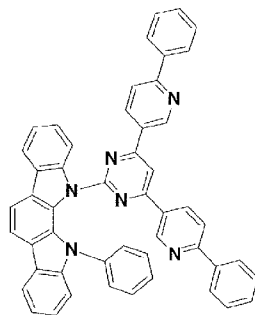
(61)



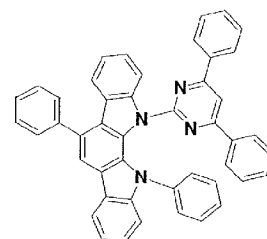
(62)



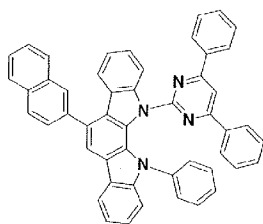
(63)



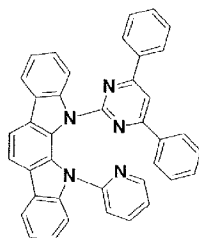
(64)



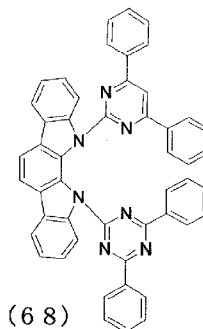
(65)



(66)

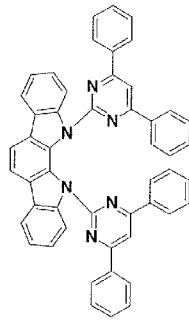


(67)

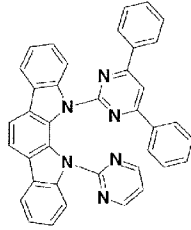


(68)

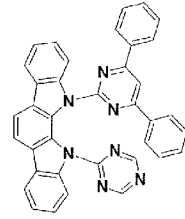
[0036]



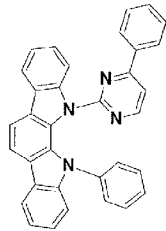
(69)



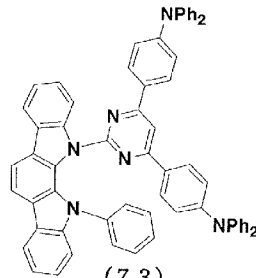
(70)



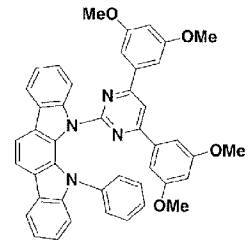
(71)



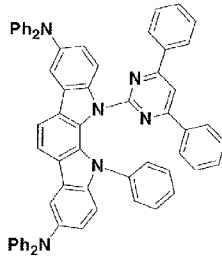
(72)



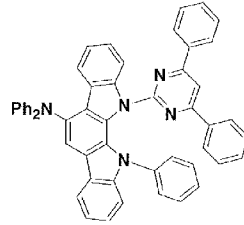
(73)



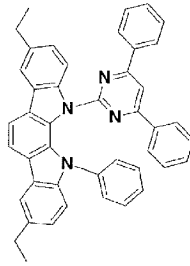
(74)



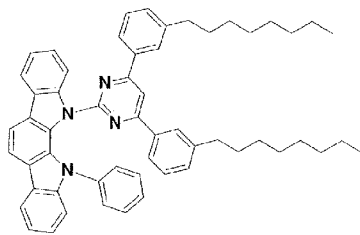
(75)



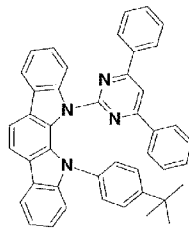
(76)



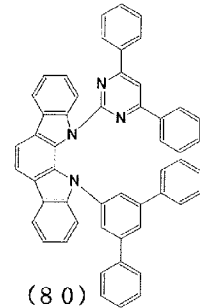
(77)



(78)

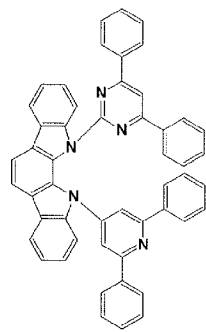


(79)

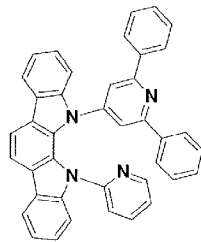


(80)

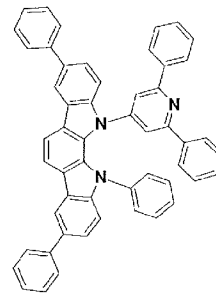
[0037]



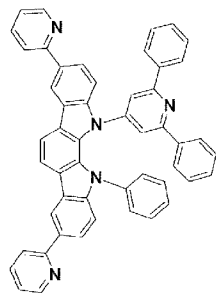
(81)



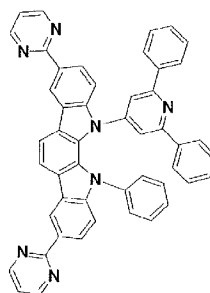
(82)



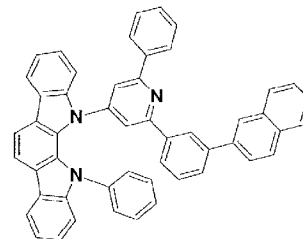
(83)



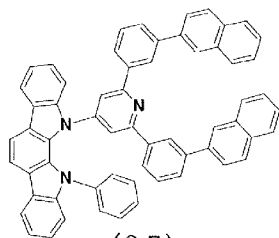
(84)



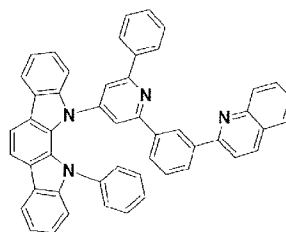
(85)



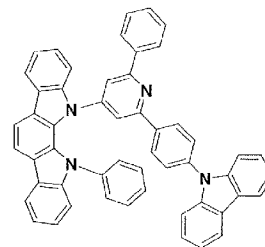
(86)



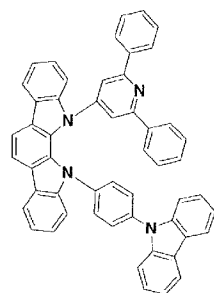
(87)



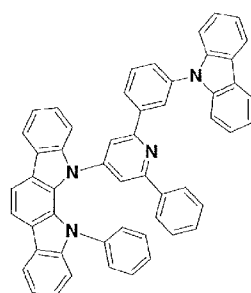
(88)



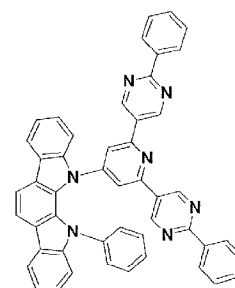
(89)



(90)

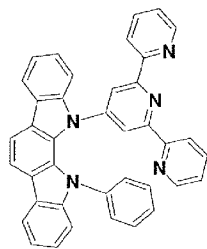


(91)

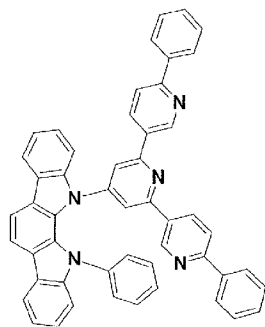


(92)

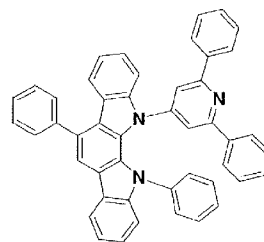
[0038]



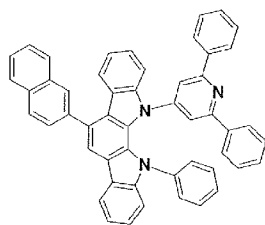
(93)



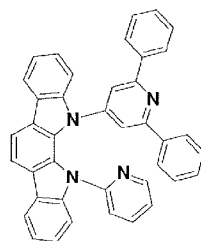
(94)



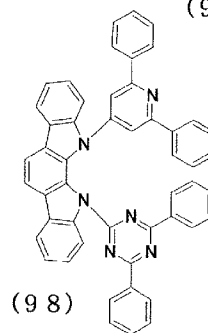
(95)



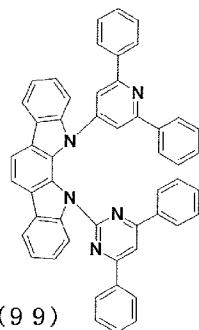
(96)



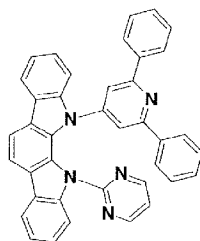
(97)



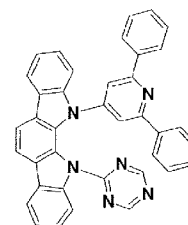
(98)



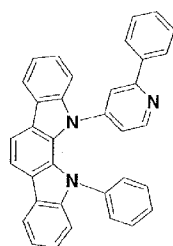
(99)



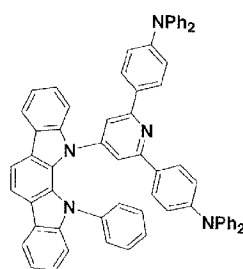
(100)



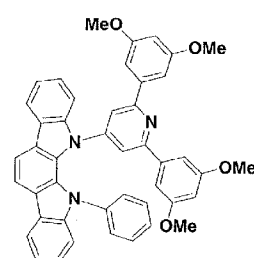
(101)



(102)

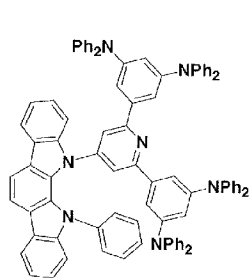


(103)

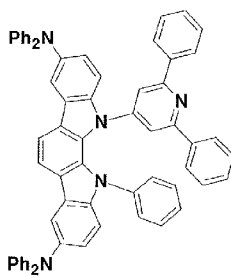


(104)

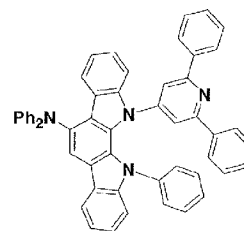
[0039]



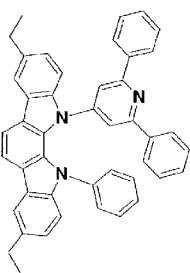
(105)



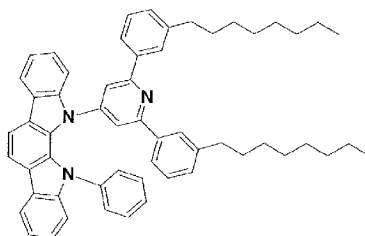
(106)



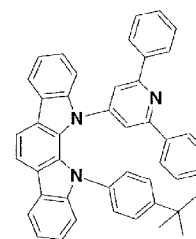
(107)



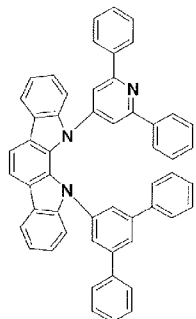
(108)



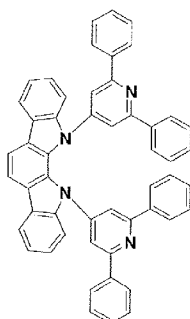
(109)



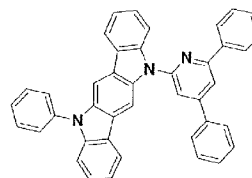
(110)



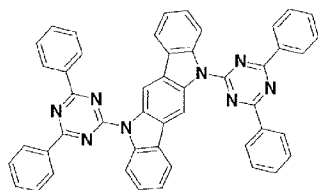
(111)



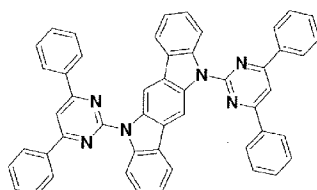
(112)



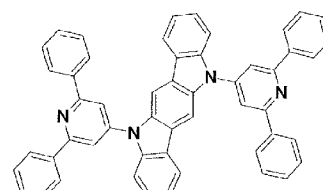
(113)



(114)

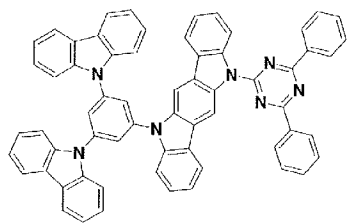


(115)

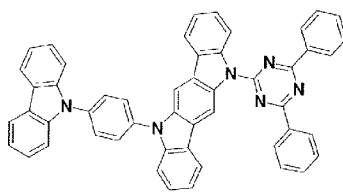


(116)

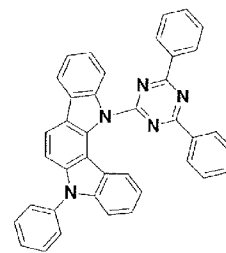
[0040]



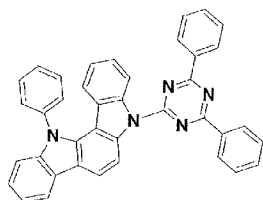
(117)



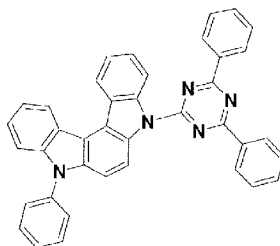
(118)



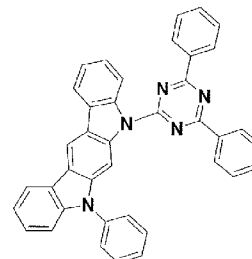
(119)



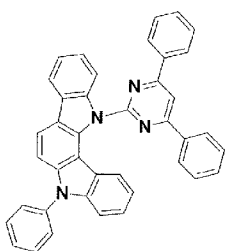
(120)



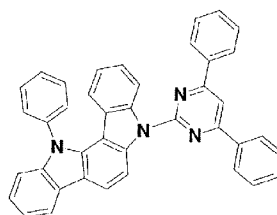
(121)



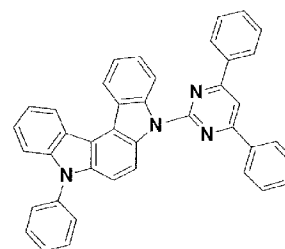
(122)



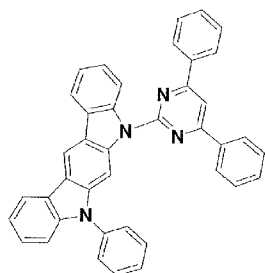
(123)



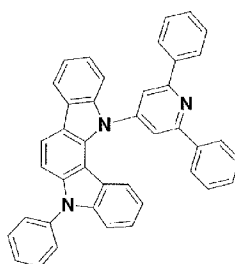
(124)



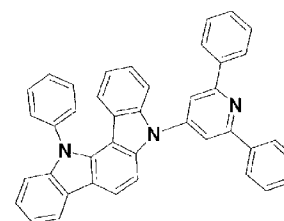
(125)



(126)

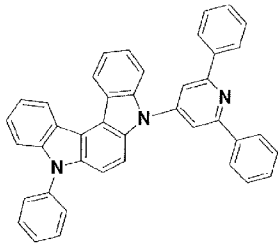


(127)

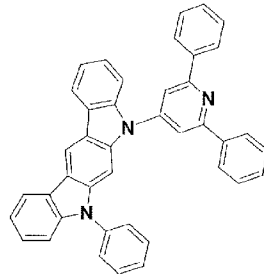


(128)

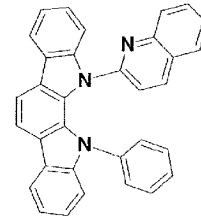
[0041]



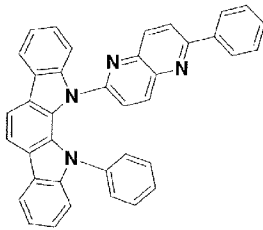
(129)



(130)



(131)



(132)

[0042] 本発明の有機電界発光素子用化合物は、有機EL素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。有利には、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止素子層から選ばれる少なくとも一つの有機層に含有させることがよい。更に好ましくは、燐光発光ドーパントを含有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

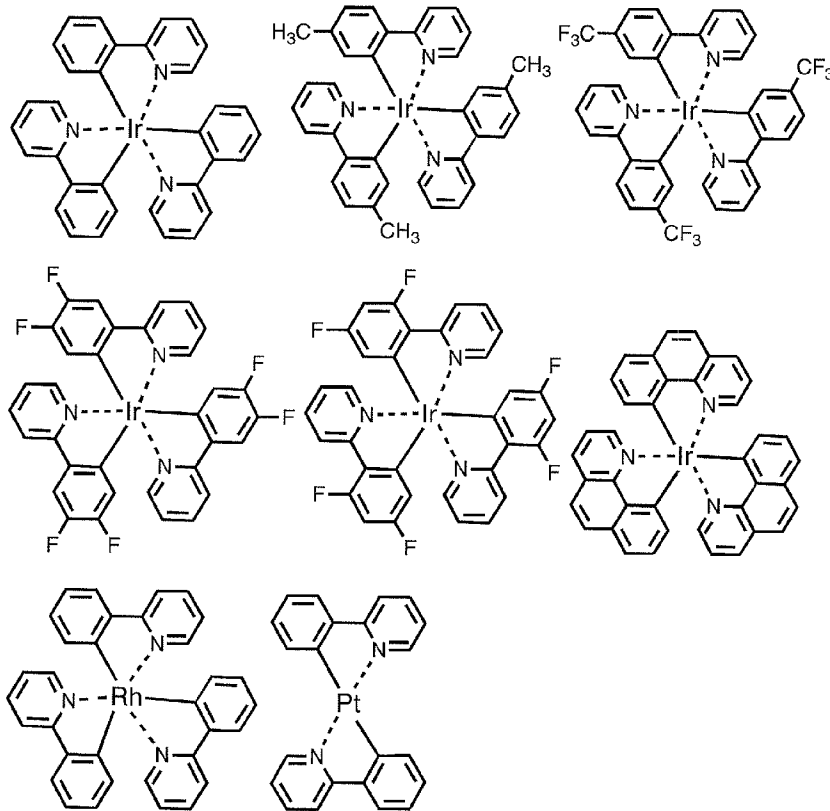
[0043] 本発明の有機電界発光素子は、有利には基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層が、燐光発光性ドーパントと上記の有機EL素子用化合物をホスト材料として含有する。有機EL素子の構造は、基板、陽極、陰極及び発光層を有するものであればよいが、陽極と発光層の間に正孔注入輸送層及び陰極と発光層の間に電子注入輸送層を有することが好ましい。更に、発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することが好ましい。

[0044] 発光層における燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

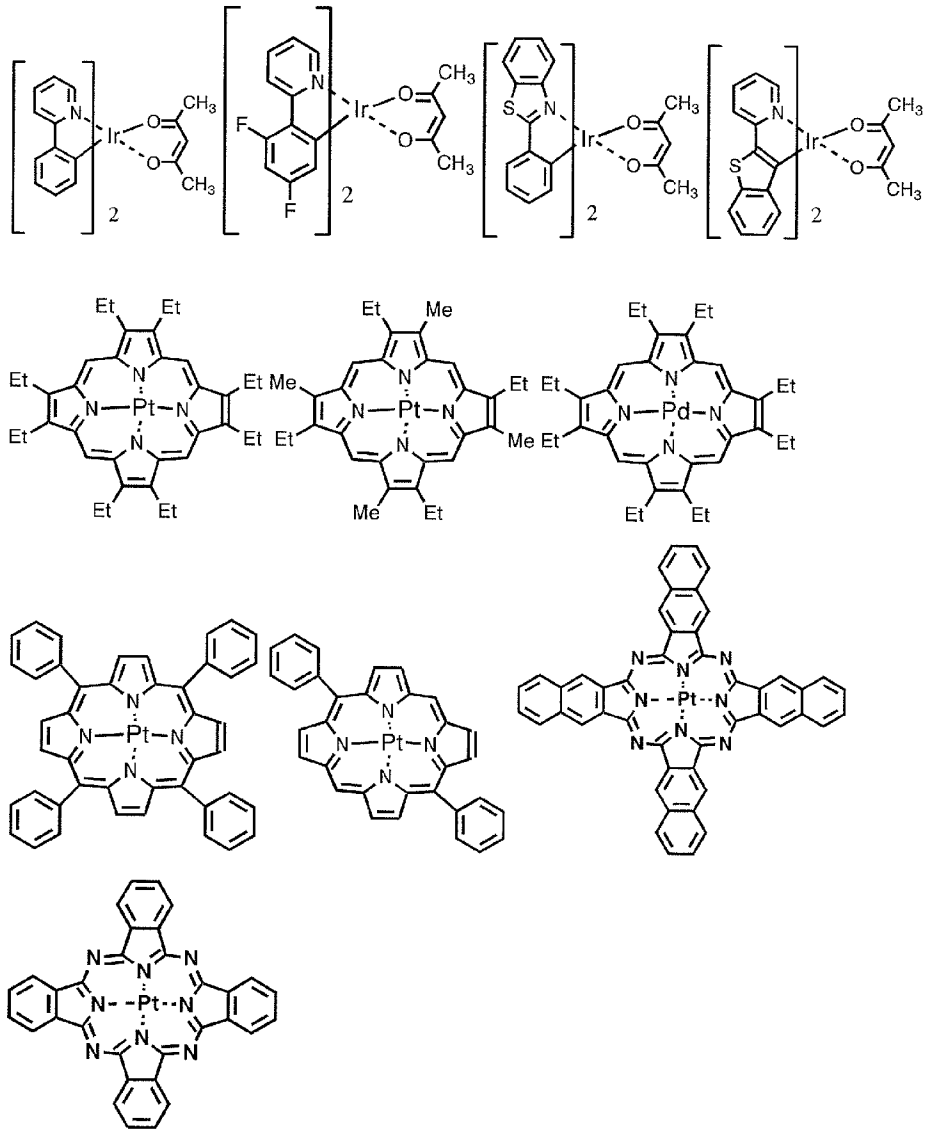
[0045] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(

ppy)3等の錯体類、Ir(bt)2・acac3等の錯体類、PtOEt3等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

[0046]



[0047]



[0048] 前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、5～10重量%の範囲にあることが好ましい。

[0049] 次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0050] 図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層以外に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔

阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者意味する。

[0051] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0052] 本発明は、有機EL素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機EL素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光発光ドーパントを含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

実施例

[0053] 以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。

[0054] 実施例1

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに1,2-シクロヘキサジオン33.3g(297.0mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0g(594.7mmol)を加え、これにエタノール1000mlを加えて攪拌させた。その後、同フラスコ内に濃硫酸3.0g(30.6mmol)を5分間かけ滴下した。その後65°Cまで加熱し、4時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた紫茶色結晶を濾取した後、濾取した結晶をエタノール500mlで二回、リソラリー洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して紫茶色粉末80.0g(280.5mmol、収率96.3%)を得た。

次に、1000ml三口フラスコに上記紫茶色粉末72.0g(261.5mmol)を加え、これに酢酸720g、トリフルオロ酢酸72.0gを加えて攪拌させた。その後100°Cまで加熱し、15時

間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた黄色結晶を濾取した後、濾取した結晶を酢酸200mlでリンス洗浄をおこなった後、ヘキサン200mlでリンス洗浄をおこなった。これを、減圧乾燥して白色粉末A' 30.0g(117.1mmol、収率44.8%)を得た。得られた白色粉末A'は、インドロ[2,3-a]カルバゾールである。

[0055] 次に、脱気窒素置換した1000ml三口フラスコに上記で得た白色粉末26.0g(101.4mmol)、ヨードベンゼン122.7g(601.4mmol)、よう化銅54.7g(287.2mmol)、炭酸カリウム66.7g(482.6mmol)、これにキノリン800mlを加えて攪拌させた。その後190°Cまで加熱し、72時間攪拌した。一旦、室温まで冷却した後、水500ml、ジクロロメタン500mlを加え、攪拌を行った後、生じた黄色結晶を濾取した。濾液を2000ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を500mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色固体A 13.7g(41.2mmol、収率40.6%)を得た。得られた白色固体Aは、11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾールである。

[0056] 次に、脱気窒素置換した200ml三口フラスコに塩化シアヌル12.5g(0.068mol)、脱水THF 55mlを加え、氷浴中にて窒素気流中下で攪拌を行う。その後、32%臭化フェニルマグネシウムTHF溶液 105.6g(0.186mol)を同フラスコ内に2時間かけ滴下した。滴下中の温度は15°C以下を保った。滴下終了後、1.5時間攪拌を継続した。その後、同フラスコ内にトルエン80gを加えた。その後、氷浴中にて冷却を行い、同フラスコ内に12%HCl aq 76.5g(0.254mol)を15分かけ滴下した。滴下中の温度は30°C以下を保った。フラスコ内容物を500ml分液ロートへ移し、有機層と水層に分画した。有機層を100mlの水で三回洗浄し、その後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水を行い、一旦、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去し21.1gのクルード品を得た。その後、メタノール110gを加え、攪拌を1時間行った後に析出物を濾別し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行い白色固体B 14.5g(6.5mmol、収率50.2%)を得た。得られた白色固体Bは、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンである。

[0057] 次に、脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム2.18g(50.0mmol)、脱水N,N'-ジメチルホルムアミド70mlを加え、窒素気流中下で攪拌を行う。上記

で得た白色固体A 13.5g (40.6mmol)に脱水N,N'-ジメチルホルムアミド150mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に10分間かけ滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を継続した。その後、上記で得た白色固体B 10.4g (39.0mmol)に脱水N,N'-ジメチルホルムアミド150mlを加え、溶解させ、その後、同フラスコ内に1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続した。その後、水600gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リンスラーを行い、その後、メタノール300gにてリンスラーを行った。得られた結晶を真空乾燥機にて減圧乾燥を行い、黄色結晶 21.0gを得た。

次に1000mlフラスコに上記で得た黄色結晶21.0g、THF108.6gを加え、溶解させた。同フラスコ内にメタノール660gを滴下した。析出物を濾別し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行い黄色固体(化合物3) 12.7g (22.6mmol、収率54.6%)を得た。

化合物3のEI-MS (M+1)は563、融点は263°Cであった。

[0058] 実施例2

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paの条件にて化合物3を蒸着源から蒸着し、薄膜を0.1nm/秒にて50nmの厚さで形成した。作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価したところ、発光が観察された。

別に、ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paの条件にて化合物3とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)₃の濃度が7.0%であるような薄膜を0.1nm/秒にて50nmの厚さで形成した。この作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物3の極大吸収波長を使用し、そのときに出てくる光を観察し、化合物3単独の薄膜の場合に出てくる光と比較した。結果を表1に示す。

[0059] 比較例1

薄膜のホスト材料を化合物3に代えて、Alq₃に変えて薄膜を作成した以外は、実施例2と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0060] [表1]

	ホストからの発光	ドーバントからの発光
実施例2	×	○
比較例1	○	×

[0061] 発光層のホスト材料に化合物3を用いた場合、Ir(ppy)₃にエネルギーが遷移し、Ir(ppy)₃からの発光が観察されるが、Alq₃を用いた場合は、Ir(ppy)₃にエネルギーが遷移せず、Alq₃自身が蛍光を発することがわかる。

[0062] 実施例3

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物3とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は7.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq₃を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0063] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2のような発光特性を有することが確認された。表2において、輝度、電圧及び発光効率、10 mA/cm²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

[0064] 比較例2

正孔輸送層としてHMTPDを、発光層のホスト材料としてTAZを用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0065] 比較例3

発光層のホスト材料として、TAZを用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0066] [表2]

	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例3	2720	5.2	16.4
比較例2	2050	13.2	4.9
比較例3	1270	9.5	4.2

[0067] 実施例4

(化合物114の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに3,3'-メチレンジインドール50.69g(0.2058 mol)、オルトギ酸トリエチル30.55g(0.2061mol)を加え、これにメタノール640gを加えて攪拌した。これに、濃硫酸5.0g(0.0515mol)を3分間かけ滴下した後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、生じた赤茶色結晶を濾取し、得られた結晶をメタノール500mlにて二回リソラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、赤茶色粉末状の固体C36.81g(0.1438mol、収率69.9%)を得た。この固体Cはインドロ[3,2-b]カルバゾールである。

[0068] 次に、脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム4.36g(100.0mmol)、脱水DMF 70mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、上記固体C10.4g(40.6mmol)の脱水DMF(150ml)溶液を10分間かけ滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。次いで、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 20.9g(78.0mmol)の脱水DMF(300ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続し、その後、水900gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水450gで二回リソラリー洗浄し、更にメタノール450gにてリソラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、褐色結晶 42.0gを得た。これをTHF及びメタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、淡褐色固体(化合物114) 13.4g(18.6mmol、収率46%)を得た。

APCI-MS, m/z 719 [M+1]⁺ 融点,498°C

[0069] 実施例5

(化合物116の合成)

脱気窒素置換した200ml三口フラスコに、インドロ[3,2-b]カルバゾール1.3g(5.1mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.4g(14.6mmol)、酢酸パラジウム8.2mg(0.037mmol)、2,6-ジフェニル-4-ヨードピリジン 6.4g(17.9mmol)及びキシレン80mlを加え、室温で1時間攪拌した。これにトリ-tert-ブチルホスフィン64mg(0.32mmol)を加え、120°Cで40時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水70mlを加え、析出物を濾取した。得られた固体をメタノール、トルエン、クロロホルムにて順次、加熱リソラリー精製することにより淡褐色固体(化合物116) 1.0g(1.4mmol、収率27.5%)を得た。

APCI-MS, m/z 715 [M+1]⁺ 融点,426°C

[0070] 実施例6

(化合物2の合成)

脱気窒素置換した1000ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム2.18g(0.056mol)、脱水DMF240mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール13.3g(0.04mol)の脱水DMF(25ml)溶液を10分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。更に、2,4,6-トリクロロ-1,3-ピリミジン 8.8g(0.048mol)の脱水DMF(150ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続し、その後、水500mlを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リソラリー洗浄し、更にメタノール300gにてリソラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、単黄色結晶 18.2gを得た。得られた結晶を精製せずに、次の反応に用いた。

[0071] 次に2000ml三口フラスコに、上記で得た単黄色結晶18.2g(0.038mol)、フェニルボロン酸9.73g(0.08mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.84g(0.0016mol)エタノール150ml、トルエン450mlを加えて攪拌した。その後、炭酸ナトリウム29.8g(0.28mol)の水(140ml)溶液を加え、85°Cで4時間攪拌した。室温まで冷却した後、水200ml、トルエン200mlを加え、有機層と水層に分画し、有機層を200mlの水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて脱水し、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。これをジクロロメタン及びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、白色固体(化合物2) 5.2g(0.0092mol、収率23%)を得た。

APCI-MS, m/z 563 [M+1]⁺ 融点,252°C

[0072] 実施例7

(化合物29の合成)

脱気窒素置換した100ml三口フラスコに、酢酸パラジウム(II)0.21 g(0.94 mmol)、キシレン(20 ml)、トリ tert-ブチルホスフィン 0.76 g(3.76 mmol)を加え、60°Cで30分加熱攪拌した。この溶液を、窒素気流下60°Cに熱されたインドロ[2,3-a]カルバゾール 4.61 g(0.0180 mol)、4-カルバズイルプロモベンゼン 5.8 g(0.018 mol)及び tert-ブトキシナトリウム7.7 g(0.080 mol)、のキシレン(180 ml)溶液中に送液した。その後130°Cまで昇温し、同温度で5時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水200mlを加えた。油水分離し、有機層を減圧濃縮し、粗生成物を得た。これをジクロロメタン及

びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、11-(4-カルバゾリルフェニル)インドロ[2,3-a]カルバゾール4.2 g(0.0084 mol、収率47%)を得た。

[0073] 次に、脱気窒素置換した200ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム0.42g(0.0096mol)、脱水DMF 10mlを加え、窒素気流下で攪拌した。上記11-(4-カルバゾリルフェニル)インドロ[2,3-a]カルバゾール4.0 g(0.008 mol)の脱水DMF(20ml)溶液を、10分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間程度攪拌した後、これに2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 2.14 g(0.008 mol)の脱水DMF(20ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌した後、水100gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水100gで二回リソラリー洗浄し、更にメタノール100gにてリソラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、THF/メタノールによる晶出精製することで、黄色固体(化合物29)3.0g(0.0041mol、収率51%)を得た。

APCI-MS, m/z 729 [M+1]⁺ 融点,319°C

[0074] 実施例8

(化合物37の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム4.80g(110.0mmol)、脱水DMF 70mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、インドロ[2,3-a]カルバゾール13.5g(52.7mmol)の脱水DMF(150ml)溶液を、10分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間程度攪拌した後、これに2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 29.4g(110.0mmol)の脱水DMF(150)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌した後、水900gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水450gで二回リソラリー洗浄し、更にメタノール450gにてリソラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、結晶 35.0gを得た。これをTHF/メタノールによる晶出精製することで、黄色固体(化合物37)24g(33.4mmol、収率63.4%)を得た。

APCI-MS, m/z 719 [M+1]⁺ 融点,426°C

[0075] 実施例9

(化合物1の合成)

脱気窒素置換した20ml三口フラスコに、酢酸パラジウム(II)0.071 g(0.32 mmol)、キシレン(5 ml)、トリ tert-ブチルホスフィン 0.32 ml(1.26 mmol)を加え、60°Cで30

分加熱攪拌した。この溶液を、窒素気流下60°Cに熱された11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール1.99 g (0.0060 mol)、2,6-ジフェニル-4-ヨードピリジン 2.46 g (0.0069 mol) 及び tert-ブトキシナトリウム2.57 g (0.0267 mol)、のキシレン (60 ml) 溶液中に送液した。その後130°Cまで昇温し、同温度で5 時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水 70 ml を加えた。油水分離し、有機層を減圧濃縮し、4.85gの粗生成物を得た。これをジクロロメタン及びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、白色固体(化合物1) 1.43 g (0.0025mol、収率36%)を得た。

APCI-MS, m/z 562 [M+1]⁺ 融点,277°C,287°C

[0076] 実施例10

図1において、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として、銅フタロシアニン(CuPC)を 20 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層として NPB を 40 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物3とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、35nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)₃の濃度は7.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を40nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0077] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表3のような発光特性を有することが確認された。表3において、輝度、電圧及び発光効率は、10 mA/cm²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

[0078] 実施例11～16

発光層の主成分として、実施例4～8で得られた化合物(化合物No.114、116、2、29、37及び1)を用いた以外は実施例10と同様にして有機EL素子を作成した。表3に発光特性を示す。実施例4～8で得られた化合物(化合物No.114、116、2、29、37及び1)すべてにおいて、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることを確認した。

[0079] [表3]

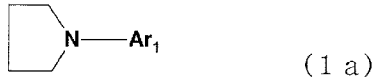
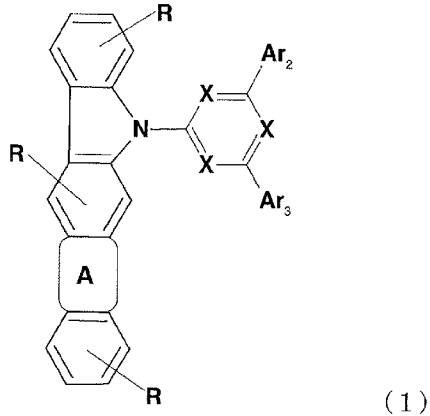
	化合物 No	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1 0	3	2850	4.9	18.3
実施例 1 1	1 1 4	1970	6.1	10.1
実施例 1 2	1 1 6	3100	7.9	12.3
実施例 1 3	2	2900	5.5	16.6
実施例 1 4	2 9	3320	6.3	16.6
実施例 1 5	3 7	2280	6.5	11.0
実施例 1 6	1	2740	6.7	12.8

産業上の利用の可能性

[0080] 本発明の有機EL素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となる。従って、本発明による有機EL素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で示される有機電界発光素子用化合物。



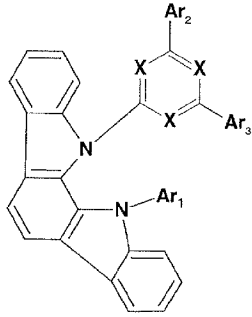
ここで、環Aは隣接環と任意の位置で縮合する式(1a)で表される複素環を表し、Xは、CH又はNを示し、Xのうち少なくとも一つは、窒素原子である。Ar₁～Ar₃は、独立に縮環構造でない置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、Ar₂又はAr₃はXを含む環と縮合環を形成してもよい。Rは水素又は1価の置換基を示す。

- [2] 一般式(1)において、Rが独立に、水素又はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。
- [3] 一般式(1)において、Rが独立に、水素、置換若しくは未置換の炭素数5～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～17の芳香族複素環基からなる請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物。
- [4] 一般式(1)において、Ar₁～Ar₃が独立して、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換の炭素数2～5の芳香族複素環基からなる請求項1に記載の

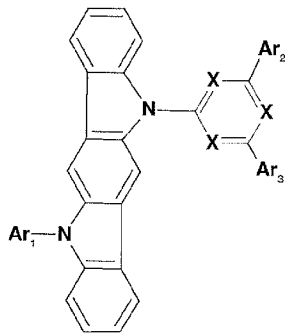
有機電界発光素子用化合物。

[5] 下記一般式(2)又は(3)で示される請求項1に記載の有機電界発光素子用化合物

。



(2)



(3)

ここで、X及びAr₁～Ar₃は、式(1)及び(1a)中のX及びAr₁～Ar₃と同意である。

[6] 請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子用化合物を含む有機層を有する有機電界発光素子。

[7] 有機電界発光素子用化合物を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層から選ばれる少なくとも一つの層である請求項6記載の有機電界発光素子。

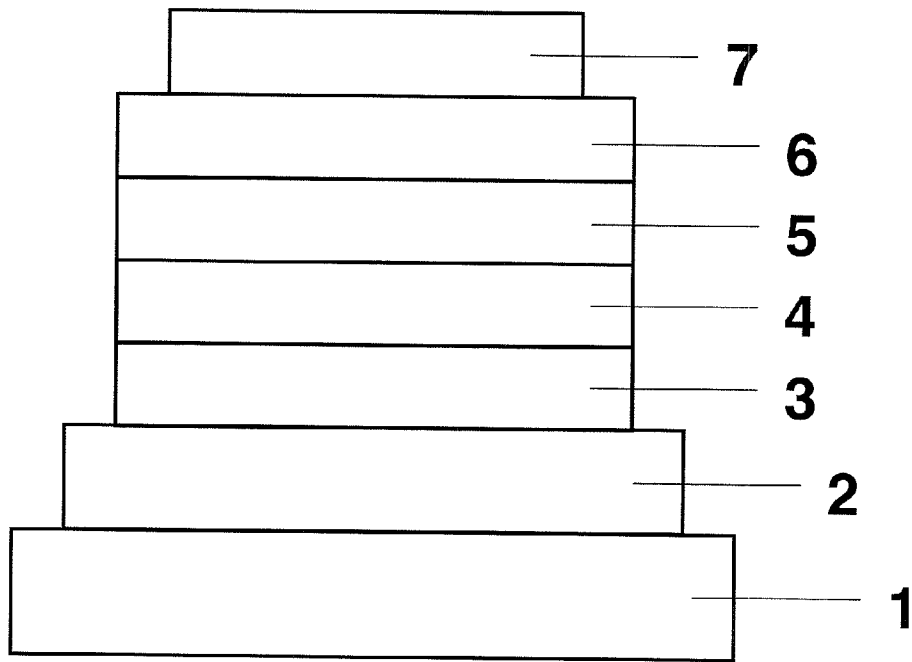
[8] 有機電界発光素子用化合物を含む有機層が、基板上に積層された陽極と陰極の間に、発光層を有する有機電界発光素子の発光層であり、該発光層が燐光発光性ドーパントと該有機電界発光素子用化合物をホスト材料として含有する請求項6記載の有機電界発光素子。

[9] 陽極と発光層の間に正孔注入輸送層を有し、陰極と発光層の間に電子注入輸送層を有してなる請求項8記載の有機電界発光素子。

[10] 発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有してなる請求項9記載の有機電

界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/071728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07D487/04(2006.01) i, C09K11/06(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D487/04, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2007/063754 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2004-204234 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Full text & US 2004/137271 A1	1-10
A	JP 11-176578 A (Xerox Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Full text & US 5942340 A & EP 906947 A1	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 November, 2007 (27.11.07)	Date of mailing of the international search report 04 December, 2007 (04.12.07)
-------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-167215 A (Xerox Corp.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full text & US 5843607 A & EP 908787 A2	1-10
A	JP 11-162650 A (Xerox Corp.), 18 June, 1999 (18.06.99), Full text & US 5952115 A & EP 906948 A1	1-10
A	JP 2006-183048 A (Xerox Corp.), 13 July, 2006 (13.07.06), Full text & US 2006/128969 A1 & EP 1671998 A2 & CA 2529245 A	1-10
A	JP 2003-515897 A (The Trustees of Princeton University), 07 May, 2003 (07.05.03), Full text & US 2002/34656 A1 & EP 1252803 A1 & WO 2001/041512 A1 & AU 1807201 A & CN 1413426 A & TW 581762 B	1-10
A	PINDUR, U. and MULLER, J., Indolo[3, 2-b] carbazol:Reaktionsprodukt der Umsetzung von 3, 3'-Bisindolylmethan mit Orthoameisensauretriethylester, Archiv der Pharmazie, March 1987, Vol.320, p.280-282	1-10
A	HU, Y.-Z. and CHEN, Y.-Q, An Efficient and General Synthesis of Indolo[2.3-a]carbazoles Using the Fischer Indole Synthesis, Synlett, 2005.01.05, No.1, p.42-48	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D487/04, C09K11/06, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus(STN), CAOLD(STN), REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
P, X	WO 2007/063754 A1 (新日鐵化学株式会社) 2007.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP 2004-204234 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.07.22, 全文 & US 2004/137271 A1	1-10	
A	JP 11-176578 A (ゼロックス コーポレーション) 1999.07.02, 全文 & US 5942340 A & EP 906947 A1	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 27. 11. 2007		国際調査報告の発送日 04. 12. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 當麻 博文	4 C 3 5 4 3
		電話番号 03-3581-1101 内線 3452	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-167215 A (ゼロックス コーポレイション) 1999. 06. 22, 全文 & US 5843607 A & EP 908787 A2	1-10
A	JP 11-162650 A (ゼロックス コーポレイション) 1999. 06. 18, 全文 & US 5952115 A & EP 906948 A1	1-10
A	JP 2006-183048 A (ゼロックス コーポレイション) 2006. 07. 13, 全文 & US 2006/128969 A1 & EP 1671998 A2 & CA 2529245 A	1-10
A	JP 2003-515897 A (ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユ ニバーシティ) 2003. 05. 07, 全文 & US 2002/34656 A1 & EP 1252803 A1 & WO 2001/041512 A1 & AU 1807201 A & CN 1413426 A & TW 581762 B	1-10
A	PINDUR, U. and MULLER, J., Indolo[3,2-b]carbazol: Reaktionsprodukt der Umsetzung von 3,3'-Bisindolylmethan mit Orthoameisensauretriethylester, Archiv der Pharmazie, March 1987, Vol. 320, p. 280-282	1-10
A	HU, Y.-Z. and CHEN, Y.-Q, An Efficient and General Synthesis of Indolo[2,3-a]carbazoles Using the Fischer Indole Synthesis, Synlett, 2005. 01. 05, No. 1, p. 42-48	1-10