

(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2020-74372

(P2020-74372A)

(43) 公開日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06 660	4C037
<b>C07D 307/91</b> (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C07D 307/91	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2019-172584 (P2019-172584)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	令和1年9月24日 (2019.9.24)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2018-52748 (P2018-52748)		神奈川県厚木市長谷398番地
	の分割	(72) 発明者	竹田 恭子
原出願日	平成26年3月24日 (2014.3.24)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-62142 (P2013-62142)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成25年3月25日 (2013.3.25)	(72) 発明者	瀬尾 哲史
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	瀬尾 広美
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	高橋 辰義
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内

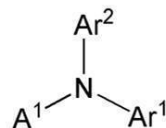
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正孔輸送層用材料

(57) 【要約】

【課題】新規物質として、HOMO準位が低く、ホール輸送性の高い有機化合物を提供する。

【解決手段】一般式(G1)で表される有機化合物である。



(G1)

(式中、Ar<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、Ar<sup>2</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6~13のアリール基を表し、A<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびA<sup>1</sup>が、置換基を有する場合、置換基は、炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士は結合して環を形成してもよい。)

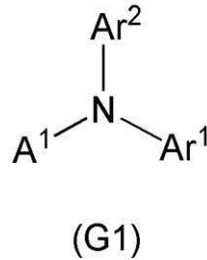
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (G1) で表される第 1 の有機化合物と、  
 第 2 の有機化合物と、  
 ゲスト材料と、を発光層に有し、  
 前記第 1 の有機化合物と、前記第 2 の有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせである発光装置。

## 【化 1】



10

(但し、一般式 (G1) 中、 $\text{Ar}^1$  は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、 $\text{Ar}^2$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $\text{A}^1$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  および  $\text{A}^1$  が、置換基を有する場合、置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士は結合して環を形成してもよい。)

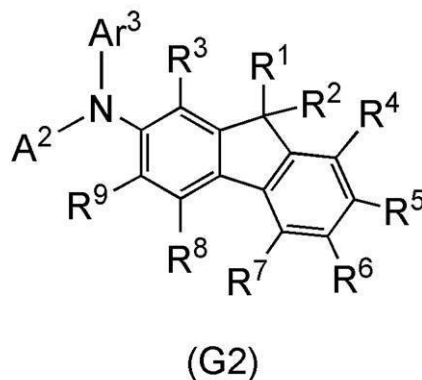
20

## 【請求項 2】

一般式 (G2) で表される第 1 の有機化合物と、  
 第 2 の有機化合物と、  
 ゲスト材料と、を発光層に有し、  
 前記第 1 の有機化合物と、前記第 2 の有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせである発光装置。

30

## 【化 2】



40

(但し、一般式 (G2) 中、 $\text{Ar}^3$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $\text{A}^2$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  は、水素、または炭

50

素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $Ar^3$  および  $A^2$  が置換基を有する場合、 $Ar^3$  および  $A^2$  の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。)

【請求項 3】

一般式 (G3) で表される第 1 の有機化合物と、

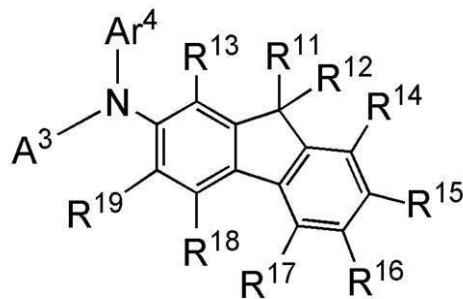
第 2 の有機化合物と、

ゲスト材料と、を発光層に有し、

前記第 1 の有機化合物と、前記第 2 の有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせである発光装置。

10

【化 3】



(G3)

20

(但し、一般式 (G3) 中、 $Ar^4$  は、置換もしくは無置換のビフェニル基を表し、 $A^3$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフランニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、 $R^{11} \sim R^{19}$  は、水素、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $Ar^4$  および  $A^3$  が置換基を有する場合、 $Ar^4$  および  $A^3$  の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。)

30

【請求項 4】

一般式 (G4) で表される第 1 の有機化合物と、

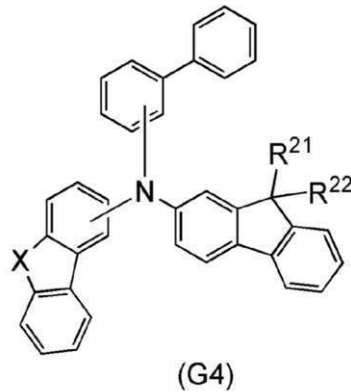
第 2 の有機化合物と、

ゲスト材料と、を発光層に有し、

前記第 1 の有機化合物と、前記第 2 の有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせである発光装置。

40

## 【化 4】



10

(但し、一般式(G4)中、Xは、酸素または硫黄を表し、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、水素、または炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基を表す。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ は結合して環を形成してもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

本発明の一態様は、有機化合物に関する。また、有機化合物を用いた発光素子、発光装置、電子機器、及び照明装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、エレクトロルミネッセンス(EL:Electro Luminescence)を利用した発光素子の研究開発が盛んに行われている。これら発光素子の基本的な構成は、一对の電極間に発光物質を含む層を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、発光物質からの発光を得ることができる。

## 【0003】

このような発光素子は自発光型であるため、液晶ディスプレイに比べ画素の視認性が高く、バックライトが不要である等の利点があり、フラットパネルディスプレイ素子として好適であると考えられている。また、このような発光素子は、薄型軽量に作製できることも大きな利点である。さらに非常に応答速度が速いことも特徴の一つである。

30

## 【0004】

そして、これらの発光素子は膜状に形成することが可能であるため、面状の発光を得ることができる。よって、面状の発光を利用した大面積の素子が容易に形成できる。このことは、白熱電球やLEDに代表される点光源、あるいは蛍光灯に代表される線光源では得難い特色であるため、照明等に応用できる面光源としての利用価値も高い。

## 【0005】

そのエレクトロルミネッセンスを利用した発光素子は、発光物質が有機化合物であるか、無機化合物であるかによって大別できる。発光物質に有機化合物を用い、一对の電極間に当該有機化合物を含む層を設けた有機EL素子の場合、発光素子に電圧を印加することにより、陰極から電子が、陽極から正孔(ホール)がそれぞれ有機化合物を含む層に注入され、電流が流れる。そして、注入した電子及び正孔が有機化合物を励起状態に至らしめ、励起された有機化合物から発光を得るものである。

40

## 【0006】

有機化合物が形成する励起状態の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、一重項励起状態( $S^*$ )からの発光が蛍光、三重項励起状態( $T^*$ )からの発光が燐光と呼ばれている。

## 【0007】

50

このような発光素子に関しては、その素子特性を向上させる上で、物質に依存した問題が多く、これらを克服するために、素子構造の改良や物質開発等が行われている。例えば、特許文献1では、発光効率の高い発光素子を形成するために用いることができる有機化合物として、正孔輸送性の高いカルバゾール誘導体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-298767号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

上述したように、発光素子の特性を向上させる上で、発光素子に適した特性を有する有機化合物の開発が望まれる。本発明の一態様では、HOMO準位が低く、かつ正孔（ホール）輸送性を有する新規な有機化合物を提供する。また、本発明の一態様である新規な有機化合物を用いることにより、発光効率の高い発光素子を提供し、さらに短波長（450nm～550nm程度の範囲）の発光を高い効率で与える発光素子を提供する。

【課題を解決するための手段】

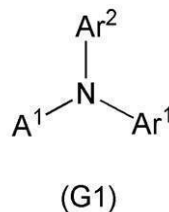
【0010】

本発明の一態様は、HOMO準位が低く、かつ正孔（ホール）輸送性を有する新規な有機化合物である。具体的には、下記一般式（G1）で表される有機化合物である。

20

【0011】

【化1】



30

【0012】

但し、式中、Ar<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、Ar<sup>2</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～13のアリール基を表し、A<sup>1</sup>は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびA<sup>1</sup>が、置換基を有する場合、置換基は、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～13のアリール基とする。なお、アリール基として、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士は結合して環を形成してもよい。

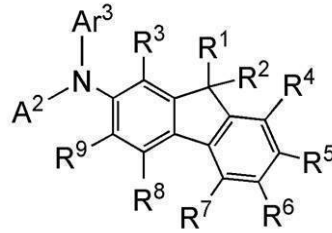
【0013】

また、本発明の別の態様は、下記一般式（G2）で表される有機化合物である。

40

【0014】

## 【化 2】



(G2)

10

## 【0015】

但し、式中、Ar<sup>3</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～13のアリール基を表し、A<sup>2</sup>は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は、水素、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～13のアリール基を表し、Ar<sup>3</sup>およびA<sup>2</sup>が置換基を有する場合、Ar<sup>3</sup>およびA<sup>2</sup>の置換基は、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～13のアリール基とする。なお、アリール基として、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

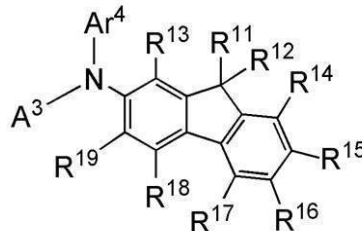
## 【0016】

また、本発明の別の態様は、下記一般式(G3)で表される有機化合物である。

20

## 【0017】

## 【化 3】



(G3)

30

## 【0018】

但し、式中、Ar<sup>4</sup>は、置換もしくは無置換のビフェニル基を表し、A<sup>3</sup>は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、R<sup>11</sup>～R<sup>19</sup>は、水素、または炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～13のアリール基を表し、Ar<sup>4</sup>およびA<sup>3</sup>が置換基を有する場合、Ar<sup>4</sup>およびA<sup>3</sup>の置換基は、炭素数1～4のアルキル基、または炭素数6～13のアリール基とする。なお、アリール基として、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

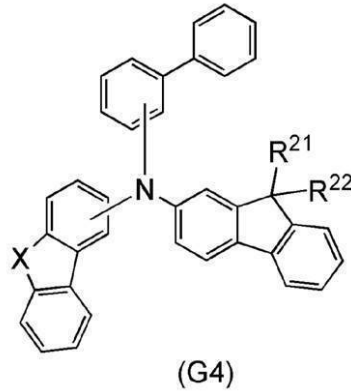
40

## 【0019】

また、本発明の別の態様は、下記一般式(G4)で表される有機化合物である。

## 【0020】

## 【化4】



10

## 【0021】

但し、式中、Xは、酸素または硫黄を表し、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、水素、または炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基を表す。なお、アリール基として、ヘテロアリール基は含まない。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ は結合して環を形成してもよい。

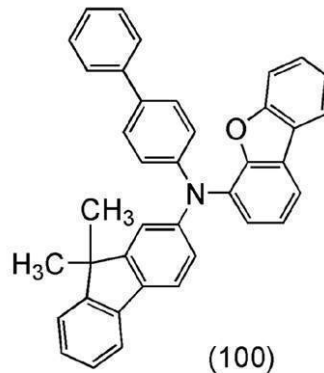
## 【0022】

また、本発明の別の態様は、下記構造式(100)で表される有機化合物である。

20

## 【0023】

## 【化5】



30

## 【0024】

上記一般式(G1)~(G4)および構造式(100)で表される本発明の一態様である有機化合物は、いずれも置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基がアミンの窒素に直接結合した構造を有している。そのため、HOMO準位が低く、正孔(ホール)輸送性の高い有機化合物を形成することができる。

40

## 【0025】

なお、上述した本発明の一態様である有機化合物は、HOMO準位が低く、かつ正孔(ホール)輸送性を有する新規な有機化合物であるのに加えて、別の有機化合物とともに励起錯体(エキサイプレックス)を形成することができる。また、励起錯体を形成する場合には、本発明の一態様である有機化合物のHOMO準位の影響により、正孔(ホール)輸送性を維持しつつ、高いエネルギーを有する励起錯体の形成が可能となる。このことは、同じ系に短波長(例えば、450nm付近から550nm付近の間の範囲)の発光波長を有する、三重項励起エネルギーを発光に変える発光性物質(ゲスト材料)を含む場合に特に有効となる。

## 【0026】

50

したがって、本発明の一態様である有機化合物との組み合わせにより形成される励起錯体と、短波長（例えば、450nm付近から550nm付近の間の範囲）の発光波長を有するゲスト材料とを含む発光層を有する発光素子を形成することにより、発光効率の高い発光素子を提供することができる。

#### 【0027】

また、本発明の一態様は、発光素子を有する発光装置だけでなく、発光装置を有する電子機器および照明装置も範疇に含めるものである。従って、本明細書中における発光装置とは、画像表示デバイス、または光源（照明装置含む）を指す。また、発光装置にコネクタ、例えばFPC（Flexible printed circuit）もしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、TCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子にCOG（Chip On Glass）方式によりIC（集積回路）が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0028】

本発明の一態様により、HOMO準位が低く、かつ正孔（ホール）輸送性を有する新規な有機化合物を提供することができる。また、本発明の一態様である新規な有機化合物を用いることにより、発光効率の高い発光素子、とりわけ短波長（450nm～550nm程度の範囲）の発光を高い効率で与える発光素子を提供することができる。さらに、消費電力が低い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を提供することができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】発光素子の構造について説明する図。

【図2】発光素子の構造について説明する図。

【図3】発光装置について説明する図。

【図4】電子機器について説明する図。

【図5】電子機器について説明する図。

【図6】照明器具について説明する図。

【図7】構造式(100)に示す有機化合物の<sup>1</sup>H-NMRチャート。

【図8】構造式(100)に示す有機化合物の紫外・可視吸収スペクトル及び発光スペクトル。

30

【図9】構造式(100)に示す有機化合物のLC-MS測定結果を示す図。

【図10】実施例の発光素子について説明する図。

【図11】発光素子1の電流密度-輝度特性を示す図。

【図12】発光素子1の電圧-輝度特性を示す図。

【図13】発光素子1の輝度-電流効率特性を示す図。

【図14】発光素子1の電圧-電流特性を示す図。

【図15】発光素子1の発光スペクトルを示す図。

【図16】発光素子1の信頼性を示す図。

【図17】混合膜(A)、混合膜(B)、構造式(100)に示す有機化合物(FrBiF)の膜、2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f,h]キノキサリン(2mDBTBPD Bq-III)の膜、およびN-(1,1'-ピフェニル-4-イル)-9,9-ジメチル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-9H-フルオレン-2-アミン(PCBBiF)の膜の発光スペクトルを示す図。

40

【図18】構造式(103)に示す有機化合物の<sup>1</sup>H-NMRチャート。

【図19】構造式(103)に示す有機化合物の紫外・可視吸収スペクトル及び発光スペクトル。

【図20】構造式(103)に示す有機化合物のLC-MS測定結果を示す図。

【図21】発光素子2の電圧-輝度特性を示す図。

50



【図 2 2】発光素子 2 の輝度 - 電流効率特性を示す図。

【図 2 3】発光素子 2 の電圧 - 電流特性を示す図。

【図 2 4】発光素子 2 の発光スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることが可能である。従って、本発明は以下に示す実施の形態および実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0031】

10

(実施の形態 1)

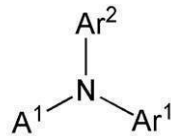
本実施の形態では、本発明の一態様である有機化合物について説明する。

【0032】

本発明の一態様である有機化合物は、下記一般式 (G1) で表される有機化合物である。

【0033】

【化 6】



(G1)

20

【0034】

一般式 (G1) において、Ar<sup>1</sup> は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、Ar<sup>2</sup> は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、A<sup>1</sup> は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup> および A<sup>1</sup> が、置換基を有する場合の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士は結合して環を形成してもよい。

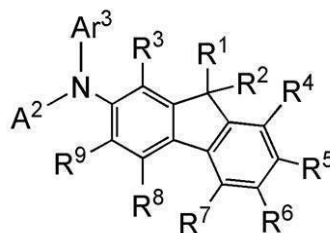
30

【0035】

また、本発明の一態様である有機化合物は、下記一般式 (G2) で表される有機化合物である。

【0036】

【化 7】



(G2)

40

【0037】

一般式 (G2) において、Ar<sup>3</sup> は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール

50

基を表し、 $A^2$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、 $R^1 \sim R^9$  は、水素、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $Ar^3$  および  $A^2$  が置換基を有する場合、 $Ar^3$  および  $A^2$  の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

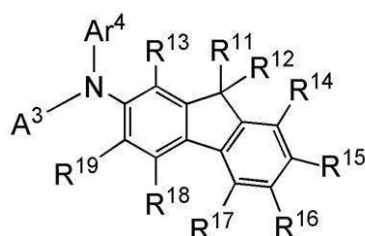
【0038】

また、本発明の一態様である有機化合物は、下記一般式 (G3) で表される有機化合物である。

【0039】

10

【化8】



(G3)

20

【0040】

一般式 (G3) において、 $Ar^4$  は、置換もしくは無置換のビフェニル基を表し、 $A^3$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、 $R^{11} \sim R^{19}$  は、水素、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $Ar^4$  および  $A^3$  が置換基を有する場合、 $Ar^4$  および  $A^3$  の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

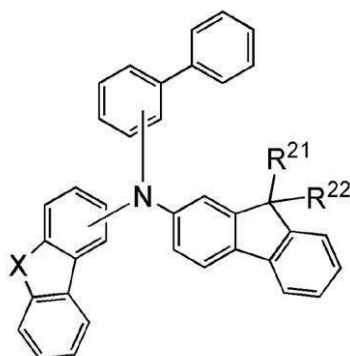
【0041】

30

本発明の一態様である有機化合物は、下記一般式 (G4) で表される有機化合物である。

【0042】

【化9】



(G4)

40

【0043】

一般式 (G4) において、 $X$  は、酸素または硫黄を表し、 $R^{21}$  および  $R^{22}$  は、水素、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表す。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、 $R^{21}$  と  $R^{22}$  は結合して環

50

を形成してもよい。

【0044】

なお、上記一般式(G1)の $Ar^1$ 及び $Ar^2$ 、上記一般式(G2)および(G3)の $Ar^3$ や $Ar^4$ が、置換基を有する場合の置換基である炭素数1~4の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、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、炭素数6~13のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ピフェニル基、ナフチル基、及びフルオレニル基等が挙げられる。また、置換基同士が結合して環を形成してもよく、スピロフルオレニル基は、置換基が結合して環を形成したものとみなす(すなわち、9,9-ジフェニルフルオレニル基において、2つのフェニル基が結合して環を形成したものがスピロフルオレニル基である。)

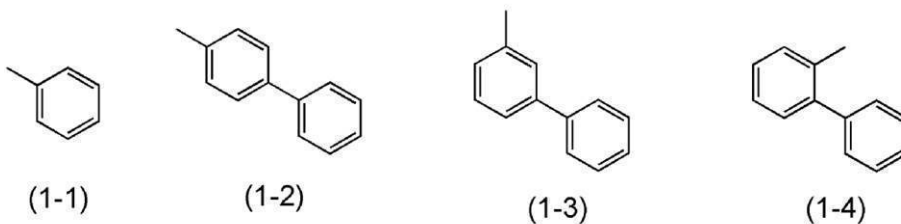
10

【0045】

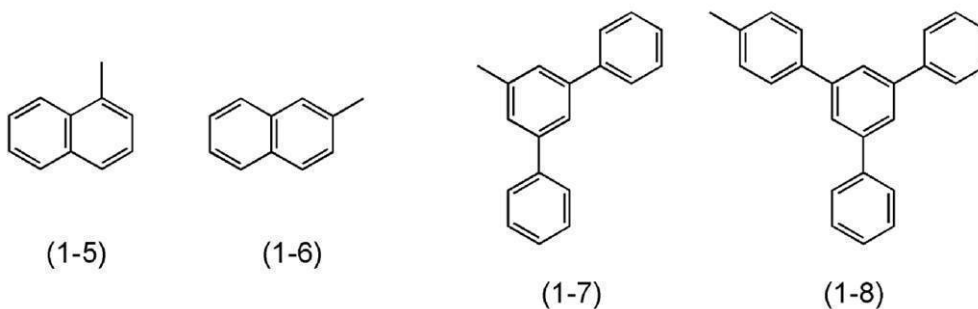
なお、上記一般式(G1)の $Ar^2$ 、上記一般式(G2)の $Ar^3$ の具体例としては、構造式(1-1)~構造式(1-11)に示す置換基が挙げられる。構造式(1-7)~構造式(1-11)は $Ar^2$ 、及び $Ar^3$ が置換基を有する場合の具体例であり、構造式(1-10)は、置換基同士が結合して環を形成した構造を示している。

【0046】

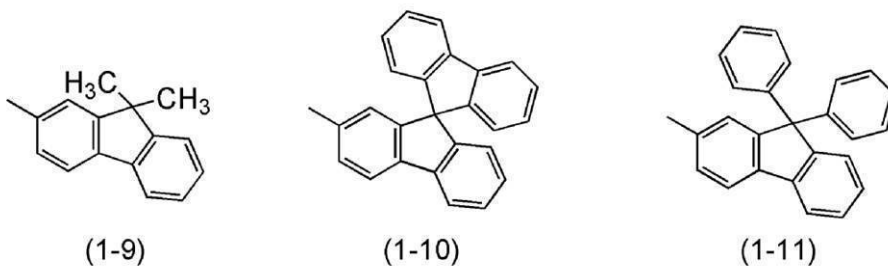
【化10】



20



30



40

【0047】

なお、上記一般式(G2)の $R^1$ ~ $R^9$ 、上記一般式(G3)の $R^{11}$ ~ $R^{19}$ 、上記一般式(G4)の $R^{21}$ および $R^{22}$ における炭素数1~4のアルキル基の具体例として

50

は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、炭素数6～13のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ビフェニル基、ナフチル基、及びフルオレニル基等が挙げられる。また、置換基同士が結合し環を形成してもよく、スピロフルオレニル基は、置換基が結合して環を形成したものとみなす（すなわち、9,9-ジフェニルフルオレニル基において、2つのフェニル基が結合して環を形成したものがスピロフルオレニル基である。）。

【0048】

また、上記一般式(G1)のA<sup>1</sup>、上記一般式(G2)のA<sup>2</sup>、上記一般式(G3)のA<sup>3</sup>が、置換基を有する場合の置換基である、炭素数1～4の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、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、炭素数6～13のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ビフェニル基、ナフチル基、及びフルオレニル基等が挙げられる。

10

【0049】

なお、上記一般式(G1)～(G4)で表される本発明の一態様である有機化合物は、いずれも置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基がアミンの窒素に直接結合した構造とすることにより、HOMO準位が低く、かつ正孔(ホール)輸送性を高めることができるという利点を有している。

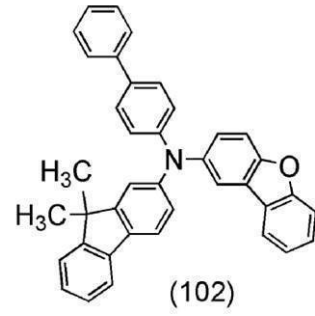
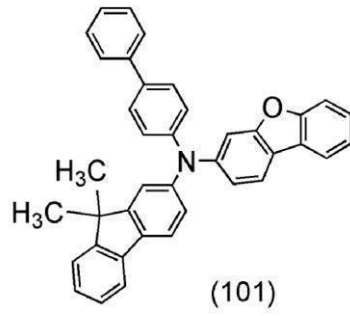
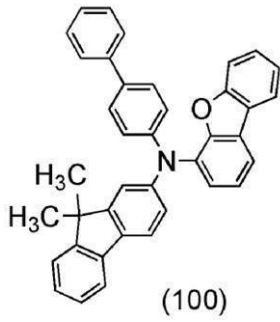
【0050】

次に、上述した本発明の一態様である有機化合物の具体的な構造式を示す。(下記構造式(100)～(161)。)ただし、本発明はこれらに限定されることはない。

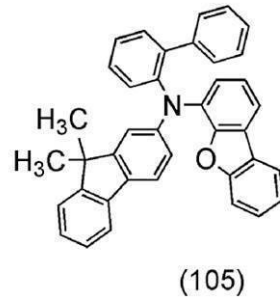
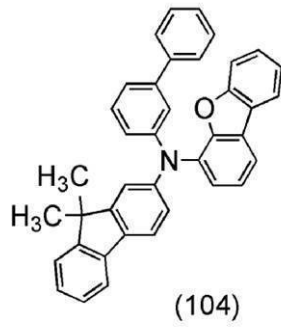
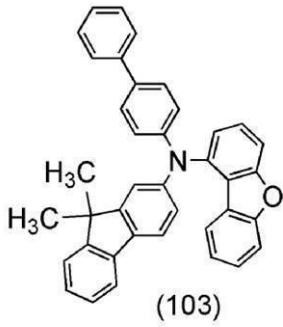
20

【0051】

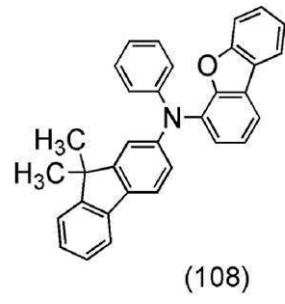
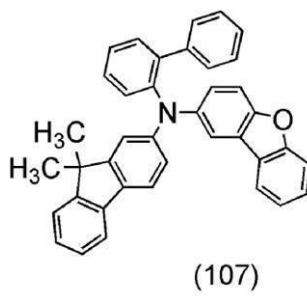
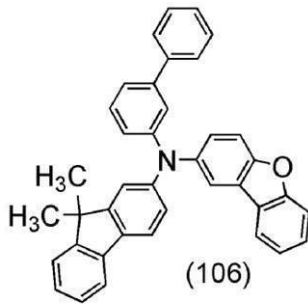
【化 1 1】



10



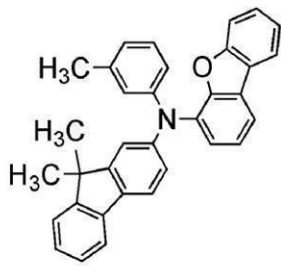
20



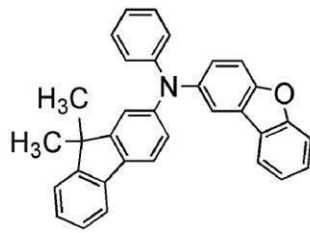
30

【 0 0 5 2】

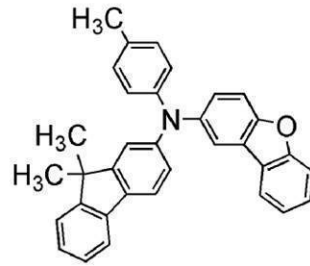
【化 1 2】



(109)

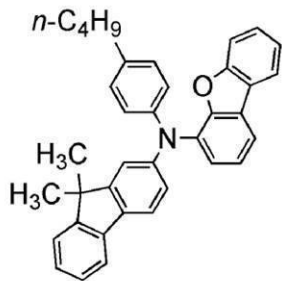


(110)

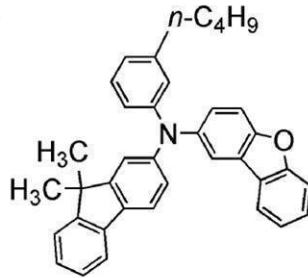


(111)

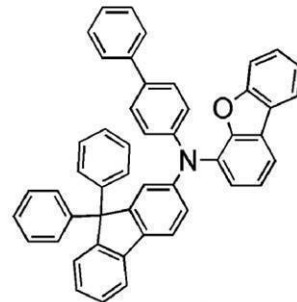
10



(112)

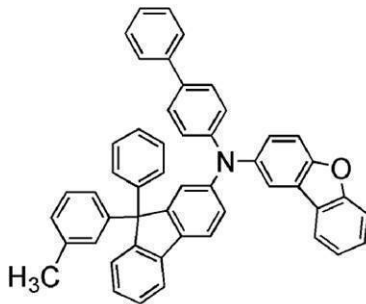


(113)

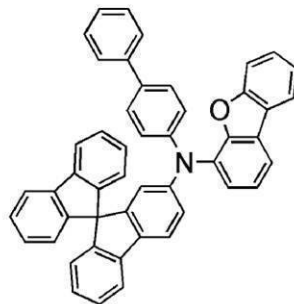


(114)

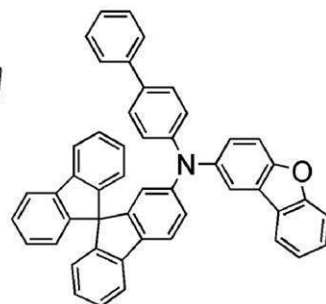
20



(115)



(116)

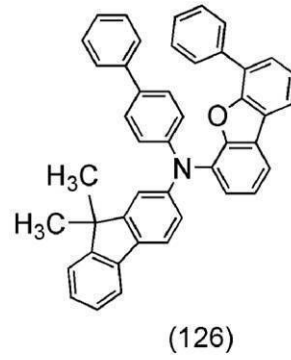
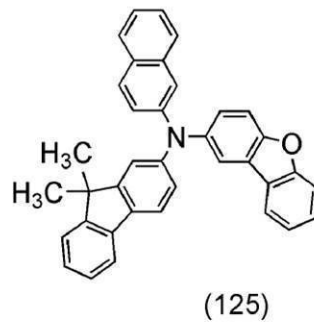
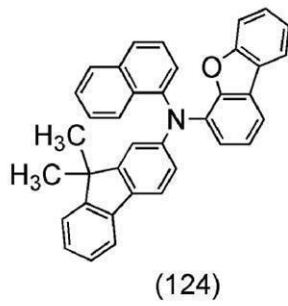
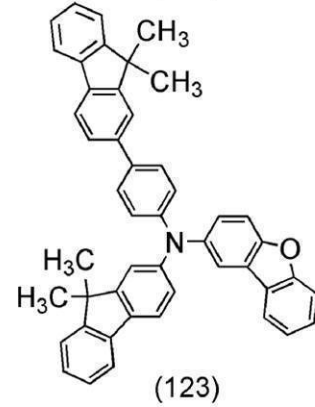
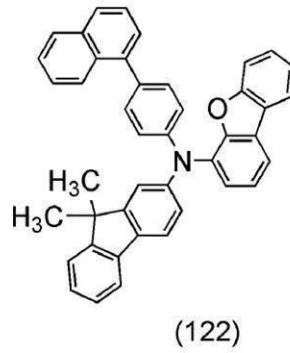
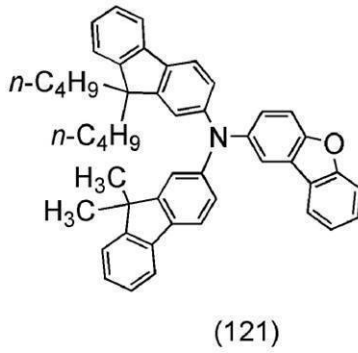
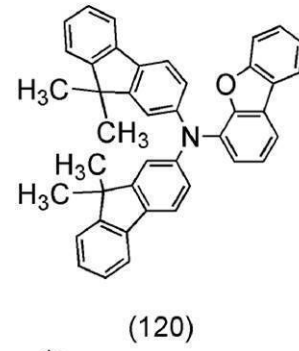
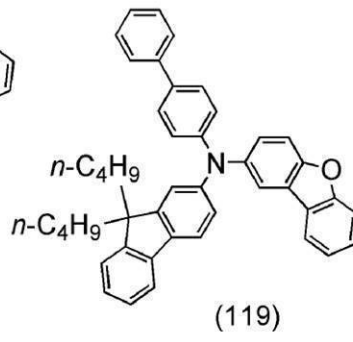
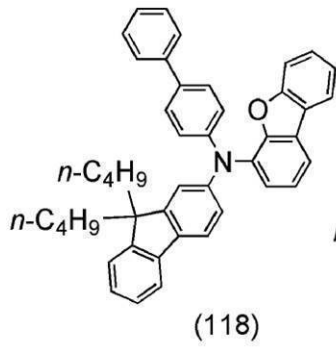


(117)

30

【 0 0 5 3 】

【化 1 3】



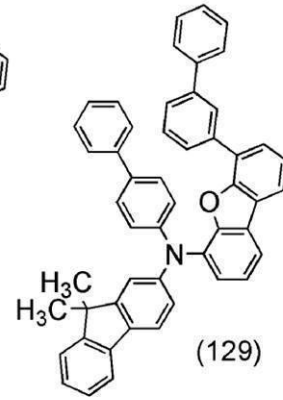
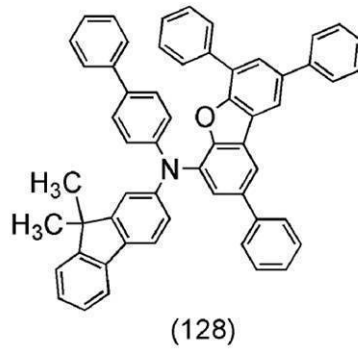
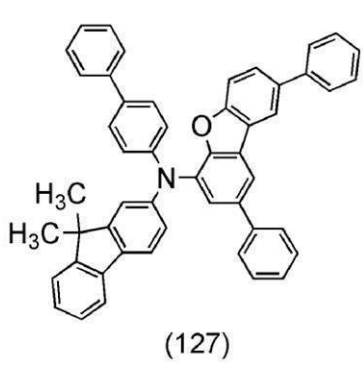
10

20

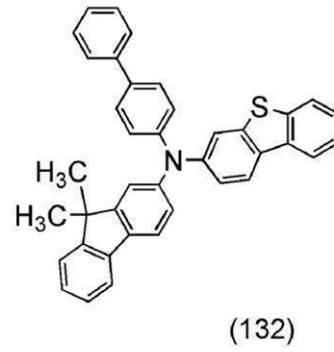
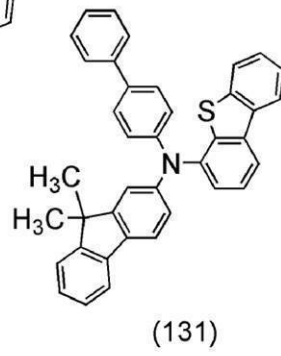
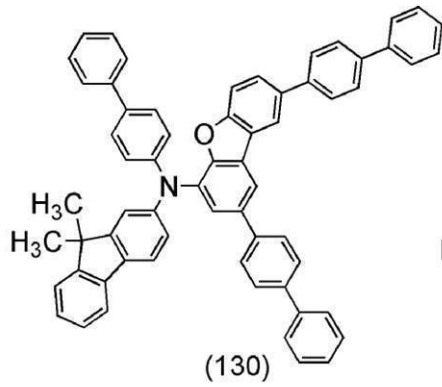
30

【 0 0 5 4】

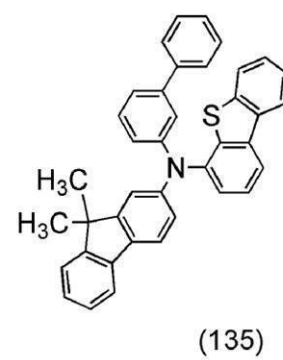
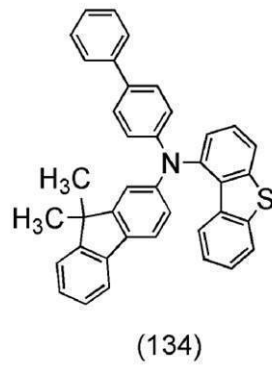
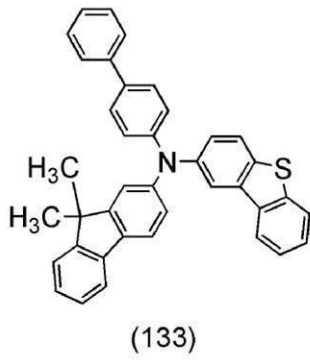
【化 1 4】



10



20

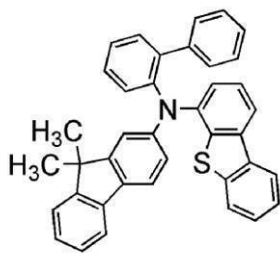


30

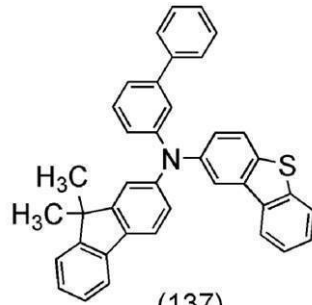
【 0 0 5 5 】



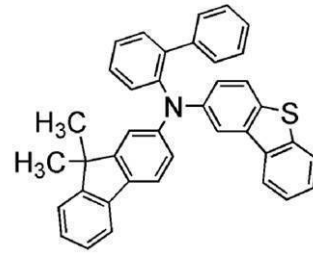
【化 1 5】



(136)

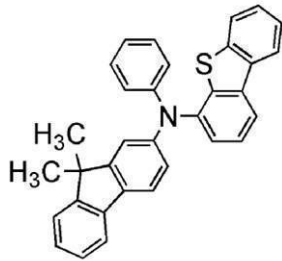


(137)

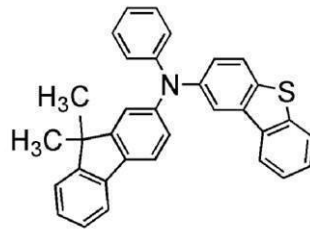


(138)

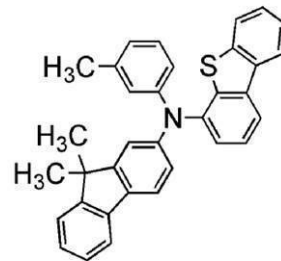
10



(139)

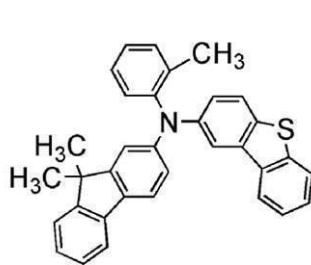


(140)

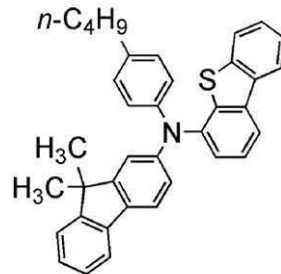


(141)

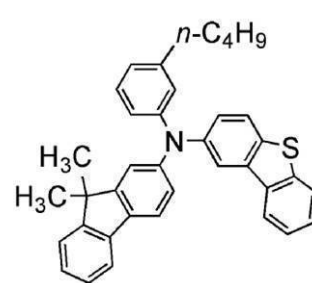
20



(142)



(143)

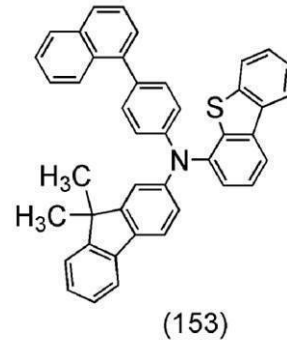
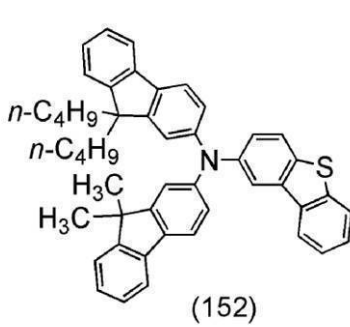
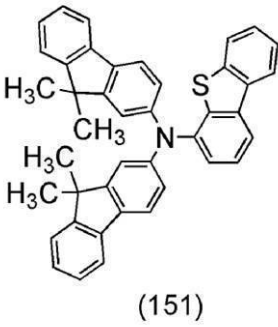
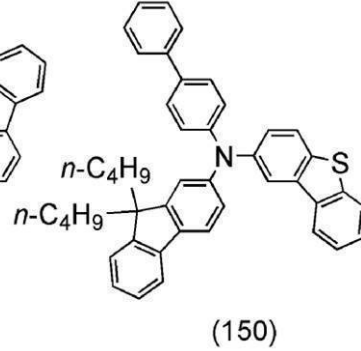
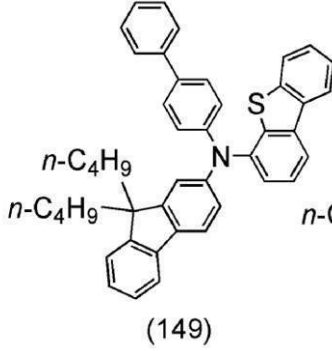
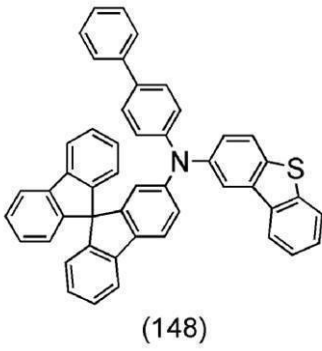
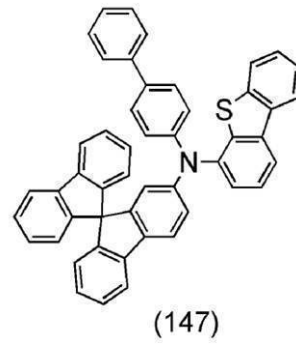
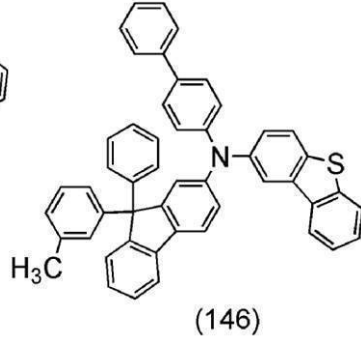
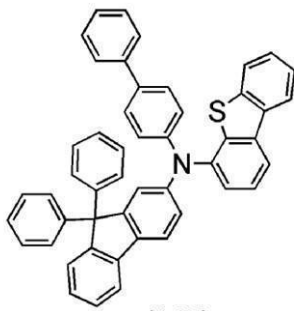


(144)

30

【 0 0 5 6】

【化 1 6】



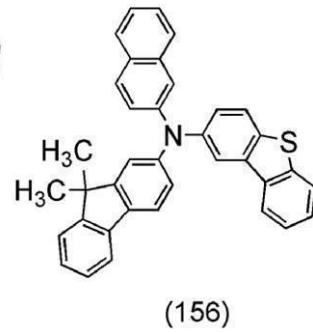
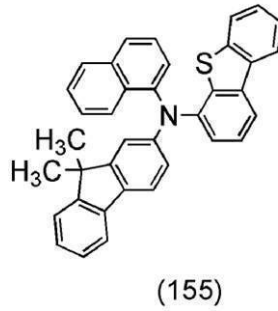
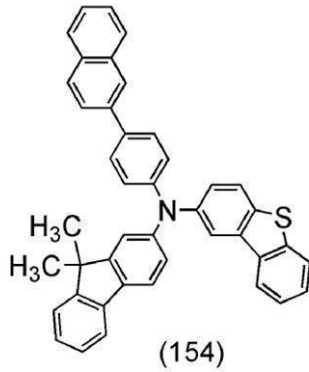
10

20

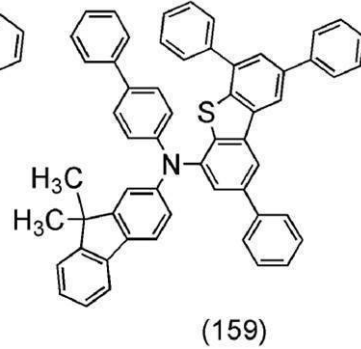
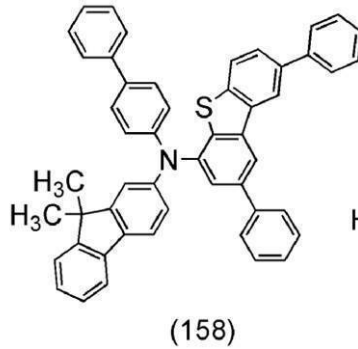
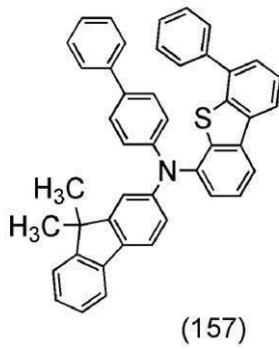
30

【 0 0 5 7】

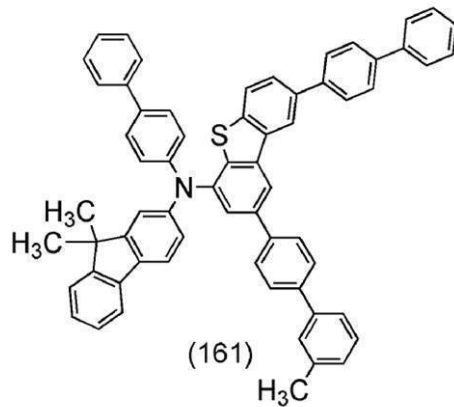
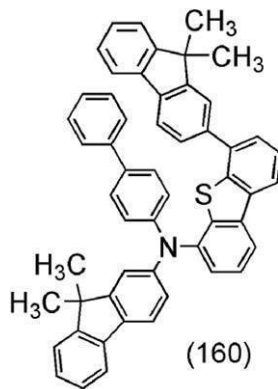
## 【化 17】



10



20



30

## 【0058】

なお、上記構造式(100)～(161)で表される有機化合物は、HOMO準位が低く、かつ正孔(ホール)輸送性を有する新規な有機化合物である。また、他の有機化合物とともに励起錯体を形成することができる。

## 【0059】

次に、本発明の一態様である有機化合物の合成方法の一例について説明する。なお、本発明の一態様の有機化合物の合成方法としては種々の反応を適用することができる。従って、本発明の一態様である有機化合物の合成方法は、以下の合成方法に限定されない。

40

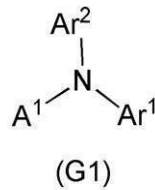
## 【0060】

一般式(G1)で表される本発明の一態様の有機化合物の合成方法

下記一般式(G1)で表される本発明の一態様である有機化合物の合成方法の一例について説明する。

## 【0061】

## 【化 1 8】



## 【0062】

10

なお、一般式 (G1) において、 $\text{Ar}^1$  は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、 $\text{Ar}^2$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $\text{A}^1$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  および  $\text{A}^1$  が、置換基を有する場合、置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。

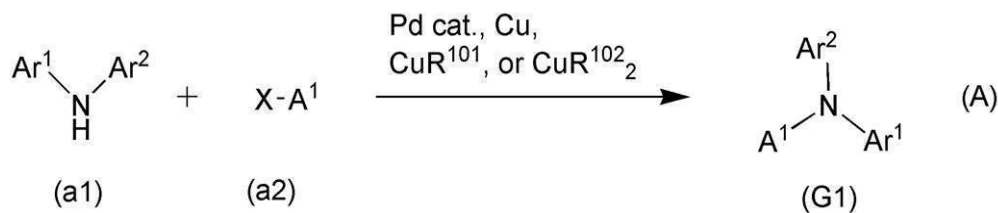
## 【0063】

以下に、一般式 (G1) で表される本発明の一態様である有機化合物の合成スキーム (A) を示す。

## 【0064】

## 【化 1 9】

20



## 【0065】

30

なお、合成スキーム (A) において、 $\text{Ar}^1$  は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表す。 $\text{Ar}^2$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表す。 $\text{A}^1$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表し、 $\text{X}$  は、ハロゲン又はトリフルオロメタンスルホン酸基を表し、好ましくは、臭素又はヨウ素を表す。また、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  および  $\text{A}^1$  が、置換基を有する場合、置換基は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は、炭素数 6 ~ 13 のアリール基として有する。

## 【0066】

上記合成スキーム (A) に示すように、第 2 級ジアリールアミン (a1) とハロゲン化アリール (a2) とを塩基存在下にて金属触媒を用いてカップリングさせることにより、一般式 (G1) で表される有機化合物を得ることができる。

40

## 【0067】

[ハートウィック・ブッフバルト反応を行う場合]

上記合成スキーム (A) において、用いることができるパラジウム触媒としては、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)、酢酸パラジウム (II) 等が挙げられ、該パラジウム触媒の配位子としては、トリ (tert-ブチル) ホスフィンや、トリ (n-ヘキシル) ホスフィンや、トリシクロヘキシルホスフィン等が挙げられる。用いることができる触媒及びその配位子はこれらに限られるものではない。

## 【0068】

なお、合成スキーム (A) において用いることができる塩基としては、ナトリウム t e

50

r t - ブトキシド等の有機塩基や、炭酸カリウム等の無機塩基等が挙げられ、用いることができる溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ただし、用いることができる塩基や溶媒はこれらに限られるものではない。

【0069】

[ウルマン反応を行う場合]

合成スキーム(A)において、R<sup>101</sup>及びR<sup>102</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン又はアセチル基等を表し、ハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、R<sup>101</sup>がヨウ素であるヨウ化銅(I)、又はR<sup>102</sup>がアセチルオキシ基である酢酸銅(II)が好ましい。反応に用いられる銅化合物はこれらに限られるものではない。また、銅化合物の他に銅を用いることができる。合成スキーム(A)において、用いることができる塩基としては、炭酸カリウム等が挙げられる。用いることができる塩基はこれらに限られるものではない。

10

【0070】

合成スキーム(A)において、用いることができる溶媒としては、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)ピリミジノン(DMPU)、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。用いることができる溶媒はこれらに限られるものではない。ウルマン反応では、反応温度が100以上の方がより短時間かつ高収率で目的物が得られるため、沸点の高いDMPU、キシレン、又はトルエンを用いることが好ましい。また、反応温度は150以上のより高い温度が更に好ましいため、より好ましくはDMPUを用いる。

20

【0071】

以上により、本発明の一態様である有機化合物を合成することができる。

【0072】

また、本発明の一態様である有機化合物を用いることで、発光効率の高い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を実現することができる。また、消費電力が低い発光素子、発光装置、電子機器、または照明装置を実現することができる。

【0073】

本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせて用いることができる。

【0074】

(実施の形態2)

本実施の形態では、本発明の一態様として実施の形態1で示した有機化合物を発光層に用いた発光素子について図1を用いて説明する。

30

【0075】

本実施の形態に示す発光素子は、図1に示すように一对の電極(第1の電極(陽極)101と第2の電極(陰極)103)間に発光層113を含むEL層102が挟まれており、EL層102は、発光層113の他に、正孔(または、ホール)注入層111、正孔(または、ホール)輸送層112、電子輸送層114、電子注入層115、電荷発生層(E)116などを含んで形成される。なお、発光層113は、第1の有機化合物と、第2の有機化合物と、三重項励起エネルギーを発光に変える発光性物質(ゲスト材料)とを含んで構成されている。

40

【0076】

このような発光素子に対して電圧を印加することにより、第1の電極101側から注入された正孔と第2の電極103側から注入された電子とが、発光層113において再結合し、第1の有機化合物と、第2の有機化合物とが励起錯体を形成する。そして、励起錯体からのエネルギー移動により、ゲスト材料が発光する。なお、励起錯体を形成する第1の有機化合物または第2の有機化合物には、本発明の一態様として実施の形態1に示した有機化合物を用いることができる。

【0077】

なお、EL層102における正孔注入層111は、正孔輸送性の高い物質とアクセプタ

50

一性物質を含む層であり、アクセプター性物質によって正孔輸送性の高い物質から電子が引き抜かれることにより正孔（ホール）が発生する。従って、正孔注入層 1 1 1 から正孔輸送層 1 1 2 を介して発光層 1 1 3 に正孔が注入される。

【 0 0 7 8 】

また、電荷発生層（E）1 1 6 は、正孔輸送性の高い物質とアクセプター性物質を含む層である。アクセプター性物質によって正孔輸送性の高い物質から電子が引き抜かれるため、引き抜かれた電子が、電子注入性を有する電子注入層 1 1 5 から電子輸送層 1 1 4 を介して発光層 1 1 3 に注入される。

【 0 0 7 9 】

以下に本実施の形態に示す発光素子を作製する上での具体例について説明する。

10

【 0 0 8 0 】

第 1 の電極（陽極）1 0 1 および第 2 の電極（陰極）1 0 3 には、金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。具体的には、酸化インジウム - 酸化スズ（ITO: Indium Tin Oxide）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム - 酸化スズ、酸化インジウム - 酸化亜鉛（Indium Zinc Oxide）、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、チタン（Ti）の他、元素周期表の第 1 族または第 2 族に属する元素、すなわちリチウム（Li）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属、およびカルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等のアルカリ土類金属、マグネシウム（Mg）、およびこれらを含む合金（Mg Ag, Al Li）、ユウロピウム（Eu）、イッテルビウム（Yb）等の希土類金属およびこれらを含む合金、その他グラフェン等を用いることができる。なお、第 1 の電極（陽極）1 0 1 および第 2 の電極（陰極）1 0 3 は、例えばスパッタリング法や蒸着法（真空蒸着法を含む）等により形成することができる。

20

【 0 0 8 1 】

正孔注入層 1 1 1、正孔輸送層 1 1 2、および電荷発生層（E）1 1 6 に用いる正孔輸送性の高い物質としては、例えば、4, 4' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル（略称：NPBまたは - NPD）や N, N' - ビス ( 3 - メチルフエニル ) - N, N' - ジフェニル - [ 1, 1' - ビフェニル ] - 4, 4' - ジアミン（略称：TPD）、4, 4', 4'' - トリス（カルバゾール - 9 - イル）トリフェニルアミン（略称：CTTA）、4, 4', 4'' - トリス（N, N - ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4'' - トリス [ N - ( 3 - メチルフエニル ) - N - フェニルアミノ ] トリフェニルアミン（略称：MTDATA）、4, 4' - ビス [ N - ( スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - イル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニル（略称：BSPB）などの芳香族アミン化合物、3 - [ N - ( 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル ) - N - フェニルアミノ ] - 9 - フェニルカルバゾール（略称：PCzPCA1）、3, 6 - ビス [ N - ( 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル ) - N - フェニルアミノ ] - 9 - フェニルカルバゾール（略称：PCzPCA2）、3 - [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - ( 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル ) アミノ ] - 9 - フェニルカルバゾール（略称：PCzPCN1）等が挙げられる。その他、4, 4' - ジ（N - カルバゾリル）ビフェニル（略称：CBP）、1, 3, 5 - トリス [ 4 - ( N - カルバゾリル ) フェニル ] ベンゼン（略称：TCPB）、9 - [ 4 - ( 10 - フェニル - 9 - アントラセニル ) フェニル ] - 9 H - カルバゾール（略称：CzPA）等のカルバゾール誘導体、等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に  $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  以上の正孔移動度を有する物質である。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。また、本発明の一態様である、実施の形態 1 に示す有機化合物は正孔輸送性が高いため、正孔注入層 1 1 1、正孔輸送層 1 1 2、および電荷発生層（E）1 1 6 に好適に用いることができる。

30

40

【 0 0 8 2 】

50

さらに、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(略称:PVK)、ポリ(4-ビニルトリフェニルアミン)(略称:PVTPA)、ポリ[N-(4-{N'-[4-(4-ジフェニルアミノ)フェニル]フェニル-N'-フェニルアミノ}フェニル)メタクリルアミド](略称:PTPDMA)ポリ[N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン](略称:Poly-TPD)などの高分子化合物を用いることもできる。

【0083】

また、正孔注入層111および電荷発生層(E)116に用いるアクセプター性物質としては、元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化モリブデンが特に好ましい。

10

【0084】

また、発光層113は、発光性の物質を含んで形成されればよいが、ゲスト材料と、ゲスト材料を分散状態にする有機化合物(ホスト材料)を用いて形成するのが好ましい。

【0085】

ここで、ホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動効率を高めるため、分子間のエネルギー移動機構として知られているフェルスター機構(双極子-双極子相互作用)およびデクスター機構(電子交換相互作用)を考慮した上で、ホスト材料の発光スペクトル(一重項励起状態からのエネルギー移動を論じる場合は蛍光スペクトル、三重項励起状態からのエネルギー移動を論じる場合は燐光スペクトル)とゲスト材料の吸収スペクトル(より詳細には、最も長波長(低エネルギー)側の吸収帯)との重なりが大きくなるのが好ましい。しかしながら通常、ホスト材料の蛍光スペクトルを、ゲスト材料の最も長波長(低エネルギー)側の吸収帯と重ねることは困難である。なぜならば、そのようにしてしまうと、ホスト材料の燐光スペクトルは蛍光スペクトルよりも長波長(低エネルギー)側に位置するため、ホスト材料のT1準位がゲスト材料のT1準位を下回ってしまい、ホスト材料からゲスト材料へ効率よくエネルギー移動しないからである。この問題を回避するため、ホスト材料のT1準位がゲスト材料のT1準位を上回るように設計すると、今度はホスト材料の蛍光スペクトルが短波長(高エネルギー)側にシフトするため、その蛍光スペクトルはゲスト材料の最も長波長(低エネルギー)側の吸収帯と重ならなくなる。したがって、ホスト材料の蛍光スペクトルをゲスト材料の最も長波長(低エネルギー)側の吸収帯と重ね、ホスト材料の一重項励起状態からのエネルギー移動を最大限に高めることは、

20

30

【0086】

そこで、本実施形態では、ホスト材料として励起錯体(エキサイプレックスとも言う)を形成する複数の有機化合物を用いることが好ましい。この場合、発光層113におけるキャリア(電子及びホール)の再結合の際にホスト材料である複数の有機化合物(例えば、第1の有機化合物と第2の有機化合物)は、励起錯体を形成する。これにより、発光層113において、第1の有機化合物の蛍光スペクトルおよび第2の有機化合物の蛍光スペクトルは観測されず、より長波長側に位置する励起錯体の発光スペクトルが得られる。そして、励起錯体の発光スペクトルとゲスト材料の吸収スペクトルとの重なりが大きくなるように、第1の有機化合物と第2の有機化合物を選択すれば、一重項励起状態からのエネルギー移動を最大限に高めることができる。なお、三重項励起状態に関しても、励起錯体からのエネルギー移動が生じると考えられる。

40

【0087】

なお、ゲスト材料としては、燐光性化合物(有機金属錯体等)や、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料等であることが好ましい。

【0088】

上記、有機金属錯体の具体例としては、例えば、ビス[2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>]イリジウム(III)テトラキス(1-ピラゾリル)ボラート(略称:FIr6)、ビス[2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C<sup>2'</sup>]イリジウム(III)ピコリナート(略称:FIrpic)、ビス{

50

2 - [ 3 ' , 5 ' - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジナト - N , C <sup>2</sup> ' } イリジウム ( I I I ) ピコリナート ( 略称 : I r ( C F <sub>3</sub> p p y ) <sub>2</sub> ( p i c ) ) 、 ビス [ 2 - ( 4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル)ピリジナト - N , C <sup>2</sup> ' ] イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : F I r a c a c ) 、 トリス ( 2 - フェニルピリジナト)イリジウム ( I I I ) ( 略称 : I r ( p p y ) <sub>3</sub> ) 、 ビス ( 2 - フェニルピリジナト)イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p p y ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( ベンゾ [ h ] キノリナト)イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b z q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 2 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - オキサゾラト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( d p o ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス { 2 - [ 4 ' - ( パーフルオロフェニル)フェニル]ピリジナト - N , C <sup>2</sup> ' } イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p - P F - p h ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 2 - フェニルベンゾチアゾラト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b t ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス [ 2 - ( 2 ' - ベンゾ [ 4 , 5 - ] チエニル)ピリジナト - N , C <sup>3</sup> ' ] イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( b t p ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ビス ( 1 - フェニルイソキノリナト - N , C <sup>2</sup> ' ) イリジウム ( I I I ) アセチルアセトナート ( 略称 : I r ( p i q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ( アセチルアセトナト)ビス [ 2 , 3 - ビス ( 4 - フルオロフェニル)キノキサリナト]イリジウム ( I I I ) ( 略称 : I r ( F d p q ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 ( アセチルアセトナト)ビス ( 2 , 3 , 5 - トリフェニルピラジナト)イリジウム ( I I I ) ( 略称 : I r ( t p p r ) <sub>2</sub> ( a c a c ) ) 、 2 , 3 , 7 , 8 , 1 2 , 1 3 , 1 7 , 1 8 - オクタエチル - 2 1 H , 2 3 H - ポルフィリン白金 ( I I ) ( 略称 : P t O E P ) 、 トリス ( アセチルアセトナト) ( モノフェナントロリン)テルビウム ( I I I ) ( 略称 : T b ( a c a c ) <sub>3</sub> ( P h e n ) ) 、 トリス ( 1 , 3 - ジフェニル - 1 , 3 - プロパンジオナト) ( モノフェナントロリン)ユーロビウム ( I I I ) ( 略称 : E u ( D B M ) <sub>3</sub> ( P h e n ) ) 、 トリス [ 1 - ( 2 - テノイル) - 3 , 3 , 3 - トリフルオロアセトナト] ( モノフェナントロリン)ユーロビウム ( I I I ) ( 略称 : E u ( T T A ) <sub>3</sub> ( P h e n ) ) などが挙げられる。

#### 【 0 0 8 9 】

また、ホスト材料である第 1 の有機化合物、および第 2 の有機化合物としては、励起錯体を生じる組み合わせが好ましく、電子を受け取りやすい化合物 ( 電子トラップ性化合物 ) と、ホールを受け取りやすい化合物 ( 正孔トラップ性化合物 ) とを組み合わせることがより好ましい。

#### 【 0 0 9 0 】

電子を受け取りやすい化合物としては、例えば、2 - [ 3 - ( ジベンゾチオフェン - 4 - イル)フェニル]ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン ( 略称 : 2 m D B T P D B q - I I ) 、 2 - [ 4 - ( 3 , 6 - ジフェニル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル]ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン ( 略称 : 2 C z P D B q - I I I ) 、 7 - [ 3 - ( ジベンゾチオフェン - 4 - イル)フェニル]ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン ( 略称 : 7 m D B T P D B q - I I ) 、 及び、6 - [ 3 - ( ジベンゾチオフェン - 4 - イル)フェニル]ジベンゾ [ f , h ] キノキサリン ( 略称 : 6 m D B T P D B q - I I ) が挙げられる。

#### 【 0 0 9 1 】

また、ホールを受け取りやすい化合物としては、本実施の形態 1 に示す有機化合物を用いることができる。

#### 【 0 0 9 2 】

ホスト材料である第 1 の有機化合物及び第 2 の有機化合物は、上述した有機化合物に限定されることなく、少なくとも本実施の形態 1 に示した有機化合物を含み、励起錯体を形成できる組み合わせであればよい。また、励起錯体の発光スペクトルが、ゲスト材料の吸収スペクトルと重なり、励起錯体の発光スペクトルのピークが、ゲスト材料の最も長波長の吸収帯のピークよりも長波長であればよい。

#### 【 0 0 9 3 】

10

20

30

40

50



なお、電子を受け取りやすい化合物とホールを受け取りやすい化合物で第1の有機化合物と第2の有機化合物を構成する場合、その混合比によってキャリアバランスを制御することができる。具体的には、第1の有機化合物：第2の有機化合物 = 1 : 9 ~ 9 : 1の範囲が好ましい。

【0094】

上記構成により、発光層113からは、発光効率の高い燐光発光を得ることができる。

【0095】

電子輸送層114は、電子輸送性の高い物質を含む層である。電子輸送層114には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq<sub>3</sub>)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Almq<sub>3</sub>)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[*h*]キノリナト)ベリリウム(略称: BeBq<sub>2</sub>)、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(略称: BAAlq)、ビス[2-(2-ヒドロキシ

フェニル)ベンズオキサゾラト]亜鉛(略称: Zn(BOX)<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: Zn(BTZ)<sub>2</sub>)などの金属錯体を用いることができる。また、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称: PBD)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称: OXD-7)、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4''-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称: TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称: p-EtTAZ)、バソフェナントロリン(略称: BPhen)、バソキュプロイン(略称: BCP)、4,4'-ビス(5-メチルベンゾオキサゾール-2-イル)スチルベン(略称: BzOs)などの複素芳香族化合物も用いることができる。また、ポリ(2,5-ピリジンジイル)(略称: PPy)、ポリ[(9,9-ジヘキシルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(ピリジン-3,5-ジイル)](略称: PF-Py)、ポリ[(9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ジイル)-co-(2,2'-ピピリジン-6,6'-ジイル)](略称: PF-BPy)のような高分子化合物を用いることもできる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、上記以外の物質を電子輸送層114として用いてもよい。

【0096】

また、電子輸送層114は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

【0097】

電子注入層115は、電子注入性の高い物質を含む層である。電子注入層115には、フッ化リチウム(LiF)、フッ化セシウム(CsF)、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)、リチウム酸化物(LiO<sub>x</sub>)等のようなアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を用いることができる。また、フッ化エルビウム(ErF<sub>3</sub>)のような希土類金属化合物を用いることができる。また、上述した電子輸送層114を構成する物質を用いることもできる。

【0098】

あるいは、電子注入層115に、有機化合物と電子供与体(ドナー)とを混合してなる複合材料を用いてもよい。このような複合材料は、電子供与体によって有機化合物に電子が発生するため、電子注入性および電子輸送性に優れている。この場合、有機化合物としては、発生した電子の輸送に優れた材料であることが好ましく、具体的には、例えば上述した電子輸送層114を構成する物質(金属錯体や複素芳香族化合物等)を用いることができる。電子供与体としては、有機化合物に対し電子供与性を示す物質であればよい。具体的には、アルカリ金属やアルカリ土類金属や希土類金属が好ましく、リチウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、エルビウム、イッテルビウム等が挙げられる。また、ア

10

20

30

40

50

ルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物が好ましく、リチウム酸化物、カルシウム酸化物、バリウム酸化物等が挙げられる。また、酸化マグネシウムのようなルイス塩基を用いることもできる。また、テトラシアフルバレン（略称：TTF）等の有機化合物を用いることもできる。

【0099】

なお、上述した正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、電子輸送層114、電子注入層115、電荷発生層(E)116は、それぞれ、蒸着法（真空蒸着法を含む）、インクジェット法、塗布法等の方法で形成することができる。

【0100】

上述した発光素子は、第1の電極101および第2の電極103との間に与えられる電位差により電流が流れ、EL層102において正孔と電子とが再結合することにより発光する。そして、この発光は、第1の電極101および第2の電極103のいずれか一方または両方を通して外部に取り出される。従って、第1の電極101および第2の電極103のいずれか一方、または両方が透光性を有する電極となる。

10

【0101】

本実施の形態で示した発光素子は、発光層において、本発明の一態様である有機化合物を含んで形成される励起錯体からのエネルギー移動により、ゲスト材料に基づく燐光発光が得られることから、従来の発光素子に比べて、高効率な発光素子を実現することができる。

【0102】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示す構成と適宜組み合わせることができるものとする。

20

【0103】

（実施の形態3）

本実施の形態では、本発明の一態様として、電荷発生層を挟んでEL層を複数有する構造の発光素子（以下、タンデム型発光素子という）について説明する。

【0104】

本実施の形態に示す発光素子は、図2（A）に示すように一对の電極（第1の電極301および第2の電極304）間に、複数のEL層（第1のEL層302（1）、第2のEL層302（2））を有するタンデム型発光素子である。

30

【0105】

本実施の形態において、第1の電極301は、陽極として機能する電極であり、第2の電極304は陰極として機能する電極である。なお、第1の電極301および第2の電極304は、実施の形態2と同様な構成を用いることができる。また、複数のEL層（第1のEL層302（1）、第2のEL層302（2））は、実施の形態2で示したEL層と同様な構成であっても良いが、いずれかが同様の構成であっても良い。すなわち、第1のEL層302（1）と第2のEL層302（2）は、同じ構成であっても異なる構成であってもよく、その構成は実施の形態2と同様なものを適用することができる。

【0106】

また、複数のEL層（第1のEL層302（1）、第2のEL層302（2））の間には、電荷発生層(I)305が設けられている。電荷発生層(I)305は、第1の電極301と第2の電極304に電圧を印加したときに、一方のEL層に電子を注入し、他方のEL層に正孔を注入する機能を有する。本実施の形態の場合には、第1の電極301に第2の電極304よりも電位が高くなるように電圧を印加すると、電荷発生層(I)305から第1のEL層302（1）に電子が注入され、第2のEL層302（2）に正孔が注入される。

40

【0107】

なお、電荷発生層(I)305は、光の取り出し効率の点から、可視光に対して透光性を有する（具体的には、電荷発生層(I)305の可視光の透過率が、40%以上）ことが好ましい。また、電荷発生層(I)305は、第1の電極301や第2の電極304よ

50

りも低い導電率であっても機能する。

【0108】

電荷発生層(I)305は、正孔輸送性の高い有機化合物に電子受容体(アクセプター)が添加された構成であっても、電子輸送性の高い有機化合物に電子供与体(ドナー)が添加された構成であってもよい。また、これらの両方の構成が積層されていても良い。

【0109】

正孔輸送性の高い有機化合物に電子受容体が添加された構成とする場合において、正孔輸送性の高い有機化合物としては、例えば、NPBやTPD、TDATA、MTDATA、BSPBなどの芳香族アミン化合物等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質である。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い有機化合物であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

10

【0110】

また、電子受容体としては、7,7,8,8-テトラシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン(略称:F<sub>4</sub>-TCNQ)、クロラニル等を挙げることができる。また元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガン、酸化レニウムは電子受容性が高いため好ましい。中でも特に、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0111】

一方、電子輸送性の高い有機化合物に電子供与体が添加された構成とする場合において、電子輸送性の高い有機化合物としては、例えば、Alq、Almq<sub>3</sub>、BeBq<sub>2</sub>、BALqなど、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等を用いることができる。また、この他、Zn(BOX)<sub>2</sub>、Zn(BTZ)<sub>2</sub>などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体なども用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、PBDやOXD-7、TAZ、BPhen、BCPなども用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い有機化合物であれば、上記以外の物質を用いても構わない。

20

【0112】

また、電子供与体としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属または希土類金属または元素周期表における第2、第13族に属する金属およびその酸化物、炭酸塩を用いることができる。具体的には、リチウム(Li)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、イッテルビウム(Yb)、インジウム(In)、酸化リチウム、炭酸セシウムなどを用いることが好ましい。また、テトラチアナフタセンのような有機化合物を電子供与体として用いてもよい。

30

【0113】

本実施の形態では、EL層を2層有する発光素子について説明したが、図2(B)に示すように、n層(ただし、nは、3以上)のEL層(302(1)~302(n))を積層した発光素子についても、同様に適用することが可能である。本実施の形態に係る発光素子のように、一对の電極間に複数のEL層を有する場合、EL層とEL層との間にそれぞれ電荷発生層(I)(305(1)~305(n-1))を配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度領域での発光が可能である。電流密度を低く保てるため、長寿命素子を実現できる。また、大きな発光面を有する発光装置、電子機器、及び照明装置等に応用した場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となる。

40

【0114】

また、それぞれのEL層の発光色を異なるものにするすることで、発光素子全体として、所望の色の発光を得ることができる。例えば、2つのEL層を有する発光素子において、第1のEL層の発光色と第2のEL層の発光色を補色の関係になるようにすることで、発光

50

素子全体として白色発光する発光素子を得ることも可能である。なお、補色とは、混合すると無彩色になる色同士の関係をいう。つまり、補色の関係にある色の光を互いに混合すると、白色発光を得ることができる。

【0115】

また、3つのEL層を有する発光素子の場合でも同様であり、例えば、第1のEL層の発光色が赤色であり、第2のEL層の発光色が緑色であり、第3のEL層の発光色が青色である場合、発光素子全体としては、白色発光を得ることができる。

【0116】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせることができる。

【0117】

(実施の形態4)

本実施の形態では、本発明の一態様である発光素子を適用して作製された発光装置について説明する。

【0118】

また、上記発光装置は、パッシブマトリクス型の発光装置でもアクティブマトリクス型の発光装置でもよい。なお、本実施の形態に示す発光装置には、他の実施形態で説明した発光素子を適用することが可能である。

【0119】

本実施の形態では、アクティブマトリクス型の発光装置について図3を用いて説明する。

【0120】

なお、図3(A)は発光装置を示す上面図であり、図3(B)は図3(A)を鎖線A-A'で切断した断面図である。本実施の形態に係るアクティブマトリクス型の発光装置は、素子基板501上に設けられた画素部502と、駆動回路部(ソース線駆動回路)503と、駆動回路部(ゲート線駆動回路)504(504a及び504b)と、を有する。画素部502、駆動回路部503、及び駆動回路部504は、シール材505によって、素子基板501と封止基板506との間に封止されている。

【0121】

また、素子基板501上には、駆動回路部503、及び駆動回路部504に外部からの信号(例えば、ビデオ信号、クロック信号、スタート信号、又はリセット信号等)や電位を伝達する外部入力端子を接続するための引き回し配線507が設けられる。ここでは、外部入力端子としてFPC(フレキシブルプリントサーキット)508を設ける例を示している。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基板(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

【0122】

次に、断面構造について図3(B)を用いて説明する。素子基板501上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、ソース線駆動回路である駆動回路部503と、画素部502が示されている。

【0123】

駆動回路部503はnチャンネル型FET509とpチャンネル型FET510とを組み合わせたCMOS回路が形成される例を示している。なお、駆動回路部を形成する回路は、種々のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、スタガ型、逆スタガ型いずれのFETを用いてもよい。さらに、FETに用いられる半導体膜の結晶性についても特に限定されず、非晶質でも結晶性を有していてもよい。また、半導体材料としては、IV族(ケイ素、ガリウム等)半導体、化合物半導体(酸化物半導体を含む)の他、有機半導体等を用いることができる。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に駆動回路を形成することもできる。

10

20

30

40

50

## 【0124】

また、画素部502はスイッチング用FET511と、電流制御用FET512と電流制御用FET512の配線(ソース電極又はドレイン電極)に電氣的に接続された第1の電極(陽極)513とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極(陽極)513の端部を覆って絶縁物514が形成されている。

## 【0125】

また、上層に積層形成される膜の被覆性を良好なものとするため、絶縁物514の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにするのが好ましい。例えば、絶縁物514の材料として、ネガ型の感光性樹脂、或いはポジ型の感光性樹脂のいずれかを使用することができ、有機化合物に限らず無機化合物、例えば、酸化珪素、酸化窒化珪素等、の両者を使用することができる。

10

## 【0126】

第1の電極(陽極)513上には、EL層515及び第2の電極(陰極)516が積層形成されている。EL層515は、少なくとも発光層が設けられている。また、EL層515には、発光層の他に正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電荷発生層等を適宜設けることができる。

## 【0127】

なお、第1の電極(陽極)513、EL層515及び第2の電極(陰極)516との積層構造で、発光素子517が形成されている。第1の電極(陽極)513、EL層515及び第2の電極(陰極)516に用いる材料としては、実施の形態2に示す材料を用いることができる。また、ここでは図示しないが、第2の電極(陰極)516は外部入力端子であるFPC508に電氣的に接続されている。

20

## 【0128】

また、図3(B)に示す断面図では発光素子517を1つのみ図示しているが、画素部502において、複数の発光素子がマトリクス状に配置されているものとする。画素部502には、3種類(R、G、B)の発光が得られる発光素子をそれぞれ選択的に形成し、フルカラー表示可能な発光装置を形成することができる。また、カラーフィルタと組み合わせることによってフルカラー表示可能な発光装置としてもよい。

## 【0129】

さらに、シール材505で封止基板506を素子基板501と貼り合わせることにより、素子基板501、封止基板506、およびシール材505で囲まれた空間518に発光素子517が備えられた構造になっている。なお、空間518には、不活性気体(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、シール材505で充填される構成も含むものとする。

30

## 【0130】

なお、シール材505にはエポキシ系樹脂やガラスフリットを用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板506に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP(Fiber-Reinforced Plastics)、PVF(ポリビニルフロライド)、ポリエステルまたはアクリル樹脂等からなるプラスチック基板を用いることができる。シール材としてガラスフリットを用いる場合には、接着性の観点から素子基板501及び封止基板506はガラス基板であることが好ましい。

40

## 【0131】

以上のようにして、アクティブマトリクス型の発光装置を得ることができる。

## 【0132】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成を適宜組み合わせて用いることができる。

## 【0133】

(実施の形態5)

本実施の形態では、本発明の一態様である発光素子を適用して作製された発光装置を用

50

いて完成させた様々な電子機器の一例について、図4、図5を用いて説明する。

【0134】

発光装置を適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、又はテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。これらの電子機器の具体例を図4に示す。

【0135】

図4（A）は、テレビジョン装置の一例を示している。テレビジョン装置7100は、筐体7101に表示部7103が組み込まれている。表示部7103により、映像を表示することが可能であり、発光装置を表示部7103に用いることができる。また、ここでは、スタンド7105により筐体7101を支持した構成を示している。

10

【0136】

テレビジョン装置7100の操作は、筐体7101が備える操作スイッチや、別体のリモコン操作機7110により行うことができる。リモコン操作機7110が備える操作キー7109により、チャンネルや音量の操作を行うことができ、表示部7103に表示される映像を操作することができる。また、リモコン操作機7110に、当該リモコン操作機7110から出力する情報を表示する表示部7107を設ける構成としてもよい。

【0137】

なお、テレビジョン装置7100は、受信機やモデムなどを備えた構成とする。受信機により一般のテレビ放送の受信を行うことができ、さらにモデムを介して有線又は無線による通信ネットワークに接続することにより、一方向（送信者から受信者）又は双方向（送信者と受信者間、あるいは受信者間同士など）の情報通信を行うことも可能である。

20

【0138】

図4（B）はコンピュータであり、本体7201、筐体7202、表示部7203、キーボード7204、外部接続ポート7205、ポインティングデバイス7206等を含む。なお、コンピュータは、発光装置をその表示部7203に用いることにより作製することができる。

【0139】

図4（C）は、スマートウォッチであり、筐体7302、表示パネル7304、操作ボタン7311、7312、接続端子7313、バンド7321、留め金7322、等を有する。

30

【0140】

ベゼル部分を兼ねる筐体7302に搭載された表示パネル7304は、非矩形形状の表示領域を有している。表示パネル7304は、時刻を表すアイコン7305、その他のアイコン7306等を表示することができる。

【0141】

なお、図4（C）に示すスマートウォッチは、様々な機能を有することができる。例えば、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示部に表示する機能、タッチパネル機能、カレンダー、日付又は時刻などを表示する機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、無線通信機能、無線通信機能を用いて様々なコンピュータネットワークに接続する機能、無線通信機能を用いて様々なデータの送信又は受信を行う機能、記録媒体に記録されているプログラム又はデータを読み出して表示部に表示する機能、等を有することができる。

40

【0142】

また、筐体7302の内部に、スピーカ、センサ（力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、に問い又は赤外線を測定する機能を含むもの）、マイクロフォン等を有することができる。なお、スマートウォッチは、発光装置をその表示パネル7304に用いることにより作製することができる。

50

## 【 0 1 4 3 】

図 4 ( D ) は、携帯電話機の一例を示している。携帯電話機 7 4 0 0 は、筐体 7 4 0 1 に組み込まれた表示部 7 4 0 2 の他、操作ボタン 7 4 0 3、外部接続ポート 7 4 0 4、スピーカ 7 4 0 5、マイク 7 4 0 6などを備えている。なお、携帯電話機 7 4 0 0 は、発光装置を表示部 7 4 0 2 に用いることにより作製される。

## 【 0 1 4 4 】

図 4 ( D ) に示す携帯電話機 7 4 0 0 は、表示部 7 4 0 2 を指などで触れることで、情報を入力することができる。また、電話を掛ける、或いはメールを作成するなどの操作は、表示部 7 4 0 2 を指などで触れることにより行うことができる。

## 【 0 1 4 5 】

表示部 7 4 0 2 の画面は主として 3 つのモードがある。第 1 は、画像の表示を主とする表示モードであり、第 2 は、文字等の情報の入力を主とする入力モードである。第 3 は表示モードと入力モードの 2 つのモードが混合した表示 + 入力モードである。

## 【 0 1 4 6 】

例えば、電話を掛ける、或いはメールを作成する場合は、表示部 7 4 0 2 を文字の入力を主とする文字入力モードとし、画面に表示させた文字の入力操作を行えばよい。この場合、表示部 7 4 0 2 の画面のほとんどにキーボード又は番号ボタンを表示させることが好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

また、携帯電話機 7 4 0 0 内部に、ジャイロセンサや加速度センサ等の検出器を設けることで、携帯電話機 7 4 0 0 の向き ( 縦か横か ) を判断して、表示部 7 4 0 2 の画面表示を自動的に切り替えるようにすることができる。

## 【 0 1 4 8 】

また、画面モードの切り替えは、表示部 7 4 0 2 を触れること、又は筐体 7 4 0 1 の操作ボタン 7 4 0 3 の操作により行われる。また、表示部 7 4 0 2 に表示される画像の種類によって切り替えるようにすることもできる。例えば、表示部に表示する画像信号が動画のデータであれば表示モード、テキストデータであれば入力モードに切り替える。

## 【 0 1 4 9 】

また、入力モードにおいて、表示部 7 4 0 2 の光センサで検出される信号に基づき、表示部 7 4 0 2 のタッチ操作による入力が一定期間ないと判断される場合には、画面のモードを入力モードから表示モードに切り替えるように制御してもよい。

## 【 0 1 5 0 】

表示部 7 4 0 2 は、イメージセンサとして機能させることもできる。例えば、表示部 7 4 0 2 に掌や指で触れ、掌紋、指紋等を撮像することで、本人認証を行うことができる。また、表示部に近赤外光を発光するセンシング用光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

## 【 0 1 5 1 】

図 5 ( A ) 及び図 5 ( B ) は 2 つ折り可能なタブレット型端末である。図 5 ( A ) は、開いた状態であり、タブレット型端末は、筐体 9 6 3 0、表示部 9 6 3 1 a、表示部 9 6 3 1 b、表示モード切り替えスイッチ 9 0 3 4、電源スイッチ 9 0 3 5、省電力モード切り替えスイッチ 9 0 3 6、留め具 9 0 3 3、操作スイッチ 9 0 3 8、を有する。なお、当該タブレット端末は、発光装置を表示部 9 6 3 1 a、表示部 9 6 3 1 b の一方又は両方に用いることにより作製される。

## 【 0 1 5 2 】

表示部 9 6 3 1 a は、一部をタッチパネルの領域 9 6 3 2 a とすることができ、表示された操作キー 9 6 3 7 にふれることでデータ入力を行うことができる。なお、表示部 9 6 3 1 a においては、一例として半分の領域が表示のみの機能を有する構成、もう半分の領域がタッチパネルの機能を有する構成を示しているが該構成に限定されない。表示部 9 6 3 1 a の全ての領域がタッチパネルの機能を有する構成としても良い。例えば、表示部 9 6 3 1 a の全面をキーボードボタンを表示させてタッチパネルとし、表示部 9 6 3 1 b を

10

20

30

40

50

表示画面として用いることができる。

【0153】

また、表示部9631bにおいても表示部9631aと同様に、表示部9631bの一部をタッチパネルの領域9632bとすることができる。また、タッチパネルのキーボード表示切り替えボタン9639が表示されている位置に指やスタイラスなどでふれることで表示部9631bにキーボードボタン表示することができる。

【0154】

また、タッチパネルの領域9632aとタッチパネルの領域9632bに対して同時にタッチ入力することもできる。

【0155】

また、表示モード切り替えスイッチ9034は、縦表示または横表示などの表示の向きを切り替え、白黒表示やカラー表示の切り替えなどを選択できる。省電力モード切り替えスイッチ9036は、タブレット型端末に内蔵している光センサで測定される使用時の外光の光量に応じて表示の輝度を最適なものとすることができる。タブレット型端末は光センサだけでなく、ジャイロセンサや加速度センサ等の検出器を内蔵させてもよい。

【0156】

また、図5(A)では表示部9631bと表示部9631aの表示面積が同じ例を示しているが特に限定されず、一方のサイズともう一方のサイズが異なってもよく、表示の仕様も異なってもよい。例えば一方が他方よりも高精細な表示を行える表示パネルとしてもよい。

【0157】

図5(B)は、閉じた状態であり、タブレット型端末は、筐体9630、太陽電池9633、充放電制御回路9634、バッテリー9635、DCDCコンバータ9636を有する。

【0158】

なお、タブレット型端末は2つ折り可能なため、未使用時に筐体9630を閉じた状態にすることができる。従って、表示部9631a、表示部9631bを保護できるため、耐久性に優れ、長期使用の観点からも信頼性の優れたタブレット型端末を提供できる。

【0159】

また、この他にも図5(A)及び図5(B)に示したタブレット型端末は、カレンダー、日付又は時刻などの様々な情報を静止画、動画、あるいはテキスト画像として表示部に表示する機能、表示部に表示した情報をタッチ入力操作又は編集するタッチ入力機能、様々なソフトウェア(プログラム)によって処理を制御する機能、等を有することができる。

【0160】

タブレット型端末の表面に装着された太陽電池9633によって、電力をタッチパネル、表示部、または映像信号処理部等に供給することができる。なお、太陽電池9633は、筐体9630の片面または両面に設けることができ、バッテリー9635の充電を効率的に行う構成とすることができる。なおバッテリー9635としては、リチウムイオン電池を用いると、小型化を図れる等の利点がある。

【0161】

また、図5(B)に示す充放電制御回路9634の構成、及び動作について図5(C)にブロック図を示し説明する。図5(C)には、太陽電池9633、バッテリー9635、DCDCコンバータ9636、コンバータ9638、スイッチSW1乃至SW3、表示部9631について示しており、バッテリー9635、DCDCコンバータ9636、コンバータ9638、スイッチSW1乃至SW3が、図5(B)に示す充放電制御回路9634に対応する箇所となる。

【0162】

外光を得て太陽電池9633により発電がされる場合の動作の例について説明する。太陽電池9633で発電した電力は、バッテリー9635を充電するための電圧となるよう

10

20

30

40

50



D C D C コンバータ 9 6 3 6 で昇圧または降圧がなされる。そして、表示部 9 6 3 1 の動作に太陽電池 9 6 3 3 からの電力が用いられる際にはスイッチ S W 1 をオンにし、コンバータ 9 6 3 8 で表示部 9 6 3 1 に必要な電圧に昇圧または降圧をすることとなる。また、表示部 9 6 3 1 での表示を行わない際には、スイッチ S W 1 をオフにし、スイッチ S W 2 をオンにしてバッテリー 9 6 3 5 の充電を行う構成とすればよい。

【 0 1 6 3 】

なお太陽電池 9 6 3 3 については、発電手段の一例として示したが、特に限定されず、圧電素子（ピエゾ素子）や熱電変換素子（ペルティエ素子）などの他の発電手段によるバッテリー 9 6 3 5 の充電を行う構成であってもよい。例えば、無線（非接触）で電力を送受信して充電する無接点電力伝送モジュールや、また他の充電手段を組み合わせる構成としてもよい。

10

【 0 1 6 4 】

また、本実施の形態で説明した表示部を具備していれば、図 5 に示した電子機器に特に限定されないことは言うまでもない。

【 0 1 6 5 】

以上のようにして、本発明の一態様である発光装置を適用して電子機器を得ることができる。発光装置の適用範囲は極めて広く、あらゆる分野の電子機器に適用することが可能である。

【 0 1 6 6 】

なお、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせることができる。

20

【 0 1 6 7 】

（実施の形態 6）

本実施の形態では、本発明の一態様である発光素子を含む発光装置を適用した照明装置の一例について、図 6 を用いて説明する。

【 0 1 6 8 】

図 6 は、発光装置を室内の照明装置 8 0 0 1 として用いた例である。なお、発光装置は大面積化も可能であるため、大面積の照明装置を形成することもできる。その他、曲面を有する筐体を用いることで、発光領域が曲面を有する照明装置 8 0 0 2 を形成することもできる。本実施の形態で示す発光装置に含まれる発光素子は薄膜状であり、筐体のデザインの自由度が高い。したがって、様々な意匠を凝らした照明装置を形成することができる。さらに、室内の壁面に大型の照明装置 8 0 0 3 を備えても良い。

30

【 0 1 6 9 】

また、発光装置をテーブルの表面に用いることによりテーブルとしての機能を備えた照明装置 8 0 0 4 とすることができる。なお、その他の家具の一部に発光装置を用いることにより、家具としての機能を備えた照明装置とすることができる。

【 0 1 7 0 】

以上のように、発光装置を適用した様々な照明装置が得られる。なお、これらの照明装置は本発明の一態様に含まれるものとする。

【 0 1 7 1 】

また、本実施の形態に示す構成は、他の実施の形態に示した構成と適宜組み合わせることができる。

40

【実施例 1】

【 0 1 7 2 】

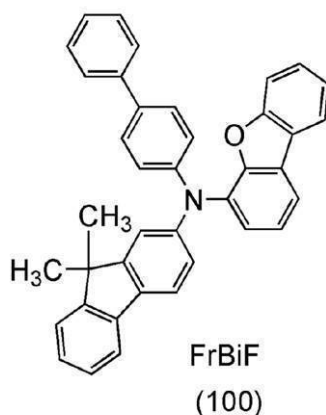
合成例 1

本実施例では、実施の形態 1 の構造式（ 1 0 0 ）で表される本発明の一態様である有機化合物、N - （ 4 - ピフェニル） - N - （ 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル）ジベンゾフラン - 4 - アミン（略称：F r B i F）の合成方法について説明する。なお、F r B i F の構造を以下に示す。

【 0 1 7 3 】

50

## 【化 2 0】



10

## 【 0 1 7 4 】

< FrBiF の合成 >

200 mL 三口フラスコに、N - ( 4 - フェニル ) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミンを 2 . 3 g ( 6 . 4 mmol )、4 - ヨードジベンゾフランを 1 . 9 g ( 6 . 4 mmol )、ナトリウム tert - ブトキシドを 1 . 9 g ( 19 mmol ) を入れた。この混合物にトルエン 35 mL およびトリ ( tert - ブチル ) ホスフィン の 10 % ヘキサン溶液 0 . 2 mL を加え、この混合物を減圧しながら攪拌することで脱気した。

20

## 【 0 1 7 5 】

この混合物にビス ( ジベンジリデンアセトン ) パラジウム ( 0 ) を 37 mg ( 0 . 064 mmol ) 加え、窒素気流下にて 110 ° で、8 . 5 時間加熱攪拌した。攪拌後、この混合物にトルエンを加え、得られた混合物をフロリジル、セライト、アルミナを通して吸引ろ過し、濾液を得た。得られた濾液を水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させた。この混合物を自然濾過により濾別し、濾液を濃縮して固体を得た。この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。カラムクロマトグラフィーはトルエン : ヘキサン = 1 : 2 を展開溶媒として行った。得られたフラクションを濃縮して固体を得た。得られた固体をヘキサンで再結晶し、目的物の白色固体を 2 . 6 g、収率 76 % で得た。

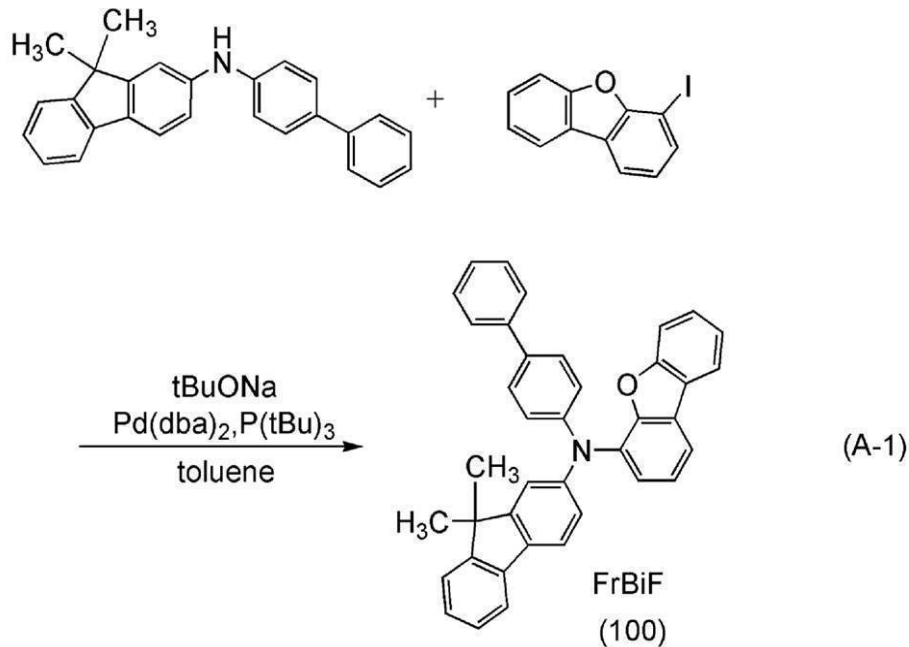
30

## 【 0 1 7 6 】

得られた白色固体をトレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製は、圧力 3 . 1 Pa、アルゴン流量 5 mL / min の条件で、白色固体を 210 ° で加熱して行った。昇華精製後、淡黄色固体を 1 . 1 g、回収率 52 % で得た。上述した合成方法の合成スキームを下記 ( A - 1 ) に示す。

## 【 0 1 7 7 】

## 【化 2 1】



10

20

## 【0178】

なお、上記合成方法で得られた淡黄色固体の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H}$ -NMR) による分析結果を下記に示す。また、 $^1\text{H}$ -NMRチャートを図7に示す。得られた $^1\text{H}$ -NMRチャートから、本合成例1において、上述の構造式(100)で表される本発明の一態様である有機化合物FrBiFが得られたことがわかった。

## 【0179】

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.34 (s, 6H), 7.04 - 7.07 (m, 3H), 7.25 - 7.33 (m, 5H), 7.39 - 7.52 (m, 7H), 7.62 (d,  $J$ 1 = 8.5 Hz, 2H), 7.65 (d,  $J$ 1 = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (t,  $J$ 1 = 7.5 Hz, 2H), 8.03 (dd,  $J$ 1 = 7.5 Hz,  $J$ 2 = 1.5 Hz, 1H), 7.71 (d,  $J$ 1 = 7.0 Hz, 1H).

30

## 【0180】

次に、FrBiFの溶液および薄膜の紫外可視吸収スペクトル(以下、単に「吸収スペクトル」という)及び発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計((株)日本分光製 V550型)を用い、溶液は、FrBiFのトルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定した。また、薄膜は、石英基板にFrBiFを蒸着したものを同様の装置により、室温で測定した。また、発光スペクトルの測定には、蛍光光度計((株)浜松ホトニクス製 FS920)を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。また、薄膜は、石英基板にFrBiFを蒸着したものを同様の装置により、室温で測定した。

40

## 【0181】

溶液の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図8(A)に示す。また、薄膜の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図8(B)に示す。図8(A)(B)のいずれにおいても横軸は波長、縦軸は吸収強度および発光強度を表す。また、図8(A)(B)において、それぞれ2本の実線が示されているが、いずれも細かい実線は吸収スペクトルを示し、太い実線は発光スペクトルを示している。なお、図8(A)(B)に示す吸収スペクトルは、溶液の場合は、得られた吸収スペクトルから、トルエンの吸収スペクトルを差し引いたものである。また、薄膜の場合は、得られた吸収スペクトルから、石英基板の吸収スペクトルを差し引くことで得た。

## 【0182】

50

図8(A)(B)に示すように、FrBiFは、溶液の場合では、286、及び349 nmに吸収ピークを有し、401 nmに発光ピークを有していた。また、薄膜の場合には、259、291、及び356 nmに吸収ピークを有し、413 nmに発光ピークを有していた。

#### 【0183】

次に、本実施例で得られたFrBiFを液体クロマトグラフ質量分光法(Liquid Chromatography Mass Spectrometry(略称:LC/MS))によって質量(MS)分析した。

#### 【0184】

LC/MSは、LC(液体クロマトグラフィー)分離をウォータース社製Acquity UPLCにより、MS分析(質量分析)をウォータース社製Xevo G2 ToF MSにより行った。LC分離で用いたカラムはAcquity UPLC BEH C8(2.1×100 mm 1.7 μm)、カラム温度は40とした。移動相は移動相Aをアセトニトリル、移動相Bを0.1%ギ酸水溶液とした。また、サンプルは任意の濃度のFrBiFをトルエンに溶解し、アセトニトリルで希釈して調整し、注入量は5.0 μLとした。

#### 【0185】

MS分析では、エレクトロスプレーイオン化法(Electrospray Ionization(略称:ESI))によるイオン化を行った。この時のキャピラリー電圧は3.0 kV、サンプルコーン電圧は30 Vとし、検出はポジティブモードで行った。以上の条件でイオン化された全ての成分を衝突室(コリジョンセル)内でアルゴンガスに衝突させてプロダクトイオンに解離させた。アルゴンに衝突させる際のエネルギー(コリジョンエネルギー)は6 eV及び30 eVとした。なお、測定する質量範囲は $m/z = 100 \sim 1120$ とした。図9に、生成したプロダクトイオンを飛行時間(TOF)型MSで検出した結果を示す。図9(A)は、コリジョンエネルギーが6 eVの場合の測定結果、図9(B)はコリジョンエネルギーが30 eVの場合の測定結果を示す。

#### 【0186】

図9(A)の結果から、コリジョンエネルギーが6 eVの場合、FrBiFは、水素イオンの有無や同位体の存在に起因し、主として $m/z = 528$ 付近に複数のイオンが検出された。図9(A)に示す結果は、FrBiFを同定する上での重要なデータであるといえる。

#### 【0187】

また、図9(B)の結果から、コリジョンエネルギーが30 eVの場合、コリジョンエネルギーが6 eVの場合では検出されなかったイオンが検出された。コリジョンエネルギーが30 eVの場合、FrBiFは、水素イオンの有無や同位体の存在に起因し、主として $m/z = 528$ 付近に前駆体イオンが、 $m/z = 375$ 付近、 $m/z = 361$ 付近、 $m/z = 334$ 付近にそれぞれ複数のプロダクトイオンが検出されることがわかった。なお、図9(A)(B)に示す結果より、 $m/z = 375$ 付近、 $m/z = 361$ 付近、 $m/z = 334$ 付近に検出される複数のプロダクトイオンは、FrBiFに由来するプロダクトイオンであることを示し、混合物中に含まれるFrBiFを同定する上での重要なデータであるといえる。

#### 【0188】

なお、 $m/z = 375$ 付近のプロダクトイオンは、FrBiFにおけるピフェニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiFが、ピフェニル基を含んでいることを示唆するものである。

#### 【0189】

$m/z = 361$ 付近のプロダクトイオンは、FrBiFにおけるジベンゾフラニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiFが、ジベンゾフラニル基を含んでいることを示唆するものである。

#### 【0190】

10

20

30

40

50

$m/z = 334$  付近のプロダクトイオンは、FrBiFにおけるジメチルフルオレニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiFが、ジメチルフルオレニル基を含んでいることを示唆するものである。

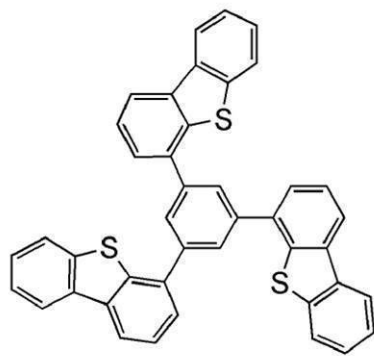
【実施例 2】

【0191】

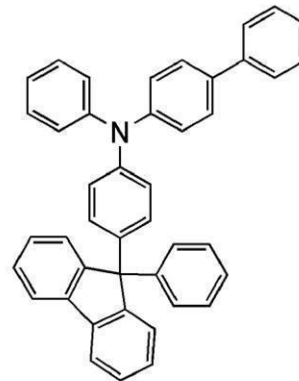
本実施例では、本発明の一態様である有機化合物、N-(4-ピフェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)ジベンゾフラン-4-アミン(略称: FrBiF、構造式(100))を発光層に用いた発光素子1について図10を用いて説明する。なお、本実施例で用いる材料の化学式を以下に示す。

【0192】

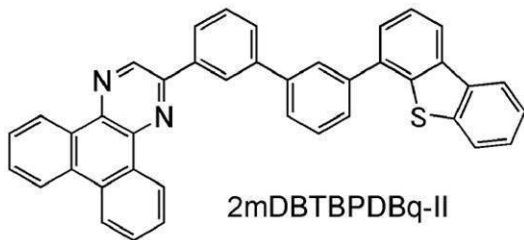
【化22】



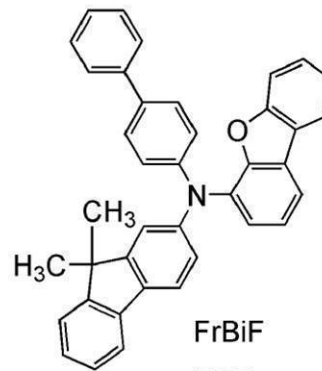
DBT3P-II



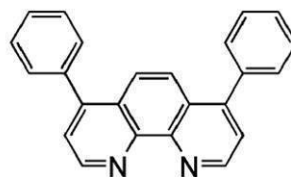
BPAFLP



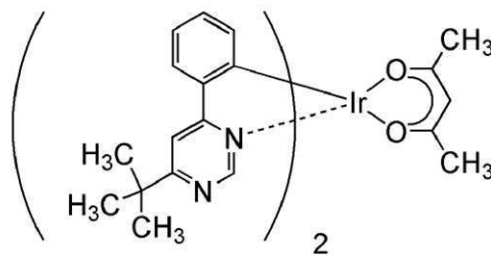
2mDBTBPDBq-II



FrBiF  
(100)



Bphen



[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)]

【0193】

発光素子1の作製

10

20

30

40

50

まず、ガラス製の基板 1100 上に酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (ITO) をスパッタリング法により成膜し、陽極として機能する第 1 の電極 1101 を形成した。なお、その膜厚は 110 nm とし、電極面積は 2 mm × 2 mm とした。

【0194】

次に、基板 1100 上に発光素子 1 を形成するための前処理として、基板表面を水で洗浄し、200 で 1 時間焼成した後、UV オゾン処理を 370 秒行った。

【0195】

その後、 $10^{-4}$  Pa 程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170 で 30 分間の真空焼成を行った後、基板 1100 を 30 分程度放冷した。

10

【0196】

次に、第 1 の電極 1101 が形成された面が下方となるように、基板 1100 を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。本実施例では、真空蒸着法により、EL 層 1102 を構成する正孔注入層 1111、正孔輸送層 1112、発光層 1113、電子輸送層 1114、電子注入層 1115 が順次形成される場合について説明する。

【0197】

真空蒸着装置内を  $10^{-4}$  Pa に減圧した後、1, 3, 5 - トリ (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ベンゼン (略称: DBT3P - II) と酸化モリブデン (VI) とを、DBT3P - II : 酸化モリブデン = 4 : 2 (質量比) となるように共蒸着することにより、第 1 の電極 1101 上に正孔注入層 1111 を形成した。膜厚は 20 nm とした。なお、共蒸着とは、異なる複数の物質をそれぞれ異なる蒸発源から同時に蒸発させる蒸着法である。

20

【0198】

次に、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル) トリフェニルアミン (略称: BPAFLP) を 20 nm 蒸着することにより、正孔輸送層 1112 を形成した。

【0199】

次に、正孔輸送層 1112 上に発光層 1113 を形成した。2 - [3' - (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) ビフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称: 2mDBTBPD Bq - II)、FrBiF、(アセチルアセトナト) ビス (6 - tert - ブチル - 4 - フェニルピリミジナト) イリジウム (III) (略称: [Ir (tBuppm)<sub>2</sub> (acac)] ) を、2mDBTBPD Bq - II : FrBiF : [Ir (tBuppm)<sub>2</sub> (acac)] = 0.7 : 0.3 : 0.05 (質量比) となるように 20 nm の膜厚で共蒸着した後、さらに 2mDBTBPD Bq - II : FrBiF : [Ir (tBuppm)<sub>2</sub> (acac)] = 0.8 : 0.2 : 0.05 (質量比) となるように 20 nm の膜厚で共蒸着した。

30

【0200】

次に、発光層 1113 上に 2mDBTBPD Bq - II を 10 nm 蒸着した後、バソフェナントロリン (略称: Bphen) を 15 nm 蒸着することにより、電子輸送層 1114 を形成した。さらに電子輸送層 1114 上に、フッ化リチウムを 1 nm 蒸着することにより、電子注入層 1115 を形成した。

40

【0201】

最後に、電子注入層 1115 上にアルミニウムを 200 nm の膜厚となるように蒸着し、陰極となる第 2 の電極 1103 を形成し、発光素子 1 を得た。なお、上述した蒸着過程において、蒸着は全て抵抗加熱法を用いた。

【0202】

以上により得られた発光素子 1 の素子構造を表 1 に示す。

【0203】

【表 1】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層		電子注入層	第2の電極
発光素子1	ITSO (110nm)	DBT3P-II:MoO <sub>x</sub> (4:2 20nm)	BPAFLP (20nm)	*	2mDBTBPDq-II (10nm)	Bphen (15nm)	LiF (1nm)	Al (200nm)

\* 2mDBTBPDq-II:FrBiF:[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.7:0.3:0.05 (20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

## 【0204】

10

また、作製した発光素子1は、大気に曝されないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した(シール材を素子の周囲に塗布し、封止時に80℃にて1時間熱処理)。

## 【0205】

発光素子1の動作特性

作製した発光素子1の動作特性について測定した。なお、測定は室温(25℃)に保たれた雰囲気で行った。

## 【0206】

まず、発光素子1の電流密度-輝度特性を図11に示す。なお、図11において、縦軸は、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )を示す。また、発光素子1の電圧-輝度特性を図12に示す。なお、図12において、縦軸は、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、横軸は、電圧(V)を示す。また、発光素子1の輝度-電流効率特性を図13に示す。なお、図13において、縦軸は、電流効率( $\text{cd}/\text{A}$ )、横軸は、輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )を示す。また、発光素子1の電圧-電流特性を図14に示す。なお、図14において、縦軸は、電流(mA)、横軸は、電圧(V)を示す。

20

## 【0207】

図13より、本発明の一態様である発光素子1は、高効率な素子であることがわかった。また、800  $\text{cd}/\text{m}^2$  付近における発光素子1の主な初期特性値を以下の表2に示す。

## 【0208】

30

【表 2】

	電圧 (V)	電流 (mA)	電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	色度(x,y)	輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	電流効率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )	パワー効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )	外部量子効率 (%)
発光素子1	2.8	0.03	0.75	(0.41,0.58)	780	100	120	27

## 【0209】

40

上記結果から、本実施例で作製した発光素子1は、良好な電流効率を示していることが分かる。さらに、色純度の良い黄緑色発光を示すことが分かる。

## 【0210】

また、25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度における発光素子1の発光スペクトルを図15に示す。図15に示す通り、発光素子1の発光スペクトルは550 nmにピークを有しており、有機金属錯体 [Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)] の発光に由来していることが示唆される。

## 【0211】

また、発光素子1についての信頼性試験を行った。信頼性試験の結果を図16に示す。図16において、縦軸は初期輝度を100%とした時の規格化輝度(%)を示し、横軸は

50

素子の駆動時間 (h) を示す。なお、信頼性試験は、初期輝度を  $5000 \text{ cd/m}^2$  に設定し、電流密度一定の条件で発光素子 1 を駆動させた。その結果、発光素子 1 の 100 時間後の輝度は、初期輝度のおよそ 87% を保っていた。

【0212】

したがって、発光素子 1 は、高い信頼性を示すことがわかった。また、本発明の一態様である有機化合物を発光素子に用いることにより、高効率だけでなく長寿命の発光素子が得られることがわかった。

【実施例 3】

【0213】

本実施例では、励起錯体を形成する 2 種類の有機化合物のうち的一方に 2mDBTBPD Bq - II を用い、他方に本発明の一態様である有機化合物 FrBiF (HOMO =  $-5.48 \text{ (eV)}$ ) を用いて混合膜 (A) を形成し、この混合膜 (A) の発光スペクトルを測定した。なお、発光スペクトルの測定には、蛍光光度計 (株) 浜松ホトニクス製 FS920) を用い、石英基板に蒸着により形成した混合膜 (A) および混合膜 (B) をそれぞれ上記の装置により、室温で測定した。

10

【0214】

混合膜 (A) は、 $10^{-4} \text{ Pa}$  に減圧した真空蒸着装置内にて、石英基板上に 2mDBTBPD Bq - II : FrBiF = 0.8 : 0.2 (質量比) となるように 50 nm の膜厚で共蒸着して形成した。

【0215】

20

また、比較例として、FrBiF の代わりに FrBiF よりも HOMO 準位の高い有機化合物 N - (1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 9, 9 - ジメチル - N - [4 - (9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: PCB BiF、HOMO =  $-5.36 \text{ (eV)}$ ) を用い、混合膜 (A) と同様の方法により混合膜 (B) を形成し、発光スペクトルを測定した。

【0216】

測定結果を図 17 (A) に示す。ここで、図 17 (B) には FrBiF、PCB BiF、および 2mDBTBPD Bq - II の単独膜の発光スペクトルを示した。図 17 (A) では FrBiF、PCB BiF、および 2mDBTBPD Bq - II の単独膜の発光が観測されず、長波長領域にブロードな発光が得られたことより、混合膜 (A) (B) いずれも励起錯体を与えることが分かる。なお、混合膜 (A) の発光スペクトルは、混合膜 (B) の発光スペクトルよりも短波長になっており、より短波長の発光を与える材料の励起に有利であると言える。

30

【0217】

従って、本発明の一態様である有機化合物を発光素子の発光層に用いることで励起錯体の形成が可能となり、励起錯体を利用して短い発光波長 (例えば、450 nm 付近から 550 nm 付近の間の範囲) を有するゲスト材料を発光させることができるため、発光素子の発光効率を高めることができ有効である。

【実施例 4】

【0218】

40

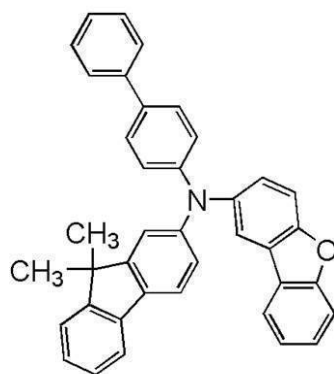
合成例 2

本実施例では、実施の形態 1 の構造式 (103) で表される本発明の一態様である有機化合物、N - (4 - ビフェニル) - N - (9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - イル) ジベンゾフラン - 2 - アミン (略称: FrBiF 02) の合成方法について説明する。なお、FrBiF 02 の構造を以下に示す。

【0219】



## 【化 2 3】



FrBiF-02

(103)

10

## 【0220】

&lt; FrBiF 02 の合成 &gt;

200 mL三口フラスコに、N-(4-ピフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンを2.1 g (5.7 mmol)、2-ブロモジベンゾフランを1.4 g (5.7 mmol)、ナトリウム tert-ブトキシドを1.6 g (17 mmol)を入れた。この混合物へ、トルエン30 mLとトリス(tert-ブチル)ホスフィンの10%ヘキサン溶液0.2 mLを加え、この混合物を減圧しながら攪拌することで脱気した。この混合物にビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)を33 mg (0.057 mmol)加え、窒素気流下にて110 で、19.5時間加熱攪拌した。

20

## 【0221】

攪拌後、この混合物にトルエンを加え、得られた混合物をフロリジール、セライト、アルミナを通して吸引ろ過し、濾液を得た。得られた濾液を水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥した。この混合物を自然濾過により濾別し、濾液を濃縮して油状物を得た。

## 【0222】

この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。カラムクロマトグラフィーはトルエン：ヘキサン = 1：2を展開溶媒として行なった。得られたフラクションを濃縮して目的物の白色固体を1.5 g、収率49%で得た。

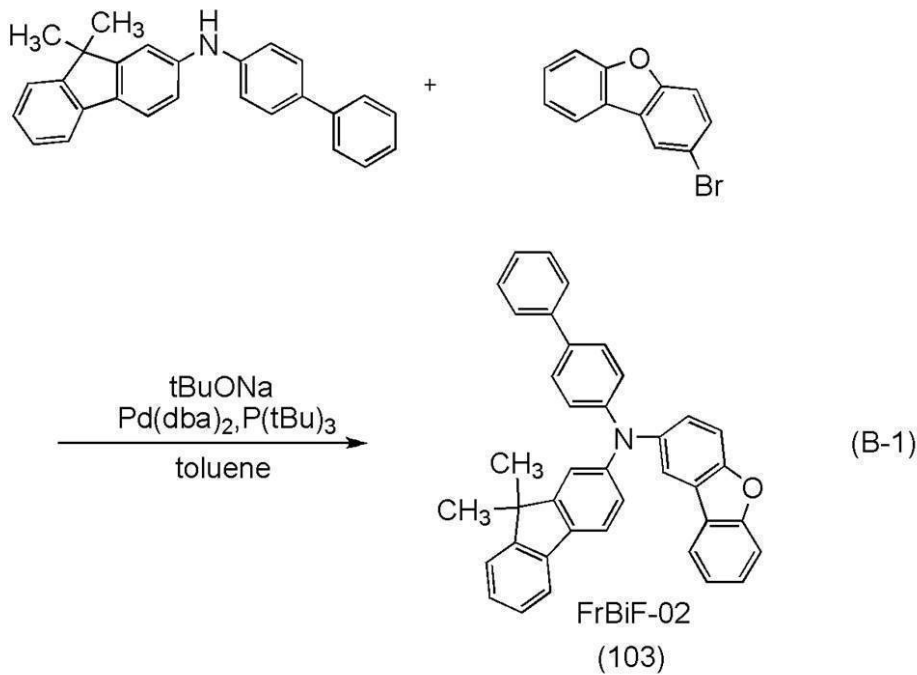
30

## 【0223】

得られた白色固体1.3 gをトレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製は、圧力2.8 Pa、アルゴン流量5 mL/minの条件で、白色固体を220 で加熱して行った。昇華精製後、淡黄色固体を1.1 g、回収率90%で得た。上述した合成方法の合成スキームを下記(B-1)に示す。

## 【0224】

## 【化 2 4】



10

20

## 【 0 2 2 5】

なお、上記合成方法で得られた淡黄色固体の核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H}$ -NMR) による分析結果を下記に示す。また、 $^1\text{H}$ -NMRチャートを図18に示す。得られた $^1\text{H}$ -NMRチャートから、本合成例2において、上述の構造式(103)で表される本発明の一態様である有機化合物FrBiF-02が得られたことがわかった。

## 【 0 2 2 6】

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  = 1.37 (s, 6H), 7.04 (dd,  $J_1 = 8.0$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $J_1 = 8.5$  Hz, 2H), 7.26 (t,  $J_1 = 7.5$  Hz, 1H), 7.27 - 7.37 (m, 5H), 7.43 (d,  $J_1 = 7.5$  Hz, 2H), 7.49 - 7.54 (m, 2H), 7.61 (d,  $J_1 = 8.5$  Hz, 2H), 7.64 (d,  $J_1 = 8.0$  Hz, 2H), 7.70 - 7.76 (m, 4H), 8.03 (d,  $J_1 = 1.5$  Hz, 1H), 8.13 (d,  $J_1 = 7.5$  Hz, 1H).

30

## 【 0 2 2 7】

次に、FrBiF-02の溶液および薄膜の吸収スペクトル及び発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計((株)日本分光製V550型)を用い、溶液は、FrBiF-02のトルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定した。また、薄膜は、石英基板にFrBiF-02を蒸着したものを同様の装置により、室温で測定した。また、発光スペクトルの測定には、蛍光光度計((株)浜松ホトニクス製FS920)を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。また、薄膜は、石英基板にFrBiF-02を蒸着したものを同様の装置により、室温で測定した

40

## 【 0 2 2 8】

溶液の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図19(A)に示す。また、薄膜の吸収スペクトル及び発光スペクトルを図19(B)に示す。図19(A)(B)のいずれにおいても横軸は波長、縦軸は吸収強度および発光強度を表す。また、図19(A)(B)において、それぞれ2本の実線が示されているが、いずれも細かい実線は吸収スペクトルを示し、太い実線は発光スペクトルを示している。なお、図19(A)(B)に示す吸収スペクトルは、溶液の場合は、得られた吸収スペクトルから、トルエンの吸収スペクトルを差し引いたものである。また、薄膜の場合は、得られた吸収スペクトルから、石英基板の吸収

50

スペクトルを差し引いた吸収スペクトルを示す。

【0229】

図19(A)(B)に示す結果から、本発明の一態様である有機化合物FrBiF-02は、溶液の場合では、279、302、331及び354nmに吸収ピークを有し、411nmに発光ピークを有することが分かる(励起波長362nm)。また、薄膜の場合には、278、292、303、333及び353nmに吸収ピークを有し、418nmに発光ピークを有していた(励起波長375nm)。

【0230】

次に、本実施例で得られたFrBiF-02をLC/MSによってMS分析した。

【0231】

LC/MSは、LC(液体クロマトグラフィー)分離をウォーターズ社製Acquity UPLCにより、MS分析(質量分析)をウォーターズ社製Xevo G2 ToF MSにより行った。LC分離で用いたカラムはAcquity UPLC BEH C8(2.1×100mm 1.7µm)、カラム温度は40とした。移動相は移動相Aをアセトニトリル、移動相Bを0.1%ギ酸水溶液とした。また、サンプルは任意の濃度のFrBiF-02をトルエンに溶解し、アセトニトリルで希釈して調整し、注入量は5.0µLとした。

【0232】

MS分析では、エレクトロスプレーイオン化法(ElectroSpray Ionization(略称:ESI))によるイオン化を行い、飛行時間型(TOF)検出器でイオンの検出を行なった。イオン化の時のキャピラリー電圧は3.0kV、サンプルコーン電圧は30Vとし、検出はポジティブモードで行った。以上の条件でイオン化された $m/z = 527$ の成分を衝突室(コリジョンセル)内でアルゴンガスと衝突させてプロダクトイオンに解離させた。アルゴンに衝突させる際のエネルギー(コリジョンエネルギー)は6eV及び30eVとした。なお、測定する質量範囲は $m/z = 100 \sim 1120$ とした。図20に、LC/MS分析結果を示す。図20(A)は、コリジョンエネルギーが6eVの場合の測定結果、図20(B)はコリジョンエネルギーが30eVの場合の測定結果を示す。

【0233】

図20(A)の結果から、コリジョンエネルギーが6eVの場合、FrBiF-02は、水素イオンの有無や同位体の存在に起因し、主として $m/z = 527$ 付近に複数の分子イオンが検出された。図20(A)に示す結果は、FrBiF-02を同定する上での重要なデータであるといえる。

【0234】

図20(B)の結果から、コリジョンエネルギーが30eVの場合、コリジョンエネルギーが6eVの場合では検出されなかったイオンが検出された。コリジョンエネルギーが30eVの場合、FrBiF-02は、水素イオンの有無や同位体の存在に起因し、主として $m/z = 527$ 付近に前駆体イオンが、 $m/z = 512$ 付近、 $m/z = 375$ 付近、 $m/z = 361$ 付近、 $m/z = 335$ 付近にそれぞれ複数のプロダクトイオンが検出されることがわかった。なお、図20(A)(B)に示す結果より、 $m/z = 512$ 付近、 $m/z = 375$ 付近、 $m/z = 361$ 付近、 $m/z = 335$ 付近に検出される複数のプロダクトイオンは、FrBiF-02に由来するプロダクトイオンであることを示し、混合物中に含まれるFrBiF-02を同定する上での重要なデータであるといえる。

【0235】

$m/z = 512$ 付近のプロダクトイオンは、FrBiF-02におけるメチル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiF-02が、メチル基を含んでいることを示唆するものである。

【0236】

$m/z = 375$ 付近のプロダクトイオンは、FrBiF-02におけるビフェニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiF-02が、ビフェニル基を含んでいるこ

10

20

30

40

50

とを示唆するものである。

【0237】

m/z = 361 付近のプロダクトイオンは、FrBiF-02におけるジベンゾフランニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiF-02が、ジベンゾフランニル基を含んでいることを示唆するものである。

【0238】

m/z = 335 付近のプロダクトイオンは、FrBiF-02におけるジメチルフルオレニル基が離脱した状態のカチオンと推定され、FrBiF-02が、ジメチルフルオレニル基を含んでいることを示唆するものである。

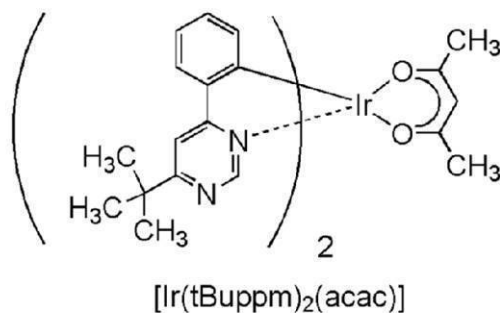
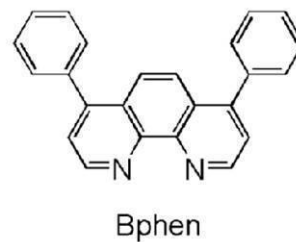
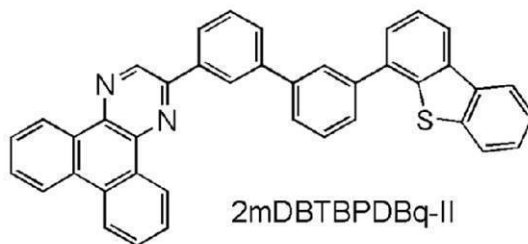
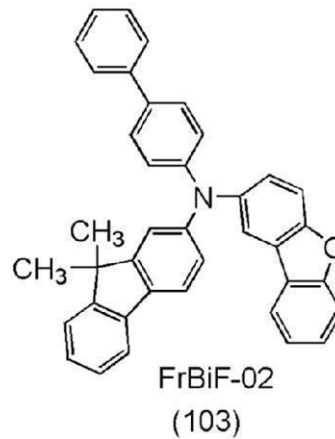
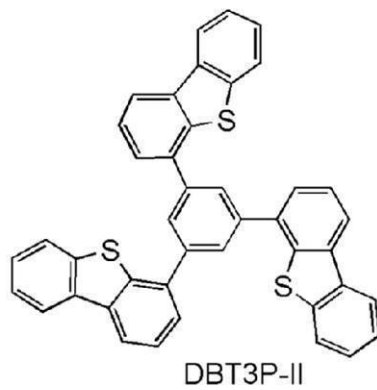
【実施例5】

【0239】

本実施例では、本発明の一態様である有機化合物N-(4-ビフェニル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)ジベンゾフラン-2-アミン(略称:FrBiF-02)(構造式(103))を正孔輸送層および発光層に用いた発光素子2について図10を用いて説明する。なお、本実施例で用いる材料の化学式を以下に示す。

【0240】

【化25】



10

20

30

40

50

## 【0241】

## 発光素子2の作製

まず、ガラス製の基板1100上に酸化珪素を含むインジウム錫酸化物（ITSO）をスパッタリング法により成膜し、陽極として機能する第1の電極1101を形成した。なお、その膜厚は110nmとし、電極面積は2mm×2mmとした。

## 【0242】

次に、基板1100上に発光素子2を形成するための前処理として、基板表面を水で洗浄し、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

## 【0243】

その後、 $10^{-4}$ Pa程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170℃で30分間の真空焼成を行った後、基板1100を30分程度放冷した。

## 【0244】

次に、第1の電極1101が形成された面が下方となるように、基板1100を真空蒸着装置内に設けられたホルダーに固定した。本実施例では、真空蒸着法により、EL層1102を構成する正孔注入層1111、正孔輸送層1112、発光層1113、電子輸送層1114、電子注入層1115が順次形成される場合について説明する。

## 【0245】

真空蒸着装置内を $10^{-4}$ Paに減圧した後、1,3,5-トリ（ジベンゾチオフェン-4-イル）ベンゼン（略称：DBT3P-II）と酸化モリブデン（VI）とを、DBT3P-II：酸化モリブデン=4：2（質量比）となるように共蒸着することにより、第1の電極1101上に正孔注入層1111を形成した。膜厚は20nmとした。

## 【0246】

次に、FrBiF<sub>02</sub>を20nm蒸着することにより、正孔輸送層1112を形成した。

## 【0247】

次に、正孔輸送層1112上に発光層1113を形成した。2-[3'-(ジベンゾチオフェン-4-イル)ピフェニル-3-イル]ジベンゾ[f,h]キノキサリン（略称：2mDBTBPD Bq-II）、FrBiF<sub>02</sub>、（アセチルアセトナト）ビス（6-tert-ブチル-4-フェニルピリミジナト）イリジウム（III）（略称：[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)]）を、2mDBTBPD Bq-II：FrBiF<sub>02</sub>：[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)]=0.7：0.3：0.05（質量比）となるように20nmの膜厚で共蒸着した後、さらに2mDBTBPD Bq-II：FrBiF<sub>02</sub>：[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)]=0.8：0.2：0.05（質量比）となるように20nmの膜厚で共蒸着した。

## 【0248】

次に、発光層1113上に2mDBTBPD Bq-IIを20nm蒸着した後、バソフェナントロリン（略称：Bphen）を10nm蒸着することにより、電子輸送層1114を形成した。さらに電子輸送層1114上に、フッ化リチウムを1nm蒸着することにより、電子注入層1115を形成した。

## 【0249】

最後に、電子注入層1115上にアルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着し、陰極となる第2の電極1103を形成し、発光素子2を得た。なお、上述した蒸着過程において、蒸着は全て抵抗加熱法を用いた。

## 【0250】

以上により得られた発光素子2の素子構造を表3に示す。

## 【0251】

10

20

30

40

【表 3】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	発光層	電子輸送層		電子注入層	第2の電極
発光素子 2	ITSO (110nm)	DBT3P-II:MoO <sub>x</sub> (4:2 20nm)	FrBiF-02 (20nm)	*	2mDBTBPDq-II (20nm)	Bphen (10nm)	LiF (1nm)	Al (200nm)

\* 2mDBTBPDq-II:FrBiF-02:[Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)] (0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

## 【0252】

10

また、作製した発光素子 2 は、大気に曝されないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した（シール材を素子の周囲に塗布し、封止時に 80℃にて 1 時間熱処理）。

## 【0253】

発光素子 2 の動作特性

作製した発光素子 2 の動作特性について測定した。なお、測定は室温（25℃に保たれた雰囲気）で行った。

## 【0254】

まず、発光素子 2 の電圧 - 輝度特性を図 2 1 に示す。なお、図 2 1 において、縦軸は、輝度（cd/m<sup>2</sup>）、横軸は、電圧（V）を示す。また、発光素子 2 の輝度 - 電流効率特性を図 2 2 に示す。なお、図 2 2 において、縦軸は、電流効率（cd/A）、横軸は、輝度（cd/m<sup>2</sup>）を示す。また、発光素子 2 の電圧 - 電流特性を図 2 3 に示す。なお、図 2 3 において、縦軸は、電流（mA）、横軸は、電圧（V）を示す。

20

## 【0255】

図 2 2 より、本発明の一態様である発光素子 2 は、高効率な素子であることがわかった。また、1000 cd/m<sup>2</sup> 付近における発光素子 2 の主な初期特性値を以下の表 4 に示す。

## 【0256】

【表 4】

30

	電圧 (V)	電流 (mA)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	色度(x,y)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)	外部量子効率 (%)
発光素子 2	2.9	0.04	0.96	(0.41,0.58)	980	100	110	27

## 【0257】

上記結果から、本実施例で作製した発光素子 2 は、良好な電流効率を示していることが分かる。さらに、色純度の良い黄緑色発光を示すことが分かる。

40

## 【0258】

また、発光素子 2 に 25 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で電流を流した際の発光スペクトルを、図 2 4 に示す。図 2 4 に示す通り、発光素子 2 の発光スペクトルは 550 nm にピークを有しており、有機金属錯体 [Ir(tBuppm)<sub>2</sub>(acac)] の発光に由来していることが示唆される。

## 【符号の説明】

## 【0259】

- 101 第1の電極
- 102 EL層
- 103 第2の電極

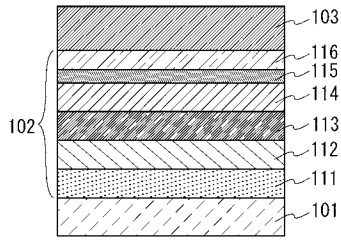
50

1 1 1	正孔注入層	
1 1 2	正孔輸送層	
1 1 3	発光層	
1 1 4	電子輸送層	
1 1 5	電子注入層	
1 1 6	電荷発生層	
3 0 1	第1の電極	
3 0 2 ( 1 )	第1のE L層	
3 0 2 ( 2 )	第2のE L層	
3 0 2 ( n - 1 )	第( n - 1 )のE L層	10
3 0 2 ( n )	第( n )のE L層	
3 0 4	第2の電極	
3 0 5	電荷発生層( I )	
3 0 5 ( 1 )	第1の電荷発生層( I )	
3 0 5 ( 2 )	第2の電荷発生層( I )	
3 0 5 ( n - 2 )	第( n - 2 )の電荷発生層( I )	
3 0 5 ( n - 1 )	第( n - 1 )の電荷発生層( I )	
5 0 1	素子基板	
5 0 2	画素部	
5 0 3	駆動回路部(ソース線駆動回路)	20
5 0 4 a、5 0 4 b	駆動回路部(ゲート線駆動回路)	
5 0 5	シール材	
5 0 6	封止基板	
5 0 7	配線	
5 0 8	F P C (フレキシブルプリントサーキット)	
5 0 9	nチャネル型F E T	
5 1 0	pチャネル型F E T	
5 1 1	スイッチング用F E T	
5 1 2	電流制御用F E T	
5 1 3	第1の電極(陽極)	30
5 1 4	絶縁物	
5 1 5	E L層	
5 1 6	第2の電極(陰極)	
5 1 7	発光素子	
5 1 8	空間	
1 1 0 0	基板	
1 1 0 1	第1の電極	
1 1 0 2	E L層	
1 1 0 3	第2の電極	
1 1 1 1	正孔注入層	40
1 1 1 2	正孔輸送層	
1 1 1 3	発光層	
1 1 1 4	電子輸送層	
1 1 1 5	電子注入層	
7 1 0 0	テレビジョン装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 3	表示部	
7 1 0 5	スタンド	
7 1 0 7	表示部	
7 1 0 9	操作キー	50

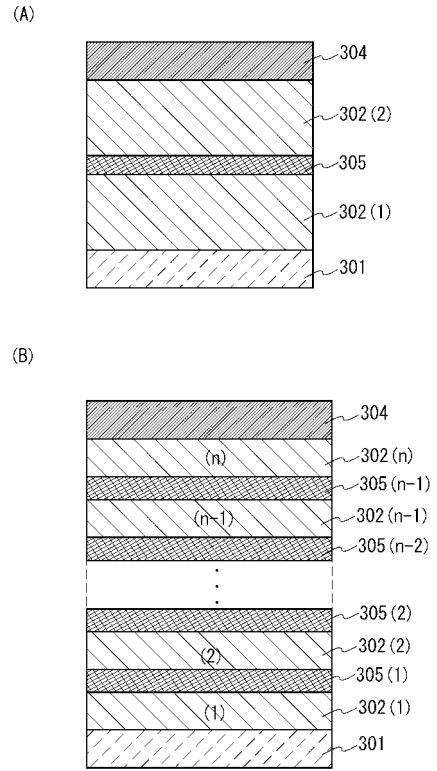
7 1 1 0	リモコン操作機	
7 2 0 1	本体	
7 2 0 2	筐体	
7 2 0 3	表示部	
7 2 0 4	キーボード	
7 2 0 5	外部接続ポート	
7 2 0 6	ポインティングデバイス	
7 3 0 2	筐体	
7 3 0 4	表示パネル	
7 3 0 5	時刻を表すアイコン	10
7 3 0 6	その他のアイコン	
7 3 1 1	7 3 1 2 操作ボタン	
7 3 1 3	接続端子	
7 3 2 1	バンド	
7 3 2 2	留め金	
7 4 0 0	携帯電話機	
7 4 0 1	筐体	
7 4 0 2	表示部	
7 4 0 3	操作ボタン	
7 4 0 4	外部接続ポート	20
7 4 0 5	スピーカ	
7 4 0 6	マイク	
8 0 0 1	照明装置	
8 0 0 2	照明装置	
8 0 0 3	照明装置	
8 0 0 4	照明装置	
9 0 3 3	留め具	
9 0 3 4	表示モード切り替えスイッチ	
9 0 3 5	電源スイッチ	
9 0 3 6	省電力モード切り替えスイッチ	30
9 0 3 8	操作スイッチ	
9 6 3 0	筐体	
9 6 3 1	表示部	
9 6 3 1 a	表示部	
9 6 3 1 b	表示部	
9 6 3 2 a	タッチパネルの領域	
9 6 3 2 b	タッチパネルの領域	
9 6 3 3	太陽電池	
9 6 3 4	充放電制御回路	
9 6 3 5	バッテリー	40
9 6 3 6	D C D C コンバータ	
9 6 3 7	操作キー	
9 6 3 8	コンバータ	
9 6 3 9	ボタン	



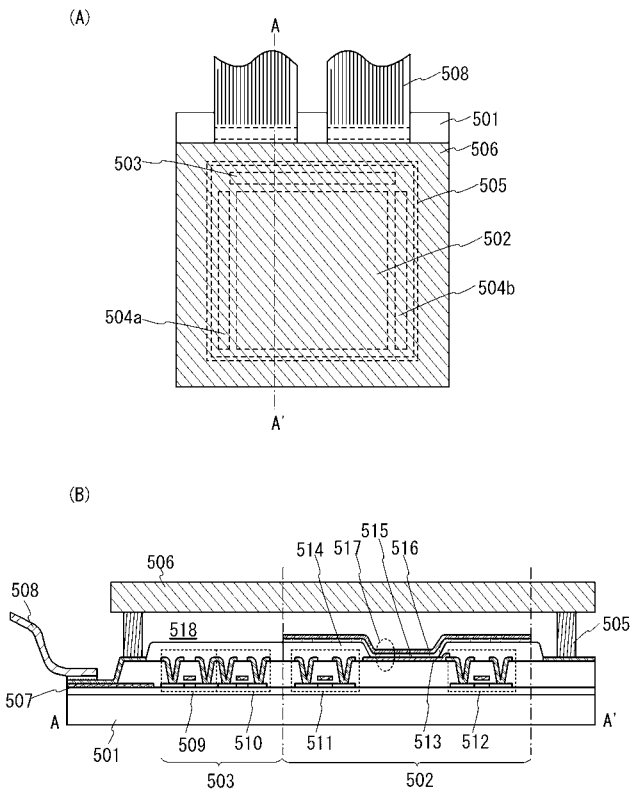
【 図 1 】



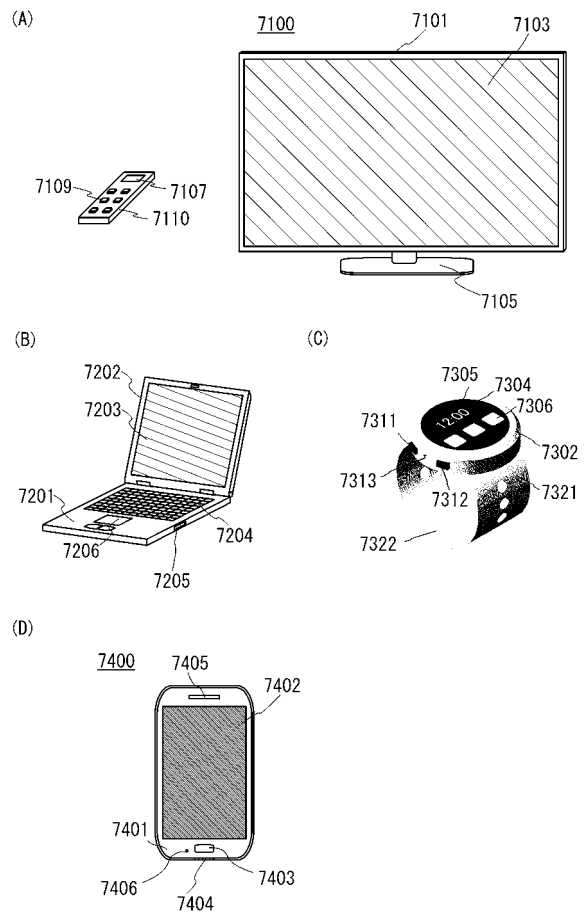
【 図 2 】



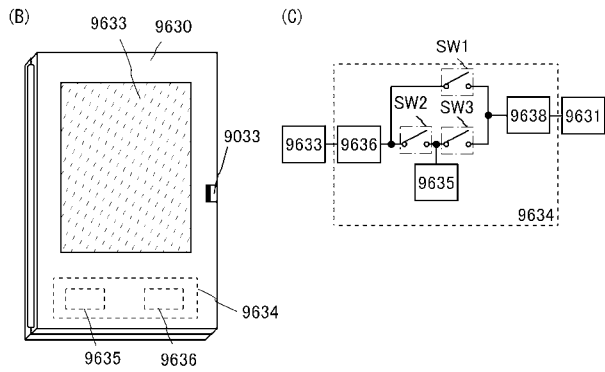
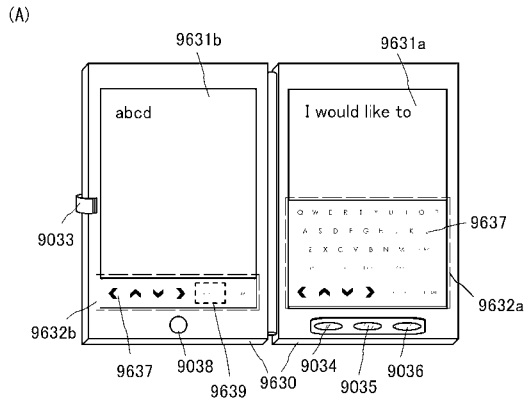
【 図 3 】



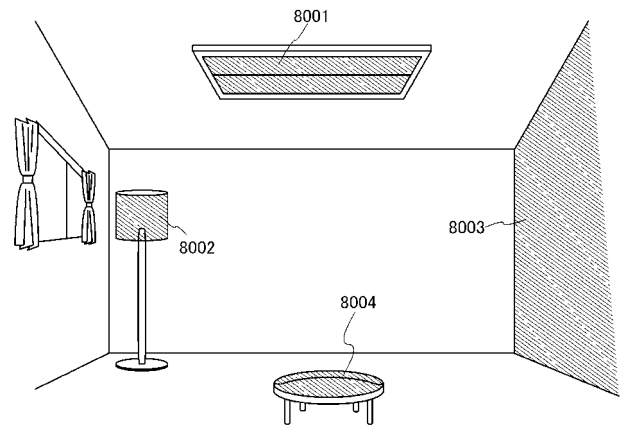
【 図 4 】



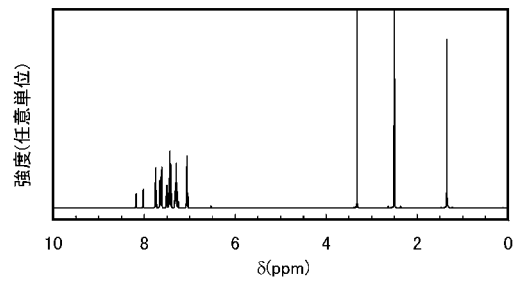
【 図 5 】



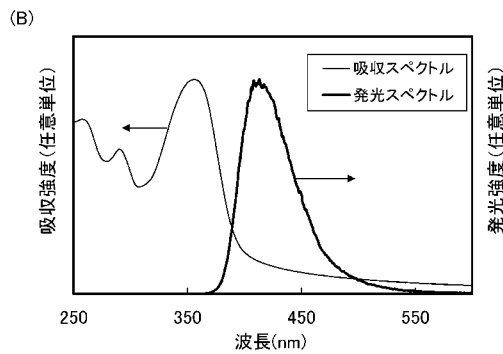
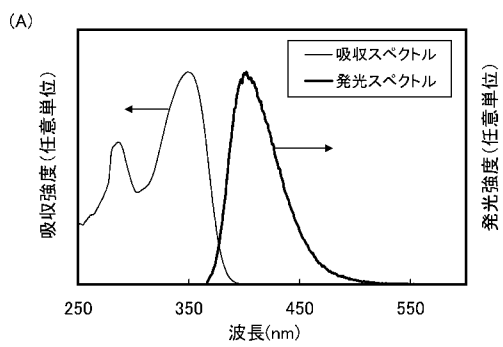
【 図 6 】



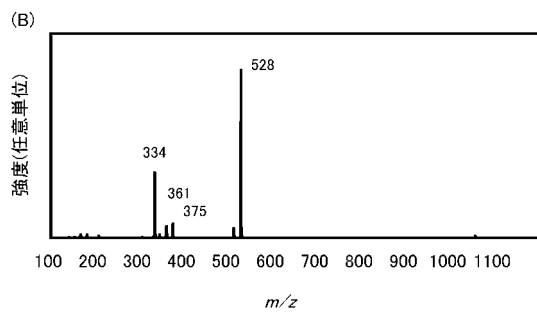
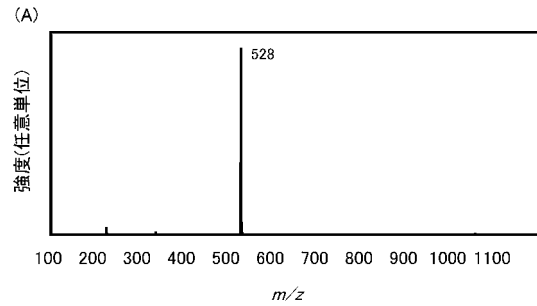
【 図 7 】



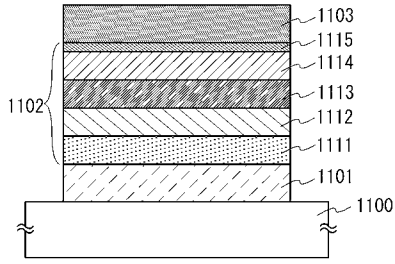
【 図 8 】



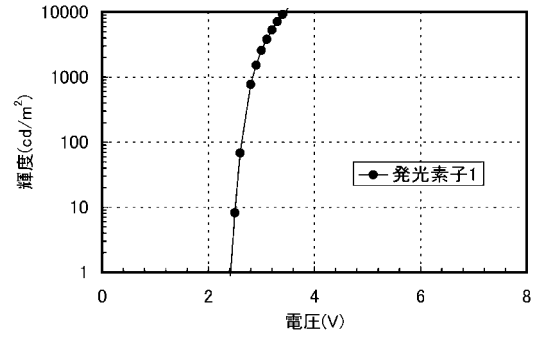
【 図 9 】



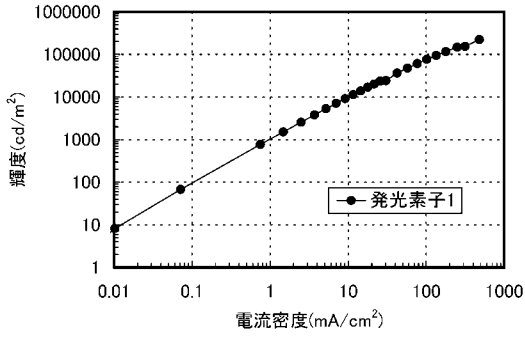
【 図 1 0 】



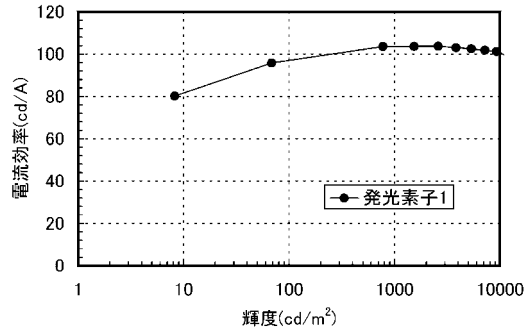
【 図 1 2 】



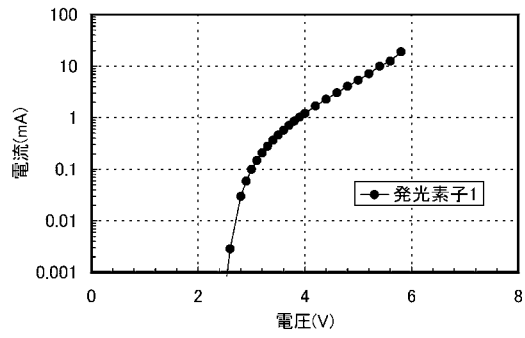
【 図 1 1 】



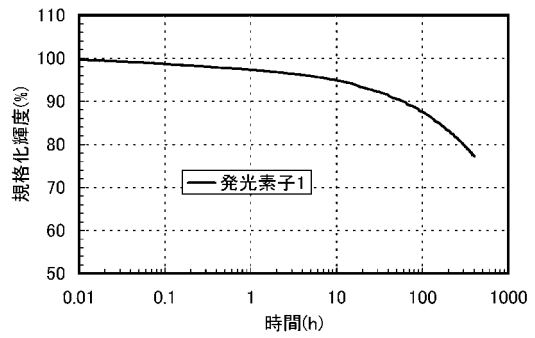
【 図 1 3 】



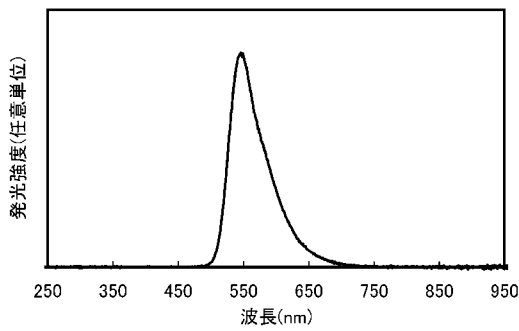
【 図 1 4 】



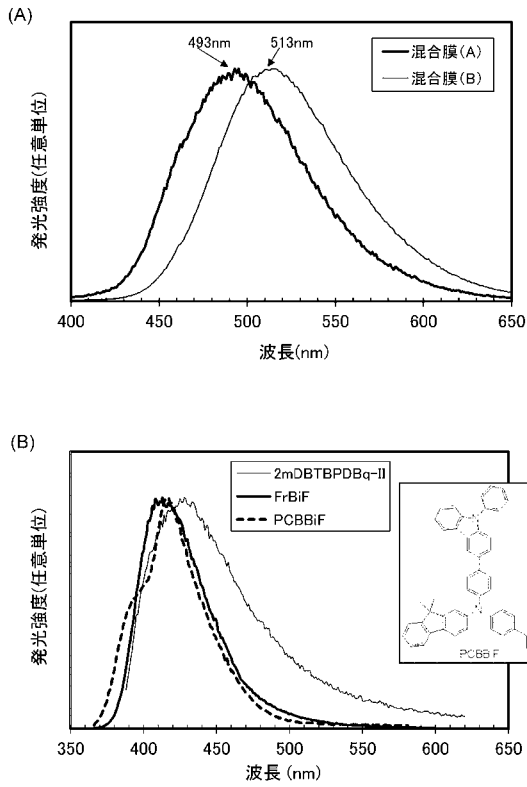
【 図 1 6 】



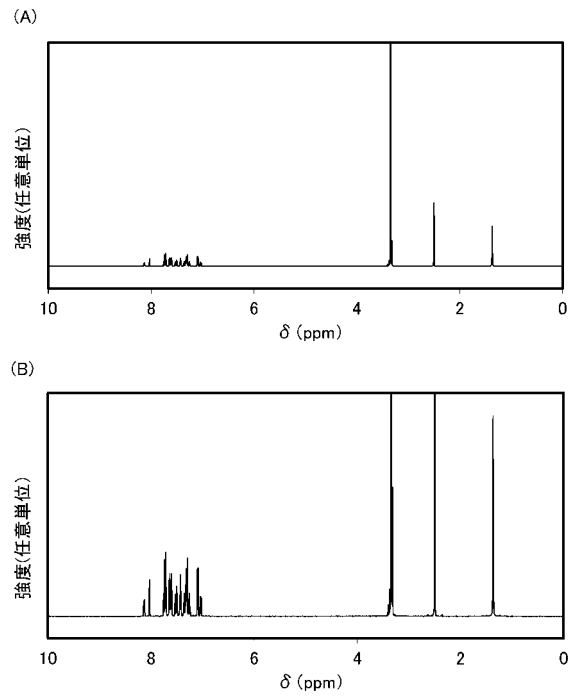
【 図 1 5 】



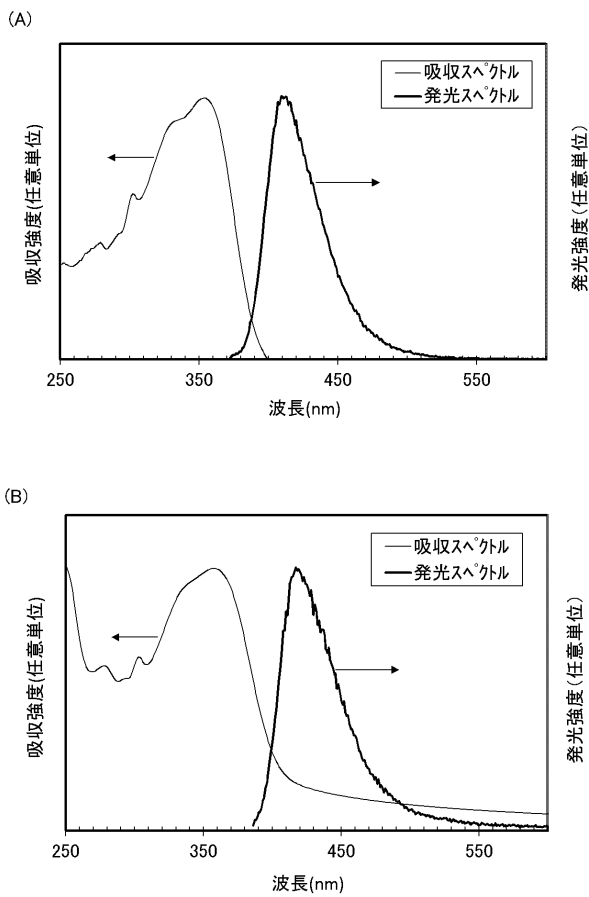
【 図 1 7 】



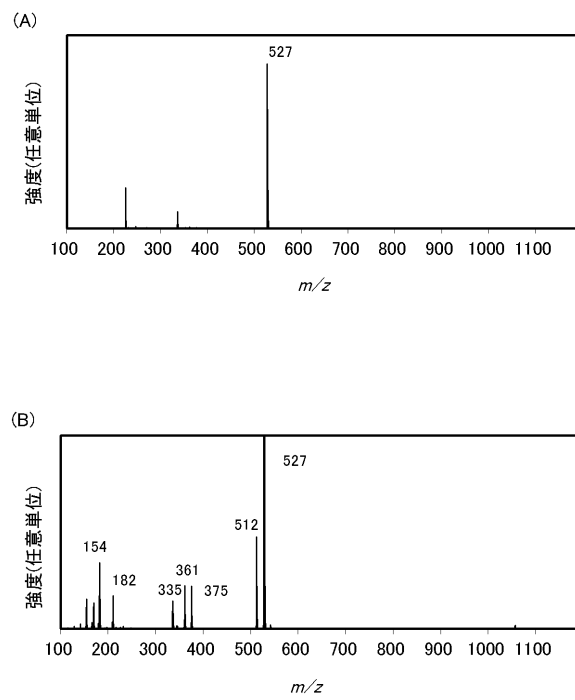
【 図 1 8 】



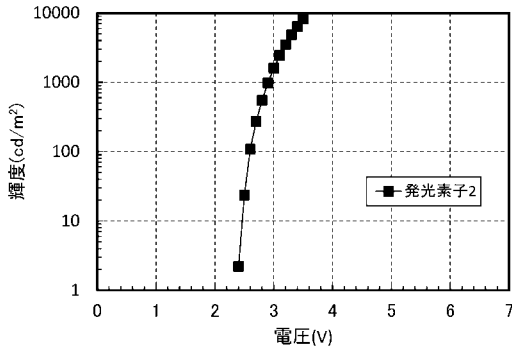
【 図 1 9 】



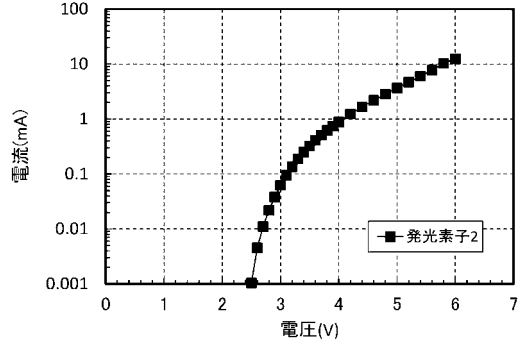
【 図 2 0 】



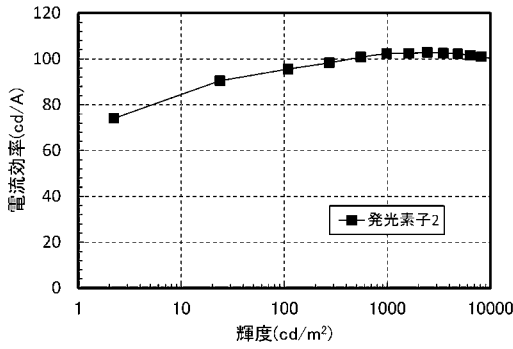
【図 2 1】



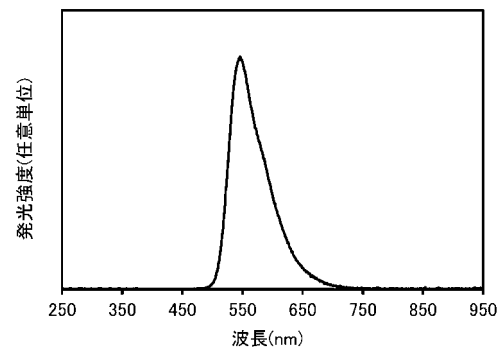
【図 2 3】



【図 2 2】



【図 2 4】



【手続補正書】

【提出日】令和1年11月8日(2019.11.8)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

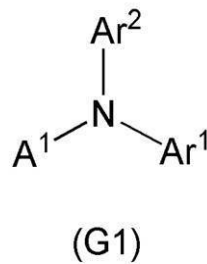
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

励起錯体を形成する組み合わせである第 1 の有機化合物及び第 2 の有機化合物と、ゲスト材料と、を含む発光層を有する発光素子の正孔輸送層用材料であって、一般式 ( G 1 ) で表される有機化合物を有する正孔輸送層用材料。

【化 1】



(但し、一般式 ( G 1 ) 中、Ar<sup>1</sup> は、置換もしくは無置換のフルオレニル基を表し、A

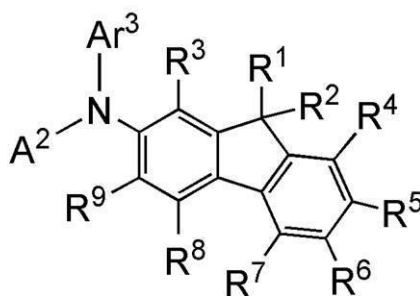
$r^2$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $A^1$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。なお、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  および  $A^1$  が、置換基を有する場合、置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士は結合して環を形成してもよい。)

【請求項 2】

励起錯体を形成する組み合わせである第 1 の有機化合物及び第 2 の有機化合物と、ゲスト材料と、を含む発光層を有する発光素子の正孔輸送層用材料であって、

一般式 (G2) で表される有機化合物を有する正孔輸送層用材料。

【化 2】



(G2)

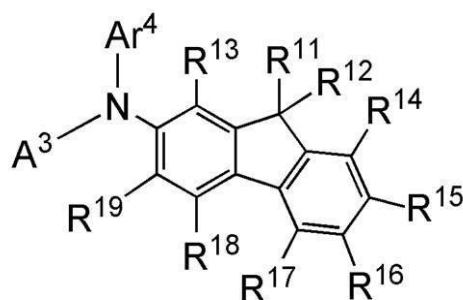
(但し、一般式 (G2) 中、 $Ar^3$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $A^2$  は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれか一を表す。また、 $R^1$  ~  $R^9$  は、水素、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基を表し、 $Ar^3$  および  $A^2$  が置換基を有する場合、 $Ar^3$  および  $A^2$  の置換基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 6 ~ 13 のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。)

【請求項 3】

励起錯体を形成する組み合わせである第 1 の有機化合物及び第 2 の有機化合物と、ゲスト材料と、を含む発光層を有する発光素子の正孔輸送層用材料であって、

一般式 (G3) で表される有機化合物を有する正孔輸送層用材料。

【化 3】



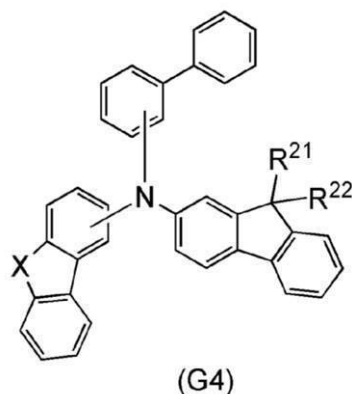
(G3)

(但し、一般式(G3)中、 $Ar^4$ は、置換もしくは無置換のビフェニル基を表し、 $A^3$ は、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェニル基のいずれかーを表す。また、 $R^{11} \sim R^{19}$ は、水素、または炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基を表し、 $Ar^4$ および $A^3$ が置換基を有する場合、 $Ar^4$ および $A^3$ の置換基は、炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基とする。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、置換基同士が結合して環を形成してもよい。)

【請求項4】

励起錯体を形成する組み合わせである第1の有機化合物及び第2の有機化合物と、ゲスト材料と、を含む発光層を有する発光素子の正孔輸送層用材料であって、  
一般式(G4)で表される有機化合物を有する正孔輸送層用材料。

【化4】



(但し、一般式(G4)中、 $X$ は、酸素または硫黄を表し、 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、水素、または炭素数1~4のアルキル基、または炭素数6~13のアリール基を表す。なお、アリール基としては、ヘテロアリール基は含まない。また、 $R^{21}$ と $R^{22}$ は結合して環を形成してもよい。)

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 DD53 DD59 DD68 DD69  
4C037 SA05