

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-236158

(P2011-236158A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 15/20 (2006.01)</b>	C07C 15/20 CSP	3K107
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06 690	4C031
<b>C07D 213/38 (2006.01)</b>	C07D 213/38	4C055
<b>C07D 215/12 (2006.01)</b>	C07D 215/12	4C065
<b>C07D 471/04 (2006.01)</b>	C07D 471/04 112T	4C072
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-109150 (P2010-109150)  
 (22) 出願日 平成22年5月11日 (2010.5.11)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 堀内 貴行  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 鎌谷 淳  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

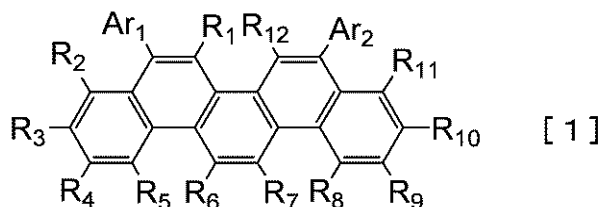
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 縮合多環化合物及びこれを用いた有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 低電圧駆動、及び高効率かつ高輝度な光出力を可能にし、かつ耐久性のある有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、該有機化合物層に、下記一般式 [ 1 ] で示される縮合多環化合物が含まれることを特徴とする、有機発光素子。



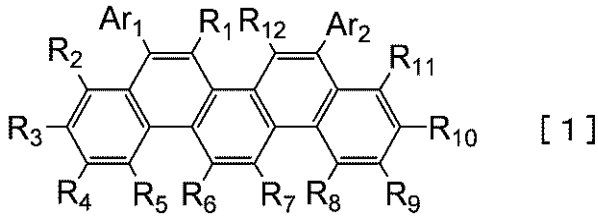
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 [ 1 ] で示されることを特徴とする、縮合多環化合物。

## 【化 1】



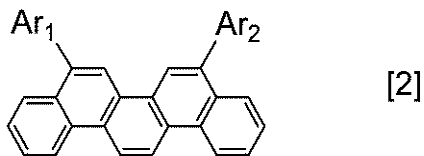
10

(式 [ 1 ] において、 $R_1$  乃至  $R_{12}$  は、それぞれ水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  のいずれかが置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基である。)

## 【請求項 2】

下記一般式 [ 2 ] で示されることを特徴とする、請求項 1 に記載の縮合多環化合物。

## 【化 2】



20

(式 [ 2 ] において、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、置換あるいは無置換のアリール基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

## 【請求項 3】

陽極と陰極と、

該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、

該有機化合物層に、請求項 1 又は 2 に記載の縮合多環化合物が含まれることを特徴とする、有機発光素子。

30

## 【請求項 4】

前記縮合多環化合物が、ホールブロック層又は電子輸送層に含まれることを特徴とする、請求項 3 に記載の有機発光素子。

## 【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の有機発光素子を搭載した画素が複数設けられており、

さらに該有機発光素子に電気信号を供給する手段を有することを特徴とする、画像表示装置。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、縮合多環化合物及びこれを用いた有機発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極との間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させてなる発光素子である。また各電極から電子及びホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態に戻る際に有機発光素子は光を放出する。

50

## 【 0 0 0 3 】

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

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、現状ではまだ改善の余地がある。具体的には、実用化を考える上で更なる高輝度の光出力あるいは高い光変換効率が必要となるからである。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気や湿気等による劣化等の耐久性の面において改善が必要である。さらに携帯機器用ディスプレイ等への応用を考えた場合は、素子自体の消費電力が低いことが必要となる。特に、電子注入層や電子輸送層の構成材料である電子注入輸送材料は、有機発光素子の駆動電圧、発光効率及び寿命に影響を与えるため、精力的に研究開発が行われている。しかし、現在のところ上記の問題が十分解決されたとはいえない状況である。また素子をフルカラーのディスプレイの構成部材として使用する場合、青色画素の劣化が最も早く進行するため、青色発光素子の高効率化、長寿命化を実現するための材料が求められている。

10

## 【 0 0 0 5 】

上記の課題を解決する方法の1つとして、アントラセン骨格を有する有機化合物が提案され、この有機化合物を有機発光素子の電子輸送層の構成材料として使用する試みがなされている（特許文献1乃至3参照）。ただし、発光色相や効率や輝度や耐久性といった観点からさらなる改善が必要である。

20

## 【 0 0 0 6 】

一方、フェナントレン構造を有する化合物やピセンを有機薄膜トランジスタ材料として用いる試みもなされている（特許文献4及び非特許文献1参照）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

【特許文献1】国際公開第2007/064493号

【特許文献2】国際公開第2007/127069号

【特許文献3】国際公開第2007/130263号

【特許文献4】国際公開第2008/059816号

30

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【非特許文献1】Journal of American Chemical Society, 130, 10470 - 10471 (2008)

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題を解決するためになされるものであり、その目的は、低電圧駆動、及び高効率かつ高輝度な光出力を可能にし、かつ耐久性のある有機発光素子を提供することにある。

40

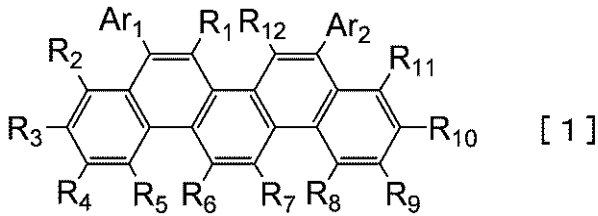
## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の縮合多環化合物は、下記一般式[1]で示されることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

## 【化 1】



(式 [ 1 ] において、 $R_1$  乃至  $R_{12}$  は、それぞれ水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  のいずれかが置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基である。)

10

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の縮合多環化合物は、電子輸送性が高く、かつ安定性の高い化合物である。このため本発明によれば、低電圧駆動、及び高効率かつ高輝度な光出力を可能にし、かつ耐久性のある有機発光素子を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明の有機発光素子と、この有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例である TFT 素子とを示した断面模式図である。

20

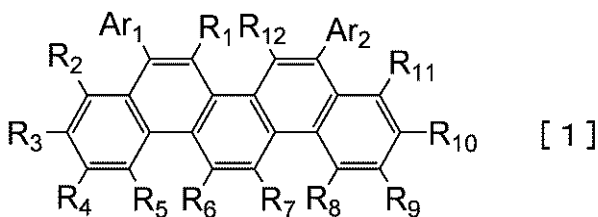
## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 4 】

以下、本発明に関して詳細に説明する。まず本発明の縮合多環化合物について説明する。本発明の縮合多環化合物は、下記一般式 [ 1 ] で示される化合物である。

## 【 0 0 1 5 】

## 【化 2】



30

(式 [ 1 ] において、 $R_1$  乃至  $R_{12}$  は、それぞれ水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、 $Ar_1$  及び  $Ar_2$  のいずれかが置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基である。)

40

## 【 0 0 1 6 】

以下に、式 [ 1 ] 中に示されている置換基について詳細に説明する。

## 【 0 0 1 7 】

$R_1$  乃至  $R_{12}$  で表されるアルキル基として、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリーブチル基、セカンダリーブチル基、オクチル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 1 8 】

上記アルキル基がさらに有してもよい置換基として、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、9,9 - ジメチルフルオレニル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基等の

50

複素環基、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、ジトリルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0019】

$Ar_1$ 及び $Ar_2$ で表されるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ピレニル基、アセナフテニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ペリレニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

【0020】

$Ar_1$ 及び $Ar_2$ で表される複素環基として、ピリジル基、キノリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基、チエニル基、ピリミジニル基、ビピリジル基、ターチエニル基、キノキサリニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0021】

上記アリール基及び当該複素環基がさらに有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ターシャリーブチル基等のアルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、9,9-ジメチルフルオレニル基等のアリール基、ピリジル基、ピロリル基、カルバゾリル基等の複素環基、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、ナフチルフェニルアミノ基等の置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

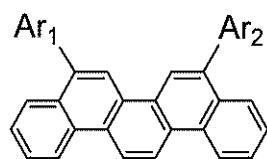
20

【0022】

式[1]で示される縮合多環化合物は、好ましくは、下記一般式[2]で示される化合物である。

【0023】

【化3】



[2]

30

(式[2]において、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、置換あるいは無置換のアリール基であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

以下に、式[2]中に示されている置換基について詳細に説明する。

【0024】

$Ar_1$ 及び $Ar_2$ で表されるアリール基として、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、ピレニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

40

【0025】

上記アリール基がさらに有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0026】

尚、式[2]中に示されている $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、好ましくは、同一の置換基である。

【0027】

一般に、複素環化合物では骨格を構成する炭素原子とヘテロ原子との電気陰性度がそれ

50

それ異なるため、骨格内に電荷の偏りが生じやすい。そのため複素環化合物は、芳香族炭化水素化合物と比較して化学反応性に富み、ホール又は電子を受容した状態において化学的に不安定になる場合がある。従って、本発明において、式[1]の縮合多環化合物の化学的安定性をより向上させるためには、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ のうち少なくとも1つを、置換あるいは無置換のアリール基にすることが望ましい。

#### 【0028】

ところで、有機発光素子の構成材料には、材料を高純度化するための精製方法として昇華精製を利用できること、及び有機化合物層を形成する方法である真空蒸着法を利用できることが要求される。ここで昇華及び真空蒸着を行う際には、 $10^{-3}$  Pa程度の高真空下において、有機発光素子の構成材料が300以上の温度にさらされることになる。このとき有機発光素子の構成材料の分子量が1000以上である場合、材料自体がより高い温度条件にさらされることになる。そうすると、材料自体が熱分解する可能性があり所望の物性が得られなくなることがある。従って、有機発光素子の構成材料として使用される本発明の縮合多環化合物は、分子量が1000以下であることが好ましい。

10

#### 【0029】

本発明による縮合多環化合物の特長を以下に説明する。まず第1に、縮合環数とキャリア移動について述べる。そして第2に、縮合環数とエネルギーギャップについて述べる。そして第3に、置換基を導入する位置と種類について述べる。

#### 【0030】

##### (1) 縮合環数とキャリア移動について

本発明の縮合多環化合物は、5個のベンゼン環が縮合したピセンを基本骨格とする化合物である。ここでピセンは、ナフタレン、フルオレン、アントラセンといった一般的に有機発光素子に多用される3環以下の縮合多環化合物よりも共役平面が大きい化合物である。従って、本発明の縮合多環化合物を薄膜状態にすると、分子同士の重なりが生じやすいので電子の相互作用を通じたキャリア移動が起こりやすくなる。即ち、本発明の縮合多環化合物からなる薄膜は高いキャリア移動度を有する。このことから本発明の縮合多環化合物をキャリア注入・輸送層の構成材料として用いることで、有機発光素子の駆動電圧の低電圧化が可能となる。

20

#### 【0031】

##### (2) 縮合環数とエネルギーギャップについて

ピセンは、ベンゼン環をジグザグに縮合してなる化合物であるため、分子全体に共役が広がらずエネルギーギャップが大きい。またピセンは、薄膜状態におけるエネルギーギャップが $3.3\text{ eV}$  ( $376\text{ nm}$ )であり(非特許文献1参照)、ベンゼン環を直線状に縮合してなる5環のペンタセンが紫~黒色を呈するのとは対照的である。このことから、本発明の縮合多環化合物は、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ として適切な置換基を選択すれば青色領域のエネルギーギャップである $2.88\text{ eV}$  ( $430\text{ nm}$ )に近付けることが可能になる。

30

#### 【0032】

一般にディスプレイの構成部材として青色発光の有機発光素子(青色発光素子)を用いる場合、この青色発光素子に含まれる青色発光材料は、発光ピークが $430\text{ nm}$ ~ $480\text{ nm}$ の範囲にある。このため、素子を構成する発光層に含まれるホストは当然のことながら、キャリア注入・輸送性材料についても、その吸収スペクトルが $430\text{ nm}$ 以下にのみ存在しなくてはならない。仮に、 $430\text{ nm}$ を超えた領域に吸収スペクトルがある材料が存在すると、発光層で生じた青色発光をその材料が吸収してしまう。さらに、発光層に含まれる励起子(エキシトン)の励起エネルギーが共鳴的に、かつ効率よく隣接キャリア輸送層へ移動して、発光効率の著しい低下を招いてしまう。

40

#### 【0033】

上述した事項を考慮したときに、本発明の縮合多環化合物は、縮合環の数の増加によるキャリア移動度の向上と、青色発光素子の構成材料に適したエネルギーギャップの保持とを両立した優れた特性を有する化合物であるといえる。

#### 【0034】

50

### (3) 置換基を導入する位置と種類について

まず材料の安定性の観点から考察すると、本発明の縮合多環化合物は、基本骨格であるピセン骨格において、5位及び8位の電子密度が最も高く、これらの位置において求電子反応に対する活性が高い。ここでピセン骨格中の5位及び8位の炭素原子に水素原子が結合している（置換基がない）場合、一重項酸素分子等の求電子反応（酸化反応）により化合物自体が分解する可能性がある。そこで、これらの位置のいずれかに $sp_2$ 炭素同士の安定な結合を形成させると化合物自体の化学的安定性を高めることができる。ここでピセン骨格中の5位及び8位のいずれかに $sp_2$ 炭素同士の安定な結合を形成する具体的方法として、これらの位置にアリール基又は複素環基を導入するという方法がある。

#### 【0035】

一方で、縮合多環化合物にアリール基や複素環基、アルキル基を導入することは、化学反応性の高い部分を保護する効果の他に、有機発光素子を作製する際の蒸着安定性や薄膜状態における結晶化抑制に対して大きな効果がある。従って、本発明の縮合多環化合物においても、アリール基又は複素環基が導入されるピセン骨格中の5位、8位以外の位置にアルキル基を導入することで上記の効果が得られる。また同時に、アルキル基の電子供与性を利用してHOMO及びLUMO準位を調節することも可能である。

#### 【0036】

以上を考慮すると、材料自体の安定性やエネルギーギャップ、蒸着安定性、非晶質薄膜保持性の観点から考慮すると、式[1]中で示されている置換基のうち $R_{11}$ 乃至 $R_{12}$ は、それぞれ水素原子又は置換あるいは無置換のアルキル基であるのが望ましい。一方、 $Ar_1$ 及び $Ar_2$ は、少なくとも1つが置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基であることが望ましい。

#### 【0037】

ここで素子を構成する材料に特段の熱的及び化学的安定性を要求する場合、ピセン骨格に導入する置換基は、安定な $sp_2$ 炭素同士によってもたらされる結合を形成する置換基に限定するのが望ましい。従って、本発明の縮合多環化合物は、好ましくは、式[2]に示される化合物であり、特に好ましくは、式[2]に示される化合物のうち $Ar_1$ と $Ar_2$ とが同一置換基である化合物である。

#### 【0038】

本発明の縮合多環化合物の具体例を以下に挙げる。ただし、本発明はもちろんこれらに限定されるものではない。

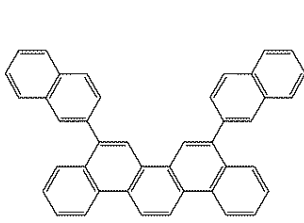
#### 【0039】

10

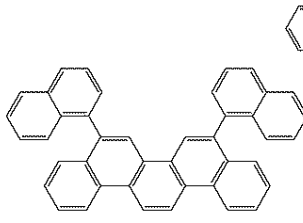
20

30

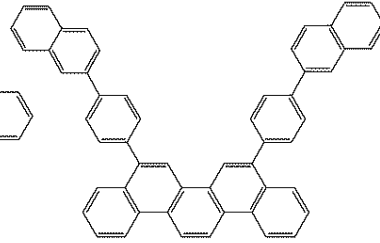
【化 4】



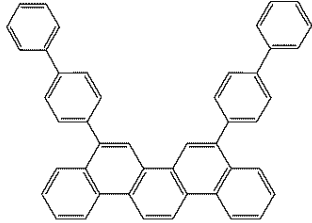
1-1



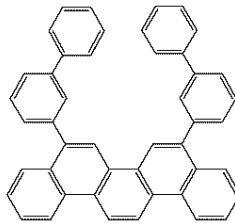
1-2



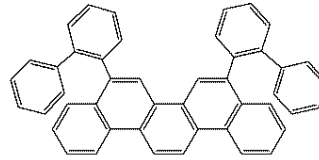
1-3



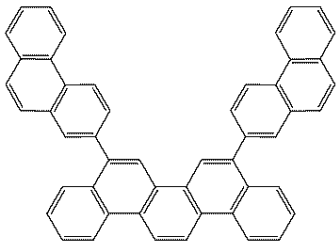
1-4



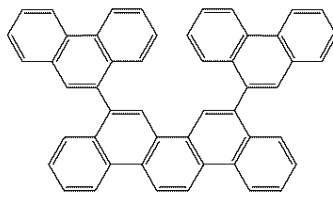
1-5



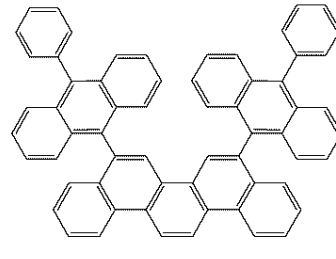
1-6



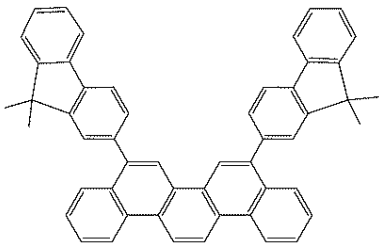
1-7



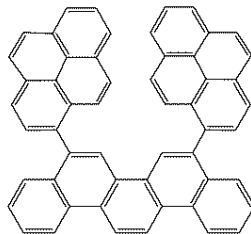
1-8



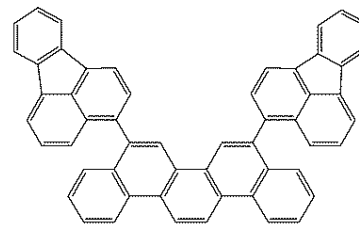
1-9



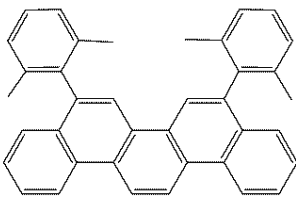
1-10



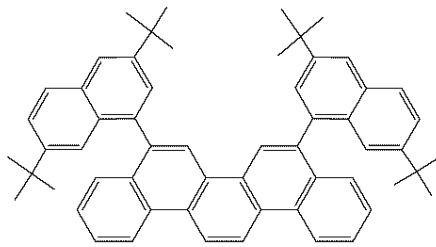
1-11



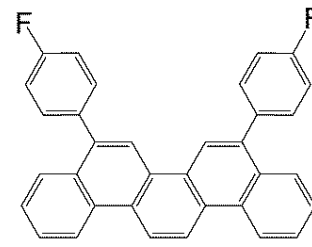
1-12



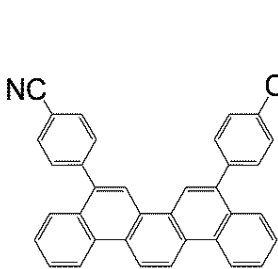
1-13



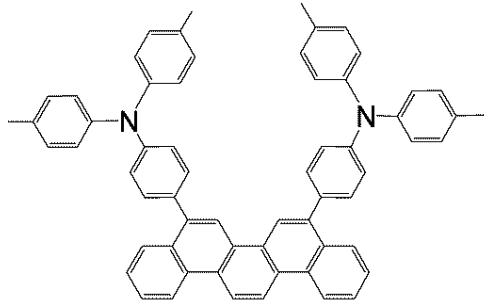
1-14



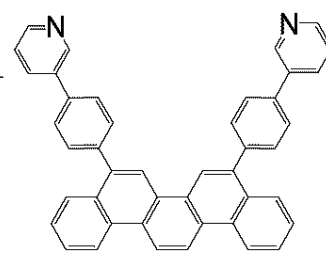
1-15



1-16



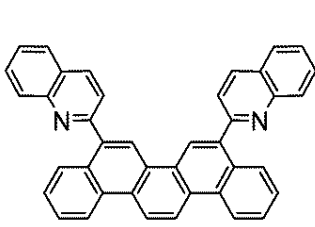
1-17



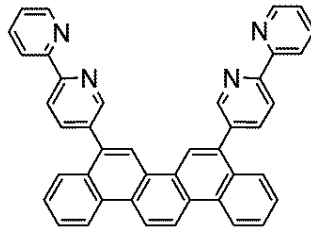
1-18



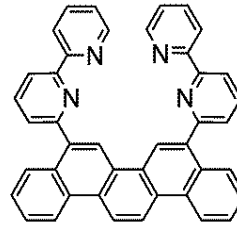
【化 5】



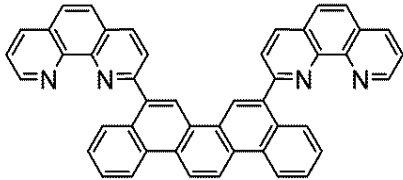
2-1



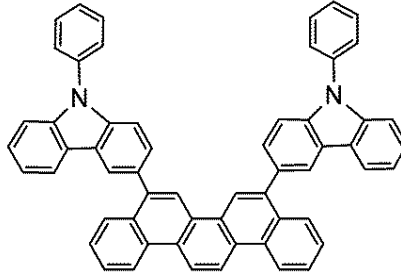
2-2



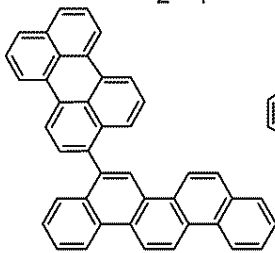
2-3



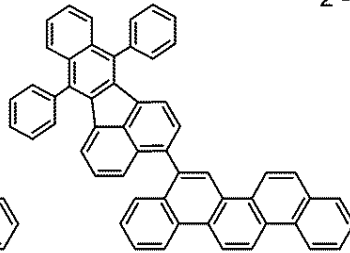
2-4



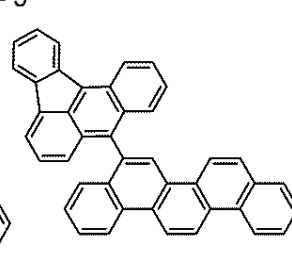
2-5



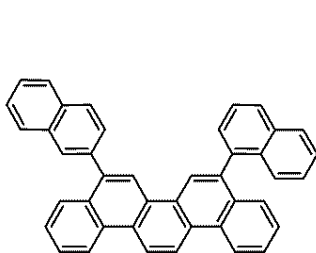
3-1



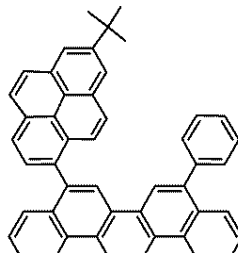
3-2



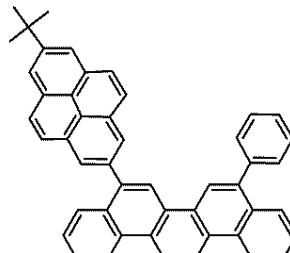
3-3



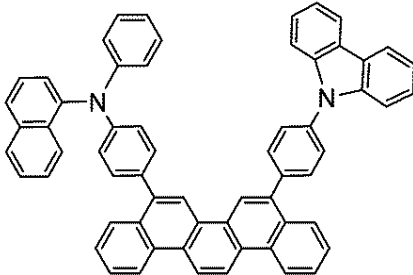
3-4



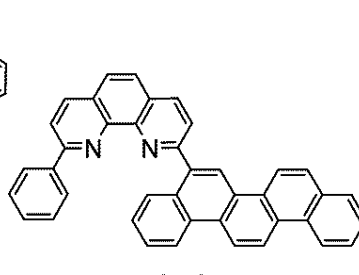
3-5



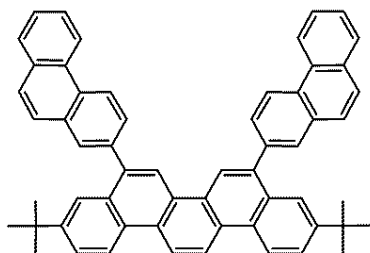
3-6



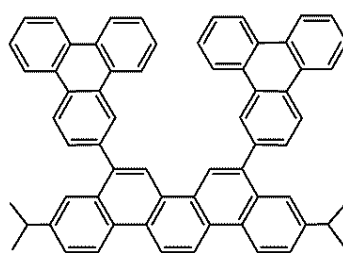
3-7



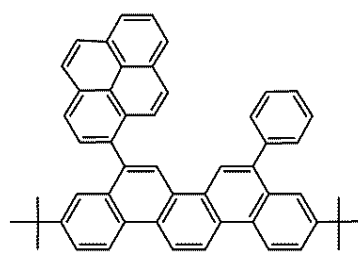
3-8



4-1



4-2



4-3

10

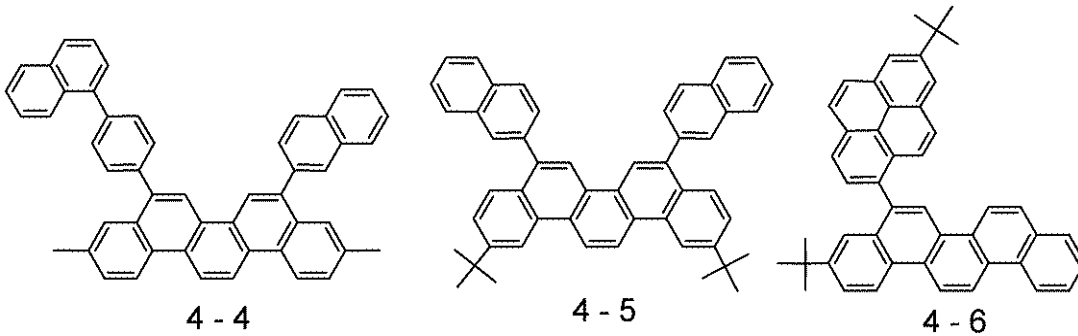
20

30

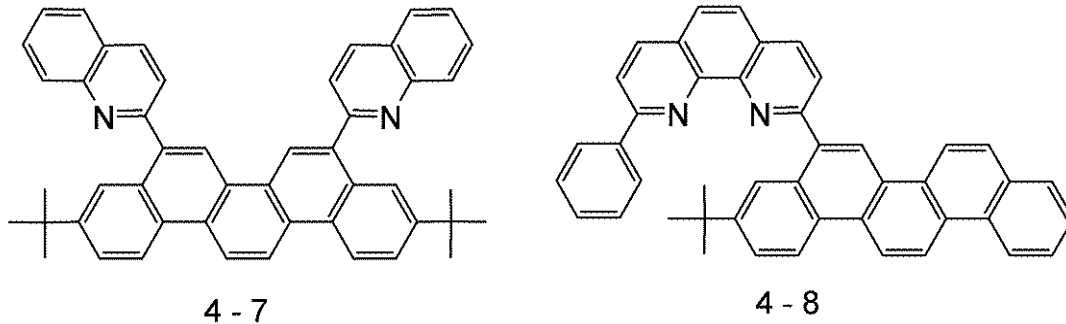
40

50

## 【化6】



10



20

## 【0042】

次に、本発明の有機発光素子を説明する。

## 【0043】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成される。好ましくは、陽極及び陰極のいずれかが発光色に対して透明あるいは半透明（透過率がおよそ50%）である。

## 【0044】

本発明の有機発光素子は、ホール輸送材料のキャリア移動度とのバランスや、発光層に含まれるホストと電子輸送材料とのHOMO準位差及びLUMO準位差を考慮して、有機発光素子が最も優れた特性を示すように層構成及び構成材料が適宜選択される。

30

## 【0045】

本発明の有機発光素子の具体的な構成例を以下に示す。ただし、以下に示す具体例はあくまでもごく基本的な素子構成であり、本発明はこれに限定されるものではない。

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / ホール輸送層 / 電子輸送層 / 陰極
- (3) 陽極 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (4) 陽極 / ホール注入層 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (5) 陽極 / ホール注入層 / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (6) 陽極 / ホール輸送層 / 発光層 / ホール・エキシトンブロッキング層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

40

## 【0046】

また上記(1)乃至(6)に示される構成の他、電極と有機化合物層と界面に絶縁性層、接着層又は干渉層を設ける、電子輸送層もしくはホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成される等の多様な層構成をとることができる。

## 【0047】

本発明の有機発光素子は、素子を構成する有機化合物層に、本発明の縮合多環化合物が含まれる。好ましくは、発光層と電子注入（輸送）層の間に存在する電子輸送性層、具体的には、電子輸送層又はホールブロック層に本発明の縮合多環化合物が含まれる。より好ましくは、ホールブロック層に本発明の縮合多環化合物が含まれる。

本発明において、ホールブロック層は、本発明の縮合多環化合物のみで構成されていて

50

もよいが、本発明の縮合多環化合物と電子注入（輸送）材料とで構成されていてもよい。従って、本発明の縮合多環化合物は、後述する種々の有機又は無機材料と組み合わせることによってホストやゲスト、キャリア注入輸送材料、キャリアブロック材料として用いることができる。中でも、複素環化合物や金属錯体等といった酸化反応に弱い材料を電子注入輸送材料として用いている有機発光素子において、本発明の縮合多環化合物をホールブロック材料として用いると長寿命化及び高効率化において効果が高く、特に好ましい。これは発光層内にホールが閉じ込められ発光効率が高くなるとともに、ホールによる電子注入輸送材料の劣化が抑制されるためである。

【0048】

本発明の有機発光素子においては、本発明の縮合多環化合物以外にも、必要に応じて従来公知の化合物を併用して使用することができる。具体的には、下記に示される化合物を使用することができる。

- (a) 低分子系及び高分子系のホール注入性化合物・ホール輸送性化合物
- (b) 発光層のホストとなるホスト化合物
- (c) 発光層のゲストとなる発光性化合物
- (d) 電子注入性化合物・電子輸送性化合物

【0049】

以下にこれらの化合物例を挙げる。

【0050】

ホール注入性化合物・ホール輸送性化合物としては、ホール移動度が高い材料であることが好ましい。正孔注入性能又は正孔輸送性能を有する低分子系材料・高分子系材料としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（チオフェン）、その他導電性高分子が挙げられる。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

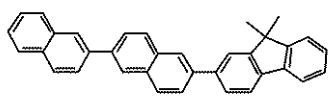
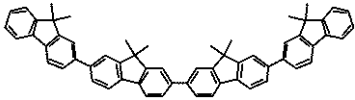
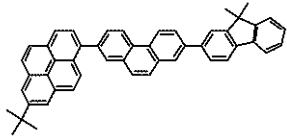
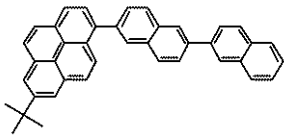
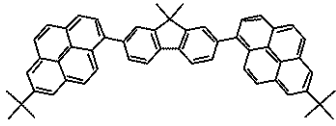
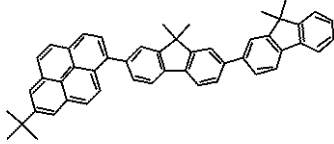
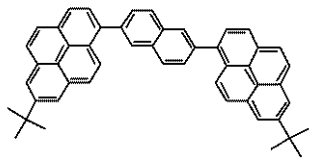
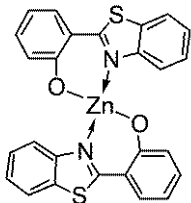
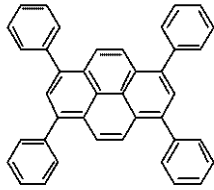
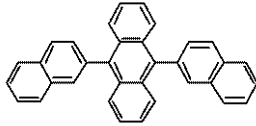
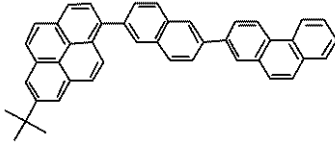
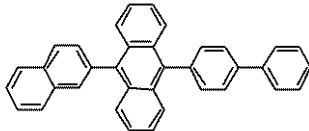
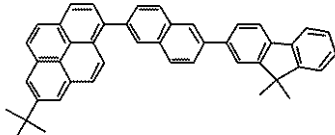
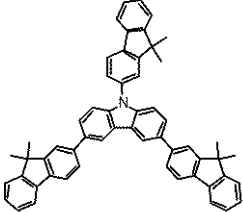
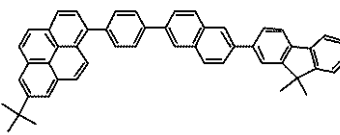
本発明の縮合多環化合物は、発光層のゲストとして使用することもできる。この場合、対応するホストとして、下記表1に示されている化合物が挙げられる。

【0052】

10

20

【表 1】

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

10

20

30

40

## 【0053】

さらに上記表 1 に示されている化合物の他に、縮合環化合物（例えば、フルオレン誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、カルバゾール誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体等）、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機亜鉛錯体、及びトリフェニルアミン誘導体、ポリ（フルオレン）誘導体、ポリ（フェニレン）誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の縮合多環化合物は、発光層のホストとして使用することもできる。この場合、対応するゲストとしては、縮合環芳香族化合物（例えば

50

ナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体、フルオレン誘導体、ピレン誘導体、フルオランテン誘導体、ベンゾフルオランテン誘導体、テトラセン誘導体、コロネン誘導体、クリセン誘導体、ペリレン誘導体、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体、ルブレン等)、キナクリドン誘導体、アクリドン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、ナイルレッド、ピラジン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチルベン誘導体、有機金属錯体(例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム等の有機アルミニウム錯体、有機ベリリウム錯体)及びポリ(フルオレン)誘導体、ポリ(フェニレン)誘導体等の高分子誘導体が挙げられる。ただし本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

尚、本発明の有機発光素子において、本発明の縮合多環化合物が発光層以外に含まれる場合でも上記のホスト及びゲストを適宜組み合わせ使用することができる。

10

【0055】

電子注入性化合物・電子輸送性化合物としては、ホール注入性化合物・ホール輸送性化合物のホール移動度とのバランス等を考慮しながら適宜選択される。電子注入性能あるいは電子輸送性能を有する化合物としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、有機アルミニウム錯体等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0056】

陽極の構成材料は、仕事関数になるべく大きいものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タンゲステン等の金属単体あるいはこれら金属単体を複数組み合わせ合わせた合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性ポリマーでもよい。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよいし複数種を併用して使用してもよい。また、陽極は一層で構成されていてもよいし、複数の層で構成されていてもよい。

20

【0057】

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

30

【0058】

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

40

【0059】

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

50

## 【0060】

本発明の有機発光素子は、表示装置や照明装置に用いることができる。他にも電子写真方式の画像形成装置の露光光源や液晶表示装置のバックライト等がある。

## 【0061】

表示装置は本実施形態に係る有機発光素子を表示部に有する。この表示部には画素が複数設けられている。この画素には本発明の有機発光素子が搭載されている。またこの画素には本発明の有機発光素子の発光輝度を制御するためのスイッチング素子（有機発光素子に電気信号を供給する手段）の一例としてTFT素子が備えられている。そしてこの有機発光素子の陽極又は陰極とTFT素子のドレイン電極又はソース電極とが接続されている。表示装置はPC等の画像表示装置として用いることができる。

10

## 【0062】

表示装置は、エリアCCD、リニアCCD、メモリーカード等からの情報を入力する画像入力部を有し、入力された画像を表示部に出力する画像出力装置でもよい。また、撮像装置やインクジェットプリンタが有する表示部として、外部から入力された画像情報に基づいて画像を表示する画像出力機能と操作パネルとして画像への加工情報を入力する入力機能との両方を有していてもよい。また表示装置はマルチファンクションプリンタの表示部に用いられてもよい。

## 【0063】

次に、本実施形態に係る有機発光素子を使用した表示装置について図面を参照しながら説明する。

20

## 【0064】

図1は、本発明の有機発光素子と、この有機発光素子に接続するスイッチング素子の一例であるTFT素子とを示した断面模式図である。図1の表示装置では有機発光素子とTFT素子との組が2組図示されている。TFT基板の製造工程の一例を示しながら、構造の詳細を以下に説明する。図1の表示装置20を製造する際には、まずガラス等の基板1上に、上部に作られる部材（TFT又は有機化合物層）を保護するための防湿膜2がコートされる。防湿膜2を構成する材料として、酸化ケイ素又は酸化ケイ素と窒化ケイ素との複合体等が用いられる。次に、スパッタリングによりCr等の金属を製膜することで、所定の回路形状にパターニングしてゲート電極3を形成する。続いて、酸化シリコン等をプラズマCVD法又は触媒化学気相成長法（cat-CVD法）等により製膜し、パターニングしてゲート絶縁膜4を形成する。次に、プラズマCVD法等により（場合によっては290以上の温度でアニールして）シリコン膜を製膜し、回路形状に従ってパターニングすることで半導体層5を形成する。

30

## 【0065】

さらに、この半導体膜5にドレイン電極6とソース電極7を設けることでTFT素子8を作製し、1つの画素を構成する回路を形成する。次に、このTFT素子8の上部に絶縁膜9を形成する。次に、コンタクトホール（スルーホール）10を、金属からなる有機電界発光素子用の陽極11とソース電極7が接続するように形成する。

## 【0066】

この陽極11の上に、多層あるいは単層の有機化合物層12と、陰極13を順次積層することにより、表示装置20を得ることができる。このとき、有機電界発光素子の劣化を防ぐために第一の保護層14や第二の保護層15を設けてもよい。本発明の有機電界発光素子を使用した表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

40

## 【0067】

尚、上記の表示装置は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型等でも容易に応用することができる。

## 【実施例】

## 【0068】

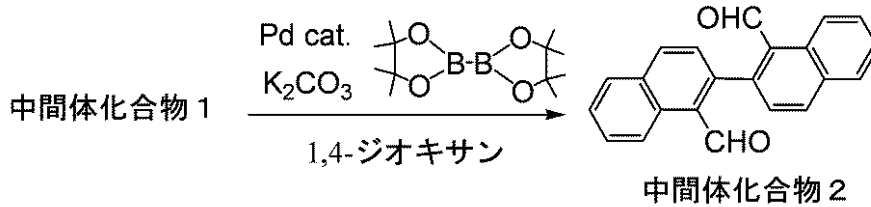
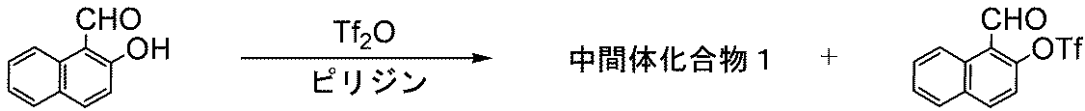
[実施例1] 例示化合物1-1の製造方法

50

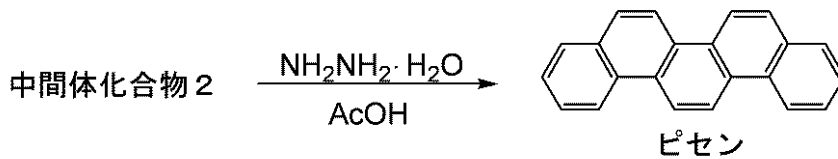
以下に説明する方法により例示化合物 1 - 1 を製造した。

【 0 0 6 9 】

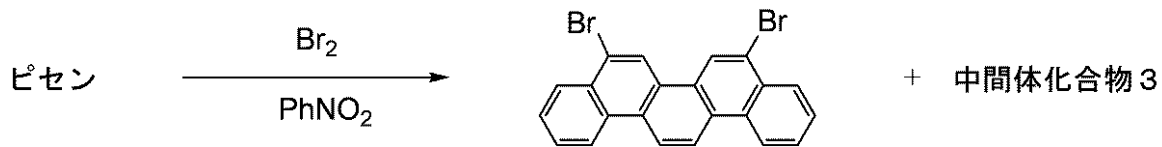
【 化 7 】



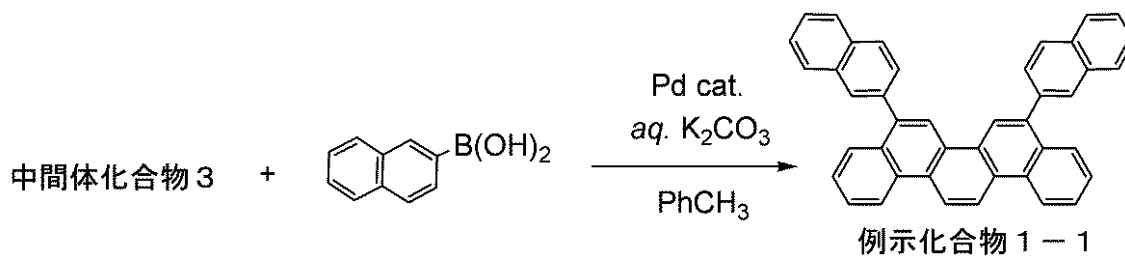
10



20



30



40

【 0 0 7 0 】

( 1 ) 中間体化合物 1 の合成

まず 2 - ヒドロキシ - 1 - ナフトアルデヒド 5 . 0 0 g ( 2 9 . 0 m m o l ) をピリジン 2 0 m l に溶解した。次に、反応溶液を氷冷した後、この温度 ( 氷温下 ) で、反応溶液中にトリフルオロメタンスルホン酸無水物 5 . 7 1 m l ( 3 4 . 8 m m o l ) を滴下した。次に、反応溶液を室温に戻し、この温度 ( 室温 ) で 2 時間攪拌した。次に、水、トルエン及び酢酸エチルを加え、溶媒抽出により有機層を水層から分離した。次に、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 展開溶媒 : クロロホルム / ヘプタン = 2 / 1 ) で精製することで粘体状の中間体化合物 1 を 3 . 7 8 g ( 収率 4 2 % ) 得た。

50

## 【0071】

## (2) 中間体化合物2の合成

まず窒素雰囲気下、反応容器に以下の化合物を仕込んだ。

中間体化合物1：6.00g (19.7mmol)

ビス(ピナコラト)ジボロン：3.00g (11.8mmol)

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>：0.691g (0.985mmol)

炭酸カリウム：3.00g (21.7mmol)

1,4-ジオキサン(30ml)

## 【0072】

次に、反応溶液を90℃に加熱したシリコンオイルバス上で加熱しながら4時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、水、トルエン及び酢酸エチルを加え、溶媒抽出により有機層を水層から分離した。次に、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次に、溶媒を減圧留去することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルム/ヘプタン=3/1)で精製することにより中間体化合物2を2.76g(収率90%)得た。

10

## 【0073】

## (3) ピセンの合成

まず中間体化合物2(2.74g、8.83mmol)を酢酸140mlに加熱溶解させた。次に、反応溶液を還流させながら、この反応溶液中にヒドラジーン水和物0.552g(11.0mmol)と酢酸50mlとの混合した混合溶液を滴下した。滴下終了後、反応溶液を還流させながらさらに2時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、析出してきた結晶をろ過、乾燥することにより、ピセンを2.05g(収率83%)得た。

20

## 【0074】

## (4) 中間体化合物3の合成

まずピセン0.100g(0.359mmol)をニトロベンゼン2mlに懸濁させた。次に、室温で、ニトロベンゼン10mlと臭素0.1mlとを混合した混合溶液のうち4ml(臭素：0.79mmol)を反応溶液中に滴下した。次に、反応溶液を100℃に加熱したシリコンオイルバス上で加熱しながら2時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、析出してきた結晶をろ過、乾燥することにより、中間体化合物3を74.0mg(収率47%)得た。

30

## 【0075】

## (5) 例示化合物1-1の合成

窒素雰囲気下、反応容器に以下の化合物を仕込み、トルエン3mlに加熱溶解させた。

中間体化合物3：0.070g(0.160mmol)

2-ナフタレンボロン酸：0.0828g(0.481mmol)

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>：0.0112g(0.016mmol)

## 【0076】

次に、炭酸カリウム0.133g(0.96mmol)と蒸留水0.5mlとを混合して調製した水溶液を反応溶液に加えた後、この反応溶液を90℃に加熱したシリコンオイルバス上で加熱しながら12時間攪拌した。次に、反応溶液を室温まで冷却した後、析出してきた固体をろ過、乾燥することで粗生成物を得た。次に、この粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルム/ヘプタン=1/3)で精製することで白色の固体を得た。さらに、この固体を120℃で真空乾燥した後、昇華精製を行うことにより、例示化合物1-1を0.065g(収率77%)得た。

40

## 【0077】

MALDI-TOF MS(マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM<sup>+</sup>である530.2を確認した。

## 【0078】

さらに、<sup>1</sup>H-NMR測定によりこの化合物の構造を確認した。

50



## 【 0 0 7 9 】

$^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz ) ( ppm ) : 9 . 0 6 ( 2 H , s ) , 9 . 0 1 ( 2 H , d ) , 8 . 8 0 ( 2 H , s ) , 8 . 1 1 ( 2 H , s ) , 8 . 0 6 ( 2 H , d ) , 7 . 9 9 ( 2 H , d ) , 7 . 9 6 - 7 . 9 2 ( 4 H , m ) , 7 . 7 9 ( 2 H , t ) , 7 . 7 5 ( 2 H , dd ) , 7 . 6 1 ( 2 H , t ) , 7 . 5 6 - 7 . 5 3 ( 4 H , m )

## 【 0 0 8 0 】

## [ エネルギー準位の評価 ]

次に、本実施例で得られた化合物について、エネルギー準位の観点から考察した。具体的には、例示化合物 1 - 1 について、以下に示す方法により薄膜 ( スピンコート膜 ) を作製し、エネルギーギャップ、HOMO 及び LUMO 準位を測定した。

10

## 【 0 0 8 1 】

まず例示化合物 1 - 1 とテトラヒドロフラン ( THF ) とを混合し、濃度が 0 . 1 重量 % の THF 溶液を調製した。次に、この溶液をガラス板上に滴下し、最初に回転数 5 0 0 R P M で 1 0 秒、次に、回転数 1 0 0 0 R P M で 4 0 秒スピンコートを行い、薄膜 ( スピンコート膜 ) を形成した。

## 【 0 0 8 2 】

上記薄膜について、理研計器製 AC - 2 を用いてイオン化ポテンシャルを測定し、得られた値に負の符号をつけたものをその化合物の HOMO 準位とした。次に、日本分光製 V - 5 6 0 により上記薄膜の吸収スペクトルを測定し、エネルギーギャップを算出した。尚、エネルギーギャップは、具体的には、吸収スペクトルの長波長側吸収端に接線を引き、その接線と波長軸が交わった点における波長のエネルギーとして算出した。さらに、HOMO 準位にエネルギーギャップを足し合わせた値を LUMO 準位とした。

20

## 【 0 0 8 3 】

測定の結果、例示化合物 1 - 1 のエネルギーギャップは 3 . 0 5 e V ( 4 0 7 n m ) であった。このエネルギーギャップは、青色発光素子におけるホスト材料やキャリア注入輸送材料として適した値である。

## 【 0 0 8 4 】

また例示化合物 1 - 1 の HOMO 及び LUMO は、それぞれ - 5 . 8 5 e V、- 2 . 8 0 e V であり、両準位とも有機発光素子において利用可能な範囲にあることが分かった

## 【 0 0 8 5 】

30

## [ 実施例 2 ]

基板の上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層と、ホールブロック層と、電子輸送層と、電子注入層と、陰極とがこの順で積層されてなる有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

## 【 0 0 8 6 】

ガラス基板の上に、スパッタ法により、酸化錫インジウム ( ITO ) を成膜して陽極を形成した。このとき陽極の膜厚を 1 2 0 n m とした。次に、この陽極が形成されている基板を、アセトン、イソプロピルアルコール ( IPA ) で順次超音波洗浄し、次いで純水で洗浄後乾燥した。さらに、UV / オゾン洗浄した。以上のようにして処理した基板を透明導電性支持基板として使用した。

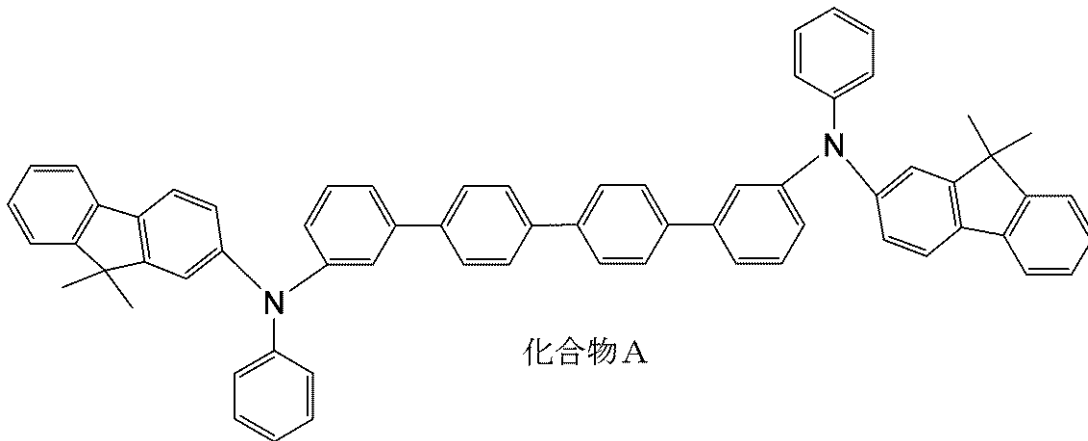
40

## 【 0 0 8 7 】

次に、ホール輸送材料として下記に示される化合物 A とクロロホルムとを混合して、溶質の濃度が 0 . 1 重量 % のクロロホルム溶液を調製した。

## 【 0 0 8 8 】

## 【化 8】



10

## 【0089】

次に、このクロロホルム溶液を陽極上に滴下し、最初に回転数500RPMで10秒、次に、回転数1000RPMで40秒スピコートを行い、膜を成膜した。次に、80の真空オープンで10分間加熱乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去することで、ホール輸送層を形成した。このときホール輸送層の膜厚は40nmであった。

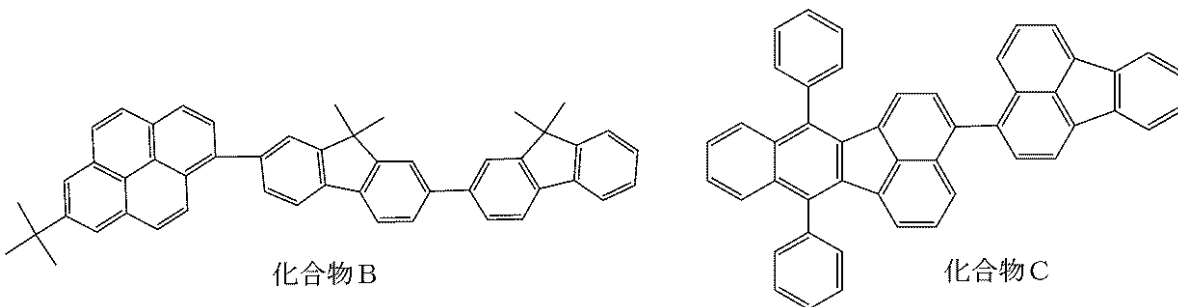
## 【0090】

次に、ホール輸送層上に、下記に示される化合物Bと化合物Cとを共蒸着して発光層を設けた。このとき蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$ Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とし、発光層中の化合物Bと化合物Cとの重量混合比を95:5となるように調整した。また発光層の膜厚を30nmとした。

20

## 【0091】

## 【化 9】



30

## 【0092】

次に、真空蒸着法により、発光層上に、例示化合物1-1を成膜してホールブロック層を形成した。このときホールブロック層の膜厚を10nmとし、蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$ Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とした。

## 【0093】

次に、真空蒸着法により、ホールブロック層上に、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを成膜して電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚を20nmとし、蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}$ Paとし、成膜速度を0.1nm/sec以上0.2nm/sec以下の条件とした。

40

## 【0094】

次に、真空蒸着法により、電子輸送層上に、フッ化リチウム(LiF)を成膜して電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚を0.5nmとし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$ Paとし、成膜速度を0.01nm/secとした。次に、真空蒸着法により、電子注入層上に、アルミニウムを成膜し陰極を形成した。このとき陰極の膜厚を100nmとし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}$ Paとし、成膜速度0.5nm/sec以上1.0nm/sec以下の条件とした。

50

## 【0095】

最後に、水分の吸着によって有機発光素子の劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で素子を封止した。以上により有機発光素子を得た。

## 【0096】

得られた有機発光素子について、その特性を測定し評価した。具体的には、素子の電流電圧特性をヒューレットパッカート社製・微小電流計4140Bで測定し、素子の発光輝度は、トプコン社製BM7で測定した。ITO電極を正極、Al電極を負極にして電圧を印加したところ、 $1000\text{ cd/m}^2$ における発光効率が $5.2\text{ cd/A}$ である良好な青色発光が観測された。さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

10

## 【0097】

## [比較例1]

実施例2において、ホールブロック層の形成を省略し、電子輸送層の膜厚を $30\text{ nm}$ とした以外は、実施例2と同様にして有機発光素子を作製した。

## 【0098】

得られた有機発光素子を評価したところ、 $1000\text{ cd/m}^2$ における発光効率が $4.0\text{ cd/A}$ であり実施例2の素子と比較して低効率であった。

## 【0099】

## [実施例3]

基板上に、陽極と、ホール輸送層と、発光層と、電子輸送層と、電子注入層と、陰極とがこの順で積層されてなる有機発光素子を以下に示す方法で作製した。

20

## 【0100】

まず実施例2と同様にしてガラス基板上にITO電極(陽極)と、ホール輸送層とを順次形成した。

## 【0101】

次に、ホール輸送層上に、例示化合物1-1及び化合物Cを共蒸着して発光層を設けた。このとき蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ とし、成膜速度を $0.1\text{ nm/sec}$ 以上 $0.2\text{ nm/sec}$ 以下の条件とし、発光層中の例示化合物1-1と化合物Cとの重量混合比を95:5となるように調整した。また発光層の膜厚を $30\text{ nm}$ とした。

30

## 【0102】

次に、真空蒸着法により、発光層上に、2,9-ビス[2-(9,9'-ジメチルフルオレニル)]-1,10-フェナントロリンを成膜して電子輸送層を形成した。このとき電子輸送層の膜厚を $30\text{ nm}$ とし、蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ とし、成膜速度を $0.1\text{ nm/sec}$ 以上 $0.2\text{ nm/sec}$ 以下の条件とした。

## 【0103】

次に、真空蒸着法により、電子輸送層上に、フッ化リチウム(LiF)を成膜して電子注入層を形成した。このとき電子注入層の膜厚を $0.5\text{ nm}$ とし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ とし、成膜速度を $0.01\text{ nm/sec}$ とした。次に、真空蒸着法により、電子注入層上に、アルミニウムを成膜し陰極を形成した。このとき陰極の膜厚を $100\text{ nm}$ とし、蒸着時の真空度を $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ とし、成膜速度 $0.5\text{ nm/sec}$ 以上 $1.0\text{ nm/sec}$ 以下の条件とした。

40

## 【0104】

最後に、水分の吸着によって有機発光素子の劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で素子を封止した。以上により有機発光素子を得た。

## 【0105】

得られた有機発光素子を評価したところ、 $1000\text{ cd/m}^2$ における発光効率が $4.2\text{ cd/A}$ である良好な青色発光が観測された。さらに、この素子に窒素雰囲気下、100時間電圧を印加したところ、良好な発光の継続が確認された。

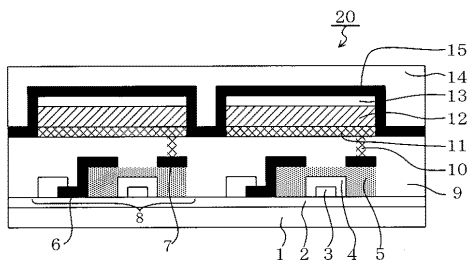
50

【符号の説明】

【0106】

11：陽極、12：有機化合物層、13：陰極

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<i>C 0 7 D 519/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 519/00	3 1 1	4 C 2 0 4
<i>C 0 7 D 209/86</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 7 D 209/86		4 H 0 0 6
<i>H 0 1 L 51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 B 33/14	A	
		H 0 5 B 33/22	B	

(72)発明者 齊藤 章人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC03 CC12 CC22 CC23 CC31 DD74 DD78  
 EE03  
 4C031 BA09  
 4C055 AA01 BA01 BA02 BA03 BA06 BA25 CA01 CA02 CA08 CA25  
 DA01  
 4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02 EE02 HH06 JJ01 KK01 LL01  
 PP03  
 4C072 MM02 UU05  
 4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB08 FB16 GB01 GB07 GB13  
 4H006 AA01 AA03 AB92 BJ50