

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年3月21日(21.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/038929 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072272
- (22) 国際出願日: 2012年8月31日(31.08.2012)
- (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 2011-198703 2011年9月12日(12.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目1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): 須田 充 (SUDA Mitsuru) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目1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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

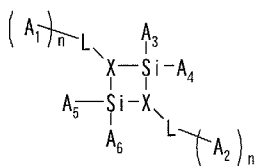
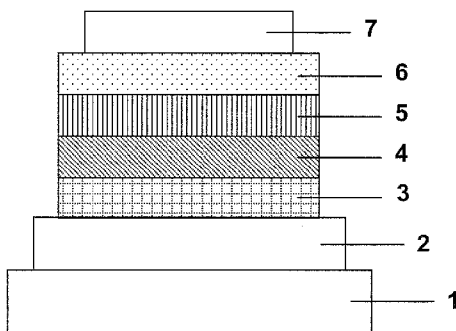
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL HAVING SILICON-CONTAINING FOUR MEMBERED RING STRUCTURE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 含ケイ素四員環構造を有する有機電界発光素子用材料及び有機電界発光素子

【図1】



(57) Abstract: Provided are a material for an organic electroluminescent element, such material having a silicon-containing four membered ring structure, and an organic electroluminescent element using the same. The material for an organic electroluminescent element comprises a compound represented by formula (1), and is used in a phosphorescent dopant-containing light-emitting layer and the like of an organic electroluminescent element. In the formula, X denotes nitrogen or phosphorus, L denotes an aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group having a valency of n+1, and at least one is an aromatic heterocyclic group. A₁ to A₆ each denote an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aromatic hydrocarbon group, an aromatic heterocyclic group or an amino group, and n is an integer between 0 and 3.

(57) 要約: 含ケイ素四員環化合物からなる有機電界発光素子用材料及びそれを用いた有機電界発光素子を提供する。下記式(1)で表される化合物からなる有機電界発光素子用材料であり、有機電界発光素子の燐光発光ドーパントを含有する発光層等に使用される。式中、Xは窒素又はリンを示し、Lはn+1価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、少なくとも1つは芳香族複素環基である。A₁~A₆は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又はアミノ基を示し、nは0~3の整数を示す。

WO 2013/038929 A1

明 細 書

発明の名称：

含ケイ素四員環構造を有する有機電界発光素子用材料及び有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は含ケイ素四員環構造を有する有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）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对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し、光を放出する現象を利用する。

[0003] 近年、有機薄膜を用いた有機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化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ることにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3～

4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。また、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。近年では、特許文献1に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

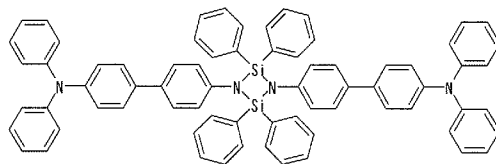
[0005] 高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ビフェニル(以下、CBPという)が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)₃という)に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合に比較的良好な発光特性を示す。一方で、青色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合には十分な発光効率は得られない。これは、CBPの最低励起三重項状態のエネルギーレベルが、一般的な青色燐光発光材料のそれより低いために、青色燐光発光材料の三重項励起エネルギーがCBPに移動することに起因する。つまり、燐光ホスト材料は、燐光発光材料よりも高い三重項励起エネルギーを持つことで、燐光発光材料の三重項励起エネルギーを効果的に閉じ込め、その結果高い発光効率が達成される。このエネルギー閉じ込め効果改善を目的として、非特許文献1ではCBPの構造改変により三重項励起エネルギーを向上させており、これによりビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2'](ピコリナト)イリジウム錯体(以下、FIrpicという)の発光効率を向上させている。また、非特許文献2では、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(以下、mCPという)をホスト材料に用いることで、同様の効果により発光効率を改善している。しかしながら、これらの材料においては、特に耐久性の観点から実用上満足できるものではない。

[0006] また、高い発光効率を得るためには、バランスの良い両電荷(正孔・電子

)の注入輸送特性が必要となる。CBPは正孔輸送能に対して電子輸送能が劣るために、発光層中の電荷のバランスが崩れ、過剰の正孔は陰極側に流出し、発光層中の再結合確率の低下による発光効率低下を招く。更に、この場合、発光層の再結合領域は陰極側の界面近傍の狭い領域に限られるために、Alq3のようなIr(ppy)₃に対して最低励起三重項状態のエネルギーレベルが小さい電子輸送材料を用いた場合、ドーパントから電子輸送材料への三重項励起エネルギーの移動による発光効率低下も起こり得る。

[0007] 前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

[0008] また、本発明に関連する化合物を用いた有機EL素子として、特許文献3においては、以下に示すようなアリール基が置換した含ケイ素四員環化合物を正孔輸送層材料としてもちいた有機EL素子が開示されている。しかしながら、これらは芳香族複素環基が置換した含ケイ素四員環化合物及びその有用性を開示するものではない。



[0009] 特許文献4は、アリール基が置換した含ケイ素四員環化合物を開示するが、これが有機EL素子用材料として使用されることについては何も教えるものはない。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 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：W01990/14744A1号公報

特許文献4：US3, 140, 288号明細書

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Applied Physics Letters, 2003, 83, 569-571.

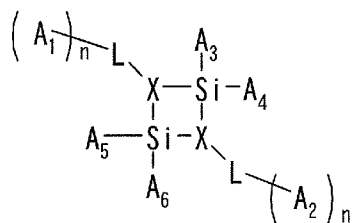
非特許文献2：Applied Physics Letters, 2003, 82, 2422-2424.

発明の概要

[0012] 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。

[0013] 本発明者らは、鋭意検討した結果、新規な芳香族複素環置換の含ケイ素四員環化合物が有機電界発光素子用材料として有機電界発光素子に用いることで、高効率、長寿命等の優れた特性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 本発明は、一般式(1)で表される含ケイ素四員環化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料に関する。



(1)

一般式(1)中、Xはそれぞれ独立して窒素又はリンを示し、Lはそれぞれ独立してn+1価の炭素数6~24の芳香族炭化水素基又は炭素数3~19の芳香族複素環基を示し、少なくとも1つは炭素数3~19の芳香族複素環基である。A₁~A₆は、それぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、炭素数3~

50の芳香族複素環基又は炭素数2～30のアミノ基を示す。nはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。

[0015] また、本発明は、一般式(1)中、2つのXがいずれも窒素又はいずれもリンである化合物からなる有機電界発光素子用材料に関し、2つのXがいずれも窒素である化合物からなることが好ましい。

[0016] また、本発明は、一般式(1)中、2つのLがいずれもn+1価の炭素数3～19の芳香族複素環基である化合物からなる有機電界発光素子用材料に関し、同一の芳香族複素環基であることが好ましい。

[0017] また、本発明は、基板上に、陽極、少なくとも一層の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、一般式(1)で表される化合物からなる有機電界発光素子用材料を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。

[0018] また、本発明は、一般式(1)で表される化合物を含む有機層が、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層および正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも1つの層である有機電界発光素子に関する。また、一般式(1)で表される化合物を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層である有機電界発光素子であることが望ましい。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]有機EL素子の一構造例を示した模式断面図である。

[図2]化合物1-4の¹H-NMRチャートを示す。

[図3]化合物3-3の¹H-NMRチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の有機電界発光素子用材料は、一般式(1)で表される含ケイ素四員環化合物である。一般式(1)において、Xはそれぞれ独立して窒素又はリンを表す。好ましくは2つのXがいずれも窒素又はいずれもリンであり、より好ましくはいずれも窒素である。

[0021] 一般式(1)において、Lはそれぞれ独立してn+1価の炭素数6～24の芳香族炭化水素基又は炭素数3～19の芳香族複素環基を表し、少なくと

も1つは炭素数3～19の芳香族複素環基である。Xはいずれも $n+1$ 価の炭素数3～19の芳香族複素環基であることが好ましく、2つのLが同一の芳香族複素環基であることがより好ましい。

[0022] 芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントレン、コロネン等から $n+1$ 個の水素を除いて生じる $n+1$ 価の基が挙げられる。好ましくはベンゼン、インデン、ナフタレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラセン、ペリレン、ペンタセン、テトラフェニレンから $n+1$ 個の水素を除いて生じる $n+1$ 価の基が挙げられる。より好ましくはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレンから $n+1$ 個の水素を除いて生じる $n+1$ 価の基が挙げられる。

[0023] 芳香族複素環基の具体例としては、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、

フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、ベンゾイソチアゾール、インドロインドール、インドロカルバゾール等から $n + 1$ 個の水素を除いて生じる $n + 1$ 個の基が挙げられる。好ましくはベンゼン、インデン、ナフタレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラセン、ペリレン、ペンタセン、テトラフェニレン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、チアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、チアゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、キナゾリン、キノキサリン、キノリン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾールから $n + 1$ 個の水素を除いて生じる $n + 1$ 個の基が挙げられる。より好ましくはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナンスレン、アントラセン、フルオランテン、トリフェニレン、ピレン、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、チアントレン、ジベンゾチオフェン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、キノリン、フェナントロリンから $n + 1$ 個の水素を除いて生じる $n + 1$ 個の基が挙げられる。

[0024] L は $n + 1$ 個の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であるが、 A_1 又は A_2 が置換基となるので、Lはその他の置換基を有しない基であると理解される。

[0025] 一般式(1)において、 $A_1 \sim A_6$ は、それぞれ独立して炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数6~50の芳香族炭化水素基、炭素数3~50の芳香族複素環基又は炭素数2~30のアミノ基を示す。

- [0026] 一般式(1)の $A_1 \sim A_6$ において、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられる。上記アルキル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。
- [0027] 上記アルキル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。
- [0028] 上記アルキル基が置換基を有する場合、置換基の総数は1～6である。好ましくは1～4であり、より好ましくは1～2である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。
- [0029] 本明細書中、炭素数の計算において、置換基を有する場合はその置換基の炭素数も含む。上記アルキル基の炭素数は、1～30であるが、好ましくは1～14である。
- [0030] $A_1 \sim A_6$ において、シクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基が挙げられ、好ましくはシクロヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられる。
- [0031] 上記シクロアルキル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。
- [0032] 上記シクロアルキル基が置換基を有する場合、置換基の総数は1～6である。好ましくは1～4であり、より好ましくは1～2である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。上記シクロアルキル基の炭素数は、3～30であるが、好ましくは4～14である。
- [0033] $A_1 \sim A_6$ において、アルケニル基又はアルキニル基の具体例としては、エチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、

ヘプテニル基、オクテニル基、アセチレニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基が挙げられ、好ましくはエチレニル基、プロピレニル基、ブテニル基、アセチレニル基、プロピニル基が挙げられる。上記アルケニル基及びアルキニル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

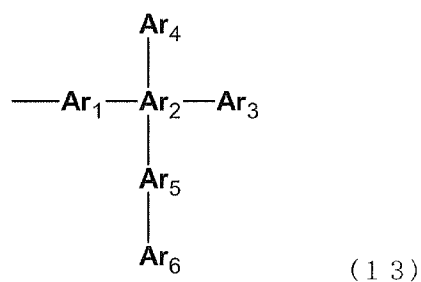
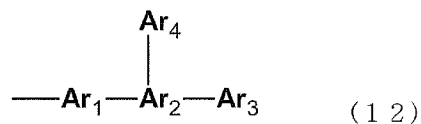
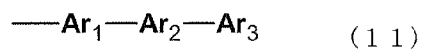
[0034] 上記アルケニル基又はアルキニル基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数3～11のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基である。上記アルケニル基又はアルキニル基の炭素数は、2～30であるが、好ましくは2～14である。

[0035] $A_1 \sim A_6$ において、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例は、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントキノキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオファントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェ

ノキサジン、アンチリジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール、ベンゾイソチアゾール又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物等から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。好ましくはベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、イソインドール、インダゾール、プリン、イソキノリン、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、インドール、カルバゾール又はこれら芳香環が複数連結された芳香族化合物から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

[0036] なお、芳香環が複数連結された芳香族化合物から生じる基である場合、連結される数は2～6が好ましく、より好ましくは2～3であり、連結される芳香環は同一であっても異なっても良い。その場合、S_i又はLと結合するA₁～A₆の結合位置は限定されず、連結された芳香環の末端部の環であっても中央部の環であってもよい。ここで、芳香環は芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を総称する意味である。また、連結された芳香環に少なくとも1つの複素環が含まれる場合は芳香族複素環基に含める。

[0037] ここで、芳香環が複数連結されて生じる1価の基は、例えば、下記式で表わされる。



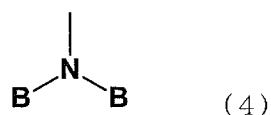
式(11)～(13)中、 $A_{r_1} \sim A_{r_6}$ は、置換又は無置換の芳香環を示す。

[0038] 上記芳香環が複数連結されて生じる基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ターピリジン、ビストリアジルベンゼン、ジカルバゾリルベンゼン、カルバゾリルビフェニル、ジカルバゾリルビフェニル、フェニルターフェニル、カルバゾリルターフェニル、ビナフタレン、フェニルピリジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、フェニルピリミジン、ジフェニルピリミジン、フェニルトリアジン、ジフェニルトリアジン、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン等から水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

[0039] 上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は置換基を有しても良く、これらが置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アセチル基、炭素数6～18のアミノ基、炭素数6～18のホスファニル基、炭素数3～18のシリル基である。好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基又は炭素数6～15のアミノ基である。但し、この場合、分岐して連結する芳香族基は置換基としては扱わない。

[0040] $A_1 \sim A_6$ が芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基であって、置換基を有する場合、置換基の総数は1～6である。好ましくは1～4であり、より好ましくは1～2である。また、2つ以上の置換基を有する場合、それらは同一でも異なってもよい。

[0041] $A_1 \sim A_6$ において、アミノ基は以下の式(4)で表される炭素数2～30の1価の基である。



[0042] 式(4)において、Bはそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキ

ル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は炭素数3～18の芳香族複素環基を表すが、2つのBに含まれる合計の炭素数は2～30である。

[0043] 式(4)において、Bがアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基である。上記アルキル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

[0044] 式(4)において、Bがシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、好ましくはシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基である。

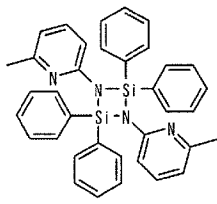
[0045] 式(4)において、Bが芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、フェナンスリル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、キノリル基、カルバゾリル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、キノリル基であり、より好ましくはフェニル基又はナフチル基である。

[0046] Bが芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、これらは置換基を有しても良く、置換基を有する場合、置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、アセチル基である。

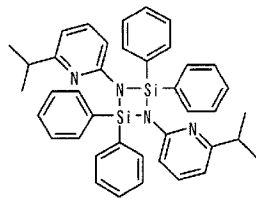
[0047] 一般式(1)において、nはそれぞれ独立して0～3の整数を表すが、好ましくは、nはそれぞれ独立して0～2の整数である。

[0048] 一般式(1)で表される化合物の具体例を例示化合物として以下に示す。本発明の有機EL素子用材料となる化合物はこれらの例示化合物に限定されない。

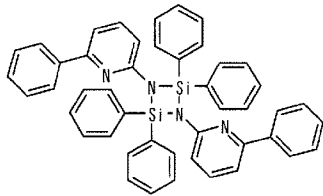
[0049]



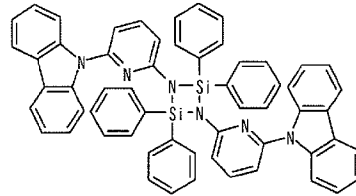
(1-1)



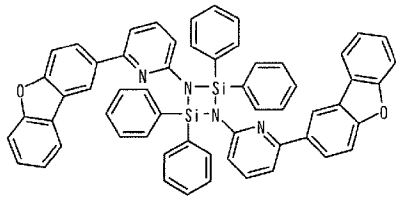
(1-2)



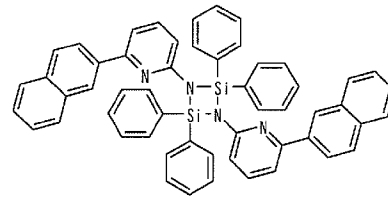
(1-3)



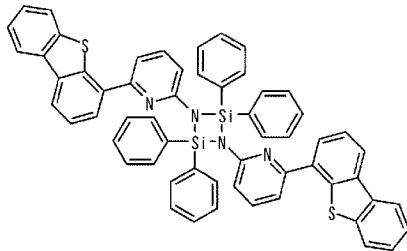
(1-4)



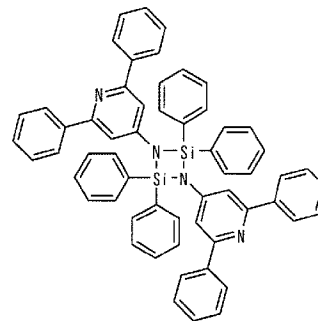
(1-5)



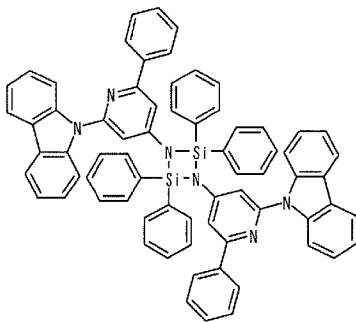
(1-6)



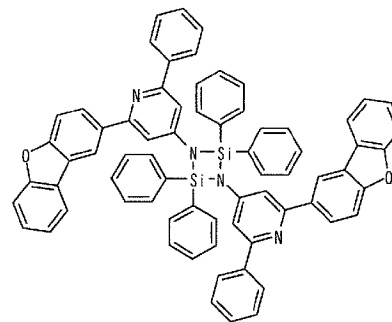
(1-7)



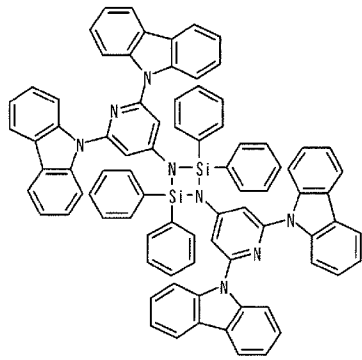
(1-8)



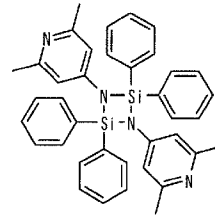
(1-9)



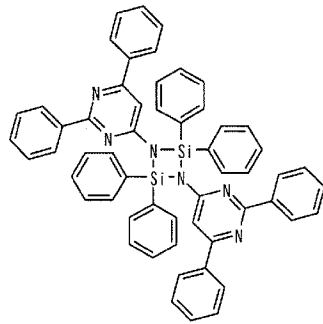
(1-10)



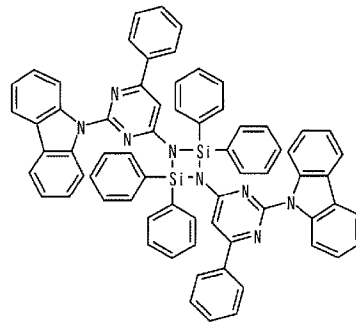
(1-11)



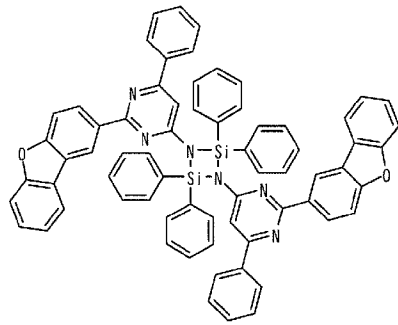
(1-12)



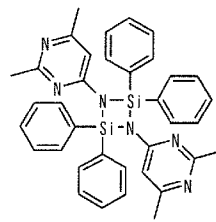
(1-13)



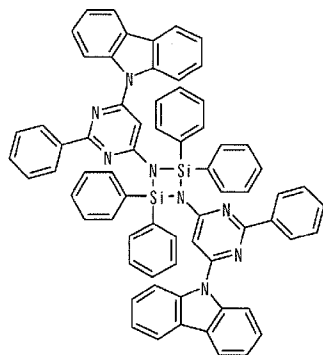
(1-14)



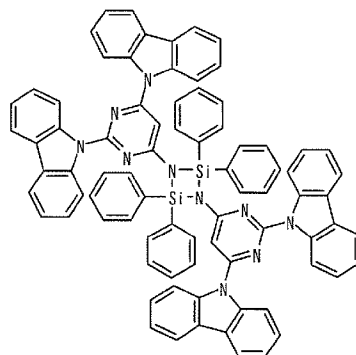
(1-15)



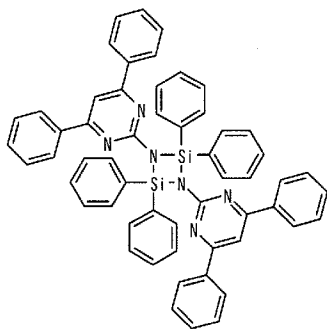
(1-16)



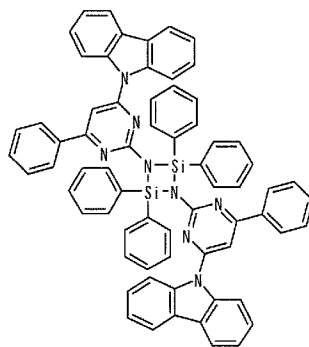
(1-17)



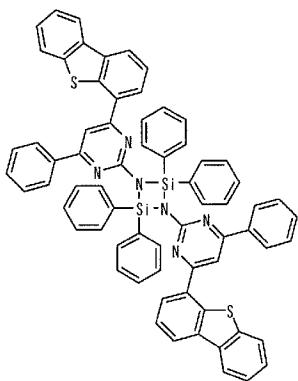
(1-18)



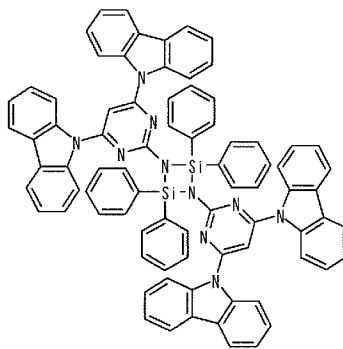
(1-19)



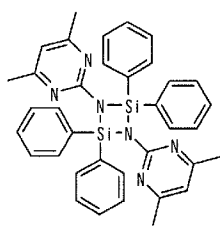
(1-20)



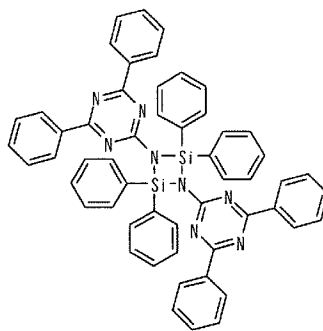
(1-20b)



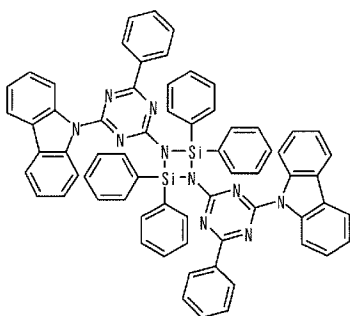
(1-21)



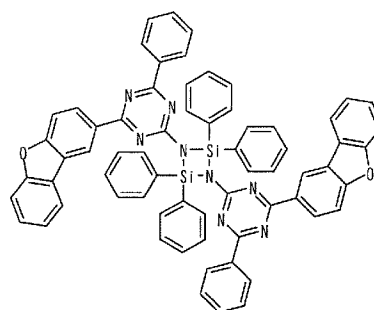
(1-22)



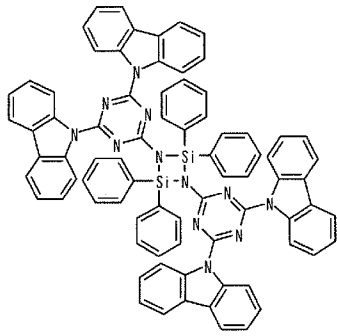
(1-23)



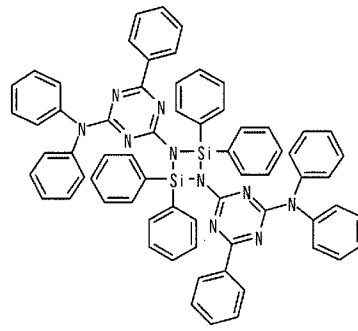
(1-24)



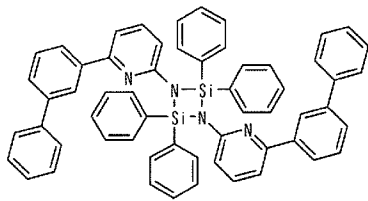
(1-25)



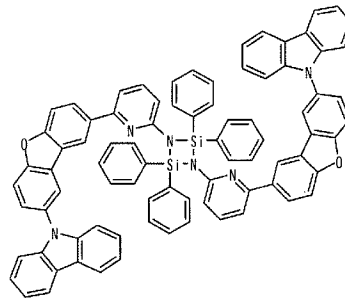
(1-26)



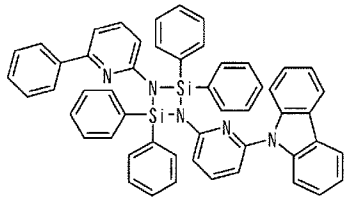
(1-27)



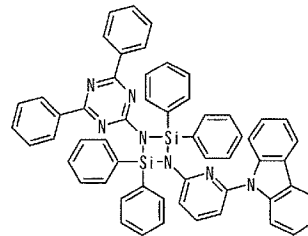
(1-28)



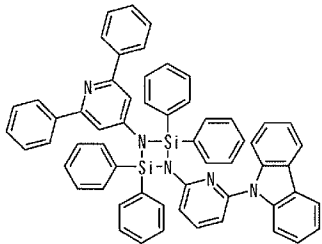
(1-29)



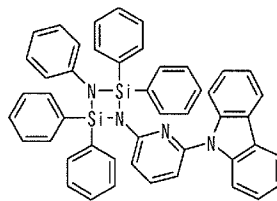
(1-30)



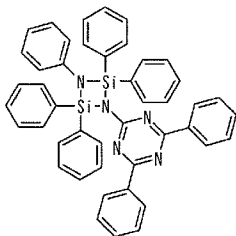
(1-31)



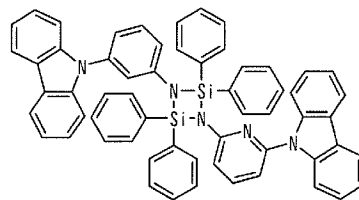
(1-32)



(1-33)

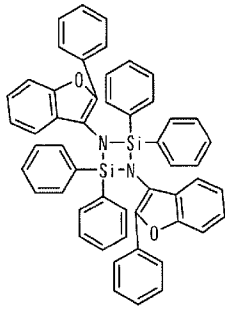


(1-34)

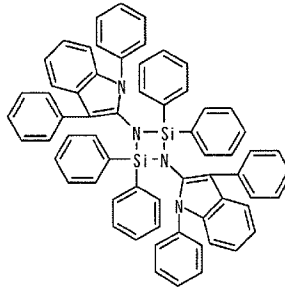


(1-36)

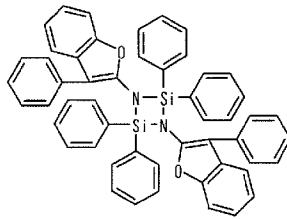
[0050]



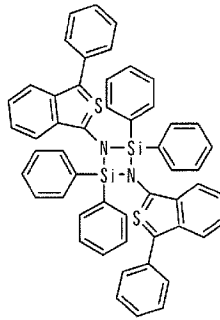
(2-1)



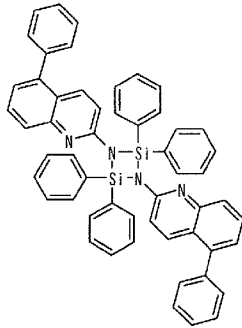
(2-2)



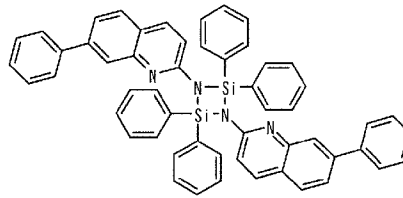
(2-3)



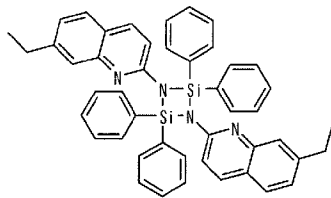
(2-4)



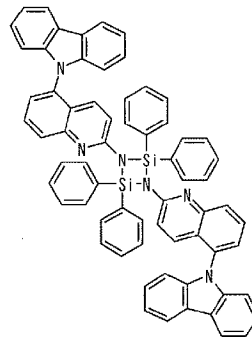
(2-5)



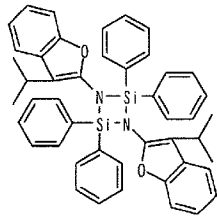
(2-6)



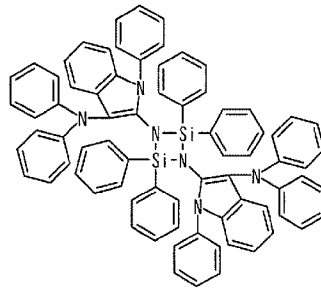
(2-7)



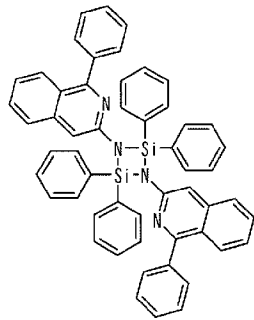
(2-8)



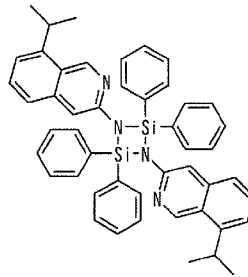
(2-9)



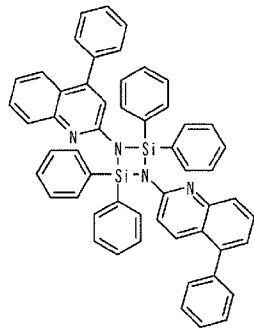
(2-10)



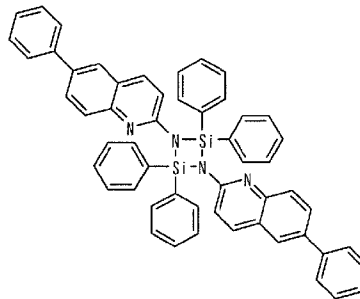
(2-11)



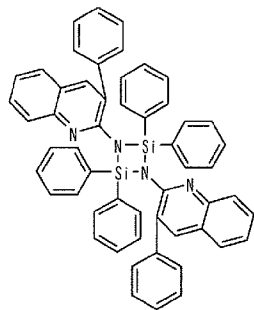
(2-12)



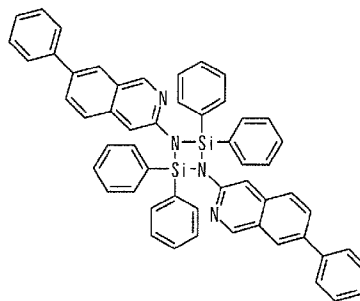
(2-13)



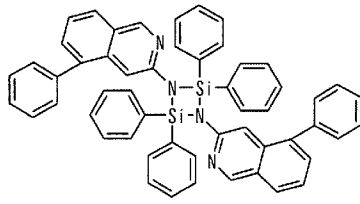
(2-14)



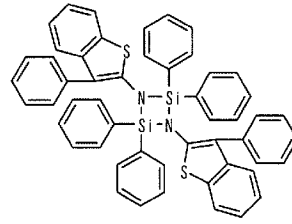
(2-15)



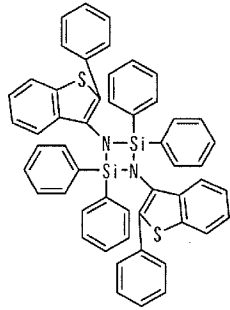
(2-16)



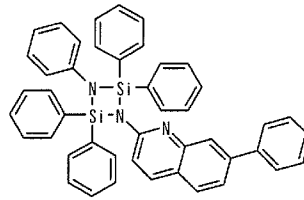
(2-17)



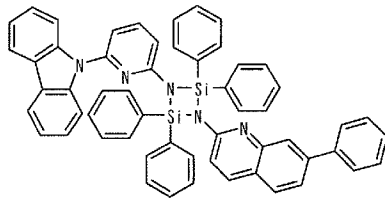
(2-18)



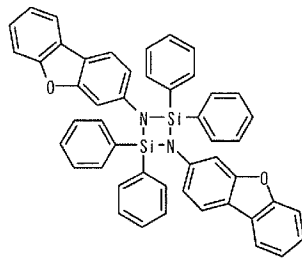
(2-19)



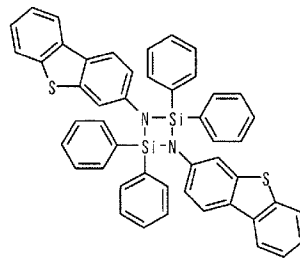
(2-20)



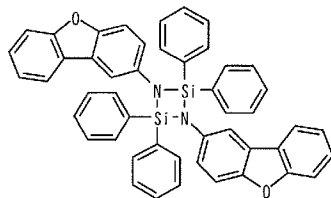
(2-21)



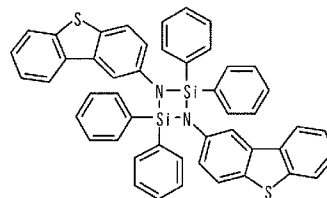
(3-1)



(3-2)

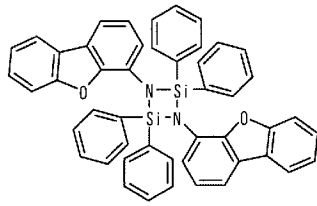


(3-3)

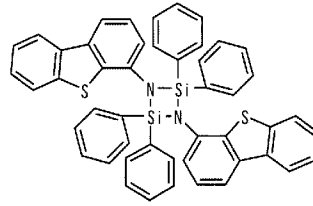


(3-4)

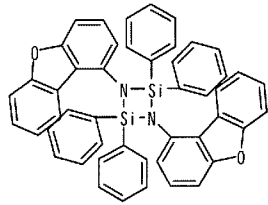
[0051]



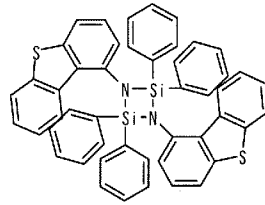
(3-5)



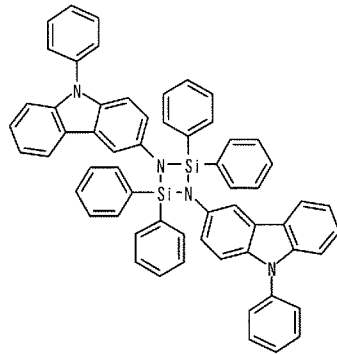
(3-6)



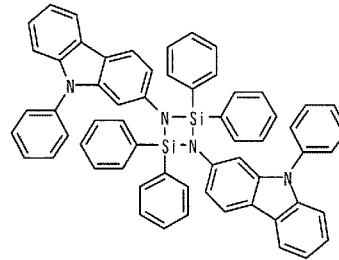
(3-7)



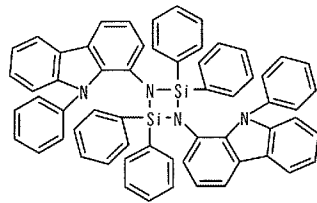
(3-8)



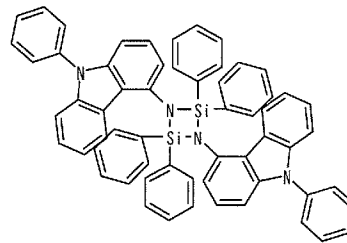
(3-9)



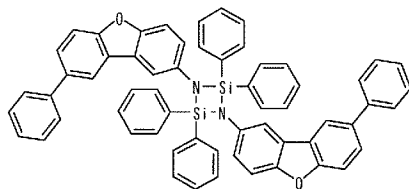
(3-10)



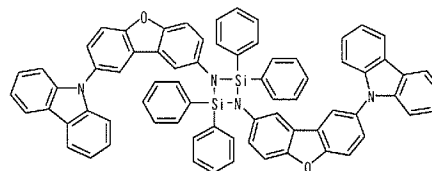
(3-11)



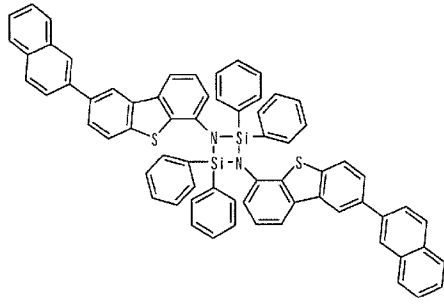
(3-12)



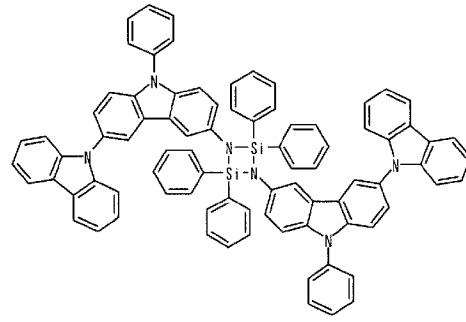
(3-13)



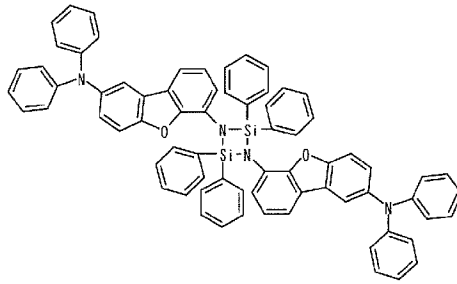
(3-14)



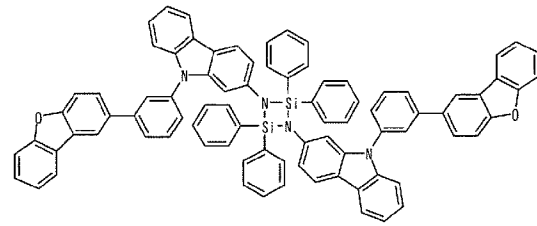
(3-15)



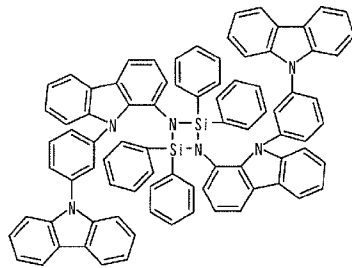
(3-16)



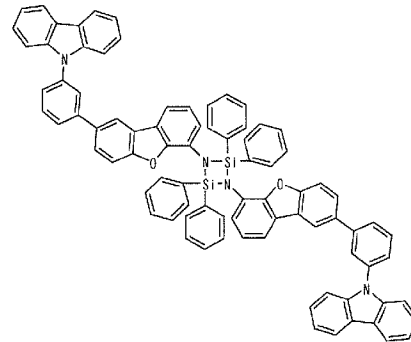
(3-17)



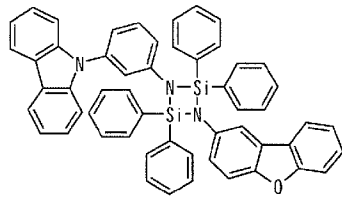
(3-18)



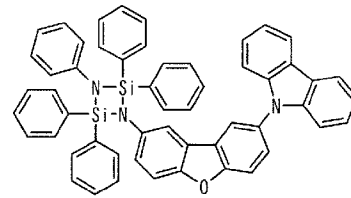
(3-19)



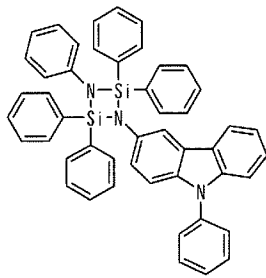
(3-20)



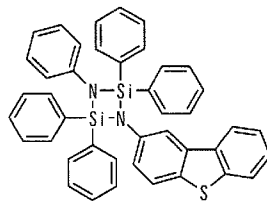
(3-21)



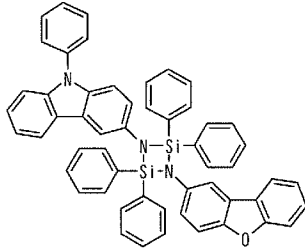
(3-22)



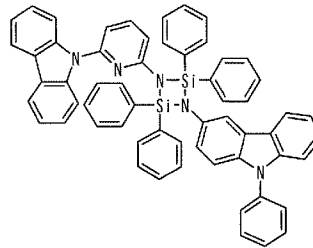
(3-23)



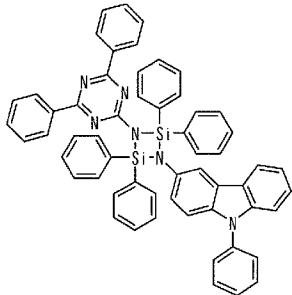
(3-24)



(3-25)



(3-26)



(3-27)

[0052] 次に、本発明の有機EL素子用材料および本発明の有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子用材料は、一般式(1)で表される含ケイ素四員環化合物からなる。本発明の有機EL素子用材料は、単独、又は他の有機EL素子用材料と混合して用いてもよい。例えば、種々のドーパントと混合して用いてもよい。ドーパントとしては、例えば、クマリン、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体および蛍光色素、イリジウム錯体や白金錯体等の貴金属錯体を用いることができる。

[0053] 本発明の有機EL素子は、本発明の有機EL素子材料を用いた有機EL素子である。具体的には、本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の有機層を備え、この有機層のうち少なくとも1層が上記含ケイ素四員環化合物を含む。

[0054] 本発明の有機EL素子は、基板上に、陽極、発光層を含む有機層及び陰極

が積層されてなる有機EL素子であって、前記有機層のいずれか1以上の層に本発明の有機EL素子用材料を含む。

[0055] 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。

[0056] 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素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。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を意味し、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を意味する。

[0057] 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、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。

[0058] 本発明の有機EL素子用材料は有機EL素子中のいずれの層にも使用できる。発光層、正孔輸送層、電子阻止層、正孔阻止層、電子輸送層で使うことが好ましく、発光層、電子輸送層、正孔阻止層として使うことが特に好ましい。

[0059] ー基板ー

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

[0060] ー陽極ー

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ （IDIXO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

[0061] ー陰極ー

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウ

ム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～5 μ m、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

[0062] また、陰極に上記金属を1～20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

[0063] ー発光層ー

発光層は蛍光発光層、燐光発光層のいずれでも良いが、燐光発光層であることが好ましい。

[0064] 発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも1種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

[0065] 発光層における蛍光発光材料としては、本発明の有機EL素子用材料を用いることができるが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、他の蛍光発光材料を使用することができる。他の蛍光発光材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピ

ロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、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、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくは、ナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アンタントレン、ナフト[2, 1-f]イソキノリン、瘻|ナフタフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6, 5-f]キノリン、ベンゾチオファントレンなどが挙げられる。これらは置換基としてアリール基、複素芳香環基、ジアリールアミノ基、アルキル基を有していてもよい。

[0066] 前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲にあることがよい。

[0067] 通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。特定の蛍光発光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射し、熱活性遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を用いた有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。

但し、発光の一部或いは部分的に宿主材料からの発光があっても良い。

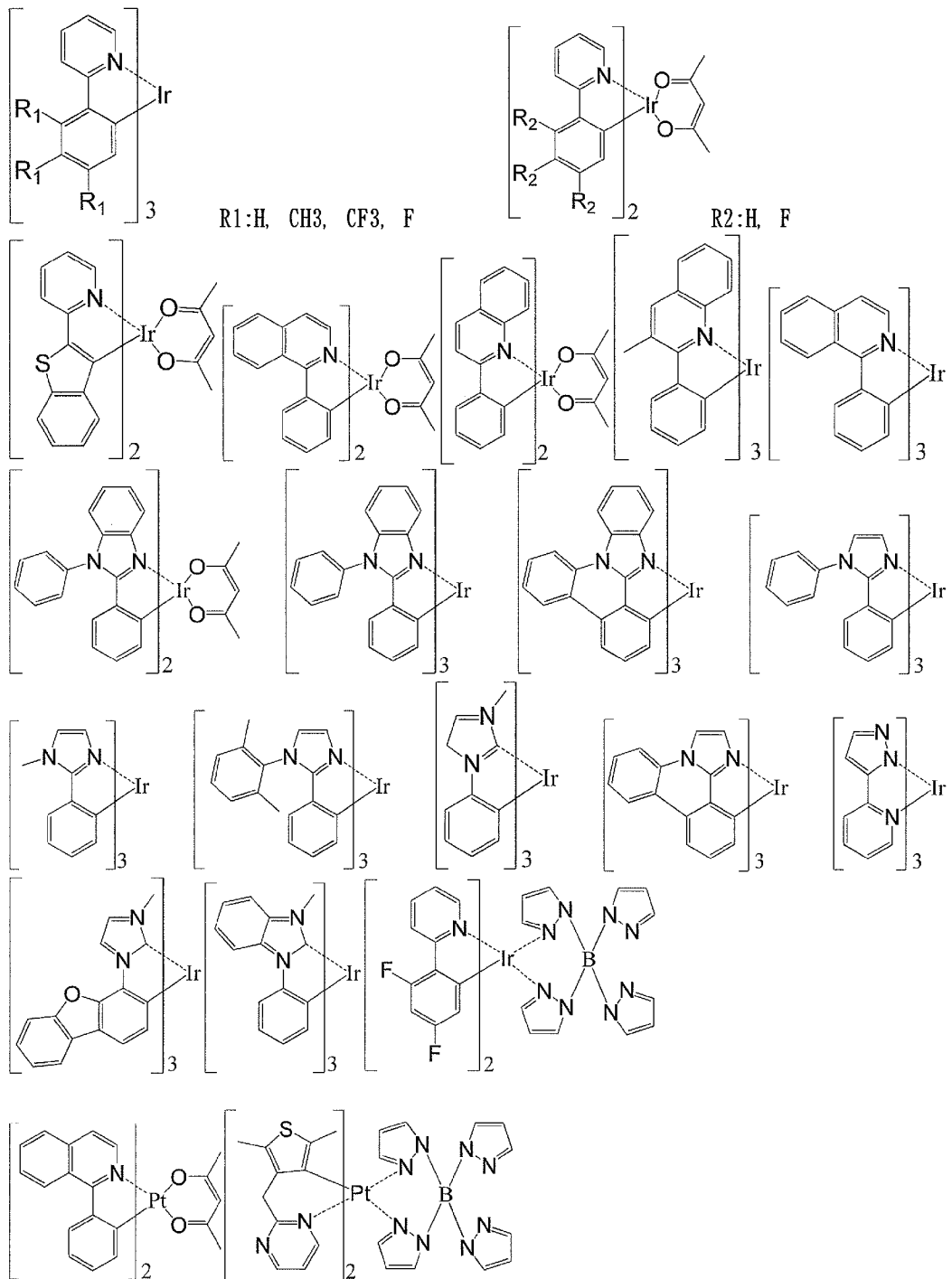
[0068] 発光層が燐光発光層である場合、燐光発光ドーパントと宿主材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。具体的には以下の特許公報等に記載されている化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されない。以下に、特許公報等の番号を記す。

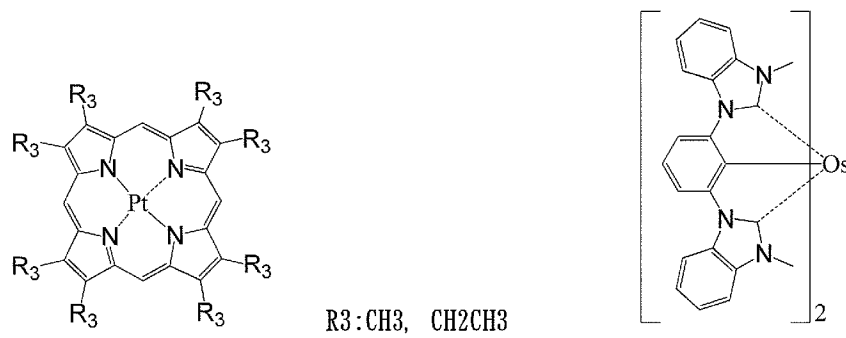
[0069] W02009/073245号、W02009/046266号、W02007/095118号、W02008/156879号、W02008/140657号、US2008/261076号、特表2008-542203号、W02008/054584号、特表2008-505925号、特表2007-522126号、特表2004-506305号、特表2006-513278号、特表2006-50596号、W02006/046980号、W02005/113704号、US2005/260449号、US2005/2260448号、US2005/214576号、W02005/076380号、US2005/119485号、W02004/045001号、W02004/045000号、W02006/100888号、W02007/004380号、W02007/023659号、W02008/035664号、特開2003-272861号、特開2004-111193号、特開2004-319438号、特開2007-2080号、特開2007-9009号、特開2007-227948号、特開2008-91906号、特開2008-311607号、特開2009-19121号、特開2009-46601号、特開2009-114369号、特開2003-253128号、特開2003-253129号、特開2003-253145号、特開2005-38847号、特開2005-82598号、特開2005-139185号、特開2005-187473号、特開2005-220136号、特開2006-63080号、特開2006-104201号、特開2006-111623号、特開2006-213720号、特開2006-290891号、特開2006-298899号、特開2006-298900号、W02007/018067号、W02007/058080号、W02007/058104号、特開2006-131561号、特開2008-239565号、特開2008-266163号、特開2009-57367号、特開2002-117978号、特開2003-123982号、特開2003-133074号、特開2006-93542号、特開2006-131524号、特開2006-261623号、特開2006-303383号、特開2006-303394号、特開2006-310479号、特開2007-88105号、特開2007-258550号、特開2007-324309号、特開2008-270737号、特開2009-96800号、特開2009-161524号、W02008/050733号、特開2003-73387号、特開2004-59433号、特開2004-155709号、特開2006-104132号、特開

2008-37848号、特開2008-133212号、特開2009-57304号、特開2009-286716号、特開2010-83852号、特表2009-532546号、特表2009-536681号、特表2009-542026号等。

[0070] 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。

[0071]





[0072] 前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは1～30重量%である。

[0073] 発光層におけるホスト材料としては、本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましい。しかし、該材料を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料は本発明の化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、本発明の有機EL素子用材料と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

[0074] 使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能又は電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

[0075] このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロ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、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、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、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、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素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誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

[0076] ー注入層ー

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。注入材料としては、本発明の有機EL素子用材料を用いることができるが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0077] ー正孔阻止層ー

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

[0078] 正孔阻止層には本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましいが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

[0079] ー電子阻止層ー

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正

孔が再結合する確率を向上させることができる。

[0080] 電子阻止層の材料としては、本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましいが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3～100nmであり、より好ましくは5～30nmである。

[0081] ー励起子阻止層ー

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

[0082] 励起子阻止層の材料としては、本発明の有機EL素子用材料を用いることができるが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BAIq)が挙げられる。

[0083] ー正孔輸送層ー

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0084] 正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましいが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物、スチリルアミン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポ

リアールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、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、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

[0085] ー電子輸送層ー

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

[0086] 電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明の有機EL素子用材料を用いることが好ましいが、該材料を他の何れかの有機層に使用する場合は、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

実施例

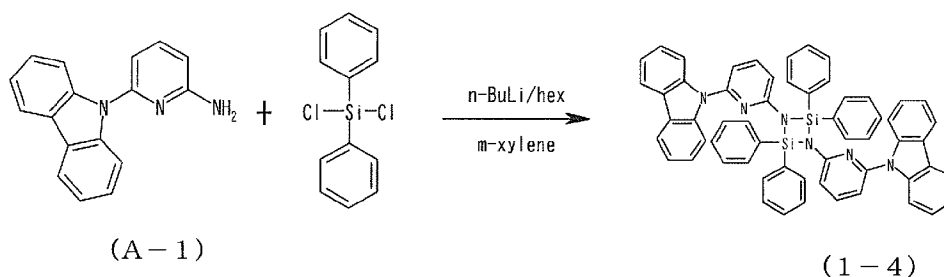
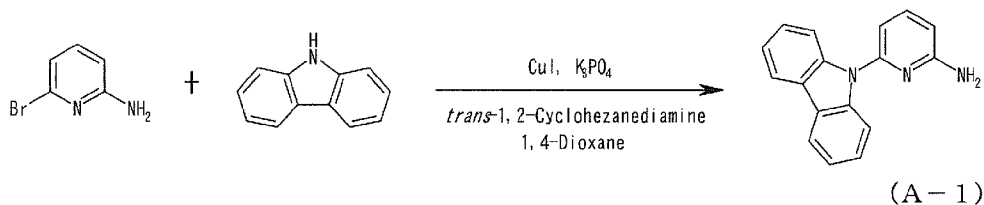
[0087] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

[0088] 以下に示すルートにより本発明に用いた含カルコゲン芳香族化合物を合成

した。尚、化合物番号は、上記例示化合物に付した番号に対応する。

[0089] 実施例 1

化合物(1-4)の合成



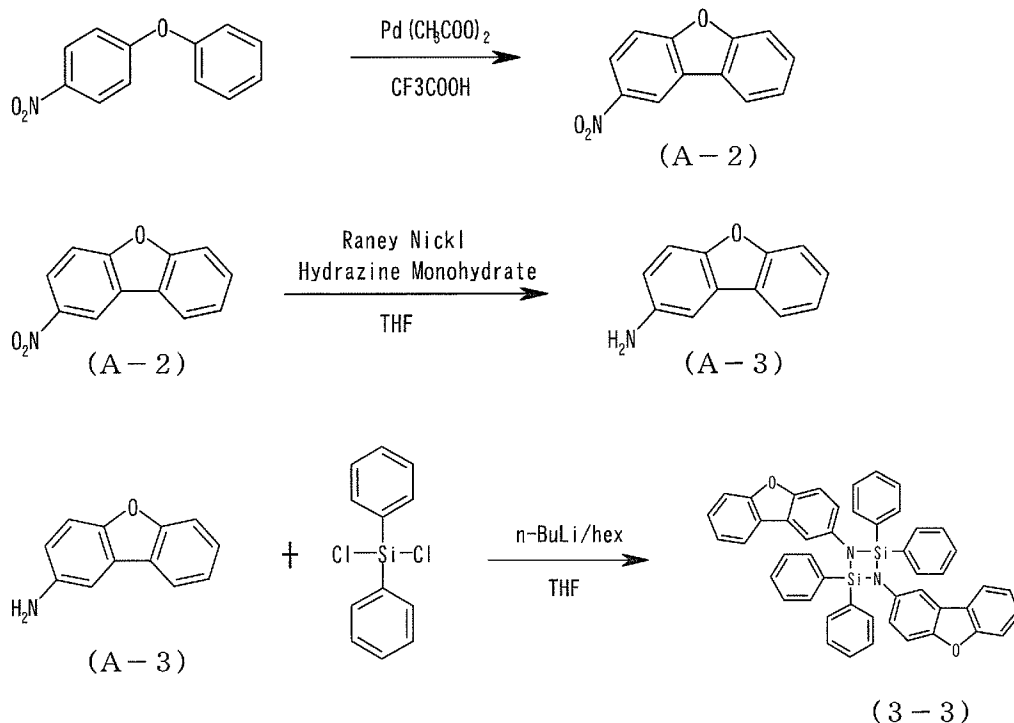
[0090] 窒素雰囲気下、2-アミノ-6-ブロモピリジン 20.0 g(0.12 mol)、カルバゾール38.7 g(0.23 mol)、ヨウ化銅4.4 g(0.0023 mol)、りん酸三カリウム190.5g(0.92 mol)、1,4-ジオキサン1000 mlを加え攪拌した。そこへtrans-1,2-シクロヘキサンジアミン21.0 g(0.184 mol)、を加え、120 °Cで6 時間攪拌した。ついで反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-1を16.0 g(0.062 mol、収率51%)得た。

[0091] 窒素雰囲気下、中間体A-1 14.0 g(0.054 mol)、m-キシレン140 mlを加え攪拌した。0°Cまで冷却し、そこへ1.57M n-BuLi/hex 75.6 ml(0.12 mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 13.7 g(0.054 mol)を滴下し、140 °Cで4日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した。攪拌しながら蒸留水100 ml、ジクロロメタン800mlを加え、2Nの塩酸水溶液100mlを加えた。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(1-4)を2.2 g(0.003 mol、収率9%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 879 $[M+H]^+$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果（測定溶媒：THF- d_8 ）を図2に示す。

[0092] 実施例2

化合物(3-3)の合成



[0093] 窒素雰囲気下、4-ニトロジフェニルエーテル50 g(0.23 mol)、酢酸パラジウム62.5 g(0.28 mol)、トリフルオロ酢酸1000 mlを加え70°Cで4時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら蒸留水500 ml、ジクロロメタン500mlを加えた。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-2を26.2 g(0.12 mol、収率53%)得た。

[0094] 窒素雰囲気下、中間体A-225 g(0.12 mol)、ラネーニッケル6.25 g、ヒドラジーン水和物50 g(0.16 mol)、THF150 mlを加え80°Cで攪拌した。そこへ、ヒドラジーン水和物50 g(0.16 mol)を加え、80°Cで13時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-3を14.3g(0

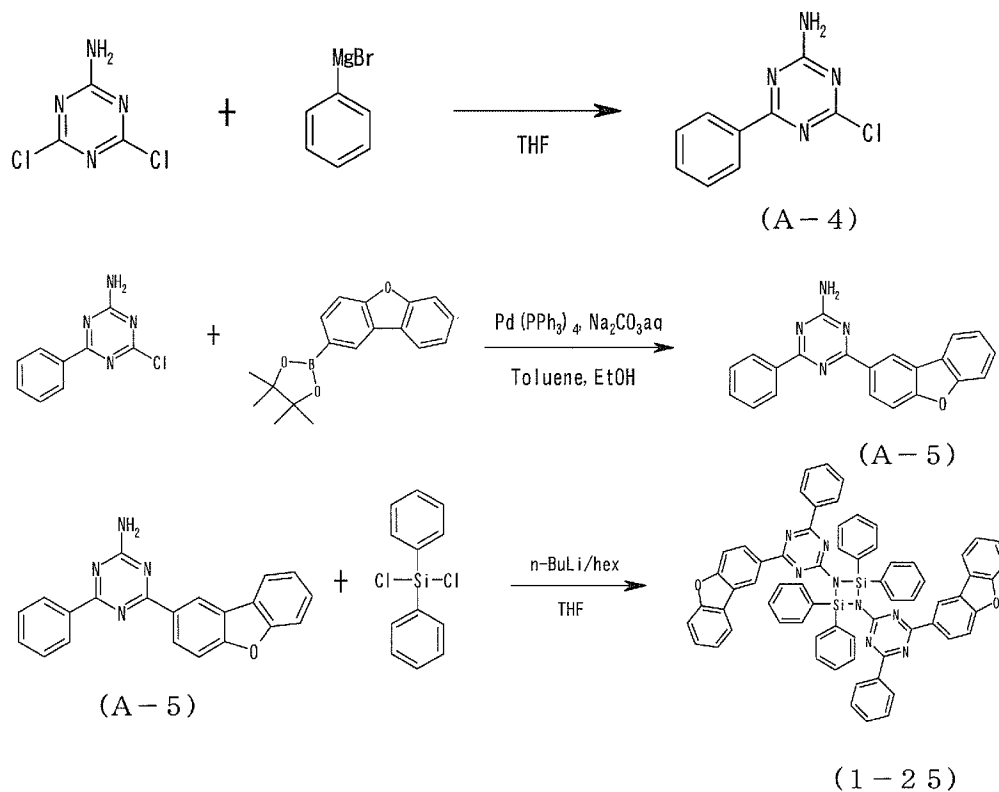
.078 mol、収率65%)得た。

[0095] 窒素雰囲気下、中間体 A-3 11.5 g(0.063 mol)、THF 120 mlを加え攪拌した。0℃まで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 85 ml(0.14 mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 15.9 g(0.063 mol)を滴下し、80℃で3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液100mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(3-3)を4.1 g(0.006 mol、収率18%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 727 $[M+H]^+$ 、 1H -NMR測定結果(測定溶媒: THF-d8)を図3に示す。

[0096] 実施例 3

化合物(1-25)の合成



[0097] 窒素雰囲気下、1,3-ジクロロ-5-アミノトリアジン 17.5 g(0.11 mol)、THF 300mlを加え0℃で攪拌した。そこへ1.06Mの臭化フェニルマグネシウム/THF溶液100 ml g(0.11 mol)をゆっくりと滴下し、そのまま2時間攪拌した。

その後、攪拌しながらトルエン200mlと2Nの塩酸水溶液300mlを加えた。有機層を蒸留水 (2 × 100 ml) で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 A-4 を 1.9 g (0.058 mol、収率52%) 得た。

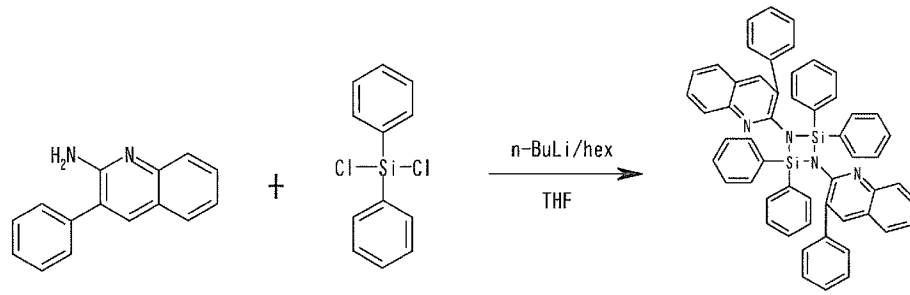
[0098] 窒素雰囲気下、中間体 A-4 10.0 g (0.048 mol)、2-ピナコラートボロンジベンゾフラン 14.1 g (0.048 mol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム[0] 5.5 g (0.0048 mol)、トルエン 400 ml、エタノール 100 ml を加え攪拌した。そこへ炭酸ナトリウム 20.35 g (0.192 mol) を水 400 ml で溶解した炭酸ナトリウム水溶液を加え、100 °C で 5 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、有機層を蒸留水 (2 × 100 ml) で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 A-5 を 12.3 g (0.036 mol、収率76%) 得た。

[0099] 窒素雰囲気下、中間体 A-5 11.5 g (0.034 mol)、THF 100 ml を加え攪拌した。0°C まで冷却し、そこへ 1.63M n-BuLi/hex 46 ml (0.075 mol) を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 8.6 g (0.034 mol) を滴下し、80 °C で 3 日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら 2N の塩酸水溶液 100 ml を加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物 (1-25) を 4.2 g (0.04 mol、収率17%) 得た。

APCI-TOFMS, m/z 1037 [M+H]⁺

[0100] 実施例 4

化合物 (2-15) の合成



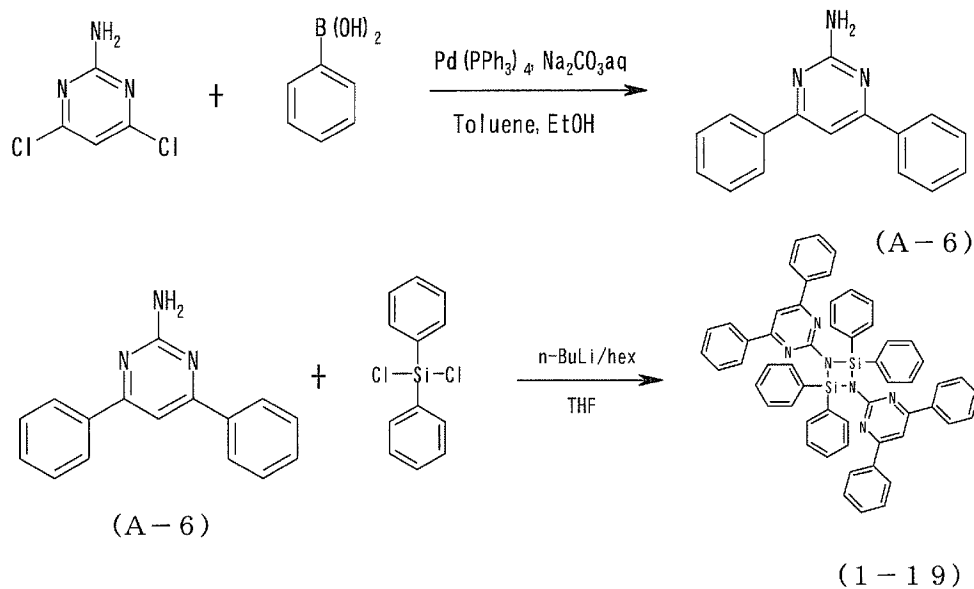
(2-15)

[0101] 窒素雰囲気下、2-アミノ-3-フェニルキノリン 15.0 g(0.068 mol)、THF 120 mlを加え攪拌した。0℃まで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 92 ml(0.15 mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 17.2 g(0.068 mol)を滴下し、80℃で3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液100mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(2-15)を3.8 g(0.005 mol、収率14%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 801 $[M+H]^+$

[0102] 実施例5

化合物(1-19)の合成



(A-6)

(A-6)

(1-19)

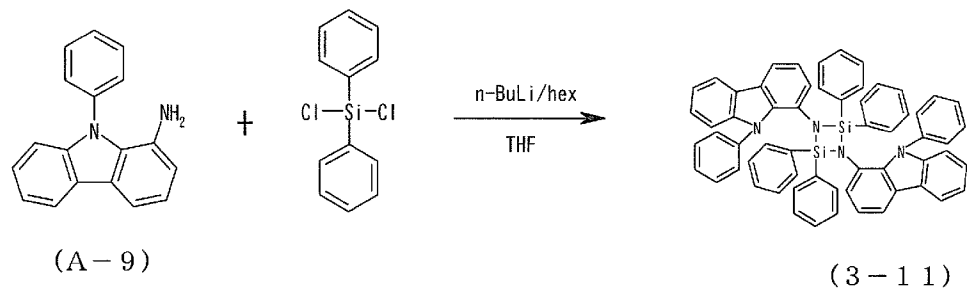
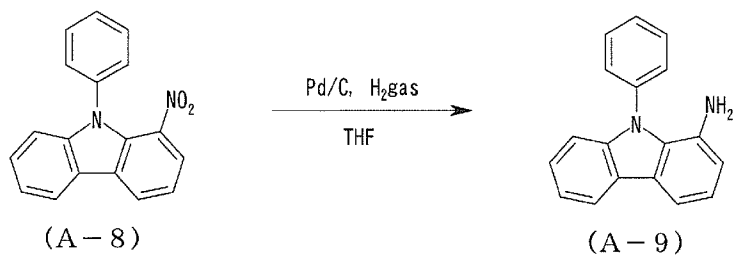
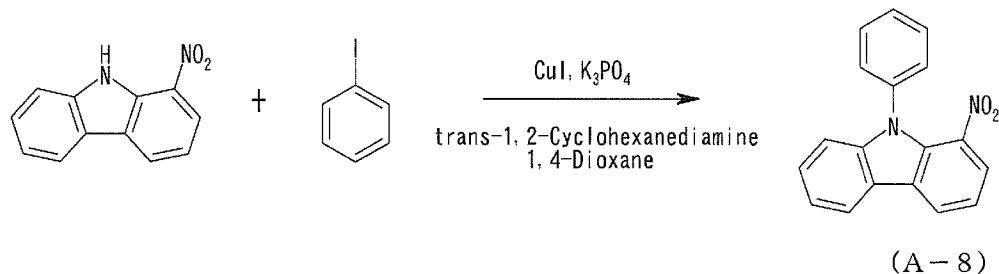
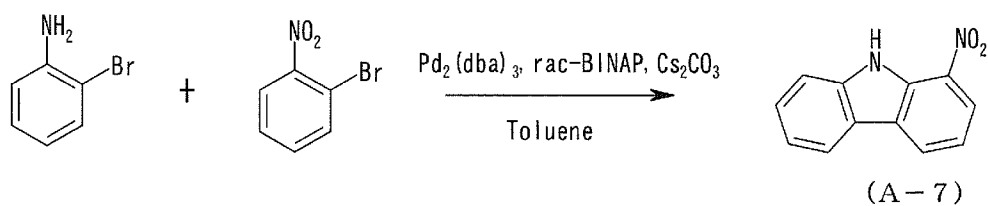
[0103] 窒素雰囲気下、2-アミノ4,6-ジクロロピリミジン 20.0 g(0.12 mol)、フェニルボロン酸24.7g(0.27 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[0] 3.1 g(0.0027 mol)、トルエン400 ml、エタノール100 mlを加え攪拌した。そこへ炭酸ナトリウム85.9 g(0.81 mol)を水400 mlで溶解した炭酸ナトリウム水溶液を加え、100 °Cで3 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-6を22.3 g(0.09 mol、収率75%)得た。

[0104] 窒素雰囲気下、中間体A-6 15.2 g(0.06mol)、THF 100 mlを加え攪拌した。0°Cまで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 92 ml(0.15mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 8.6 g(0.034 mol)を滴下し、80 °Cで3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液100 mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(1-19)を3.2 g(0.04 mol、収率13%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 855 [M+H]⁺

[0105] 実施例 6

化合物(3-11)の合成



[0106] 窒素雰囲気下、2-ブロモアニリン 21.3 g(0.124 mol)、2-ブロモニトロベンゼン 25.0 g(0.124 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム5.6 g(0.0062 mol)、(±)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル8.5 g(0.0093 mol)、炭酸セシウム80.8 g(0.248 mol)、トルエン500 mlを加え110℃で24時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-7を20.0 g(0.094 mol、収率76%)得た。

[0107] 窒素雰囲気下、中間体A-7 15.0 g(0.071 mol)、ヨードベンゼン15.9 g(0.078 mol)、ヨウ化銅1.5 g(0.008 mol)、りん酸三カリウム66.2 g(0.31 mol)、1,4-ジオキサ500 mlを加え攪拌した。そこへtrans-1,2-シクロヘキサ

ンジアミン8.9 g(0.078 mol)、を加え、120 °Cで8 時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、無機塩をろ別した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 A-8 17.2g(0.06 mol、収率 84%)得た。

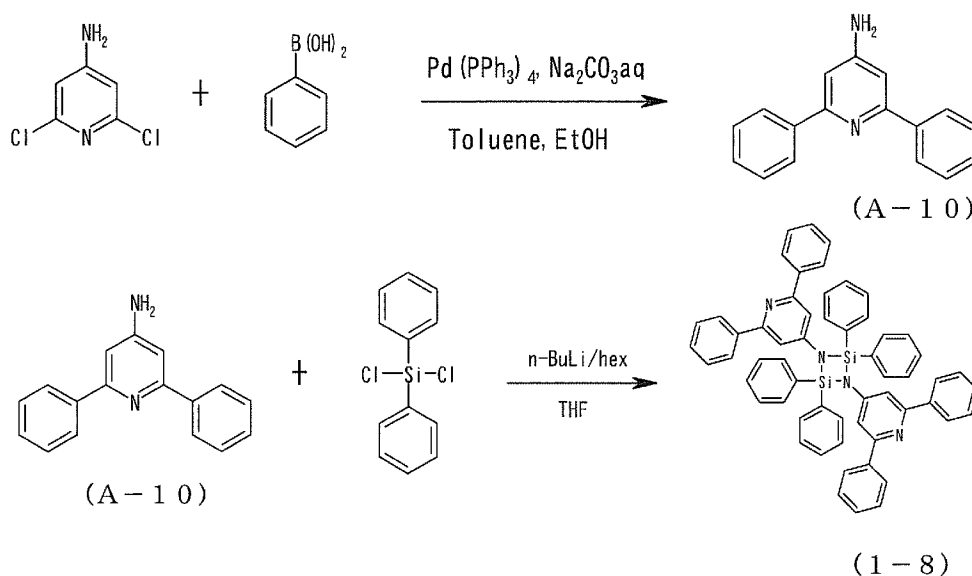
[0108] 窒素雰囲気下、中間体 A-8 15.0 g(0.052 mol)、THF 200mlを加え、室温で攪拌した。そこへ10%パラジウム炭素触媒を3 g加え、ダイヤフラムポンプを使って容器内を脱気した。そこへ、水素ガスを充填し72時間攪拌した。パラジウム炭素をろ過後、溶媒を減圧留去し、中間体 A-9 11.3g(0.044 mol、収率 84%)得た。

[0109] 窒素雰囲気下、中間体 A-9 10.4 g(0.04 mol)、THF 100 mlを加え攪拌した。0°Cまで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 54 ml(0.088 mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 10.1 g(0.04 mol)を滴下し、80 °Cで5日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液 100mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(3-11)を1.9 g(0.002 mol、収率10%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 877 [M+H]⁺

[0110] 実施例 7

化合物(1-8)の合成



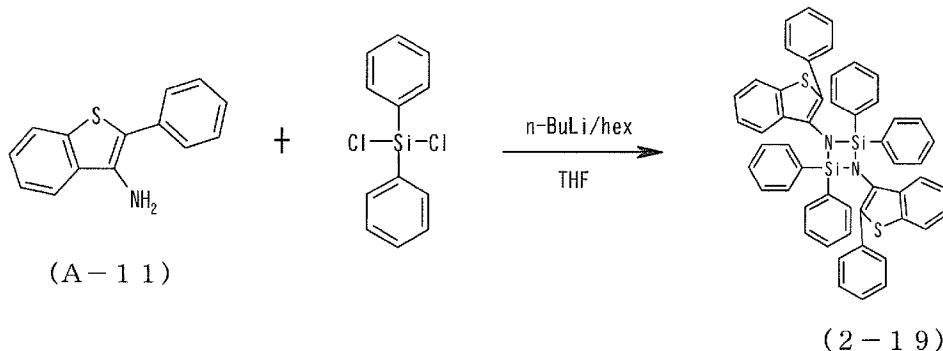
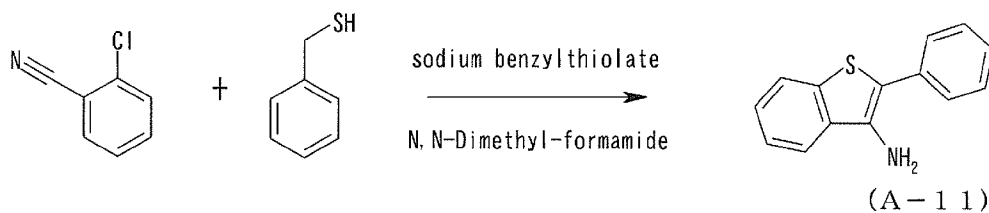
[0111] 窒素雰囲気下、4-アミノ-2,6-ジクロロピリジン 20.0 g(0.12 mol)、フェニルボロン酸24.9 g(0.27 mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[0] 3.1 g(0.0027 mol)、トルエン400 ml、エタノール100 mlを加え攪拌した。そこへ炭酸ナトリウム85.9 g(0.81 mol)を水400 mlで溶解した炭酸ナトリウム水溶液を加え、100 °Cで5時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却した。有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-10を26.3 g(0.11 mol、収率89%)得た。

[0112] 窒素雰囲気下、中間体A-10 14.7 g(0.06mol)、THF100 mlを加え攪拌した。0°Cまで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 92 ml(0.15mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 8.6 g(0.034 mol)を滴下し、80 °Cで4日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液100mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(1-8)を2.1 g(0.002 mol、収率8%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 853 [M+H]⁺

[0113] 実施例8

化合物(2-19)の合成



[0114] 窒素雰囲気下、水素化ナトリウム3.4 g(0.084mol)、DMF 150mlを加え、0℃で攪拌した。そこへ、ベンジルメルカプタン9.7 g(0.078 mol)をDMF 100 mlに溶解させた溶液をゆっくり滴下し、0℃で1時間攪拌した。その後、ナトリウムベンジルチオレート10.5 g(0.084 mol)を加え、次いで2-クロロベンゾニトリル11.6 g(0.084 mol)をDMF 100mlに溶解させた溶液を滴下し、室温で3時間攪拌した。その後、蒸留水200mlとジクロロメタン200mlを加え、有機層を蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄し、その後、得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体A-11を13.5 g(0.06 mol、収率71%)得た。

[0115] 窒素雰囲気下、中間体A-11 9.2 g(0.041 mol)、THF 100 mlを加え攪拌した。0℃まで冷却し、そこへ1.63M n-BuLi/hex 55 ml(0.09 mol)を滴下した。その後、ジクロロジフェニルシラン 10.4 g(0.041 mol)を滴下し、80℃で3日間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、攪拌しながら2Nの塩酸水溶液 100mlを加えた。溶媒を減圧留去し、得られた固体を濾別した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製し、白色粉末の化合物(2-19)を2.0 g(0.002 mol、収率12%)得た。

APCI-TOFMS, m/z 811 [M+H]⁺

[0116] 実施例 9

膜厚110 nm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^{-5} Paで積層した。まず、ITO上に銅フタロシアニン(CuPC)を25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層として4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル (NPB) を40 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、ホスト材料としての化合物 (1-4) と、燐光発光ドープメントとしてのトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) (Ir(ppy)₃) とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40 nmの厚さに発光層を形成した。発光層中のIr(ppy)₃の濃度は10.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてトリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム (III) (Alq₃) を20 nm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1.0 nm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70 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0117] 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1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率は、10mA/cm²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は530 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。

[0118] 実施例 10～16

実施例9の発光層のホスト材料として、化合物 (1-4) に代えて化合物 (3-3)、(1-25)、(2-15)、(1-19)、(3-11)、(1-8)、又は(2-19)を用いた以外は実施例9と同様にして有機EL素子を作成した。各々の素子発光スペクトルの極大波長は530 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。各々の発光特性を表1に示す。

[0119] 実施例H1 (比較)

実施例9における発光層のホスト材料としてCBPを用いた以外は実施例9と同様にして有機EL素子を作成した。素子発光スペクトルの極大波長は535 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。表1に発光特性

を示す。

[0120] [表1]

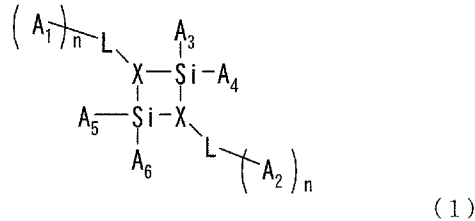
実施例	ホスト材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
9	1-4	2950	8.3	11.2
10	3-3	3020	8.4	11.3
11	1-25	3220	8.0	12.6
12	2-15	2780	8.1	10.8
13	1-19	3140	8.1	12.2
14	3-11	2940	8.7	10.6
15	1-8	3100	8.2	12.2
16	2-19	2650	8.6	9.7
H1	CBP	2420	9.3	8.2

産業上の利用の可能性

[0121] 本発明の有機電界発光素子において使用される含ケイ素四員環化合物は、この骨格に、芳香族複素環基を導入することによってイオン化ポテンシャル、電子親和力、三重項励起エネルギーの各種エネルギー値のバランスが良好となり、また正孔と電子の移動能を担う分子軌道であるHOMOとLUMOを分離することで、高い耐電荷特性と良好な電荷バランスを有することが可能となると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される含ケイ素四員環化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。



式（１）中、

Xはそれぞれ独立して窒素又はリンを示し、

Lはそれぞれ独立してn+1価の炭素数6～24の芳香族炭化水素基又は炭素数3～19の芳香族複素環基を示し、少なくとも1つは炭素数3～19の芳香族複素環基であり、

A₁～A₆は、それぞれ独立して炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数6～50の芳香族炭化水素基、炭素数3～50の芳香族複素環基又は炭素数2～30のアミノ基を示し、

nはそれぞれ独立して0～3の整数を示す。

[請求項2] 一般式（１）において、2つのXがいずれも窒素、又はいずれもリンである請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

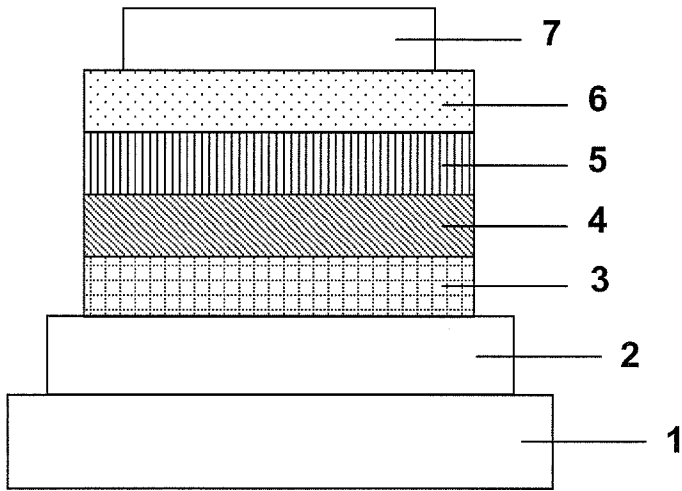
[請求項3] 一般式（１）において、2つのXがいずれも窒素である請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

[請求項4] 一般式（１）において、2つのLがいずれもn+1価の炭素数3～19の芳香族複素環基である請求項3に記載の有機電界発光素子用材料。

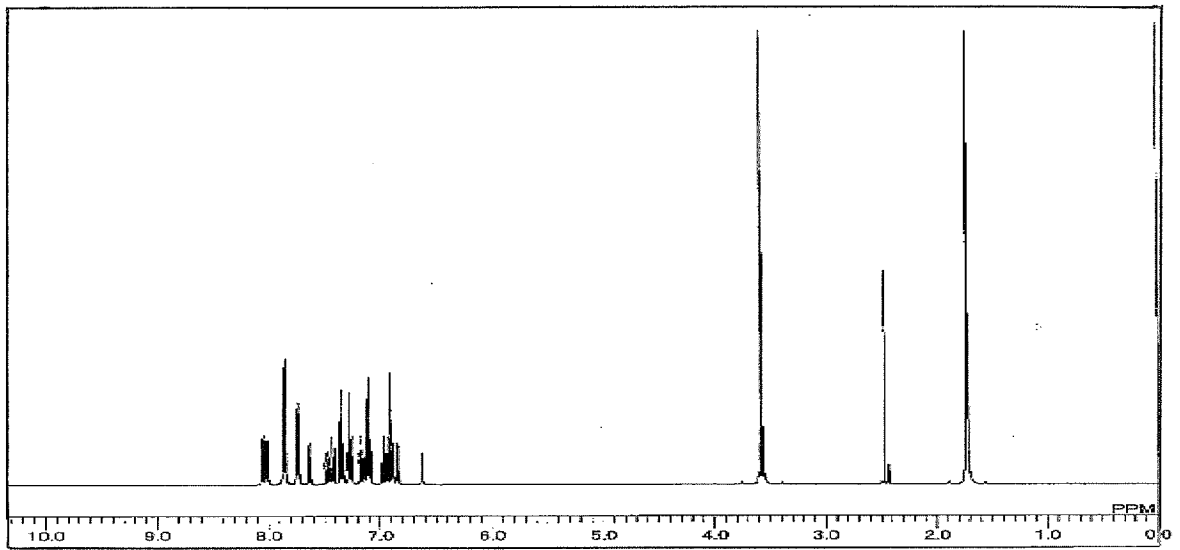
[請求項5] 一般式（１）において、2つのLが同一の芳香族複素環基である請求項4に記載の有機電界発光素子用材料。

- [請求項6] 基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、請求項1～5のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子。
- [請求項7] 有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、正孔輸送層、電子阻止層および正孔阻止層からなる群から選ばれる少なくとも一つの層である請求項6に記載の有機電界発光素子。
- [請求項8] 有機電界発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であ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。

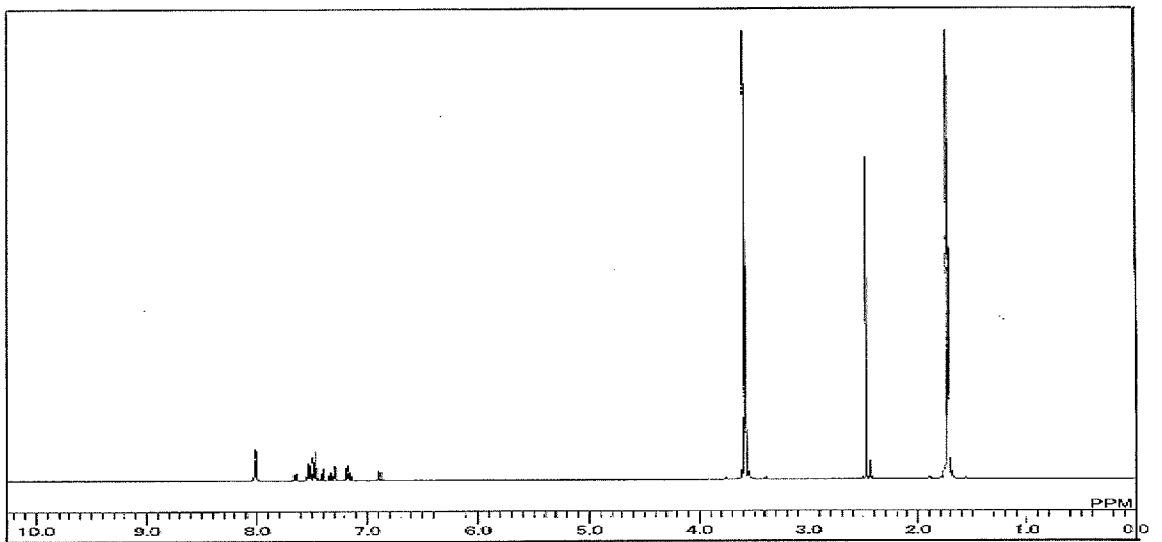
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/21(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)

C07F7/21, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (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.
X A	Peter C. Junk, Stuart G. Leary, Synthesis and structural characterization of a pyridyl-substituted cyclodisilazane [(6-Me-Apy) ₂ (μ -SiMe) ₂]; (6-Me-ApyH ₂ =6-methyl-2-amino-pyridine), Inorganica Chimica Acta, 2004, 357, p.2195-p.2198	1-5 6-8
X A	US 3140288 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 07 July 1964 (07.07.1964), examples 9, 15 & GB 1032052 A & DE 1182661 B	1-5 6-8

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 November, 2012 (07.11.12)Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Lutz M. Englehardt et al., Hypervalent Silicon via Thermolysis of a Cadmiun Amide: Thermally Stable Magnesium and Zinc Amides [ML ₂], L = N(8-Quinolyl)(SiMe ₃), J. CHEM. SOC., CHEM.COMMUN., 1991, p.930-p.932	1-5
A	WO 90/14744 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 29 November 1990 (29.11.1990), pages 24 to 35 & US 4950950 A & US 4950950 A	1-8
A	JP 63-190343 A (Fujitsu Ltd.), 05 August 1988 (05.08.1988), claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2006-517517 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text & US 2004/0096582 A1 & US 2004/0138489 A1 & US 2009/0084288 A1 & US 2009/0281344 A1 & US 2010/0221914 A1 & US 2010/0285663 A1 & EP 1567531 A & WO 2004/044958 A2 & AU 2003287710 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07F7/21(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. C07F7/21, 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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)
 CPlus(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 請求項の番号
X A	Peter C. Junk, Stuart G. Leary, Synthesis and structural characterization of a pyridyl-substituted cyclodisilazane [(6-Me-Apy) ₂ (μ-SiMe) ₂]; (6-Me-ApyH ₂ =6-methyl-2-amino-pyridine), Inorganica Chimica Acta, 2004, 357, p.2195-p.2198	1-5 6-8
X A	US 3140288 A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 1964.07.07, EXAMPLE 9, EXAMPLE 15 & GB 1032052 A & DE 1182661 B	1-5 6-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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 07.11.2012	国際調査報告の発送日 11.12.2012
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) 池田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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 請求項の番号
X	Lutz M. Englehardt et al., Hypervalent Silicon via Thermolysis of a Cadmium Amide: Thermally Stable Magnesium and Zinc Amides [ML ₂], L = N(8-Quinoly1) (SiMe ₃), J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN., 1991, p. 930-p. 932	1 - 5
A	WO 90/14744 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1990.11.29, 第24頁-第35頁 & US 4950950 A & US 4950950 A	1 - 8
A	JP 63-190343 A (富士通株式会社) 1988.08.05, 請求項1 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2006-517517 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 2006.07.27, 全文 & US 2004/0096582 A1 & US 2004/0138489 A1 & US 2009/0084288 A1 & US 2009/0281344 A1 & US 2010/0221914 A1 & US 2010/0285663 A1 & EP 1567531 A & WO 2004/044958 A2 & AU 2003287710 A	1 - 8