

(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2009-96861

(P2009-96861A)

(43) 公開日 平成21年5月7日(2009.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06 680	
	C09K 11/06 690	
	H05B 33/14 B	
	H05B 33/22 B	
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 103 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-268819 (P2007-268819)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成19年10月16日 (2007.10.16)		コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(72) 発明者	池水 大 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	西関 雅人 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	押山 智寛 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	加藤 栄作 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ発光寿命の長い有機EL素子材料の提供。

【解決手段】 2座配位子としてN-フェニルピラゾールを有する元素周期表の8～10族の遷移金属錯体である有機EL素子材料。N-フェニルピラゾールは、フェニル環の2位が遷移金属と結合し、ピラゾール環のもう一つのNが遷移金属と配位結合し、さらにフェニル環の3～5位、ピラゾール環の5位のうち少なくとも1つは芳香族炭化水素基、5～6員の複素環基等の置換基を有する。

【選択図】 なし

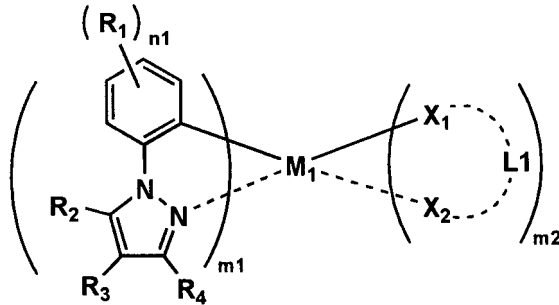
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される金属錯体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 1】

一般式(1)



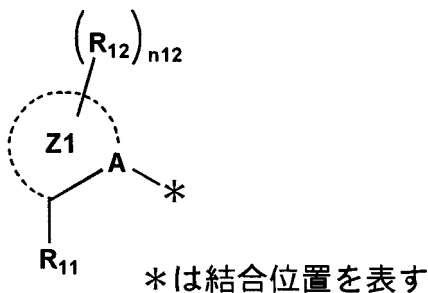
10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。但し、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも1つは下記一般式（２）で表される置換基を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は、各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

20

【化 2】

一般式(2)



30

〔式中、 Z_1 は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。 A は炭素原子または窒素原子を表す。 R_{11} は置換基を表す。 R_{12} は水素原子または置換基を表し、 n_{12} は1から4の整数を表す。但し、複数の R_{12} が存在する場合、各々の R_{12} は同一でもよく、また異なってもよい。〕

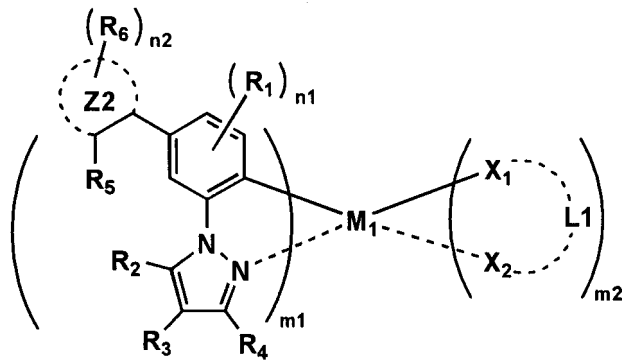
40

【請求項 2】

前記一般式（１）で表される金属錯体が、下記一般式（３）で表される金属錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 3】

一般式(3)



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1から3の整数を表す。 Z_2 は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表し、 R_5 は、立体パラメータ値（Es値）が -0.5 以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_2 は1から4の整数を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は、2または3を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

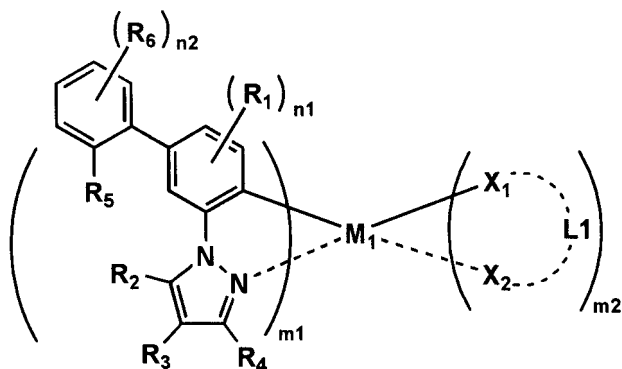
20

【請求項 3】

前記一般式（3）で表される金属錯体が、下記一般式（4）で表される金属錯体であることを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 4】

一般式(4)



30

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～3の整数を表す。 R_5 は、立体パラメータ値（Es値）が -0.5 以下の置換基を表す。 R_6 は、水素原子または置換基を表し、 n_2 は1～4の整数を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は、 X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

40

【請求項 4】

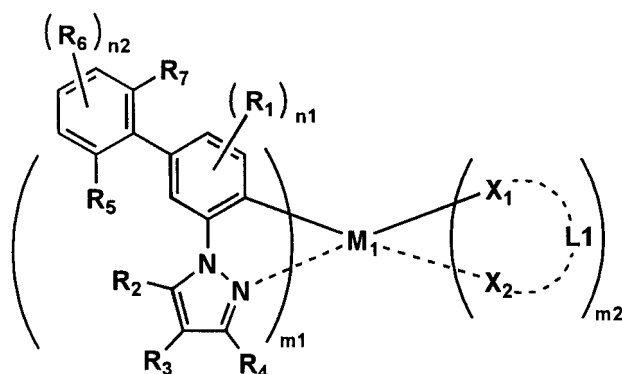
前記一般式（4）で表される金属錯体が、下記一般式（5）で表される金属錯体であるこ

50

とを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 5】

一般式(5)



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～3の整数を表す。 R_5 、 R_7 は、立体パラメータ値（Es値）が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_2 は1から3の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は、2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

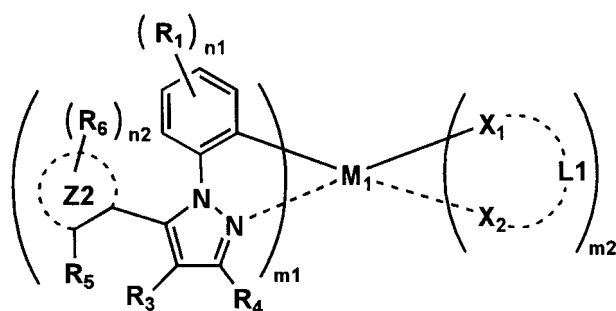
20

【請求項 5】

前記一般式（1）で表される金属錯体が、下記一般式（6）で表される金属錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 6】

一般式(6)



30

〔式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。Z2は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表し、 R_5 は、立体パラメータ値（Es値）が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は、水素原子または置換基を表し、 n_2 は、1～4の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は、2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は、各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1は、 X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は、2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

40

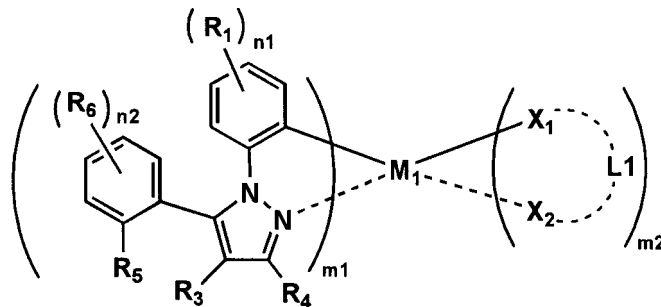
【請求項 6】

50

前記一般式(6)で表される金属錯体が、下記一般式(7)で表される金属錯体であることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化7】

一般式(7)



10

〔式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。 R_5 は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_2 は1～4の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

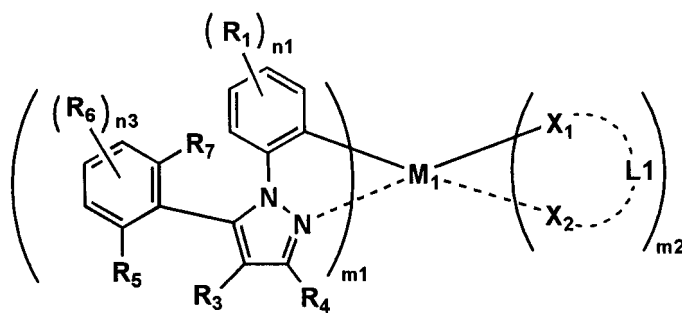
20

【請求項7】

前記一般式(7)で表される金属錯体が、下記一般式(8)で表される金属錯体であることを特徴とする請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化8】

一般式(8)



30

〔式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。 R_5 、 R_7 は、各々立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_3 は1～3の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2または3である。中心金属である M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

40

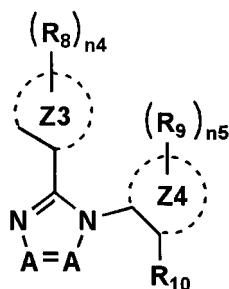
【請求項8】

50

前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される 2 座の配位子が、下記一般式 (9) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 9】

一般式(9)



10

〔式中、Z3、Z4 は、各々 5 員または 6 員の炭化水素環基または 5 員または 6 員の複素環基を表し、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 および n_5 は 1～4 の整数を表す。 R_{10} は置換基を表す。A は、 $-C(R_{1a})-$ (ここで、 R_{1a} は水素原子または置換基を表す。) または窒素原子を表す。〕

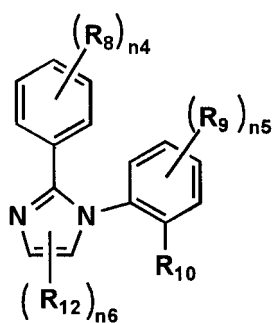
20

【請求項 9】

前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される 2 座の配位子が、下記一般式 (10) で表される化合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 10】

一般式(10)



30

〔式中、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 、 n_5 は、1～4 の整数を表す。 R_{10} は、立体パラメータ値 (Es 値) が -0.5 以下の置換基を表す。 R_{12} は水素原子または置換基を表し、 n_6 は 1 から 2 の整数を表す。〕

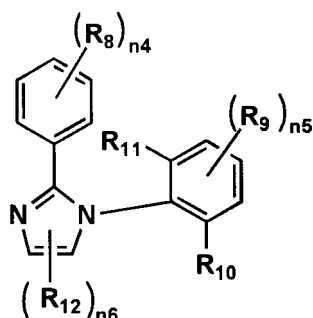
40

【請求項 10】

前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される 2 座の配位子が、下記一般式 (11) で表される化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【化 1 1】

一般式(11)



10

〔式中、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 、 n_5 は、1～4の整数を表す。 R_{10} 、 R_{11} は、各々立体パラメータ値（Es値）が－0.5以下の置換基を表す。 R_{12} は水素原子または置換基を表し、 n_6 は1から2の整数を表す。〕

【請求項 1 1】

前記一般式（1）及び一般式（3）～（8）からなる群から選択される少なくともひとつで表される金属錯体において、

20

m_2 が0であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 1 2】

前記一般式（1）及び一般式（3）～（8）からなる群から選択される少なくともひとつで表される金属錯体において、

m_2 が1であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 1 3】

前記立体パラメータ値（Es値）が－0.5以下の置換基は電子供与性基であることを特徴とする請求項2～7、9及び10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

30

【請求項 1 4】

前記 M_1 がイリジウムであることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 1 5】

前記 M_1 が白金であることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 1 6】

第1発光波長が400～500nmの範囲内であることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

40

【請求項 1 7】

前記一般式（1）～（8）のいずれかひとつで表される金属錯体を部分構造として有するポリマーを含有することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項 1 8】

請求項1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 9】

構成層として発光層を有し、該発光層が請求項1～17のいずれか1項に記載の有機エ

50

クトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする請求項 18 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】

構成層として発光層を有し、該発光層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする請求項 18 または 19 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 21】

構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする請求項 18 ～ 20 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 22】

請求項 18 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【請求項 23】

請求項 18 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（以下、ELD という）がある。ELD の構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ともいう）が挙げられる。

【0003】

無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機 EL 素子は発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数 V ～ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0004】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機 EL 素子においては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 EL 素子の開発が望まれている。

【0005】

特許第 3093796 号公報では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリススチリルアリーレン誘導体に微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開昭 63-264692 号公報）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開平 3-255190 号公報）等が知られている。

【0006】

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生

10

20

30

40

50

成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率(η)の限界は5%とされている。

【0007】

ところが、プリンストン大より励起三重項からのリン光発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., Nature, 395巻、151~154頁(1998年))がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている。

【0008】

例えば、M. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750~753頁(2000年)、また米国特許第6,097,147号明細書等にも開示されている。

10

【0009】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られる可能性があることから照明用途としても注目されている。

【0010】

例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)等においては、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成検討されている。

【0011】

また、前述のM. A. Baldo et al., Nature, 403巻、17号、750~753頁(2000年)においては、ドーパントとしてトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた検討がされている。

20

【0012】

その他、M. E. Thompson等は、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとして $L_2Ir(acac)$ 、例えば、 $(ppy)_2Ir(acac)$ を、また、Moon-Jae Youn, Og, Tetsuo Tsutsui等は、やはりThe 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとしてトリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($Ir(ppy)_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($Ir(bzq)_3$)等を用いた検討を行っている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)

30

【0013】

前記S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁(2001年)や特開2001-247859号公報等においても、各種イリジウム錯体を用いて素子化する試みがされている。

【0014】

また、高い発光効率を得るために、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)では、Ikai等はホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている。

40

【0015】

また、M. E. Thompson等は各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーブして用いている。

【0016】

中心金属をイリジウムの代わりに白金としたオルトメタル化錯体も注目されている。この種の錯体に関しては、配位子に特徴を持たせた例が多数知られている。

【0017】

50

いずれの場合も発光素子とした場合の発光輝度や発光効率、その発光する光がリン光に由来することから従来の素子に比べ大幅に改良されるものであるが、素子の発光寿命については従来の素子よりも低いという問題点があった。

【0018】

このように、リン光性の高効率の発光材料は、発光波長の短波化と素子の発光寿命の改善が難しく、実用に耐えうる性能を十分に達成できていないのが現状である。

【0019】

また波長の短波化に関しては、これまでフェニルピリジンにフッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基等の電子吸引基を置換基として導入すること、配位子としてピコリン酸やピラザボール系の配位子を導入することが知られているが、これらの配位子では発光材料の発光波長が短波化して青色を達成し、高効率の素子を達成できる一方、素子の発光寿命は大幅に劣化するため、そのトレードオフの改善が求められていた。

10

【0020】

最近、青色リン光材料として、配位子にピラゾールを含有する金属錯体が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0021】

しかし、ここで開示されているピラゾール含有金属錯体を発光層に用いた素子では、発光波長が不十分であり、また、素子の寿命については言及されていない。

【0022】

これらの改良として、多座配位のピラゾールをリガンドとして用いる金属錯体が公開されている（例えば、特許文献2及び3参照。）。

20

【0023】

ここで開示されているピラゾール含有金属錯体を発光層に用いた素子においても、青色リン光材料としての発光色、発光効率および寿命を満足できるものではなかった。

【0024】

更に、1-フェニルピラゾールに特定の置換基を導入した、もしくは副配位子に特徴を持たせた金属錯体の例が開示されている（例えば、特許文献4、5及び6参照。）。

【0025】

しかしながら、これらも青色リン光材料としての発光素子の波長と寿命の両方を満足できるものではなく、更なる改善が求められている。

30

【特許文献1】特開2001-247859号公報

【特許文献2】特開2006-256999号公報

【特許文献3】特開2007-19462号公報

【特許文献4】国際公開第04/085450号パンフレット

【特許文献5】国際公開第05/053912号パンフレット

【特許文献6】米国特許公報2006-228578号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ発光寿命の長い有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0027】

本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

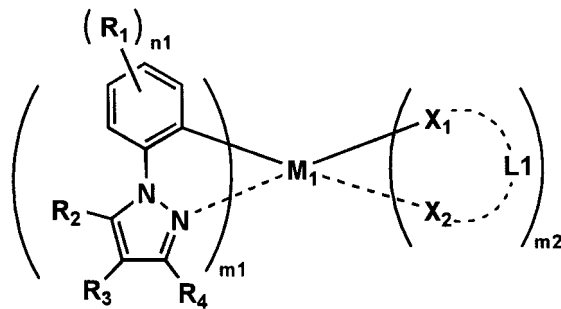
【0028】

1. 下記一般式(1)で表される金属錯体を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0029】

【化 1】

一般式(1)



10

【0030】

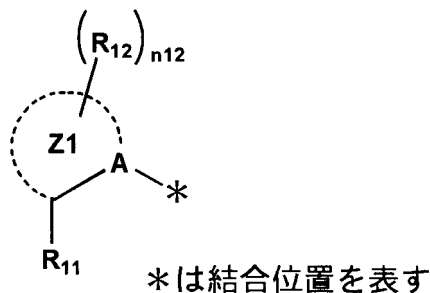
〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。但し、 R_1 、 R_2 のうち少なくとも1つは下記一般式(2)で表される置換基を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は、各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

20

【0031】

【化 2】

一般式(2)



30

【0032】

〔式中、 Z_1 は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。 A は炭素原子または窒素原子を表す。 R_{11} は置換基を表す。 R_{12} は水素原子または置換基を表し、 n_{12} は1から4の整数を表す。但し、複数の R_{12} が存在する場合、各々の R_{12} は同一でもよく、また異なってもよい。〕

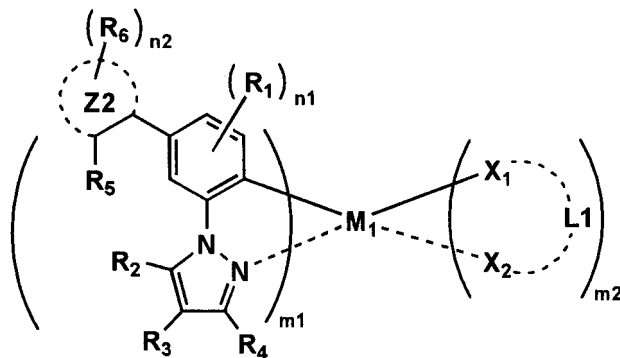
40

2. 前記一般式(1)で表される金属錯体が、下記一般式(3)で表される金属錯体であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0033】

【化 3】

一般式(3)



10

【0034】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1から3の整数を表す。 Z_2 は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表し、 R_5 は、立体パラメータ値（Es値）が -0.5 以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_2 は1から4の整数を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は、2または3を表す。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

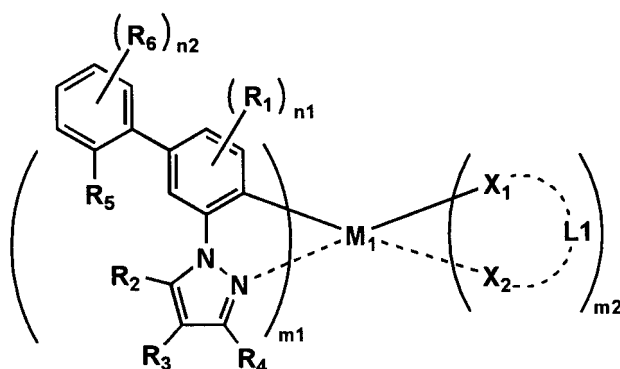
20

3. 前記一般式（3）で表される金属錯体が、下記一般式（4）で表される金属錯体であることを特徴とする前記2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0035】

【化 4】

一般式(4)



30

【0036】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～3の整数を表す。 R_5 は、立体パラメータ値（Es値）が -0.5 以下の置換基を表す。 R_6 は、水素原子または置換基を表し、 n_2 は1～4の整数を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は、 X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

40

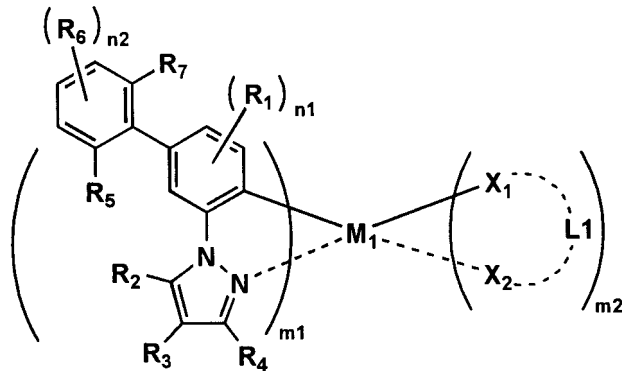
50

4. 前記一般式(4)で表される金属錯体が、下記一般式(5)で表される金属錯体であることを特徴とする前記3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0037】

【化5】

一般式(5)



10

【0038】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～3の整数を表す。 R_5 、 R_7 は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は水素原子または置換基を表し、 n_2 は1から3の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は、2または3である。 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。〕

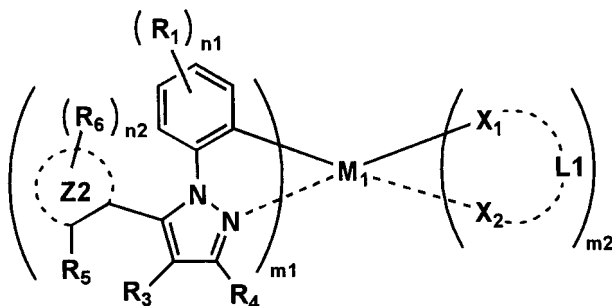
20

5. 前記一般式(1)で表される金属錯体が、下記一般式(6)で表される金属錯体であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0039】

【化6】

一般式(6)



40

【0040】

〔式中、 R_1 、 R_3 、 R_4 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_1 は1～4の整数を表す。Z2は、5員または6員の炭化水素環基または5員～6員の複素環基を形成するのに必要な原子群を表し、 R_5 は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_6 は、水素原子または置換基を表し、 n_2 は、1～4の整数を表す。 X_1 -L1- X_2 は、2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は、各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子

50

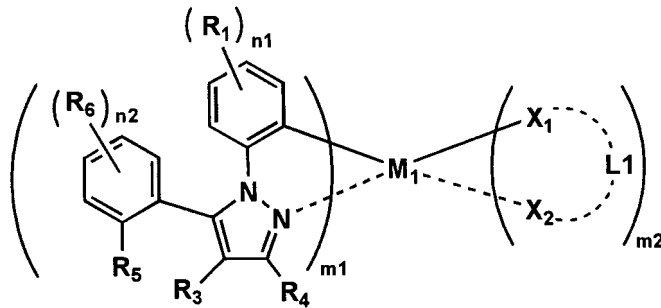
を表す。L 1 は、X₁、X₂と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。m 1 は 1、2 または 3 の整数を表し、m 2 は 0、1 または 2 の整数を表すが、m 1 + m 2 は、2 または 3 である。M₁ は元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素を表す。]

6. 前記一般式 (6) で表される金属錯体が、下記一般式 (7) で表される金属錯体であることを特徴とする前記 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0041】

【化 7】

一般式(7)



10

20

【0042】

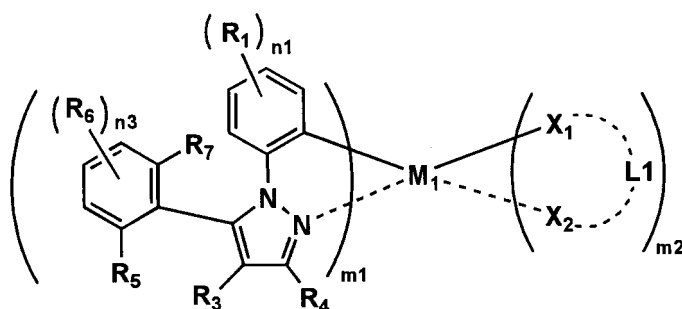
[式中、R₁、R₃、R₄は、各々水素原子または置換基を表す。n 1 は 1～4 の整数を表す。R₅は、立体パラメータ値 (E s 値) が -0.5 以下の置換基を表す。R₆は水素原子または置換基を表し、n 2 は 1～4 の整数を表す。X₁-L 1-X₂は 2 座の配位子を表し、X₁、X₂は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L 1 は X₁、X₂と共に 2 座の配位子を形成する原子群を表す。m 1 は 1、2 または 3 の整数を表し、m 2 は 0、1 または 2 の整数を表すが、m 1 + m 2 は 2 または 3 である。M₁ は元素周期表における 8 族～10 族の遷移金属元素を表す。]

7. 前記一般式 (7) で表される金属錯体が、下記一般式 (8) で表される金属錯体であることを特徴とする前記 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0043】

【化 8】

一般式(8)



40

【0044】

[式中、R₁、R₃、R₄は、各々水素原子または置換基を表す。n 1 は 1～4 の整数を表す。R₅、R₇は、各々立体パラメータ値 (E s 値) が -0.5 以下の置換基を表す。R₆

50

は水素原子または置換基を表し、 n_3 は1～3の整数を表す。 $X_1-L_1-X_2$ は2座の配位子を表し、 X_1 、 X_2 は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。 L_1 は X_1 、 X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2または3の整数を表し、 m_2 は0、1または2の整数を表すが、 m_1+m_2 は2または3である。中心金属である M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。]

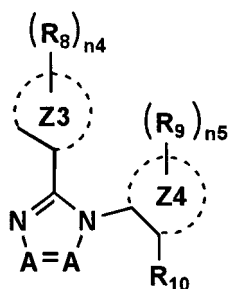
8. 前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子が、下記一般式(9)で表される化合物であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子材料。

【0045】

【化9】

10

一般式(9)



20

【0046】

[式中、 Z_3 、 Z_4 は、各々5員または6員の炭化水素環基または5員または6員の複素環基を表し、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 および n_5 は1～4の整数を表す。 R_{10} は置換基を表す。 A は、 $-C(R_{1a})=$ (ここで、 R_{1a} は水素原子または置換基を表す。)または窒素原子を表す。]

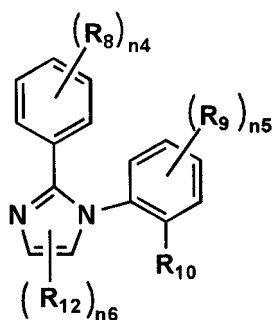
9. 前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子が、下記一般式(10)で表される化合物であることを特徴とする前記8に記載の有機エレクトロルミネセンス素子材料。

30

【0047】

【化10】

一般式(10)



40

【0048】

[式中、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 、 n_5 は、1～4の整数を表す。 R_{10} は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_{12} は水素

50

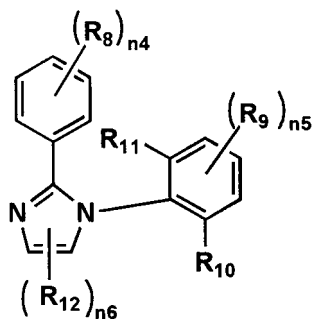
原子または置換基を表し、 n_6 は1から2の整数を表す。]

10. 前記 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子が、下記一般式(11)で表される化合物であることを特徴とする前記9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0049】

【化11】

一般式(11)



10

【0050】

20

[式中、 R_8 、 R_9 は、各々水素原子または置換基を表す。 n_4 、 n_5 は、1～4の整数を表す。 R_{10} 、 R_{11} は、各々立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基を表す。 R_{12} は水素原子または置換基を表し、 n_6 は1から2の整数を表す。]

11. 前記一般式(1)及び一般式(3)～(8)からなる群から選択される少なくともひとつで表される金属錯体において、

m_2 が0であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0051】

12. 前記一般式(1)及び一般式(3)～(8)からなる群から選択される少なくともひとつで表される金属錯体において、

30

m_2 が1であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0052】

13. 前記立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基は電子供与性基であることを特徴とする前記2～7、9及び10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0053】

14. 前記 M_1 がイリジウムであることを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0054】

40

15. 前記 M_1 が白金であることを特徴とする前記1～13のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0055】

16. 第1発光波長が400～500nmの範囲内であることを特徴とする前記1～15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0056】

17. 前記一般式(1)～(8)のいずれかひとつで表される金属錯体を部分構造として有するポリマーを含有することを特徴とする前記1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0057】

50

18. 前記1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0058】

19. 構成層として発光層を有し、該発光層が前記1～17のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有することを特徴とする前記18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0059】

20. 構成層として発光層を有し、該発光層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする前記18または19に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0060】

21. 構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層がカルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含有することを特徴とする前記18～20のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0061】

22. 前記18～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【0062】

20

23. 前記18～21のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする照明装置。

【発明の効果】

【0063】

本発明により、発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0064】

本発明の有機EL素子材料においては、請求項1～17のいずれか1項に規定される構成により、有機EL素子用に有用な有機EL素子材料の分子設計に成功した。

30

【0065】

また、該有機EL素子材料を用いることにより、発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

【0066】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0067】

本発明の有機EL素子材料に係る金属錯体について説明する。

【0068】

40

本発明者等は上記の問題点について鋭意検討を行った結果、前記一般式(1)で表される金属錯体、更には、前記一般式(1)で表される金属錯体の好ましい態様である、前記一般式(3)～(8)のいずれかひとつで表される金属錯体を有機EL素子材料として含む有機EL素子により、発光効率と発光寿命が大きく改善されるという知見を得た。

【0069】

本発明者らは、ピラゾール誘導体を一例としてとりあげ、母核であるピラゾール誘導体への置換基の置換位置や種類、またはピラゾール以外の配位子の影響で錯体の安定性が大きく左右され、そのことが発光寿命に大きな影響を与えることが分かった。

【0070】

本発明に係る金属錯体が有する特定の環構造(1-フェニルピラゾール)に特定の立体

50

的パラメータまたは電子的パラメータを有する置換基を、複素環、芳香族複素環または芳香族炭化水素環基を導入することにより、従来の青色用の金属錯体、特に電子吸引基によってのみ発光波長を短波側に制御してきた有機EL素子材料を用いて作製された有機EL素子の問題点であった発光寿命が大幅に改善されることを見出し、発光効率と発光寿命を両立できるに到った。

【0071】

また、芳香環状の置換基の置換位置、及び大きさや電子的性質を本発明のように特定することにより、色純度の優れた青色用発光素子の更なる長寿命化を見出すことが分かり、有機EL素子の発光寿命の大幅な改善に成功した。

【0072】

本発明の概念を1, 5-ジフェニルピラゾールを例にとり、更に、1-フェニルピラゾール類の5位にフェニル基等の芳香族炭化水素環を導入する例を挙げ説明する。

【0073】

例えば、1-フェニルピラゾールの5位にフェニル基を導入することは、直鎖アルキル基を5位に導入する場合と比較して、合成的にも困難であることが知られている。特にオルト位に置換基を有するアリール基を導入する場合は合成例も少ない。

【0074】

更に、これらの1, 5-ジフェニルピラゾールを有する金属錯体を含有する素子の発光波長はGAUSSIANによる分子軌道計算の予測よりも大幅に長波であり、ブロードである。

【0075】

これは、5位のフェニル基が自由回転できるためであることを示唆しており、例えば、5位-メチル体のピラゾールと比較しても回転による振動準位の存在確率が格段に高まるためと説明できる。

【0076】

本発明者らは、鋭意検討の結果、1-フェニルピラゾールの5位にオルト位に嵩高い置換基を有する環状置換基を導入することにより

(a) 嵩高い置換基によりフェニル基のねじれを大きくするとともに自由回転を抑制することで振動準位の確率を低くする、

(b) 5位に嵩高い置換基を導入することで分子の安定性を大きく向上させる、
という効果が得られることを見出した。

【0077】

また、以前より、フェニルピラゾール金属錯体は発光材料として使用するのが難しいという問題があった。

【0078】

その理由としては、フェニルピラゾール金属錯体が、発光に関与する励起状態に近接した非発光の励起状態を有しており、短波長になればなるほど、前記発光に関与する励起状態が非発光の励起状態により近接し、そのために発光しない確率が高くなるという仮説に基づくものと推定している。

【0079】

本発明者らは、それらの問題点を解決するため、発光を補助するための最適な補助配位子(副配位子ともいう)を探索した。

【0080】

その結果、前記一般式(9)～(11)のいずれかひとつの配位子を金属錯体中に導入することにより、所望の発光波長を維持したまま、高い発光効率および、長寿命化を達成することが出来ることがわかった。

【0081】

更に、これらの副配位子および前記一般式(1)、一般式(3)～(8)で各々表される金属錯体に示される1-フェニルピラゾール骨格の置換している原子の大きさと電子効果を組み合わせることにより短波化と長寿命化の両立が可能となるという知見を得た。

10

20

30

40

50

【0082】

以上の効果を見出し、本発明を完結させるに至った。

【0083】

また、本発明に係る母核を有する配位子であっても、組み合わせる補助配位子や置換基自身が長波なものを置換基として導入することにより、金属錯体の発光波長を所望の領域に制御できる。従って、金属錯体の発光波長を長波な領域（緑～赤）に制御する機能を付与するための分子設計は、本発明に係る一般式（1）、一般式（3）～（8）を基本骨格設計の出発点とすることにより可能である。

【0084】

（配位子）

本発明に係る金属錯体は、例えば、上記一般式（1）で説明すると $m_1 > m_2$ である場合、 m_1 を有する括弧内に示す部分構造、もしくはその互変異性体で表される部分構造を主配位子と称し、 m_2 を有する括弧内に示す部分構造、もしくはその互変異性体で表される部分構造を副配位子と称す。 $m_1 < m_2$ の場合はその逆である。

【0085】

本発明においては、一般式（1）に代表されるように、該金属錯体は主配位子もしくはその互変異性体と副配位子もしくはその互変異性体の組み合わせで構成されるか、後述するが、 $m_2 = 0$ の場合、即ち該金属錯体の配位子の全てが主配位子またはその互変異性体で表される部分構造のみで構成されていてもよい。

【0086】

更に従来公知の金属錯体形成に用いられる、所謂配位子として当該業者が周知の配位子（配位化合物ともいう）を必要に応じて配位子として有していてもよい。

【0087】

本発明に記載の効果を好ましく得る観点からは、錯体中の主配位子の種類は1～2種類から構成されることが好ましく、更に好ましくは1種類である。

【0088】

従来公知の金属錯体に用いられる配位子としては、種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H. Yersin 著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社 山本明夫 著 1982年発行等に記載の配位子（例えば、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えば、ピピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子など）が挙げられる。

【0089】

（元素周期表の8～10族の遷移金属元素）

本発明に係る、一般式（1）、一般式（3）～（8）で表される金属錯体の形成に用いられる金属としては、元素周期表の8～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましい遷移金属元素として挙げられる。

【0090】

更に、このような有機EL素子材料を用いることにより、発光波長が制御され、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

【0091】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0092】

本発明の有機EL素子材料である金属錯体について説明する。

【0093】

本発明に係る前記一般式（1）、一般式（3）～（8）で表される金属錯体の含有層としては、正孔輸送層、発光層、電子阻止層等に含有されることが好ましく、更に好ましくは、発光層、電子阻止層等である。

10

20

30

40

50

【0094】

また、発光層に含有する場合は、発光層中の発光ドーパントとして用いることにより、本発明の有機EL素子の外部取り出し量子効率の効率アップ（高輝度化）や発光寿命の長寿命化を達成することができる。

【0095】

ここで、本発明に係る前記一般式（1）で表される金属錯体、次いで、一般式（3）～（8）で表される金属錯体について説明する。

【0096】

《一般式（1）で表される金属錯体》

本発明に係る一般式（1）で表される金属錯体について説明する。

10

【0097】

一般式（1）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表されるは置換基としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、イソプロペニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、プロパルギル基等）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等）、芳香族複素環基（例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等）、複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ド

20

30

40

50

デシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、ホスホノ基等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

10

20

【0098】

これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよく、また、複数の R_1 が存在する場合、各々の R_1 は同一でも異なってもよく、お互いに連結して環を形成しても良い。

30

【0099】

一般式(1)において、 R_1 として特に好ましいのは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基ともいう)、芳香族複素環基、複素環基等が挙げられる。

【0100】

一般式(1)において、 R_2 で表される置換基は、一般式(1)における R_1 に記載の置換基と同義である。

【0101】

但し、 R_1 および R_2 の少なくとも1つは、以下に示す一般式(2)で表される置換基を表す。

40

【0102】

(一般式(2)で表される置換基)

一般式(2)において、Z1により形成される5員または6員の炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でもよく、上記の置換基を有していてもよい。

【0103】

また、芳香族炭化水素環基(芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう)としては、例

50

えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも、上記 R_1 に記載の置換基を有していても良い。

【0104】

一般式(2)において、Z1により形成される、5員～6員の複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ϵ -カプロラクトン環、 ϵ -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1,1-ジオキシド環、ピラノース環等から導出される基を挙げることが出来る。

10

【0105】

これらの基は、上記 R_1 に記載の置換基を更に有していても良い。

【0106】

芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基等が挙げられる。

20

【0107】

これらの基は、上記 R_1 に記載の置換基を更に有していても良い。

【0108】

一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子の具体例としては、後述する一般式(9)～一般式(11)のいずれかひとつで表される化合物、フェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

【0109】

一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましい遷移金属元素として挙げられる。

30

【0110】

《一般式(3)で表される金属錯体》

上記一般式(1)で表される金属錯体の好ましい態様のひとつとして、上記一般式(3)で表される金属錯体が挙げられる。

【0111】

一般式(3)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表されるは置換基は、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表されるは置換基と同義である。

40

【0112】

一般式(3)において、Z2により形成される5員または6員の炭化水素環基は、一般式(2)において、Z1により形成される5員または6員の炭化水素環基と同義である。

【0113】

一般式(3)において、Z2により形成される5員～6員の複素環基は、一般式(2)において、Z1により形成される5員～6員の複素環基と同義である。

【0114】

一般式(3)において、 R_5 は、立体パラメータ値(E_s 値)が-0.5以下の置換基を表すが、中でも、電子供与性基であることが好ましい。

【0115】

50

以下、立体パラメータ値（E s 値）について説明する。

【0116】

（立体パラメータ値（E s 値））

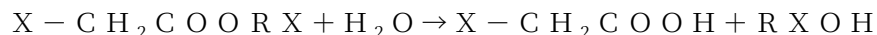
本発明において、E s 値とは化学反応性より誘導された立体パラメータであり、この値が小さければ小さいほど立体的に嵩高い置換基といえることができる。

【0117】

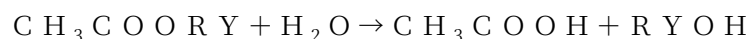
一般に、酸性条件下でのエステルの加水分解反応においては、置換基が反応の進行に対して及ぼす影響は立体障害だけと考えてよいことが知られており、この事を利用して置換基の立体障害を数値化したものがE s 値である。

【0118】

置換基XのE s 値は、次の化学反応式



で表される、酢酸のメチル基の水素原子1つを置換基Xで置換したα位モノ置換酢酸から誘導されるα位モノ置換酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数k_Xと、次の化学反応式



（RXはRYと同一）で表される、上記のα位モノ置換酢酸エステルに対応する酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数k_Hから次の式で求められる。

【0119】

$$E_s = \log(k_X / k_H)$$

置換基Xの立体障害により反応速度は低下し、その結果k_X < k_HとなるのでE s 値は通常負となる。実際にE s 値を求める場合には、上記の二つの反応速度定数k_Xとk_Hを求め、上記の式により算出する。

【0120】

E s 値の具体的な例は、Unger, S. H., Hansch, C., Prog. Phys. Org. Chem., 12, 91 (1976) に詳しく記載されている。また、『薬物の構造活性相関』（化学の領域増刊122号、南江堂）、「American Chemical Society Professional Reference Book, 'Exploring QSAR' p. 81 Table 3-3」にも、その具体的な数値の記載がある。次にその一部を表1に示す。

【0121】

10

20

30

【表 1】

置換基	Es値	置換基	Es値
H	0	CH ₂ OCH ₃	-1.43
F	-0.46	CH ₂ NO ₂	-2.71
Cl	-0.97	CH ₂ COCH ₃	-1.99
Br	-1.16	CHF ₂	-1.91
I	-1.4	CHCl ₂	-2.78
CH ₃	-1.24	CHBr ₂	-3.1
C ₂ H ₅	-1.31	CHOHCH ₃	-1.15
n-C ₃ H ₇	-1.6	CF ₃	-2.4
n-C ₄ H ₉	-1.63	CCl ₃	-3.3
i-C ₄ H ₉	-2.17	CBr ₃	-3.67
s-C ₄ H ₉	-2.37	C(C ₆ H ₅) ₃	-5.92
t-C ₄ H ₉	-2.78	CHCH ₃	-2.84
cyclo-C ₄ H ₇	-1.3	CN	-0.51
n-C ₅ H ₁₁	-1.64	OH	-0.55
i-C ₅ H ₁₁	-1.59	OCH ₃	-0.55
CH(C ₂ H ₅) ₂	-3.22	SH	-1.07
cyclo-C ₆ H ₁₁	-2.03	SCH ₃	-1.07
CH ₂ F	-1.48	SF ₅	-2.91
CH ₂ Cl	-1.48	NH ₂	-0.61
CH ₂ Br	-1.51		
CH ₂ I	-1.61		
CH ₂ OH	-1.21		

10

20

30

40

【0122】

ここで、注意するのは本明細書で定義するEs値は、メチル基のそれを0として定義したのではなく、水素原子を0としたものであり、メチル基を0としたEs値から1.24を差し引いたものである。

【0123】

本発明に係るR₅は、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基のEs値は-0.5以下であるが、好ましくは-7.0~-0.6の範囲であり、更に好ましくは-7.0~-1.0である。

【0124】

50

本発明においては、立体パラメータ値（E s 値）が－0.5以下の置換基、例えば、Zにケト－エノール互変異性体が存在し得る場合、ケト部分はエノールの異性体としてE s 値を換算している。他の互変異性が存在する場合も同様の換算方法においてE s 値を換算する。更にE s 値が－0.5以下の置換基は、電子的効果においては電子供与性の置換基であることが好ましい。

【0125】

（電子供与性基（電子供与性の置換基））

本発明において、電子供与性の置換基とは下記に記載のハメットの σ_p 値が負の値を示す置換基のことであり、そのような置換基は水素原子と比べて結合原子側に電子を与えやすい特性を有する。

10

【0126】

電子供与性を示す置換基の具体例としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、）、アセチルオキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アセチルアミノ基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｔ－ブチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、メシチル基等）が挙げられる。またハメットの σ_p 値については、例えば、下記文献等が参照できる。

【0127】

本発明に係るハメットの σ_p 値とはハメットの置換基定数 σ_p を指す。ハメットの σ_p の値は、Hammett等によって安息香酸エチルの加水分解に及ぼす置換基の電子的効果から求められた置換基定数であり、『薬物の構造活性相関』（南江堂：1979年）、『Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology』（C. Hansch and A. Leo, John Wiley & Sons, New York, 1979年）等に記載の基を引用することができる。

20

【0128】

一般式（3）において、 R_6 で表される置換基は、一般式（1）における R_1 で表される置換基と同義である。

【0129】

一般式（3）において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式（1）において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

30

【0130】

一般式（3）において、 M_1 で表される、元素周期表における8族～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）は、一般式（1）において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

【0131】

《一般式（4）で表される金属錯体》

上記一般式（3）で表される金属錯体の更に好ましい態様のひとつとして、上記一般式（4）で表される金属錯体が挙げられる。

【0132】

一般式（4）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 で各々表される置換基は、一般式（1）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表されるは置換基と同義である。

40

【0133】

また、一般式（4）において、 R_2 、 R_3 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良く、更に、一般式（4）において、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。

【0134】

一般式（4）において、 R_5 で表される、立体パラメータ値（E s 値）が－0.5以下の置換基は、一般式（3）において、 R_5 で表される、立体パラメータ値（E s 値）が－0.5以下の置換基と同義である。

【0135】

50

一般式(4)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

【0136】

一般式(4)において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

【0137】

《一般式(5)で表される金属錯体》

一般式(5)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 で各々表される置換基は、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基と同義である。

10

【0138】

また、一般式(5)において、 R_2 、 R_3 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。更に、一般式(5)において、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。

【0139】

一般式(5)において、 R_5 、 R_7 で各々表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基と同義である。更に好ましい態様としては、 R_5 、 R_7 が、同時に電子供与性基であることが好ましい。

20

【0140】

一般式(5)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

【0141】

一般式(5)において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

【0142】

《一般式(6)で表される金属錯体》

上記一般式(1)で表される金属錯体の好ましい態様のひとつとして、上記一般式(6)で表される金属錯体が挙げられる。

30

【0143】

一般式(6)において、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 で各々表される置換基は、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基と同義である。また、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。

【0144】

一般式(6)において、Z2により形成される5員または6員の炭化水素環基は、一般式(2)において、Z1により形成される5員または6員の炭化水素環基と同義である。

【0145】

一般式(6)において、Z2により形成される5員～6員の複素環基は、一般式(2)において、Z1により形成される5員～6員の複素環基と同義である。

40

【0146】

一般式(6)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基と同義である。更には、 R_5 が電子供与性基であることが好ましい。

【0147】

一般式(6)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

【0148】

一般式(6)において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族

50

～10族の遷移金属元素と同義である。

【0149】

《一般式(7)で表される金属錯体》

上記一般式(6)で表される金属錯体の好ましい態様のひとつとして、上記一般式(7)で表される金属錯体が挙げられる。

【0150】

一般式(7)において、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 で各々表される置換基は、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基と同義である。また、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。

【0151】

一般式(7)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基と同義である。更には、 R_5 が電子供与性基であることが好ましい。

【0152】

一般式(7)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

【0153】

一般式(7)において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

【0154】

《一般式(8)で表される金属錯体》

上記一般式(7)で表される金属錯体の好ましい態様のひとつとして、上記一般式(8)で表される金属錯体が挙げられる。

【0155】

一般式(8)において、 R_1 、 R_3 、 R_4 、 R_6 で各々表される置換基は、一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基と同義である。また、 R_3 、 R_4 で各々表される置換基はお互いに連結して環を形成しても良い。

【0156】

一般式(8)において、 R_5 、 R_7 で各々表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、 R_5 で表される、立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基と同義である。更には、 R_5 、 R_7 が各々電子供与性基であることが好ましい。

【0157】

一般式(8)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子は、一般式(1)において、 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子と同義である。

【0158】

一般式(8)において、 M_1 で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(1)において、 M_1 は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

【0159】

《m2の好ましい態様》

本発明に係る、一般式(1)～(8)のいずれかひとつで表される金属錯体において、m2としては、0または1であることが好ましい。

【0160】

《 $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子》

本発明に係る $X_1-L_1-X_2$ で表される2座の配位子の好ましい態様について詳細に説明する。

【0161】

本発明に係る、上記一般式(1)～(8)で各々表される金属錯体において、 X_1-L

10

20

30

40

50

1-X₂で表される2座の配位子としては、上記一般式(9)～(11)のいずれか一つで表される化合物が好ましく用いられる。

【0162】

《一般式(9)で表されるX₁-L₁-X₂》

一般式(9)において、Z₃、Z₄により形成される5員または6員の炭化水素環基は、一般式(2)において、Z₁により形成される5員または6員の炭化水素環基と同義である。

【0163】

一般式(9)において、Z₃、Z₄により形成される5員～6員の複素環基は、一般式(2)において、Z₁により形成される5員～6員の複素環基と同義である。

10

【0164】

一般式(9)において、R₈、R₉、R₁₀、R_{1a}で各々表される置換基は、一般式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄で各々表される置換基と同義である。

【0165】

《一般式(10)で表されるX₁-L₁-X₂》

一般式(10)において、R₈、R₉、R₁₂で各々表される置換基は、一般式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄で各々表される置換基と同義である。また、R₈とR₉で互いに連結して環を形成することも可能である。

【0166】

一般式(10)において、R₁₀で表される、立体パラメータ値(E_s値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、R₅で表される、立体パラメータ値(E_s値)が-0.5以下の置換基と同義である。更に、R₁₀が電子供与性基であることが好ましい。

20

【0167】

《一般式(11)で表されるX₁-L₁-X₂》

一般式(11)において、R₈、R₉、R₁₂で各々表される置換基は、一般式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄で各々表される置換基と同義である。また、R₈とR₉で互いに連結して環を形成することも可能である。

【0168】

一般式(11)において、R₁₀、R₁₁で各々表される、立体パラメータ値(E_s値)が-0.5以下の置換基は、一般式(3)において、R₅で表される、立体パラメータ値(E_s値)が-0.5以下の置換基と同義である。更に、R₁₀、R₁₁が各々電子供与性基であることが好ましい。

30

【0169】

《一般式(1)および一般式(3)～(8)で各々表される金属錯体の発光波長》

本発明に係る、一般式(1)および一般式(3)～(8)で表される各々の金属錯体の第一発光波長は特に限定はないが、400nm～500nmの範囲が好ましい。

【0170】

ここで、第1発光波長とは、金属錯体の吸収波長で励起させ得られる発光の中で最も短波な成分をいい、該第1発光波長は、蛍光光度計を使用し測定することにより求めることができる。

40

【0171】

《一般式(1)、一般式(3)～(8)のいずれかを部分構造として含む重合体》

また、本発明においては、上記一般式(1)、一般式(3)～(8)のいずれかひとつで表される金属錯体を部分構造として有する重合体(ポリマーともいう)を本発明の有機EL素子材料として用いることができる。

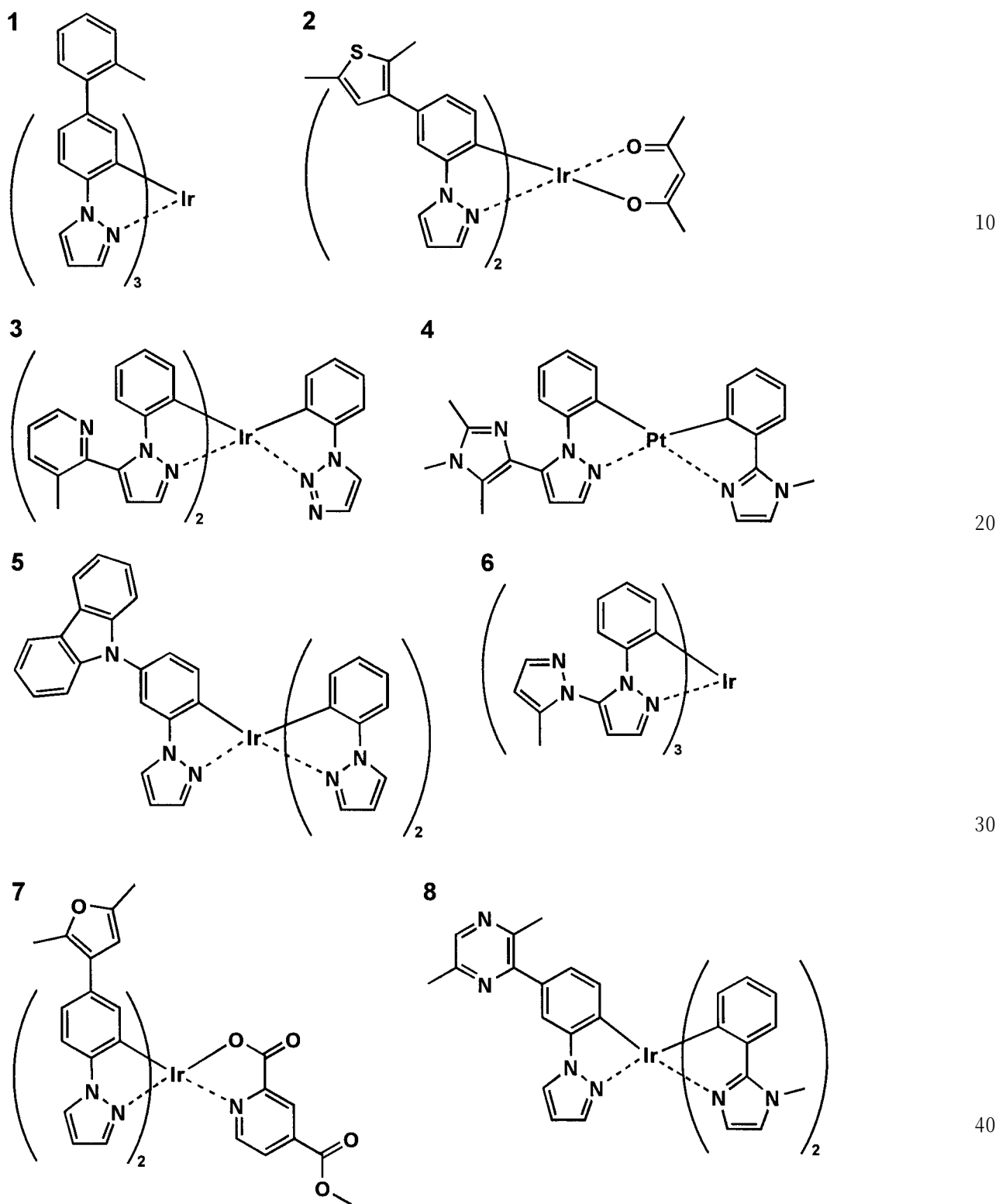
【0172】

以下、本発明に係る前記一般式(1)および一般式(3)～(8)で表される金属錯体、および一般式(1)および一般式(3)～(8)で表される金属錯体を部分構造として有するポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0173】

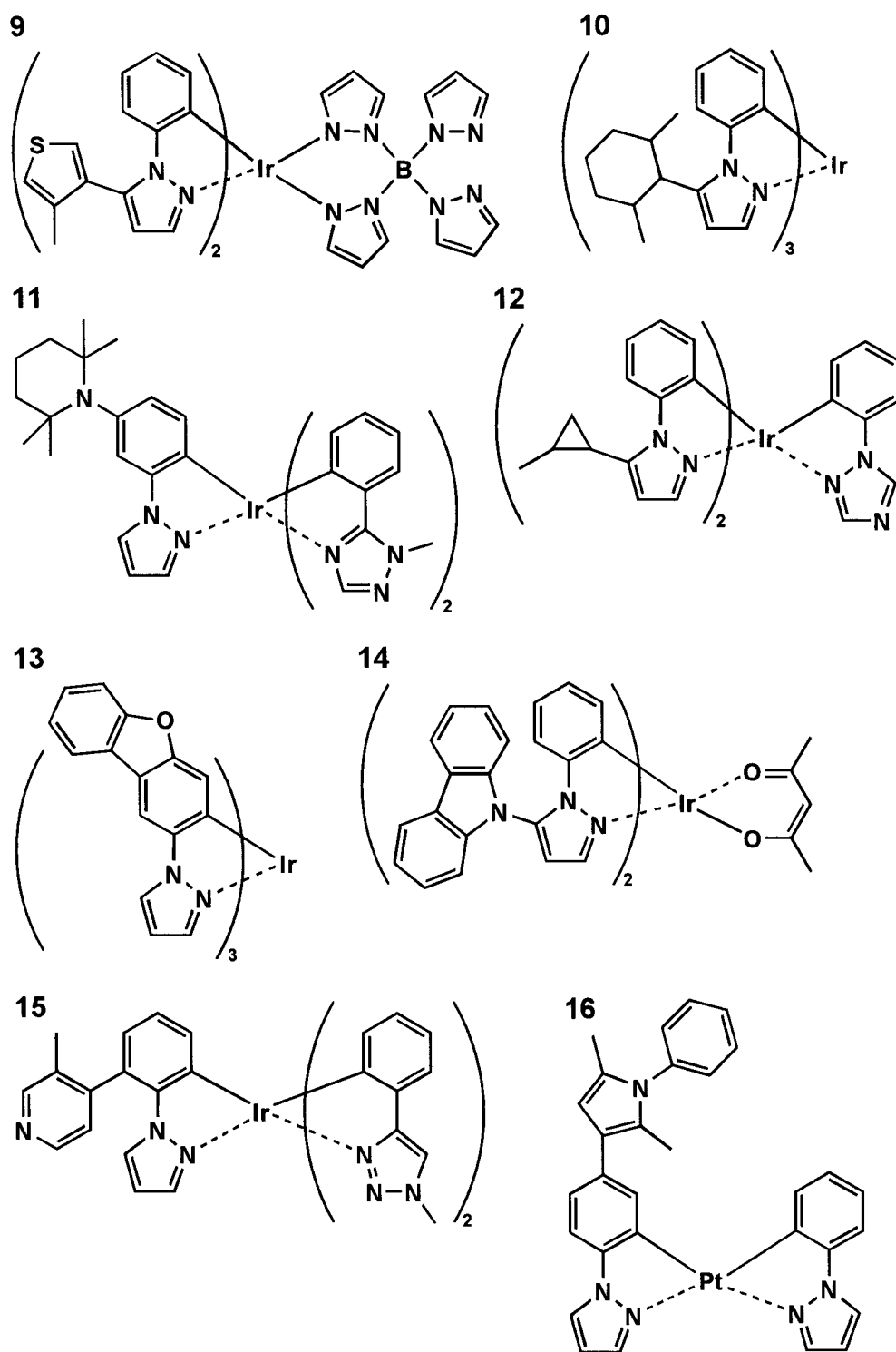
50

【化 1 2】



【 0 1 7 4】

【化 1 3】



10

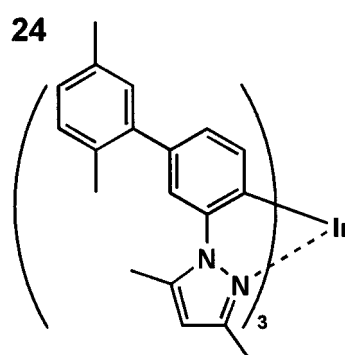
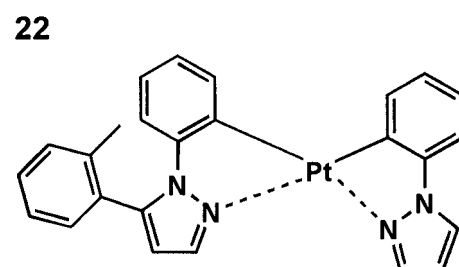
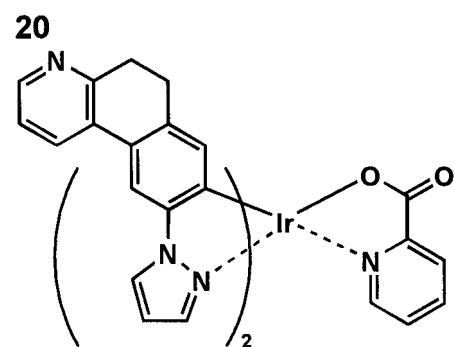
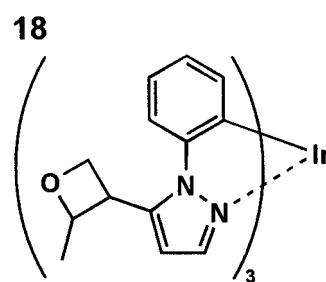
20

30

40

【 0 1 7 5】

10



20

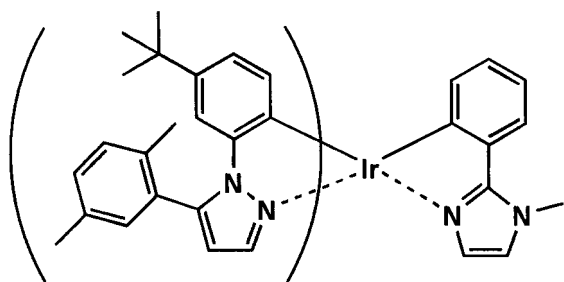
30

40

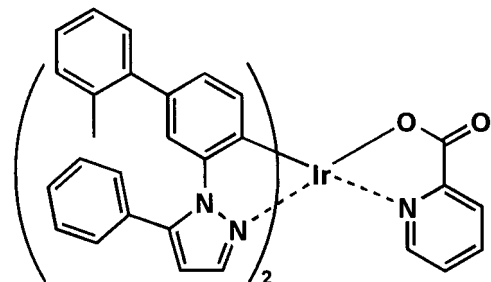
【 0 1 7 6 】

【化 1 5】

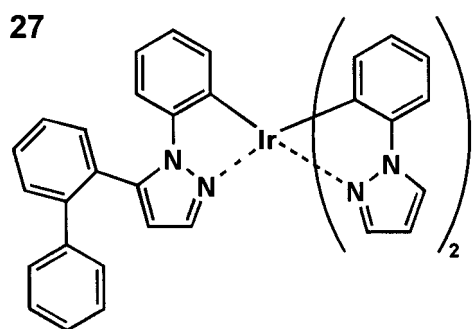
25



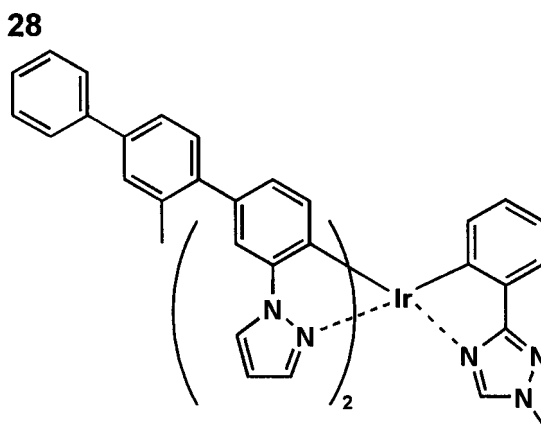
26



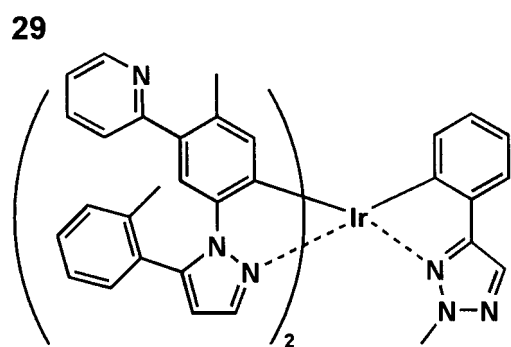
27



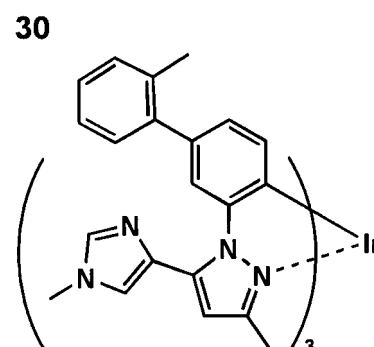
28



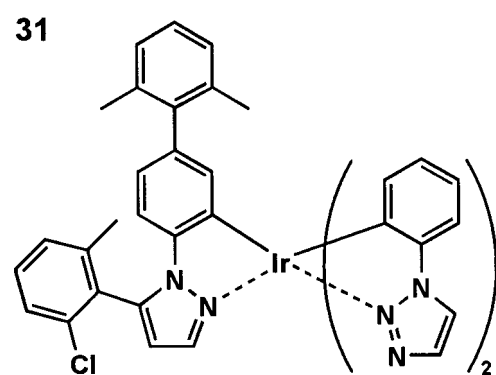
29



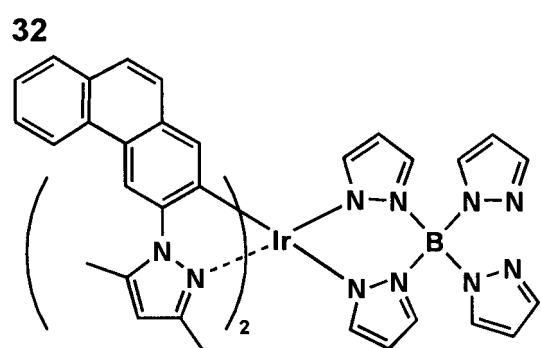
30



31



32



10

20

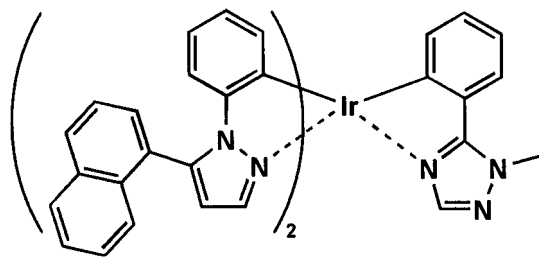
30

40

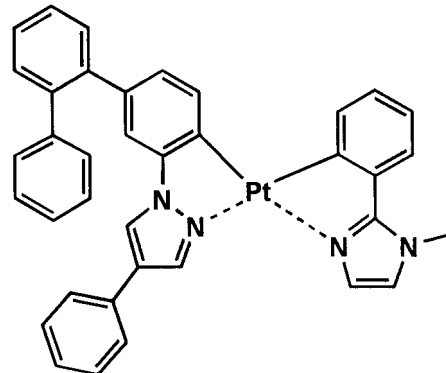
【 0 1 7 7 】

【化 1 6】

33

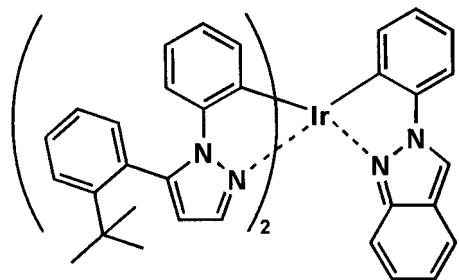


34

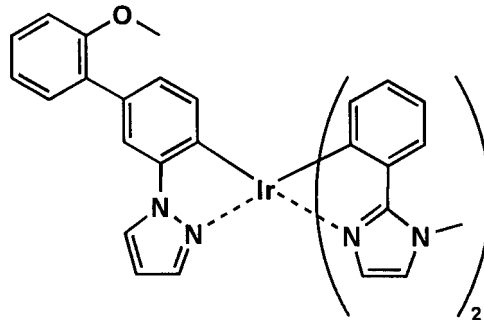


10

35

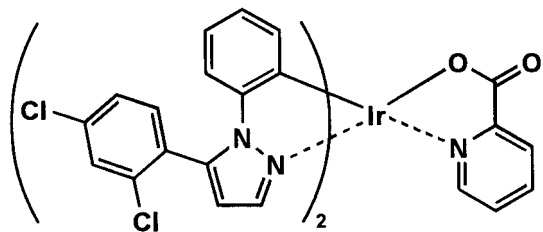


36

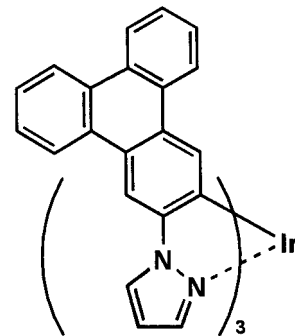


20

37

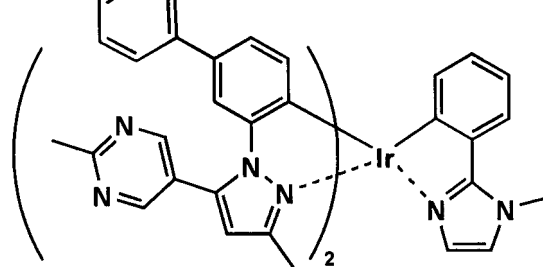


38

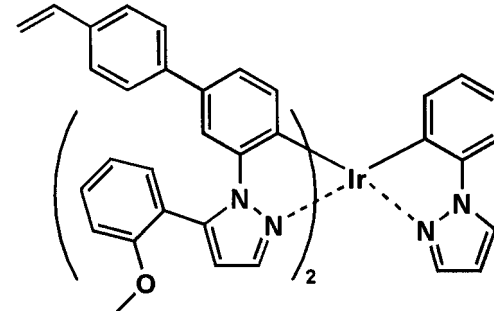


30

39



40

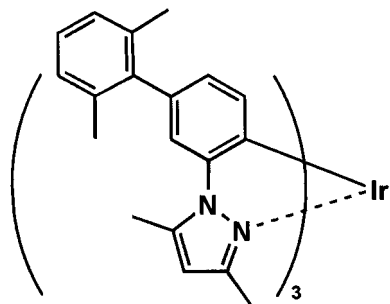


40

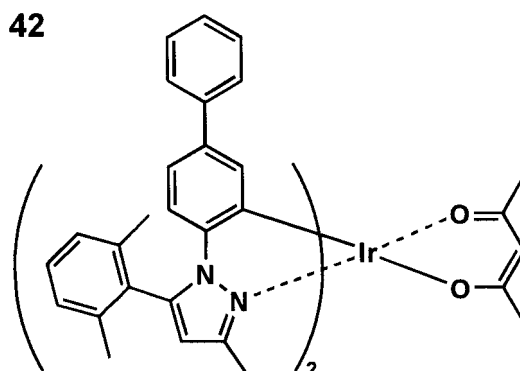
【 0 1 7 8 】

【化 17】

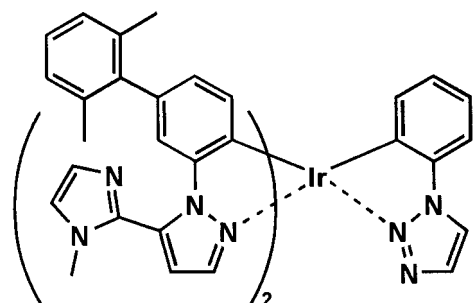
41



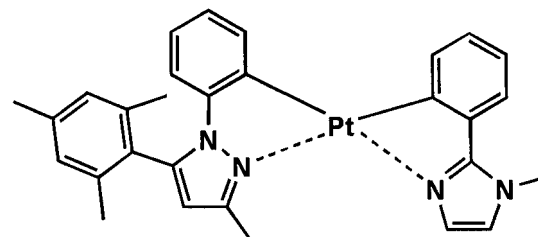
42



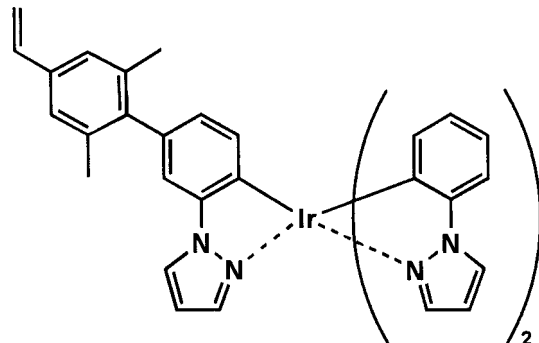
43



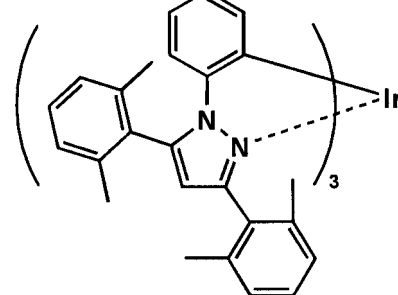
44



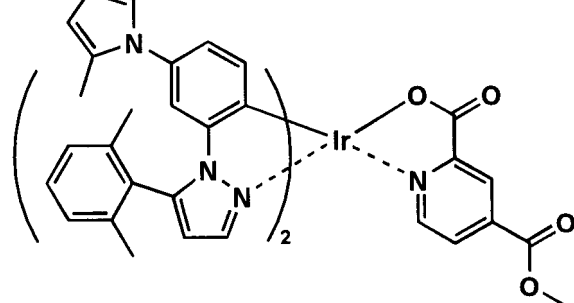
45



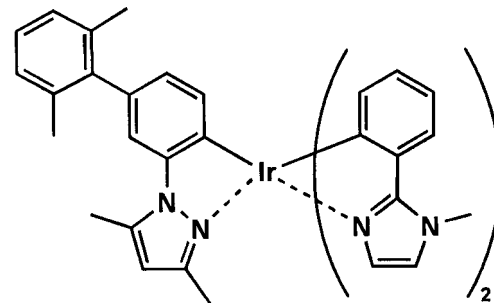
46



47

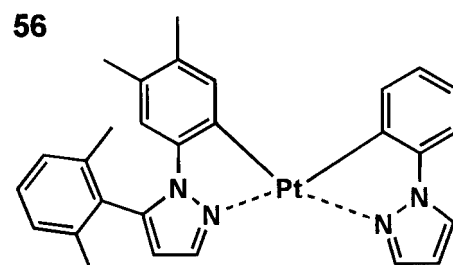
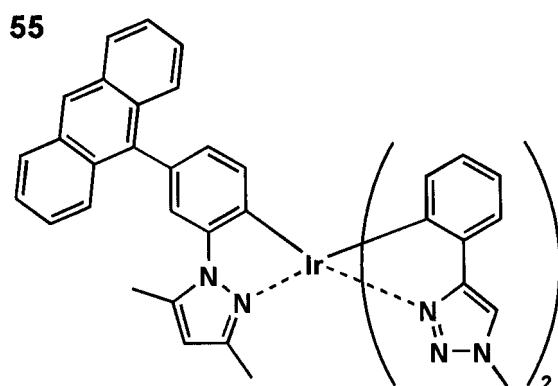
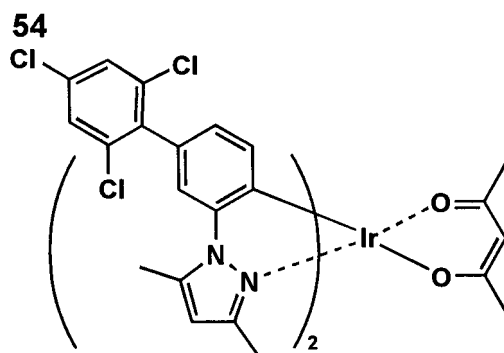
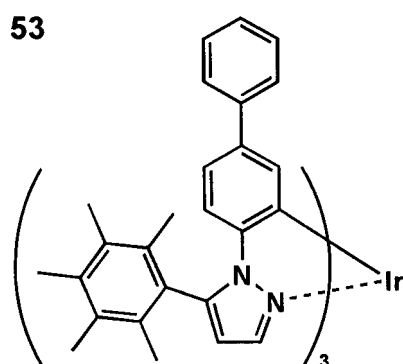
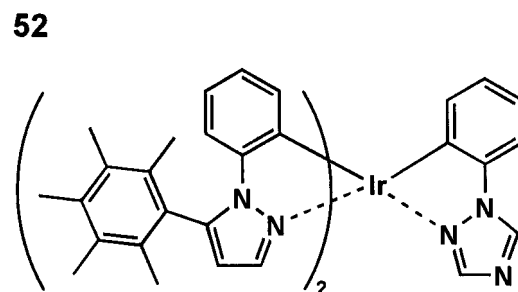
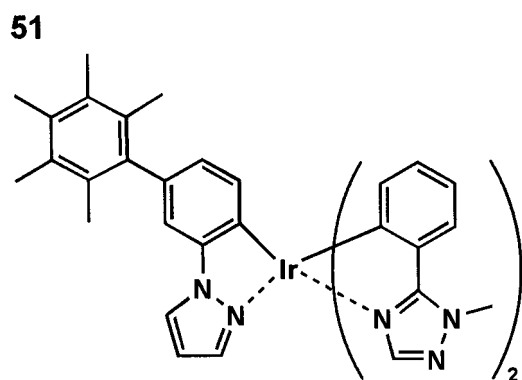
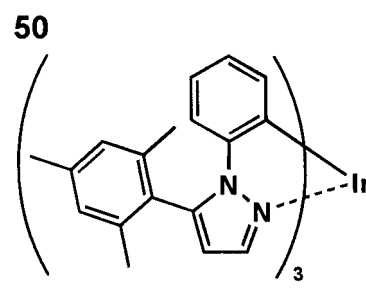
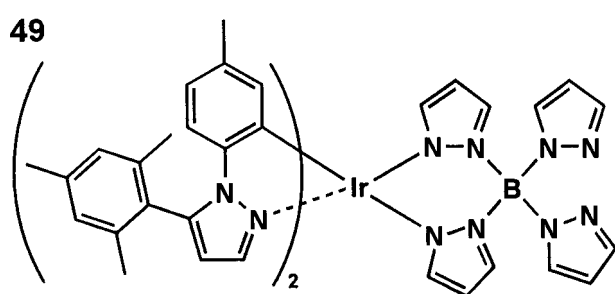


48



【0179】

【化 1 8】



【0 1 8 0】

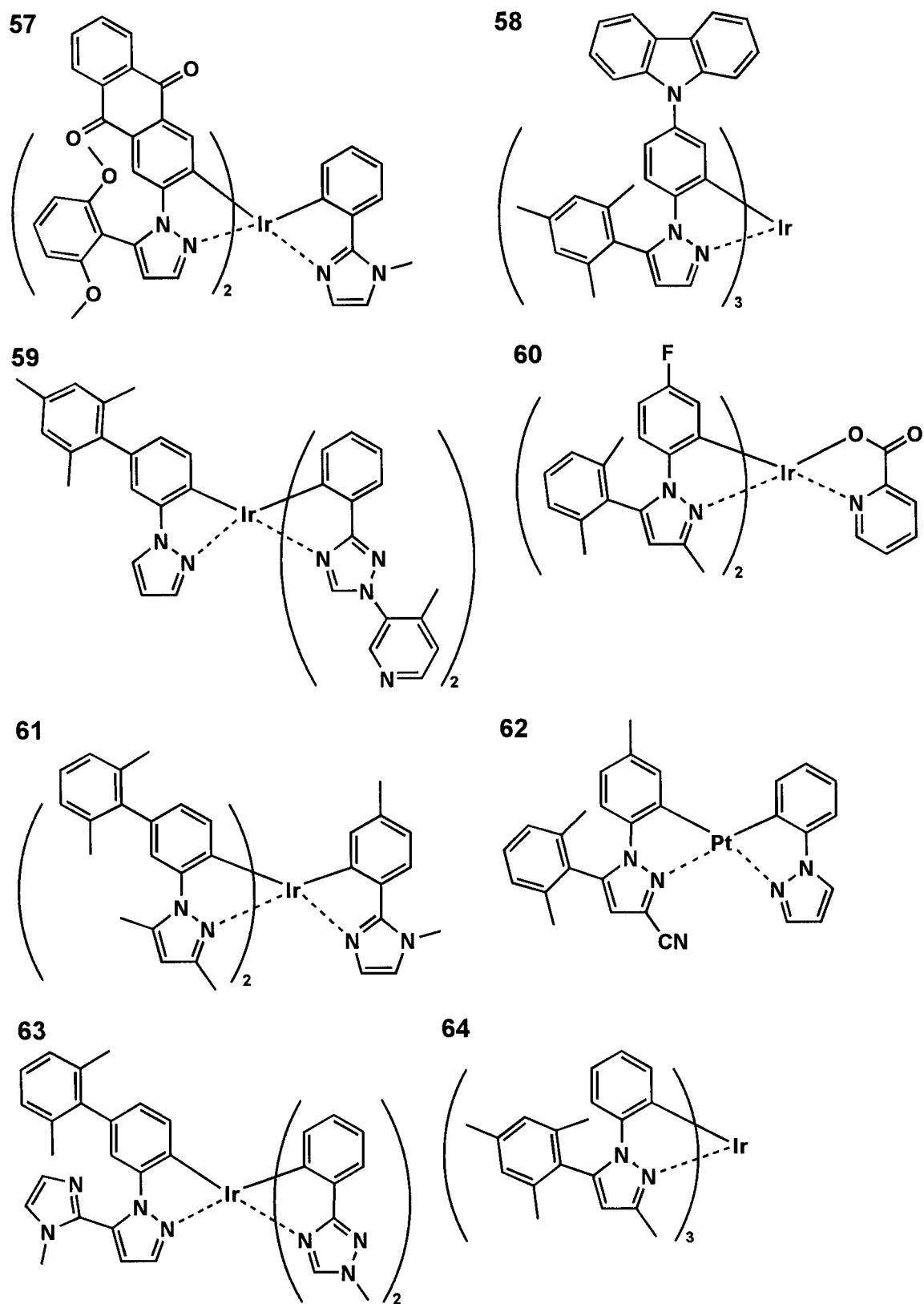
10

20

30

40

【化 19】



10

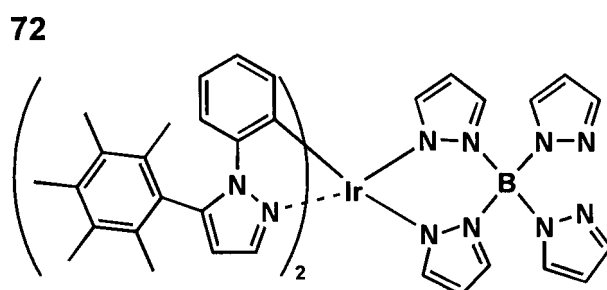
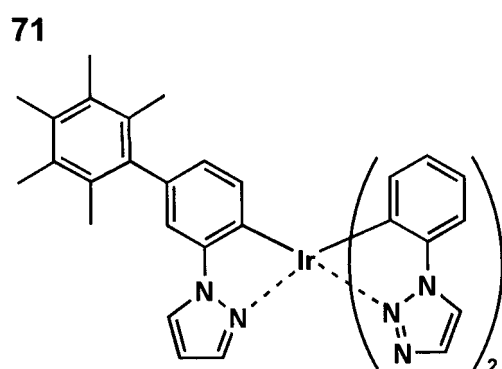
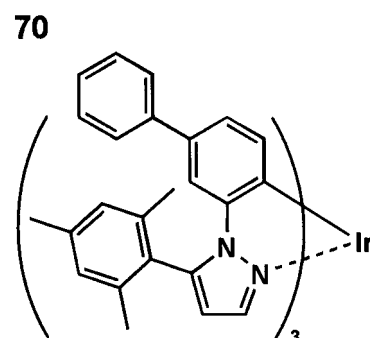
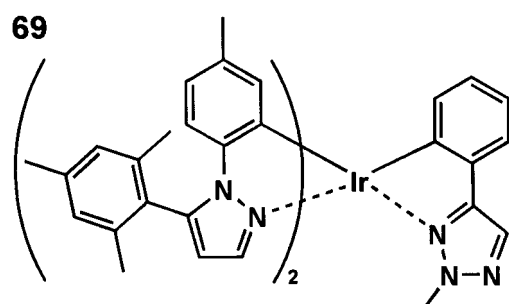
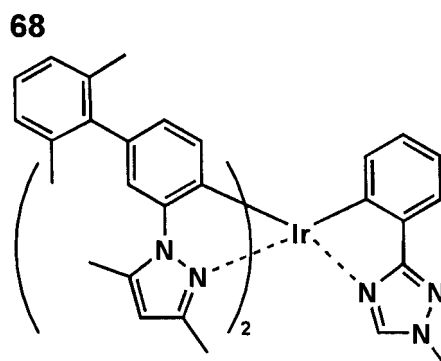
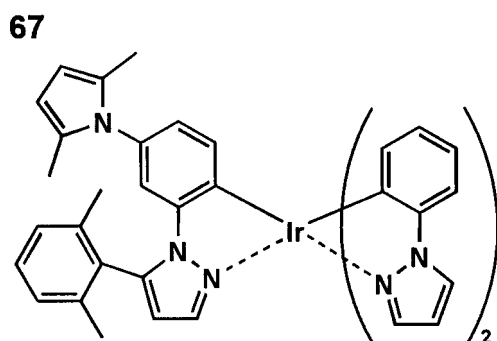
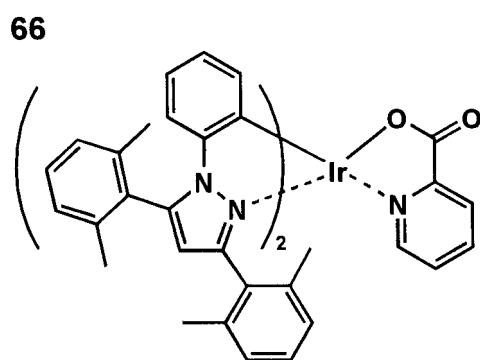
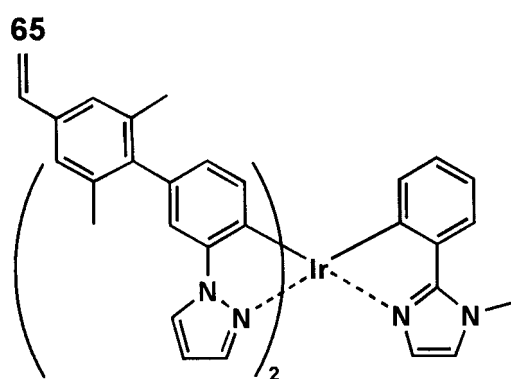
20

30

40

【0181】

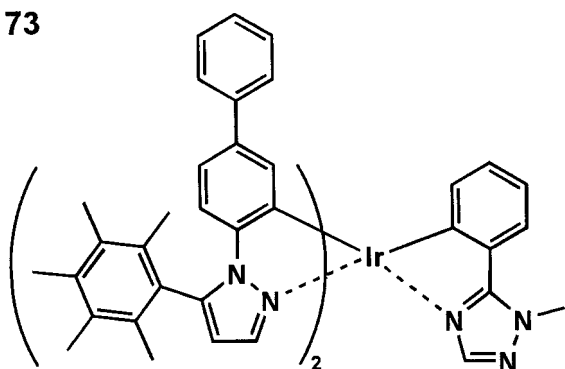
【化 20】



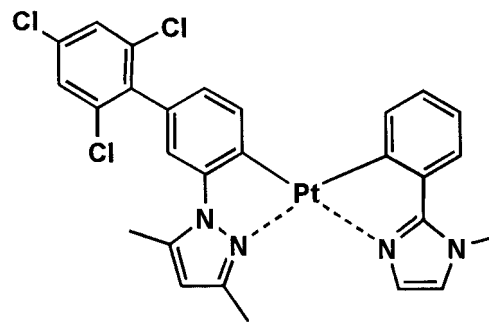
【0182】

【化 2 1】

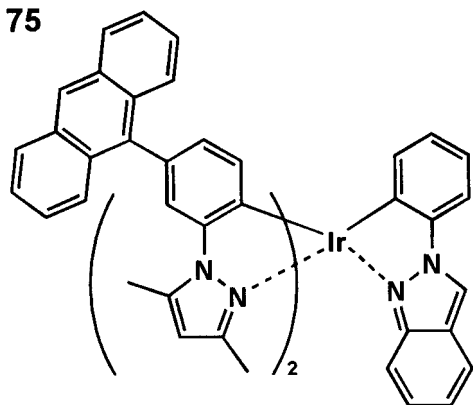
73



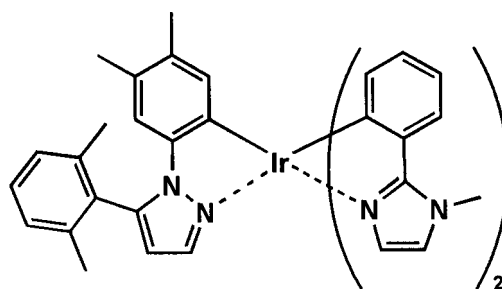
74



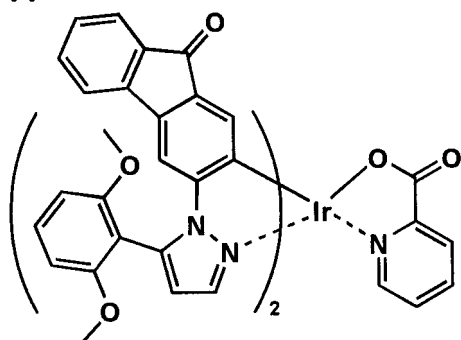
75



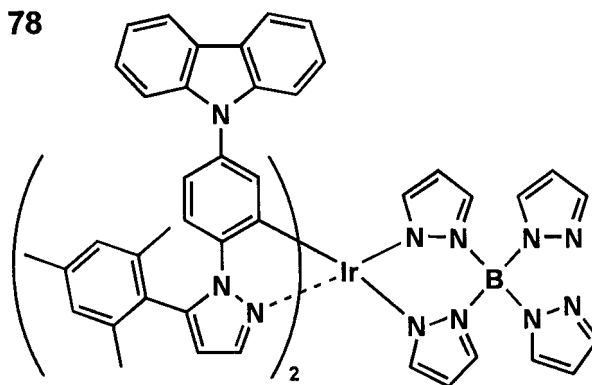
76



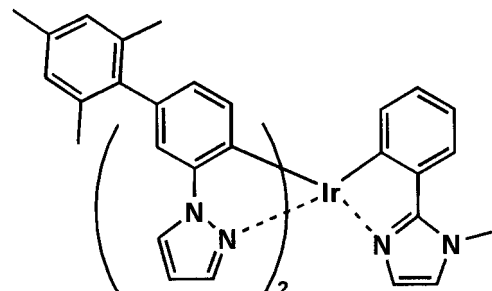
77



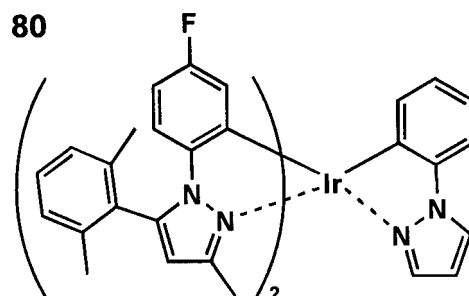
78



79



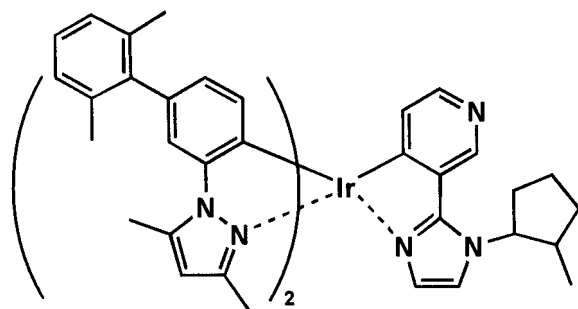
80



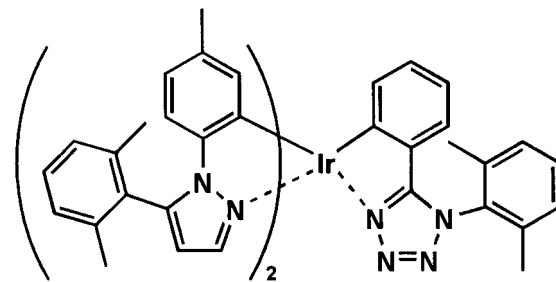
【 0 1 8 3 】

【化 2 2】

81

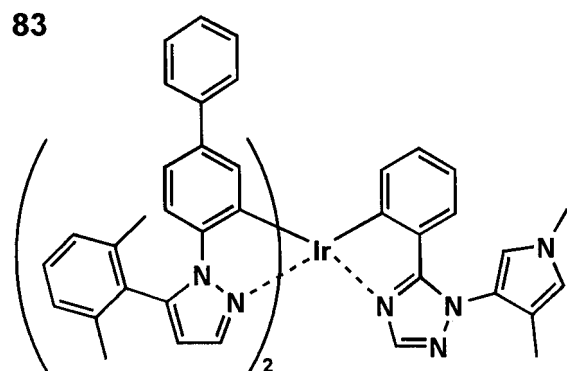


82

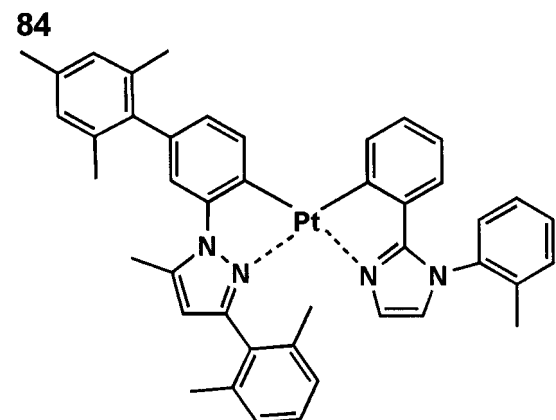


10

83

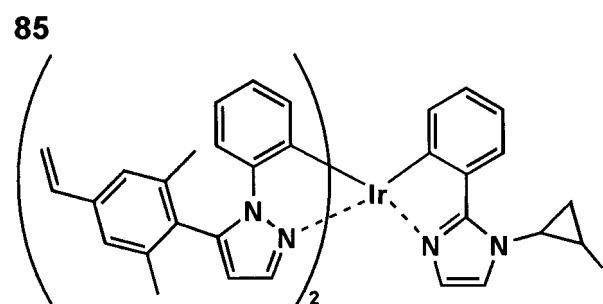


84

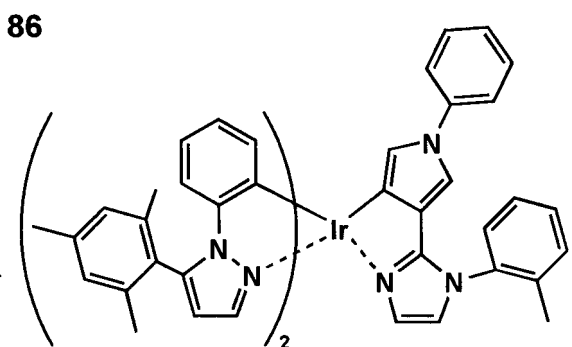


20

85

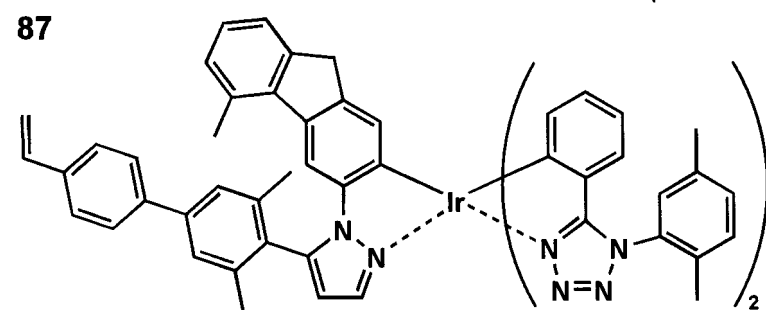


86

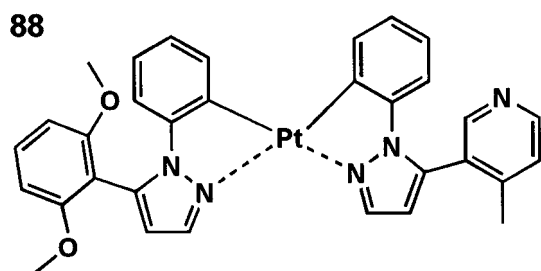


30

87



88

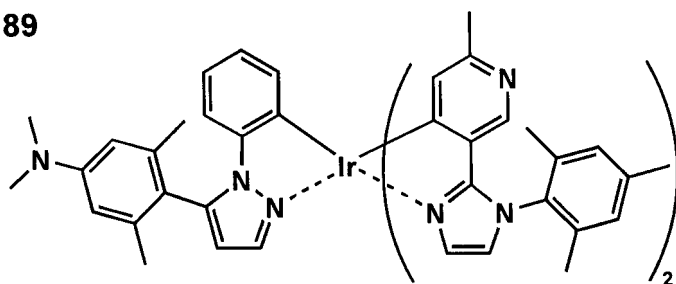


40

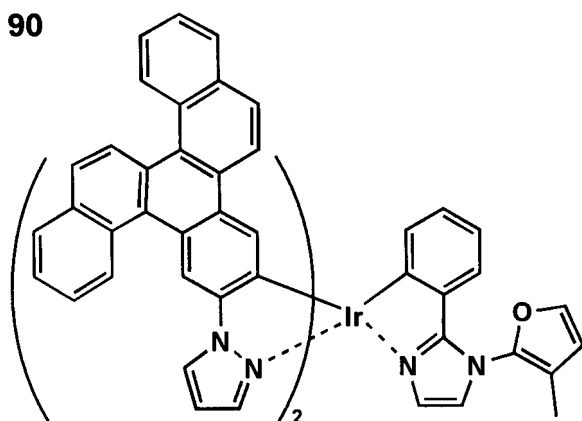
【0 1 8 4】

【化 2 3】

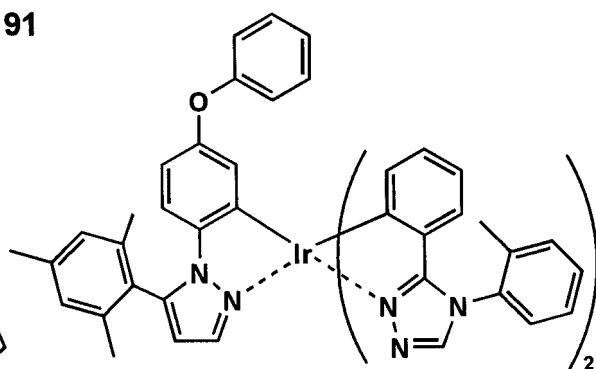
89



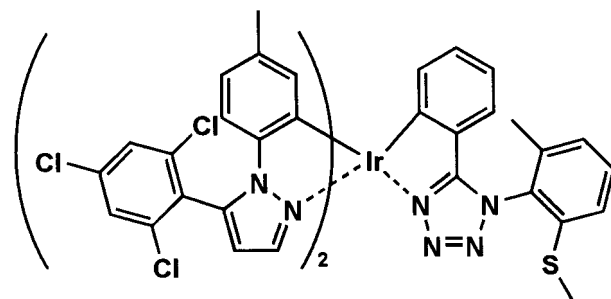
90



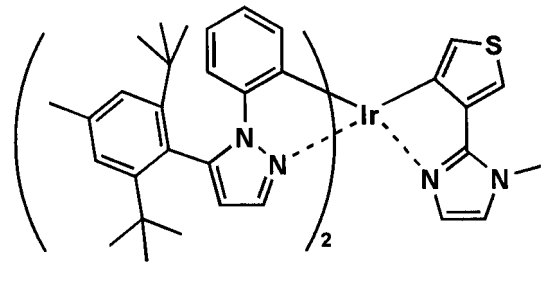
91



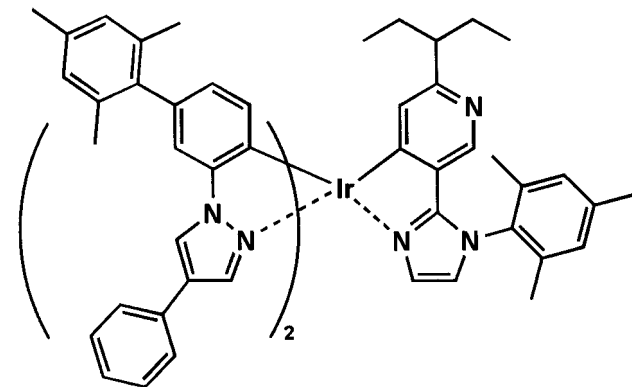
92



93

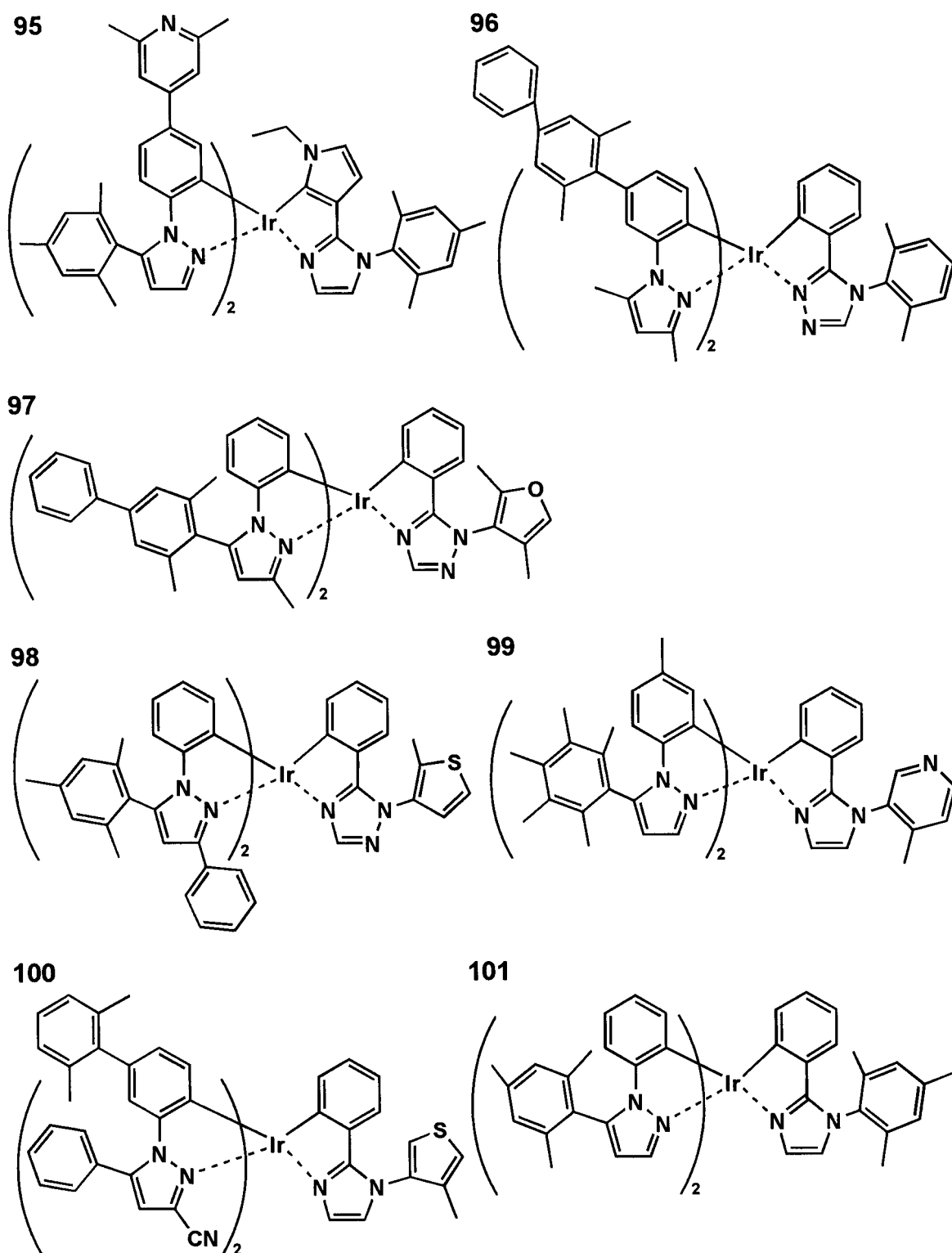


94



【0185】

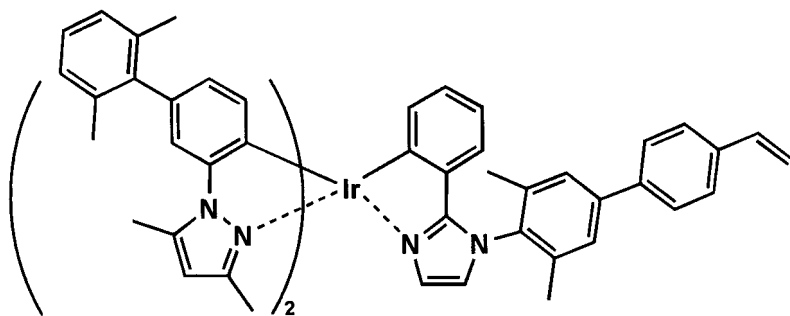
【化 2 4】



【0186】

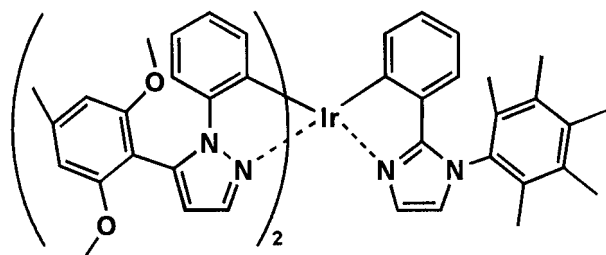
【化 2 5】

102

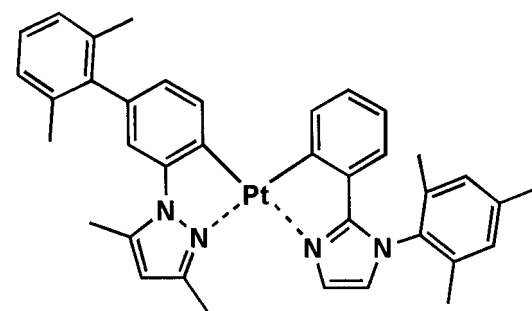


10

103

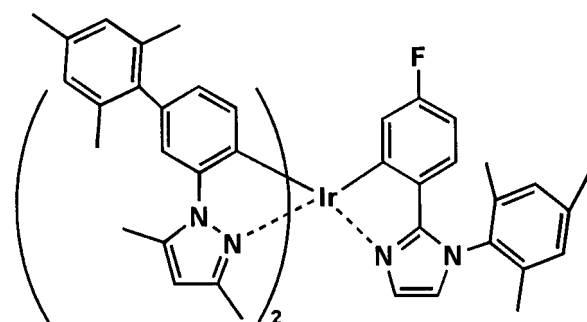


104

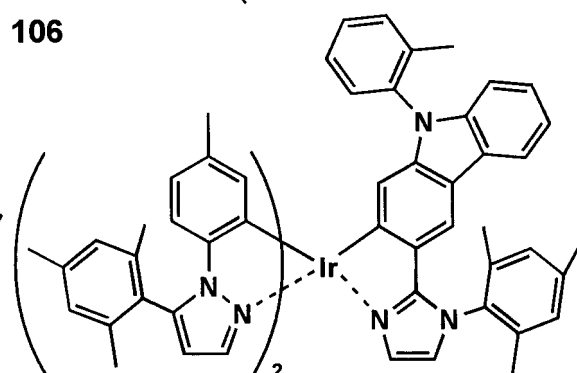


20

105

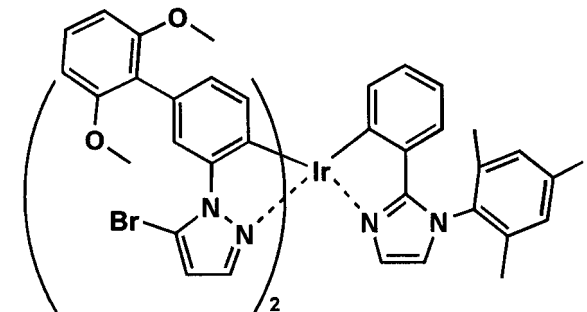


106

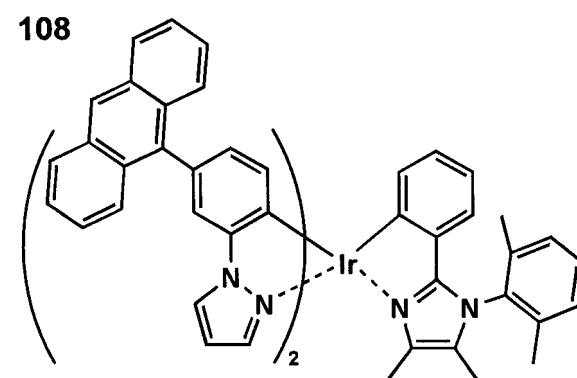


30

107

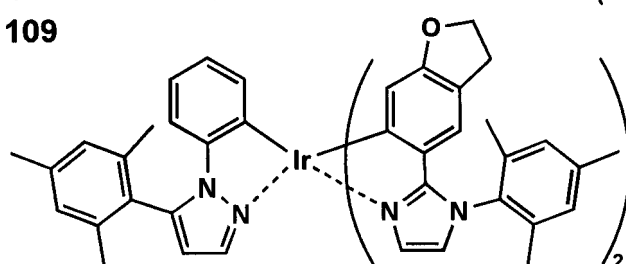


108



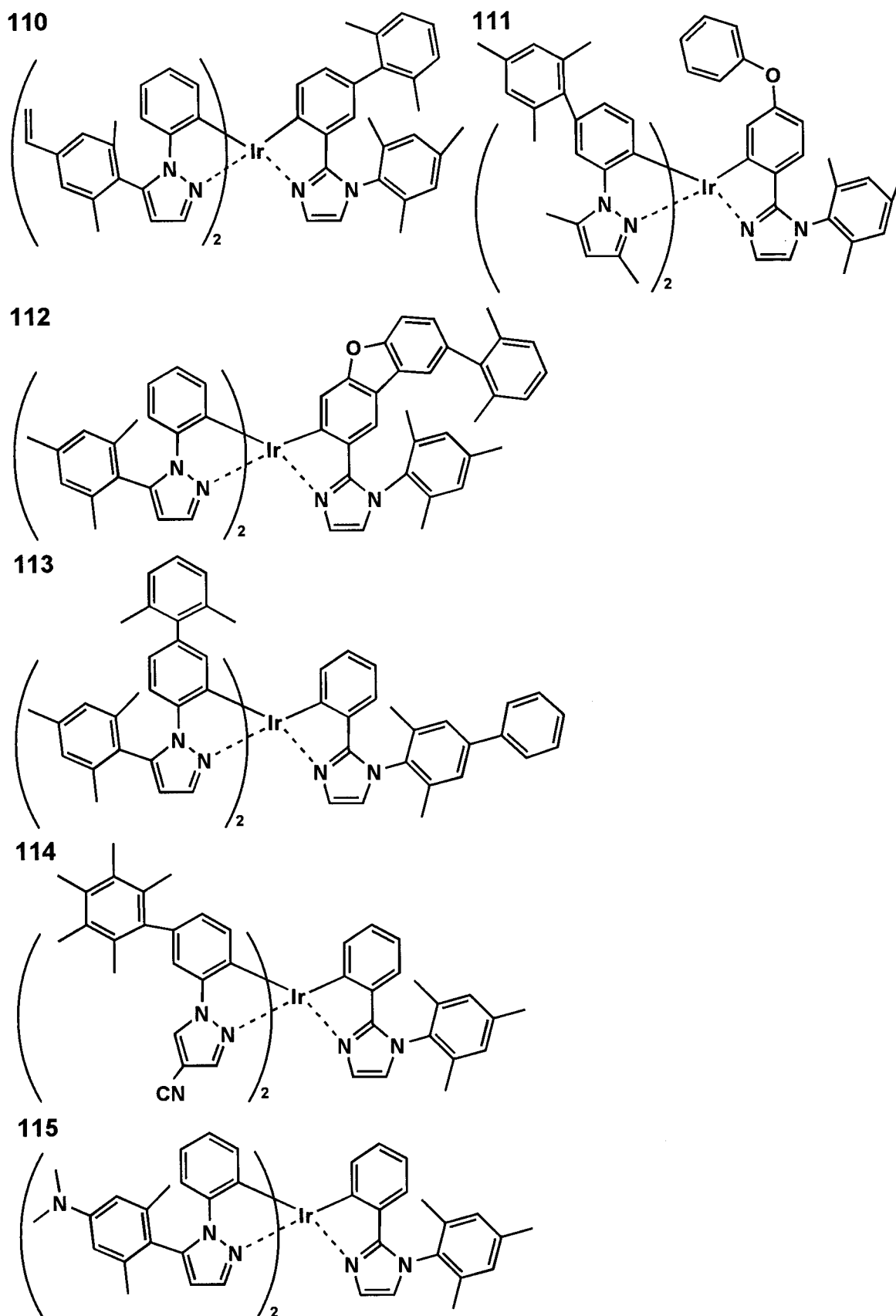
40

109



【 0 1 8 7 】

【化 2 6】



10

20

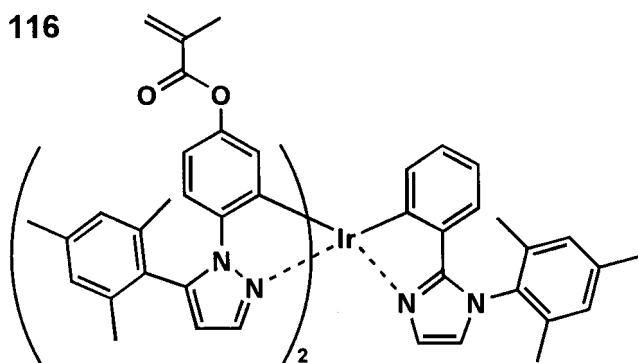
30

40

【0188】

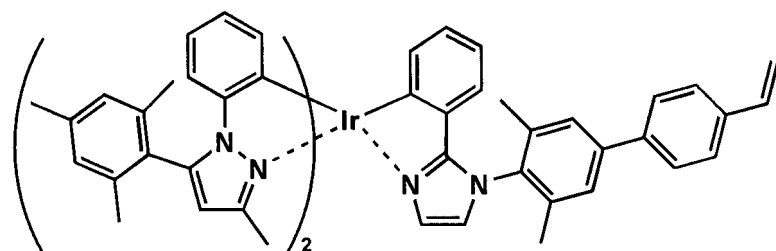
【化 27】

116



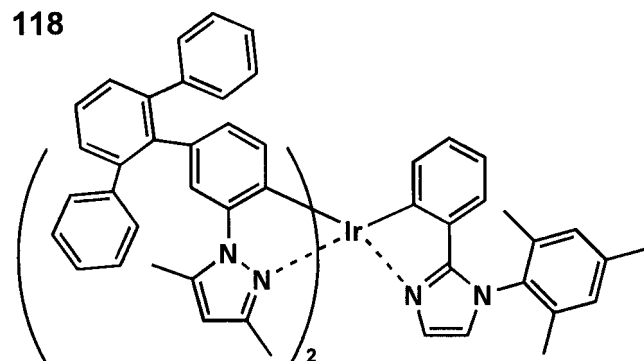
10

117



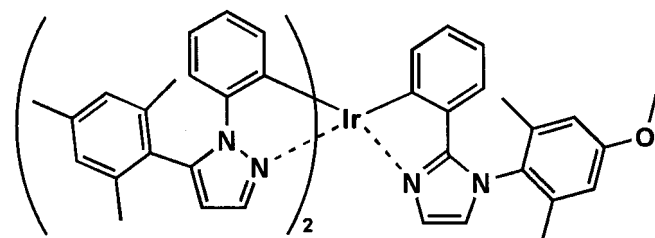
20

118

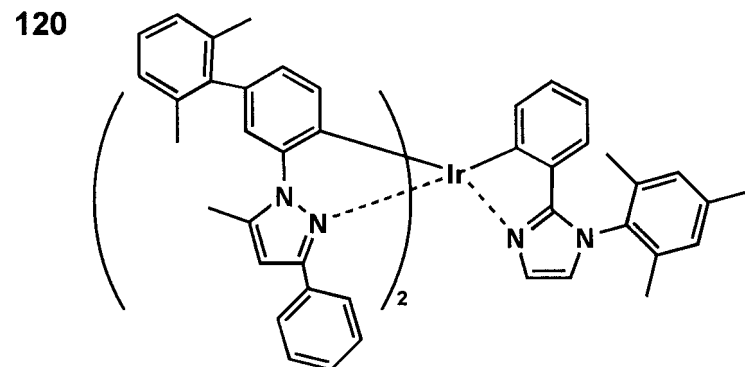


30

119



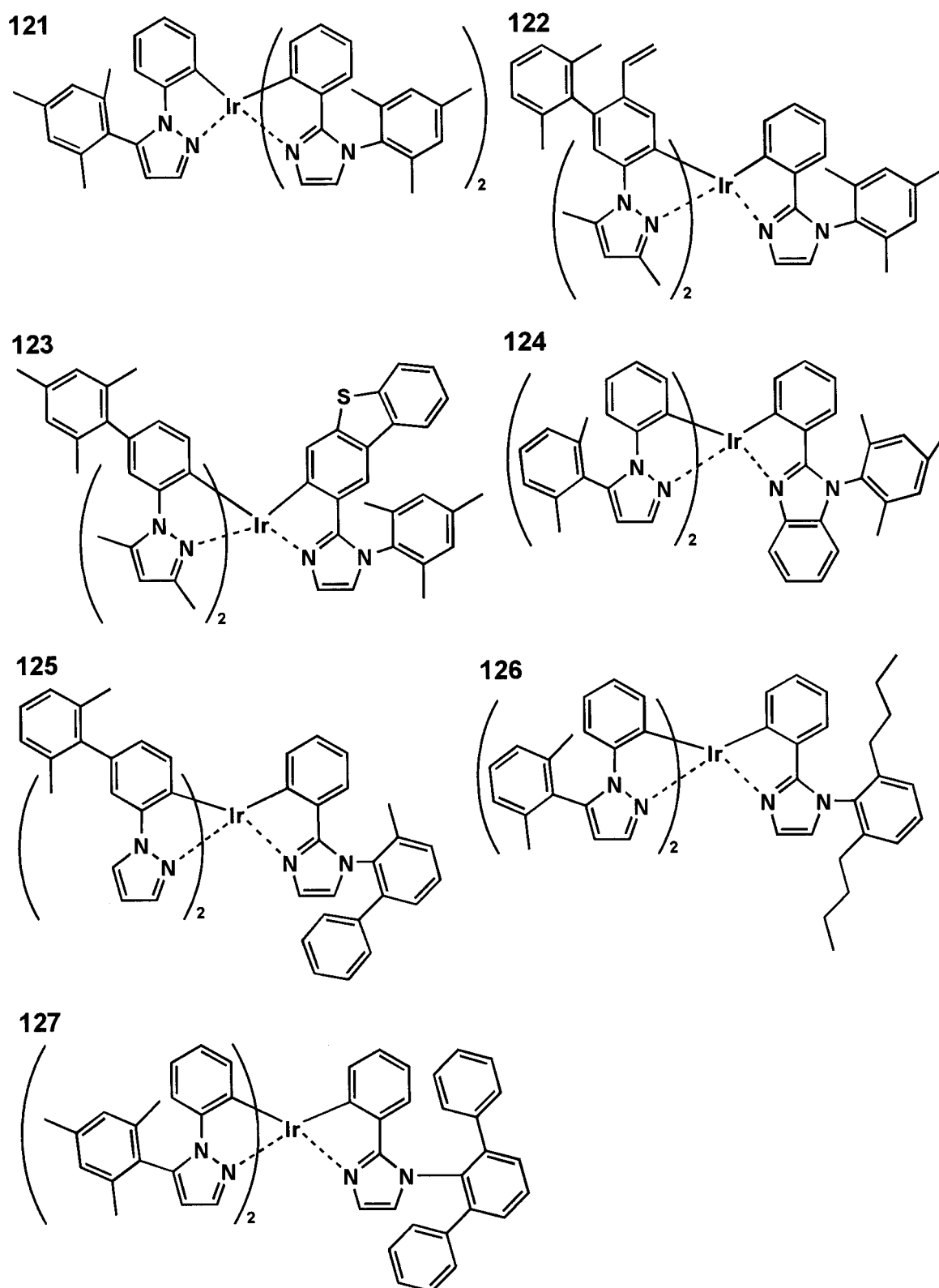
120



40

【0189】

【化 2 8】



10

20

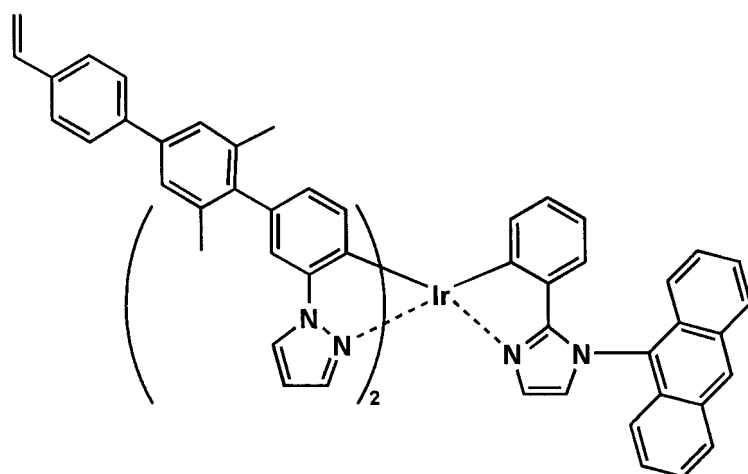
30

40

【0190】

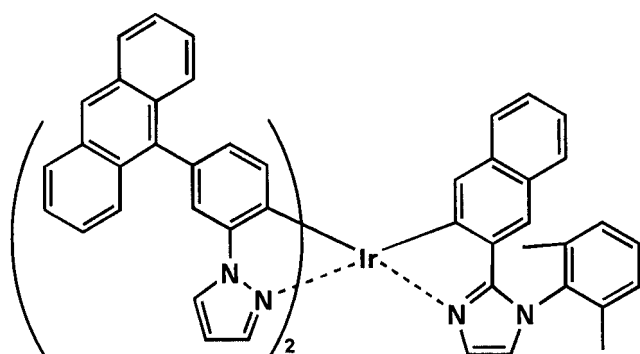
【化 2 9】

128



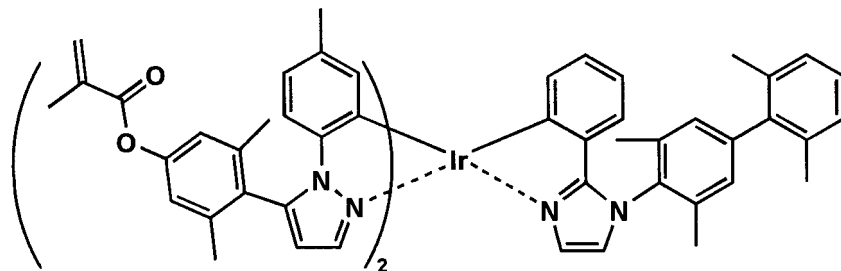
10

129



20

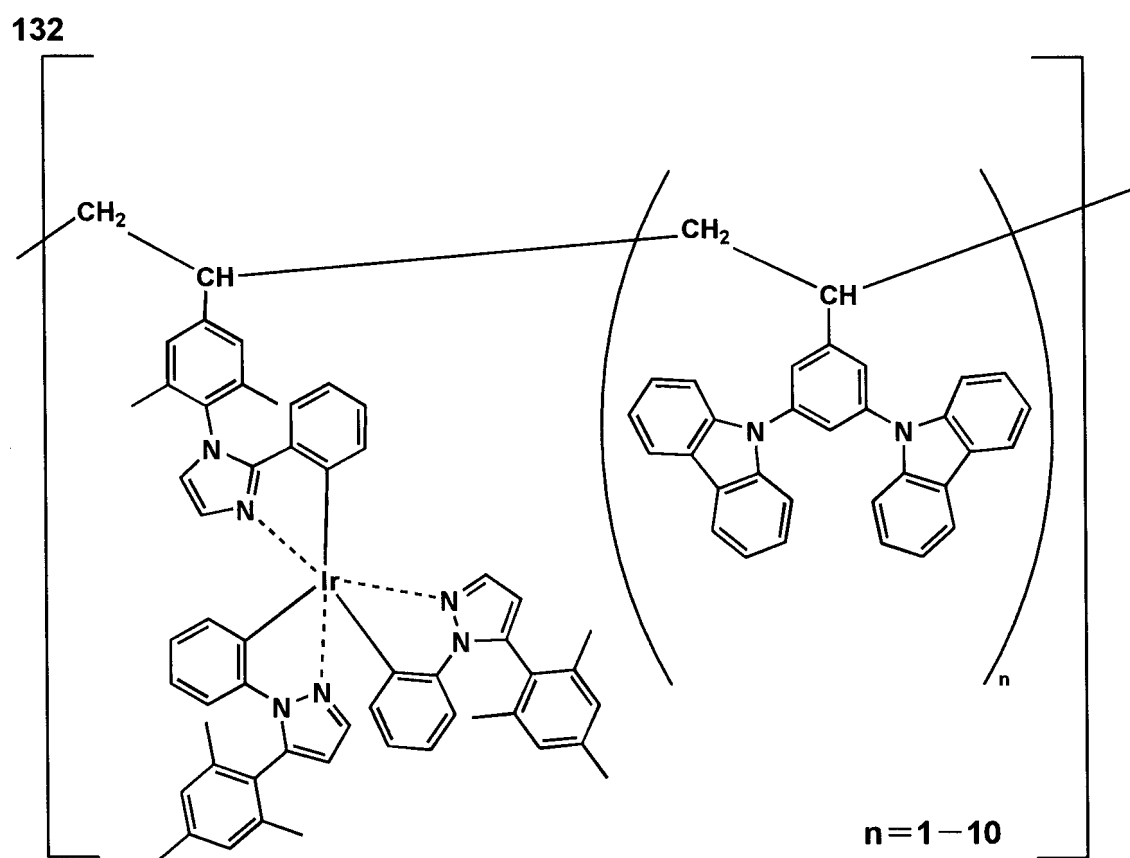
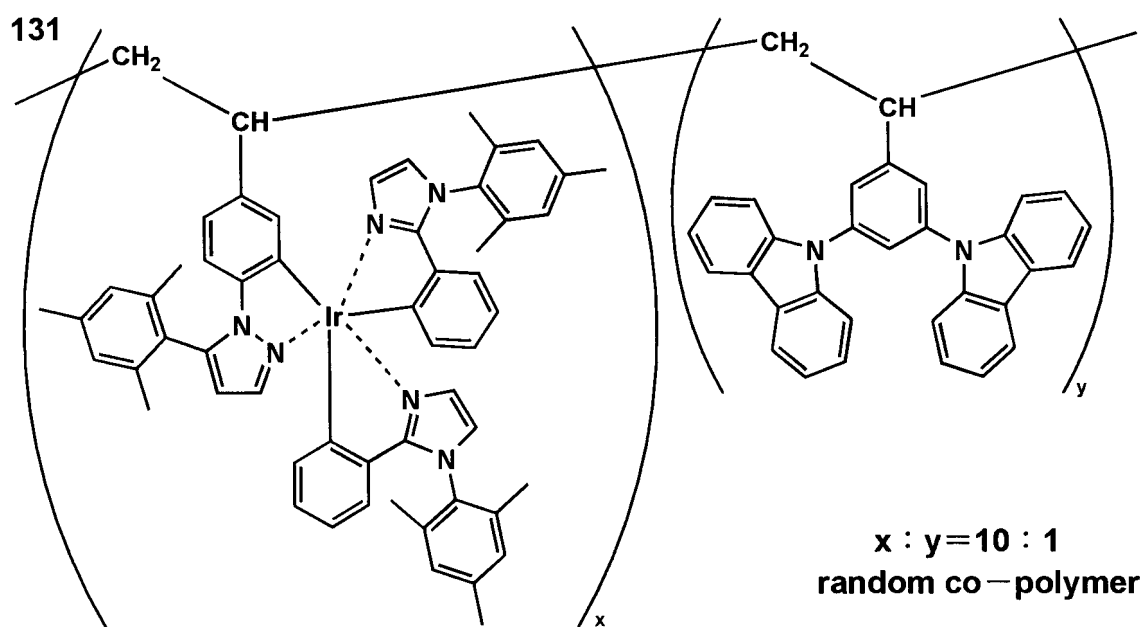
130



30

【 0 1 9 1 】

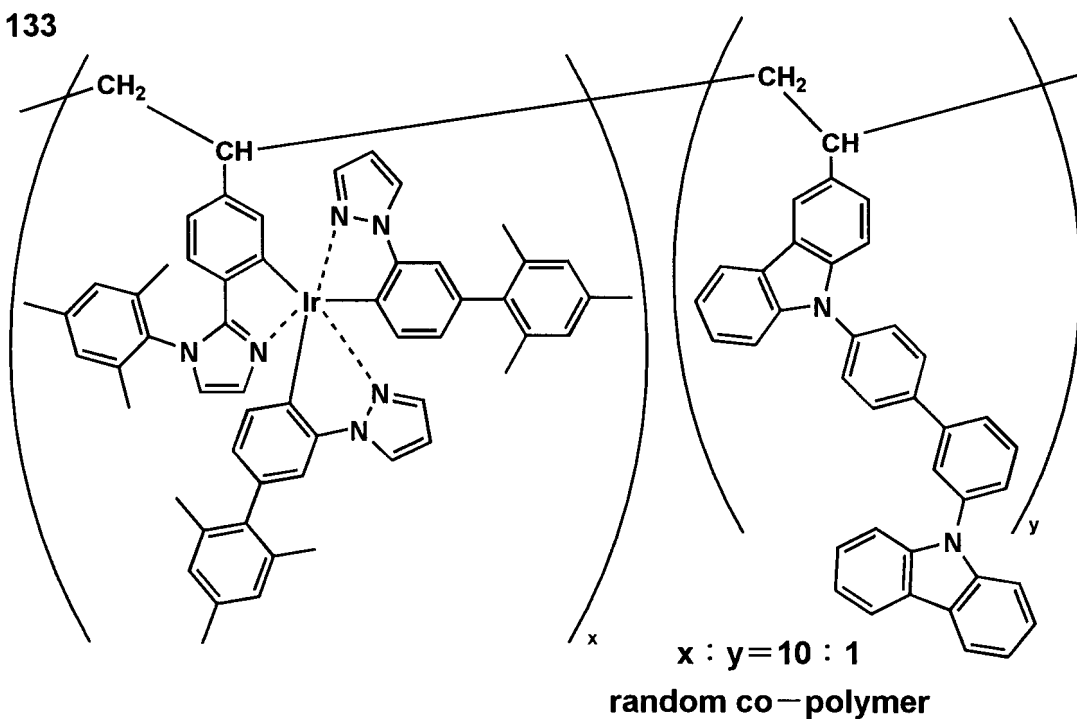
【化 3 0】



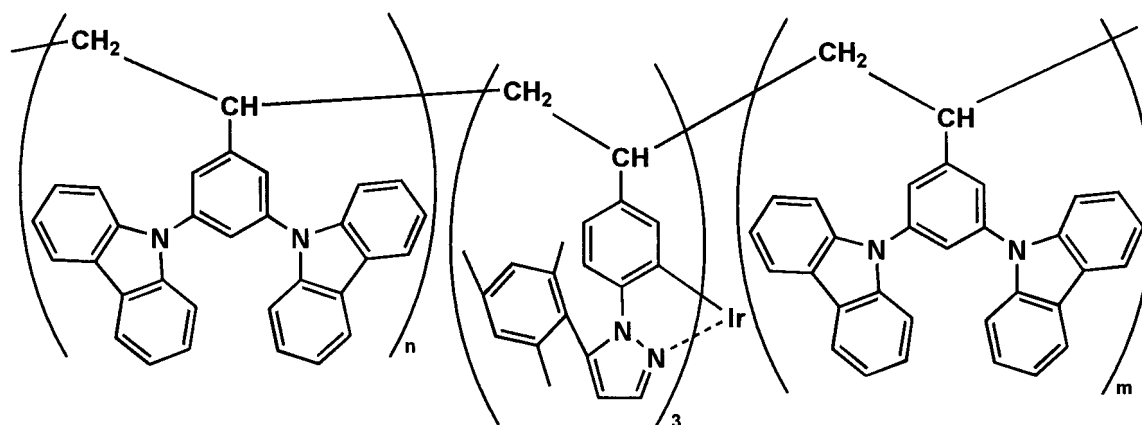
【 0 1 9 2】

【化 3 1】

133



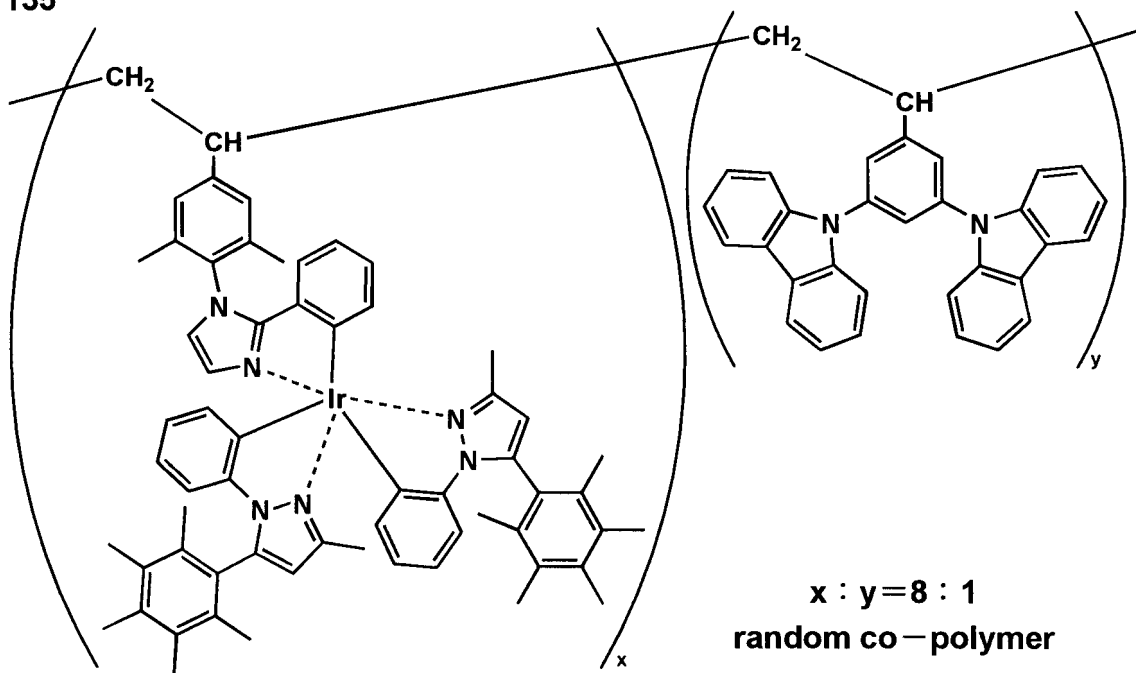
134



【0193】

【化 3 2】

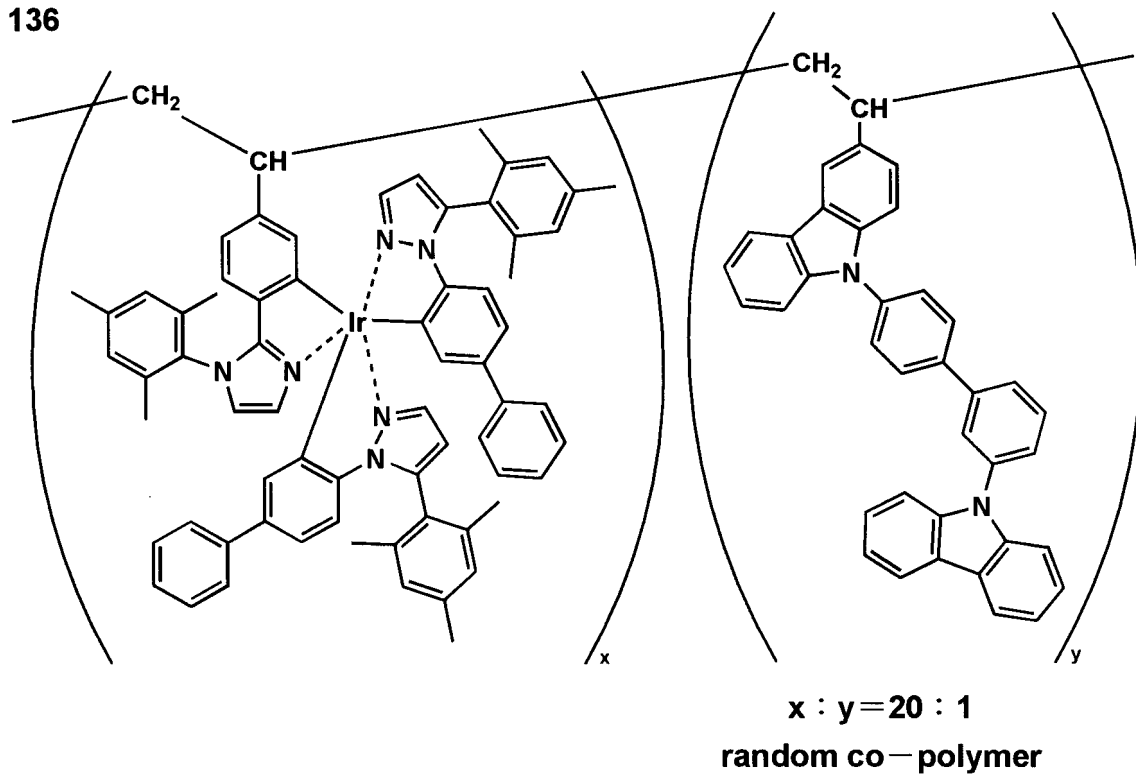
135



10

20

136



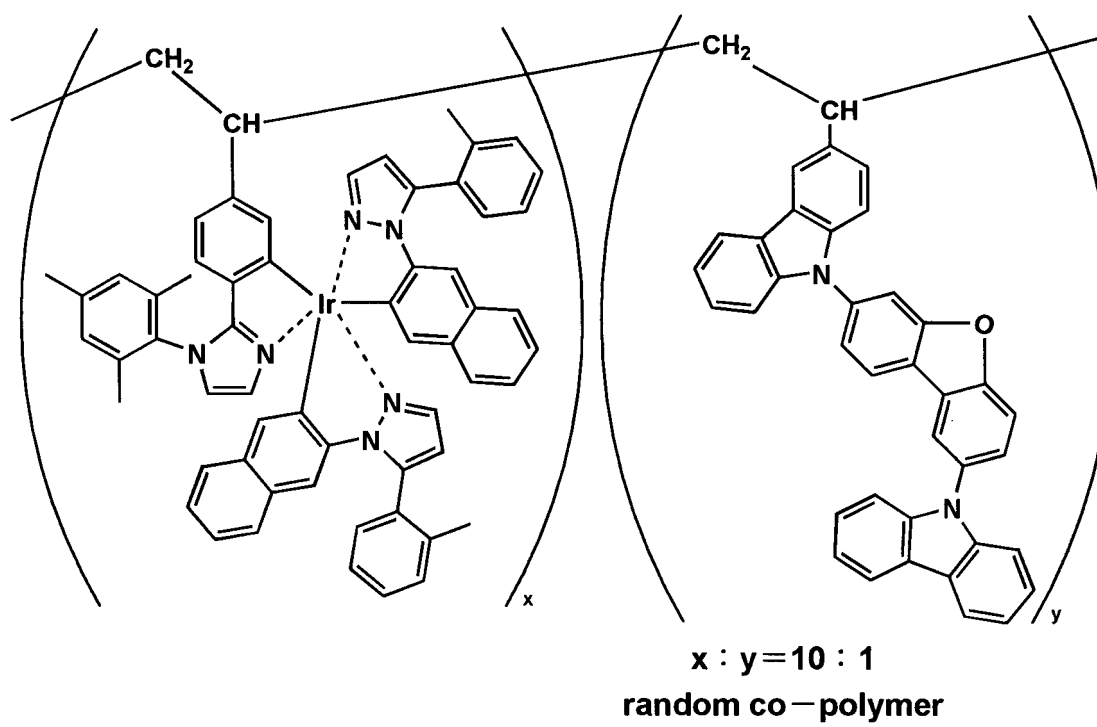
30

40

【 0 1 9 4】

【化 3 3】

137

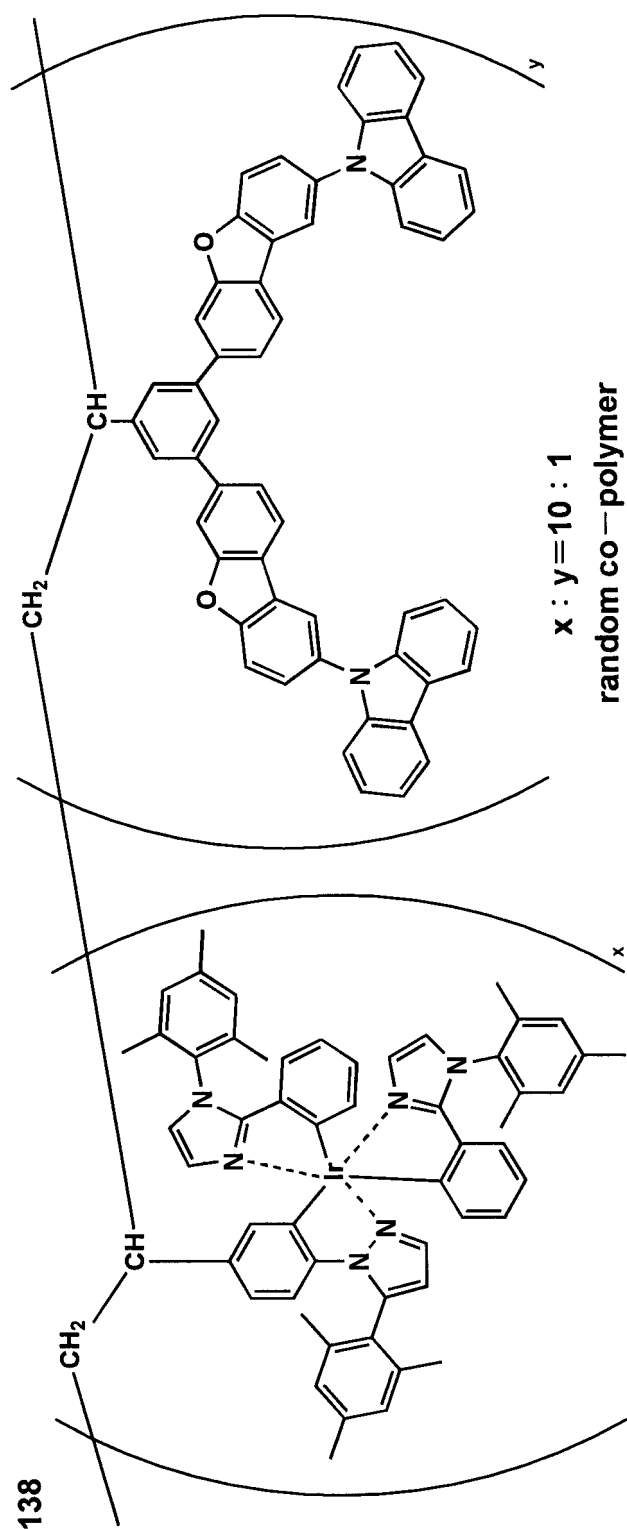


10

20

【 0 1 9 5 】

【化 3 4】



10

20

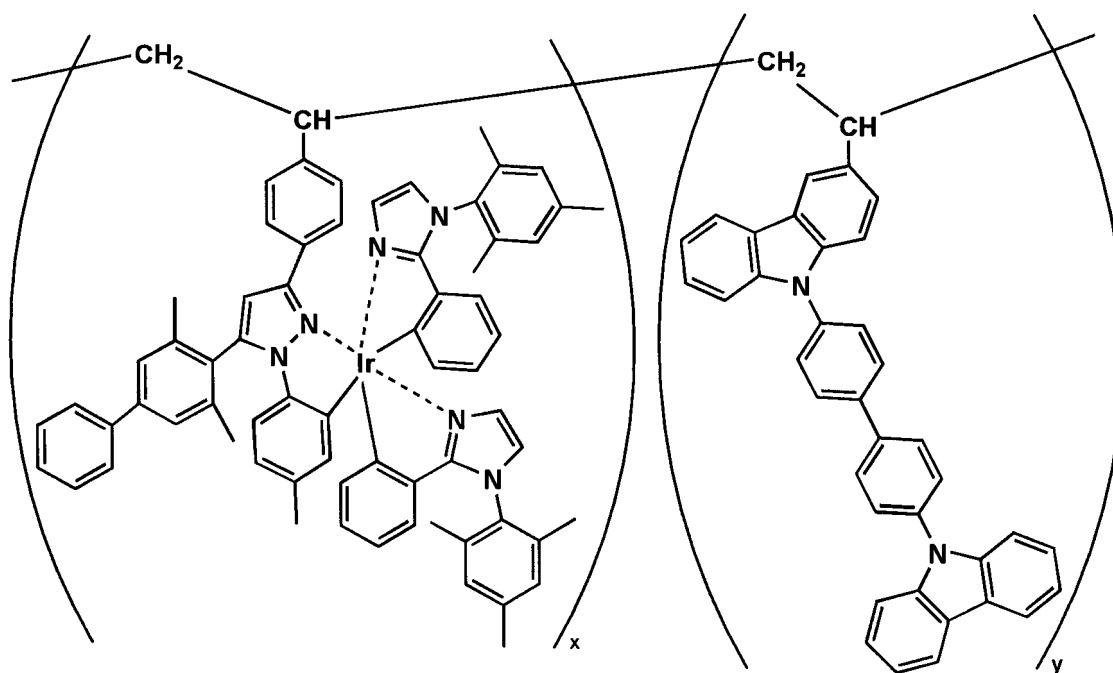
30

40

【0196】

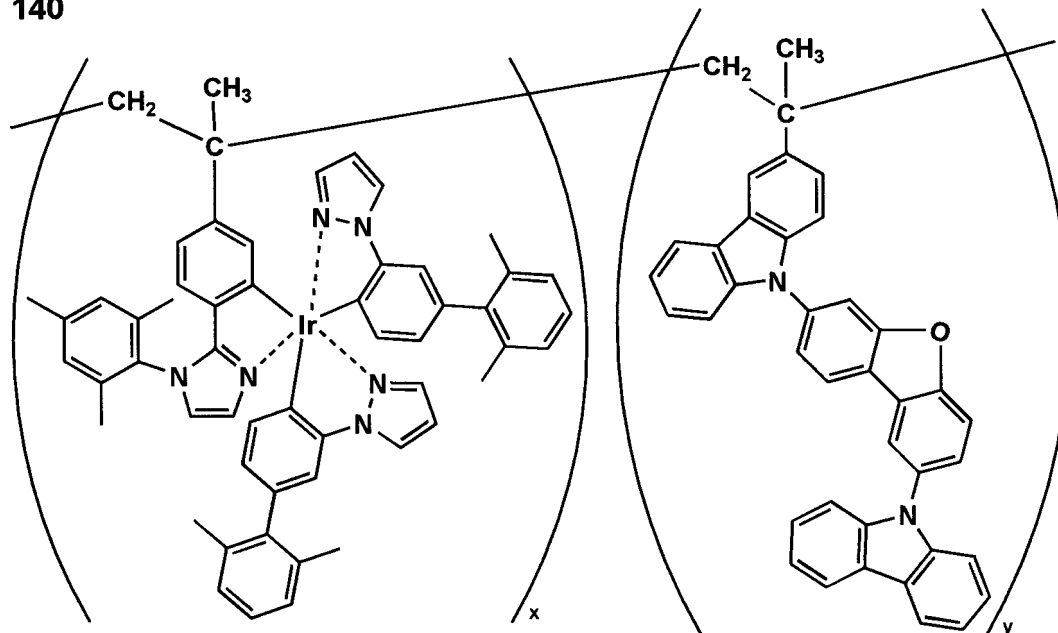
【化 3 5】

139



$x : y = 10 : 1$
random co-polymer

140

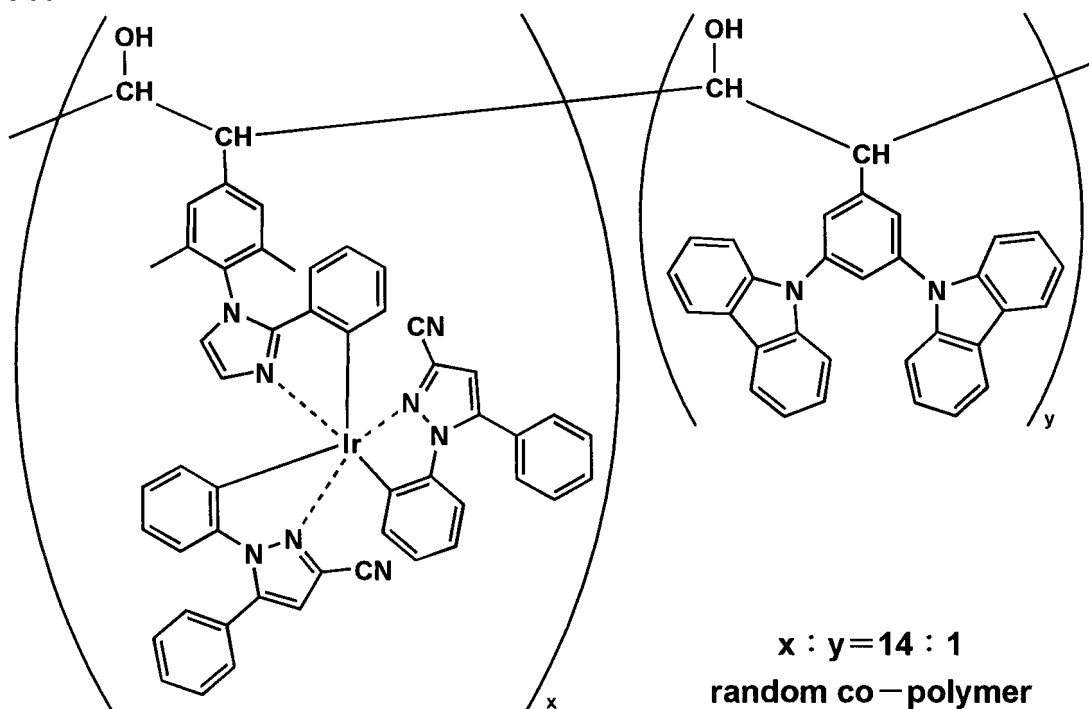


$x : y = 10 : 1$

【0197】

【化 3 6】

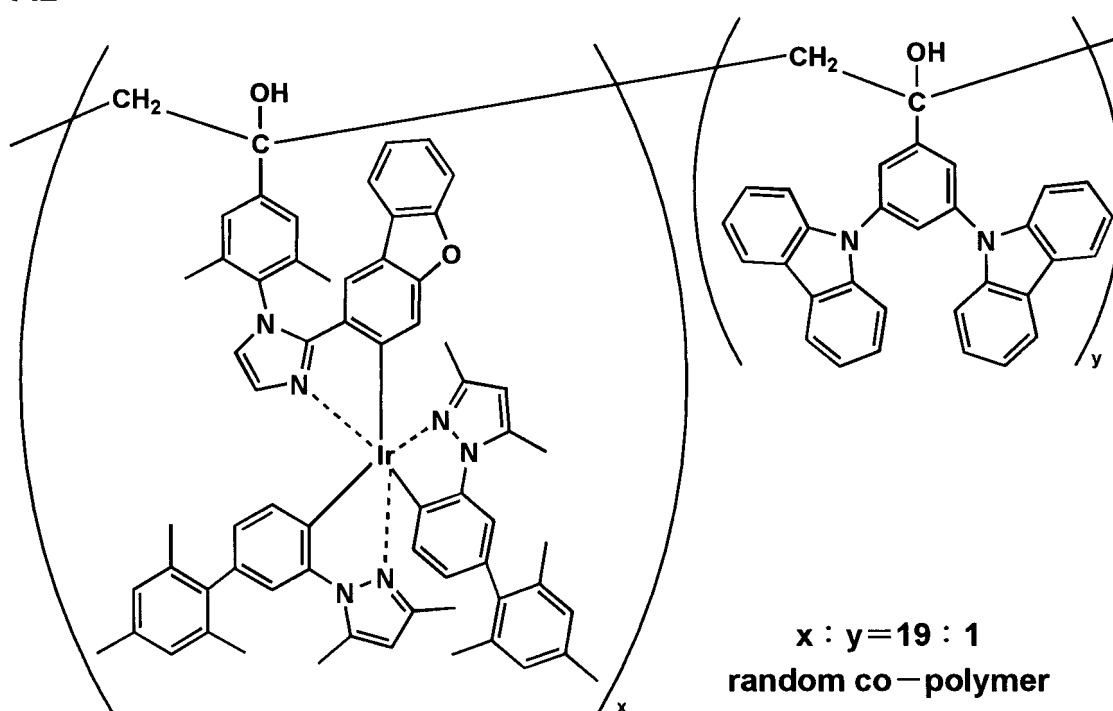
141



10

20

142



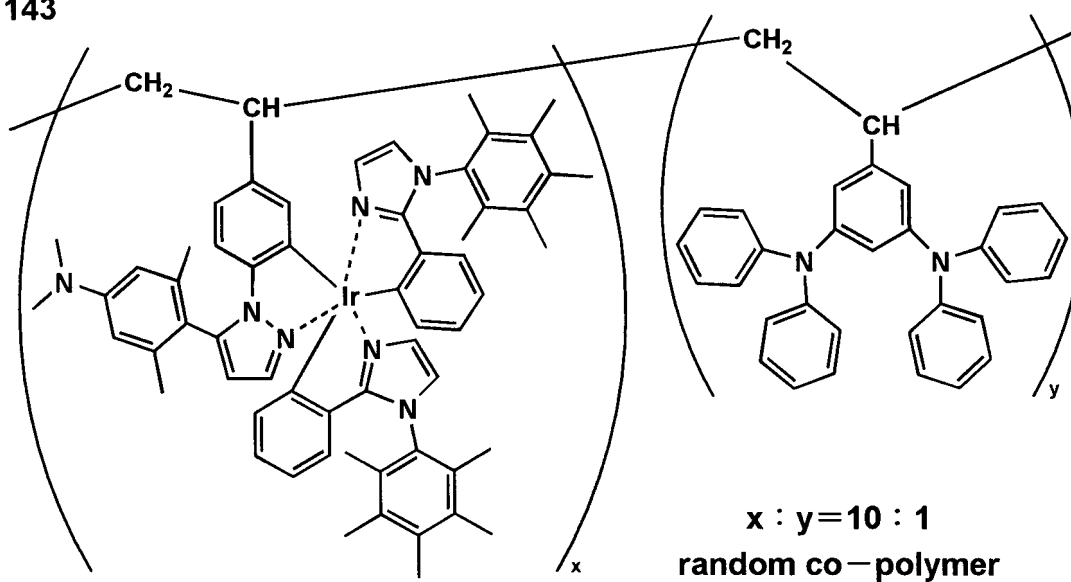
30

40

【0198】

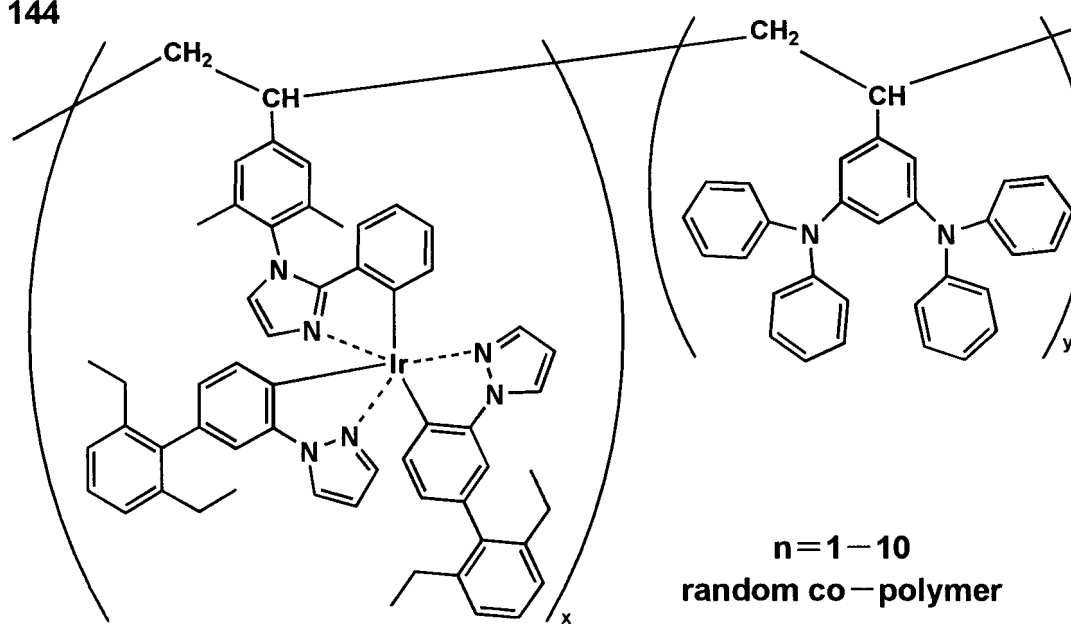
【化 3 7】

143



10

144



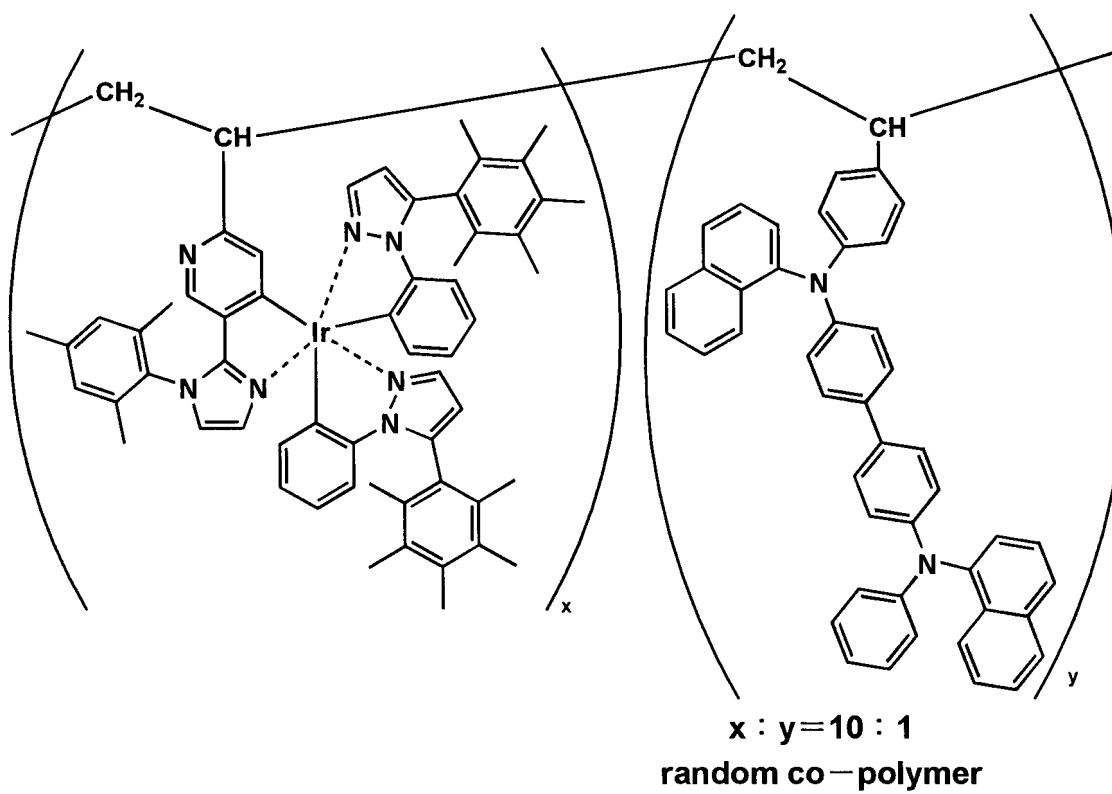
20

30

【0 1 9 9】

【化 3 8】

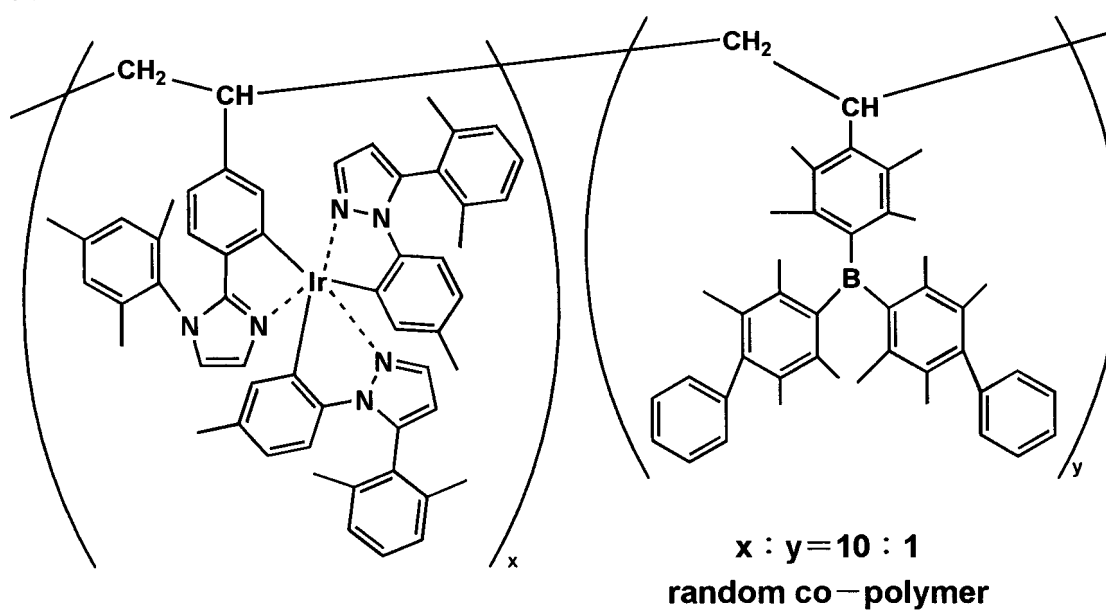
145



10

20

146



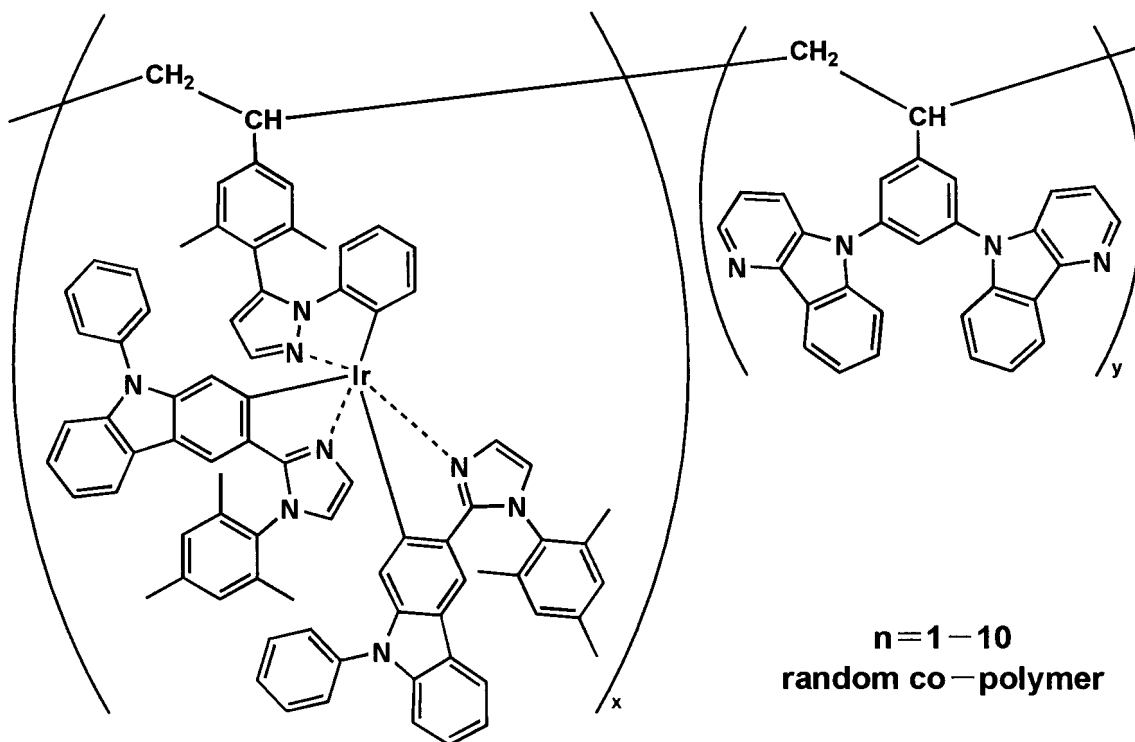
30

40

【 0 2 0 0 】

【化 3 9】

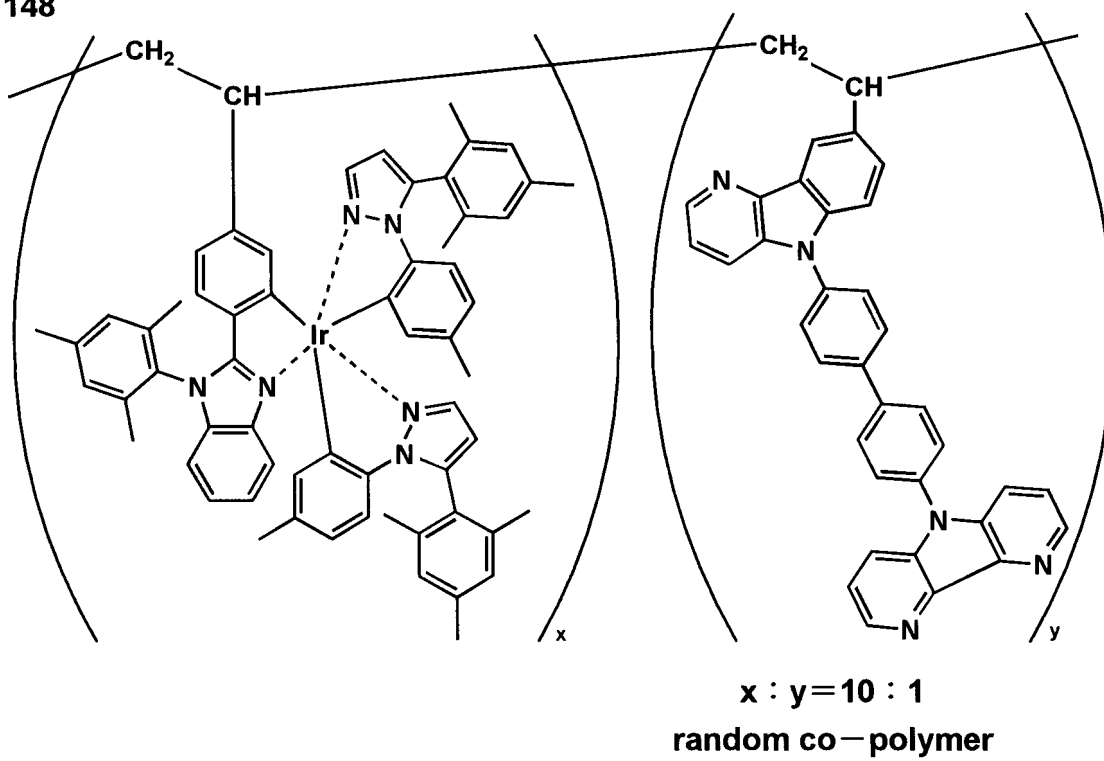
147



10

20

148

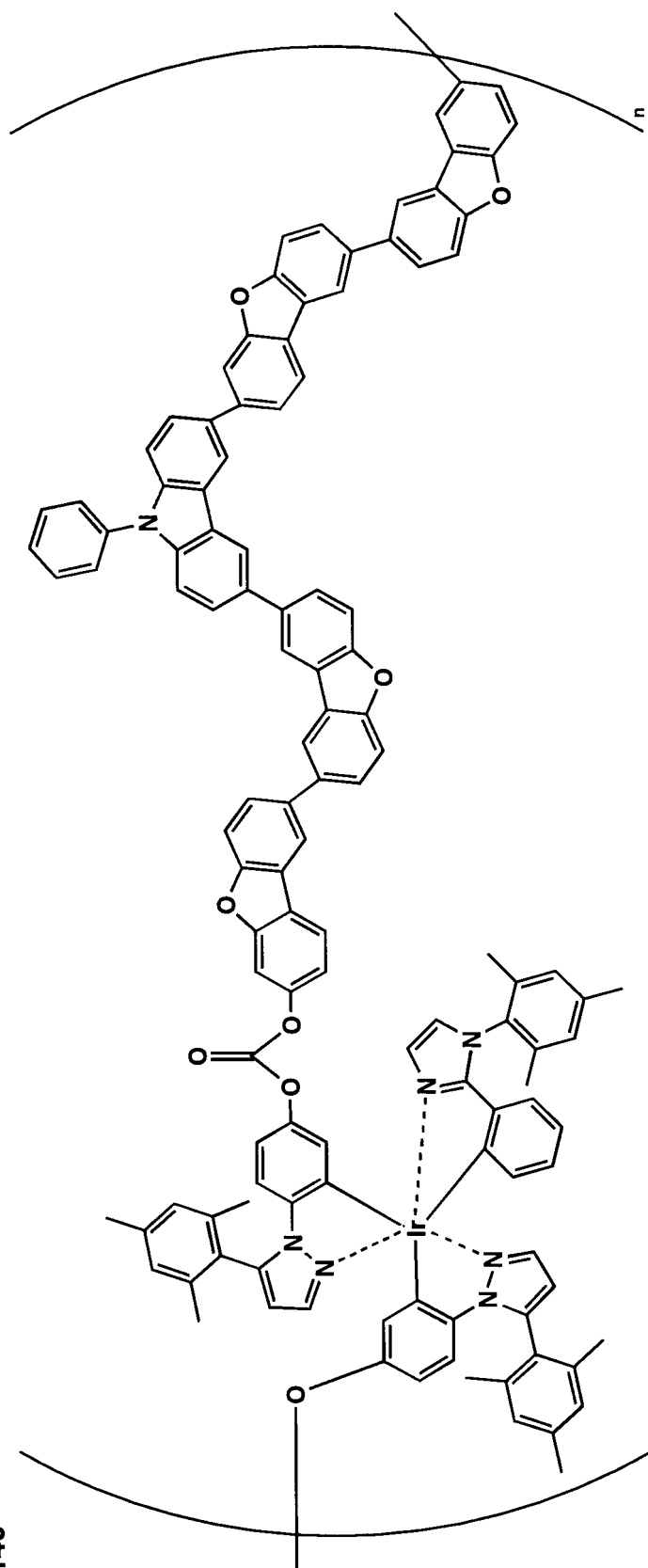


30

40

【 0 2 0 1】

【化 4 0】



10

20

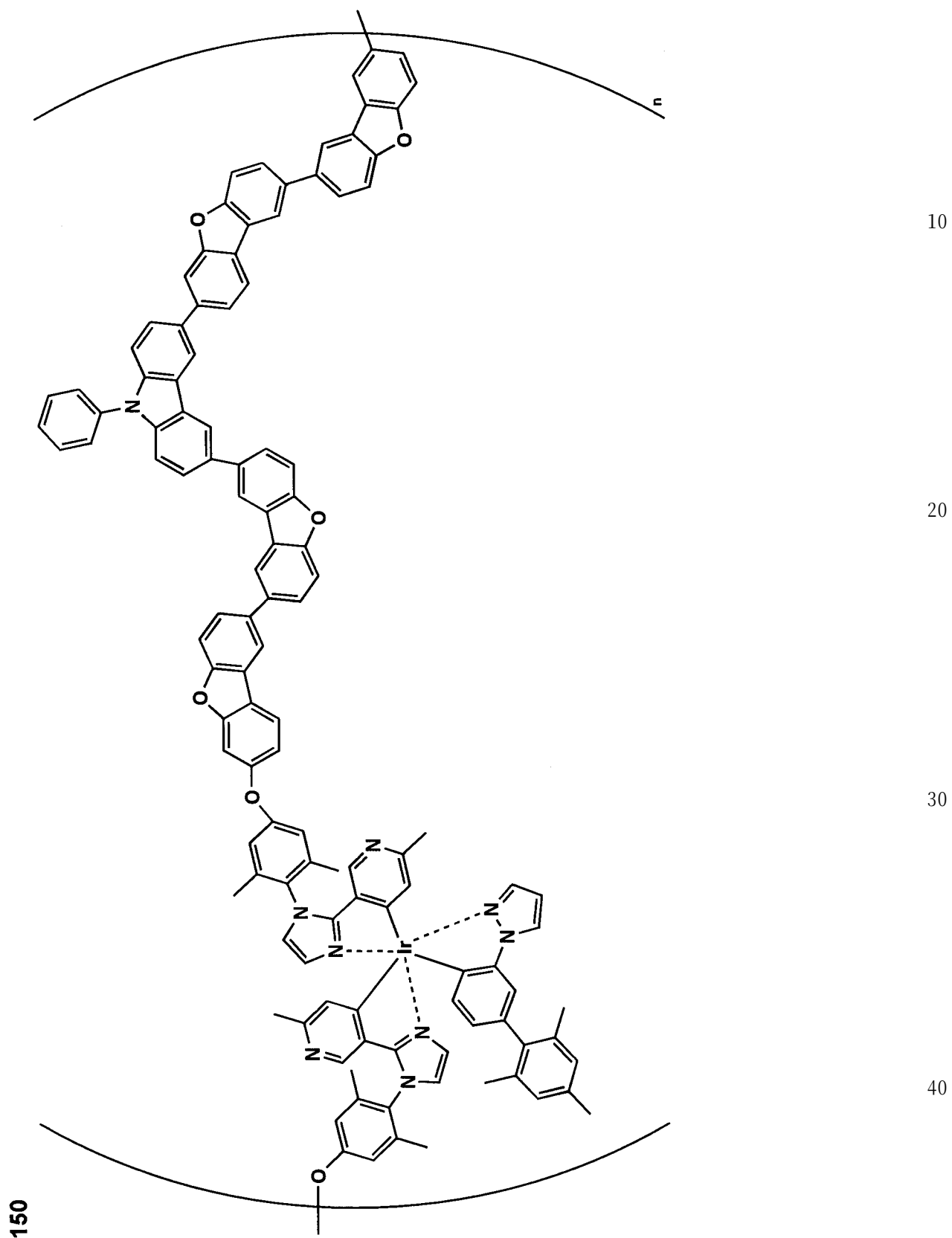
30

40

149

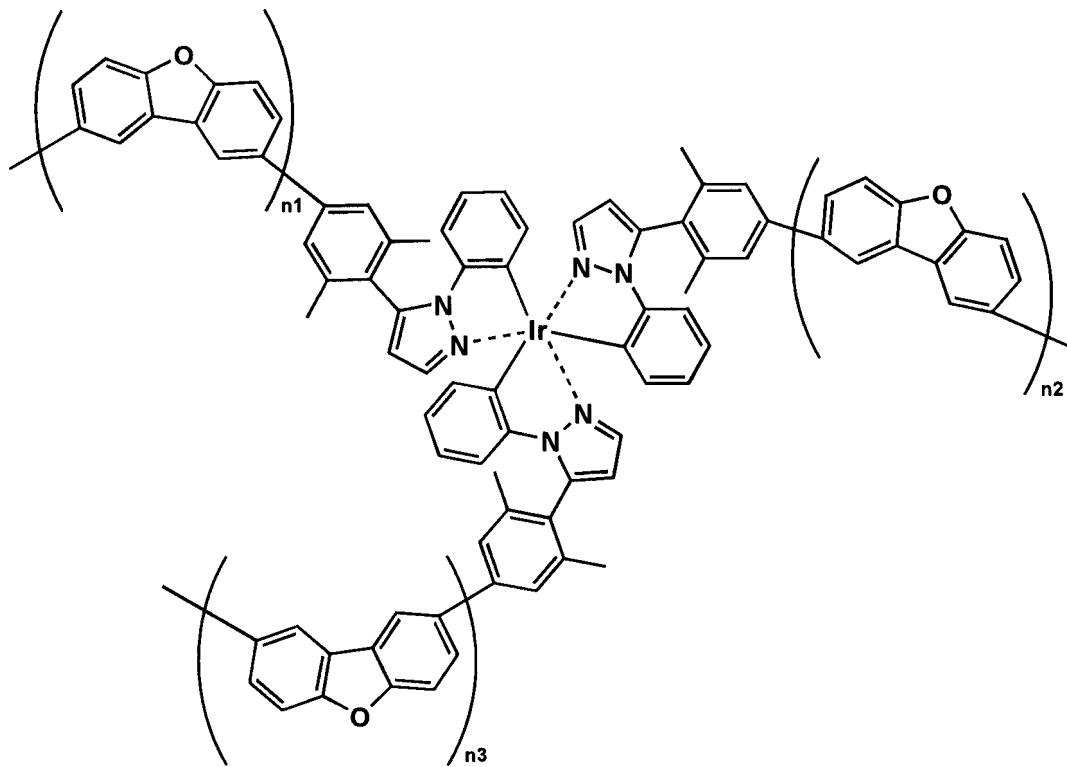
【 0 2 0 2】

【化 4 1】



【0203】

【化 4 2】

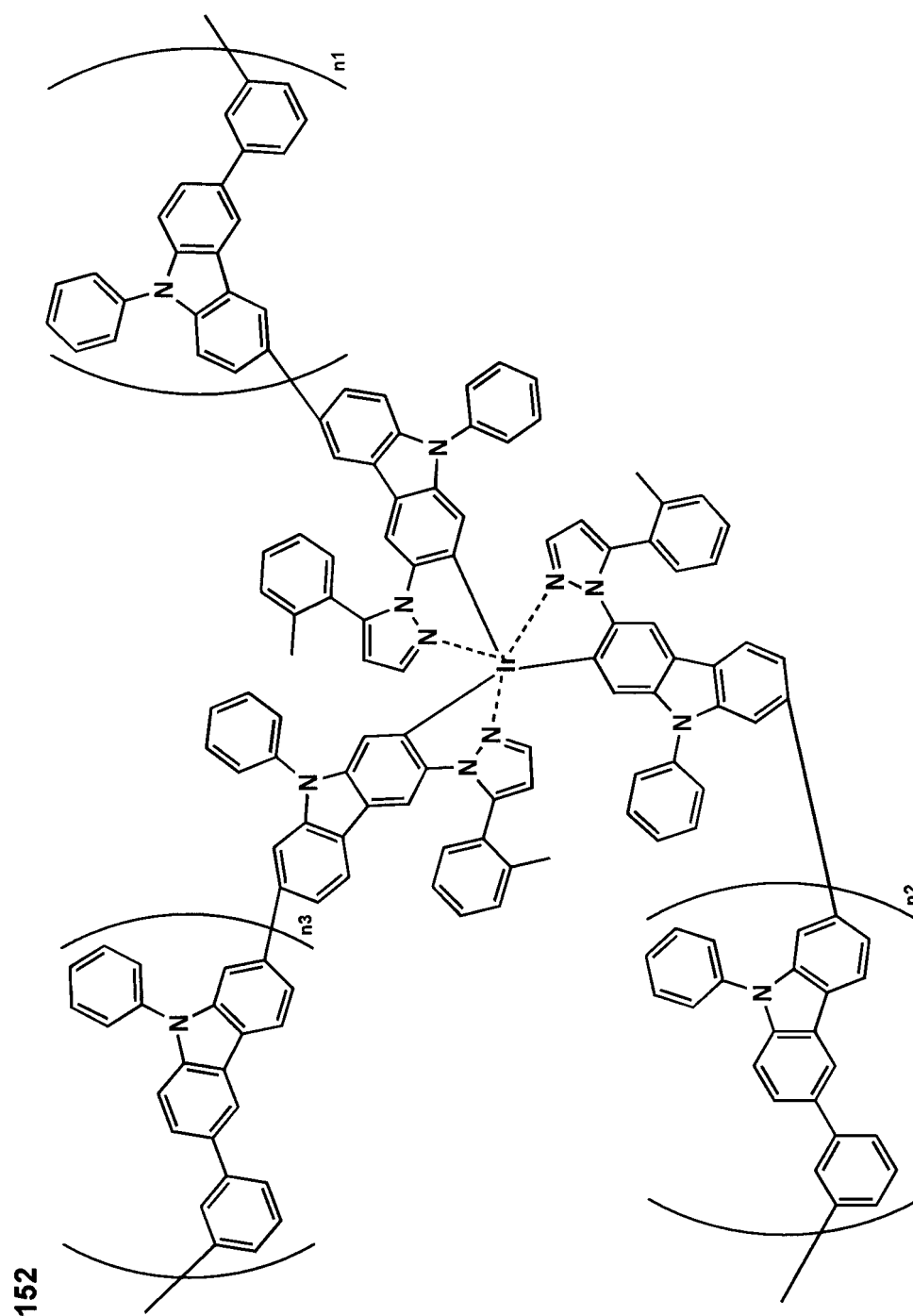
151

10

20

【 0 2 0 4】

【化 4 3】



10

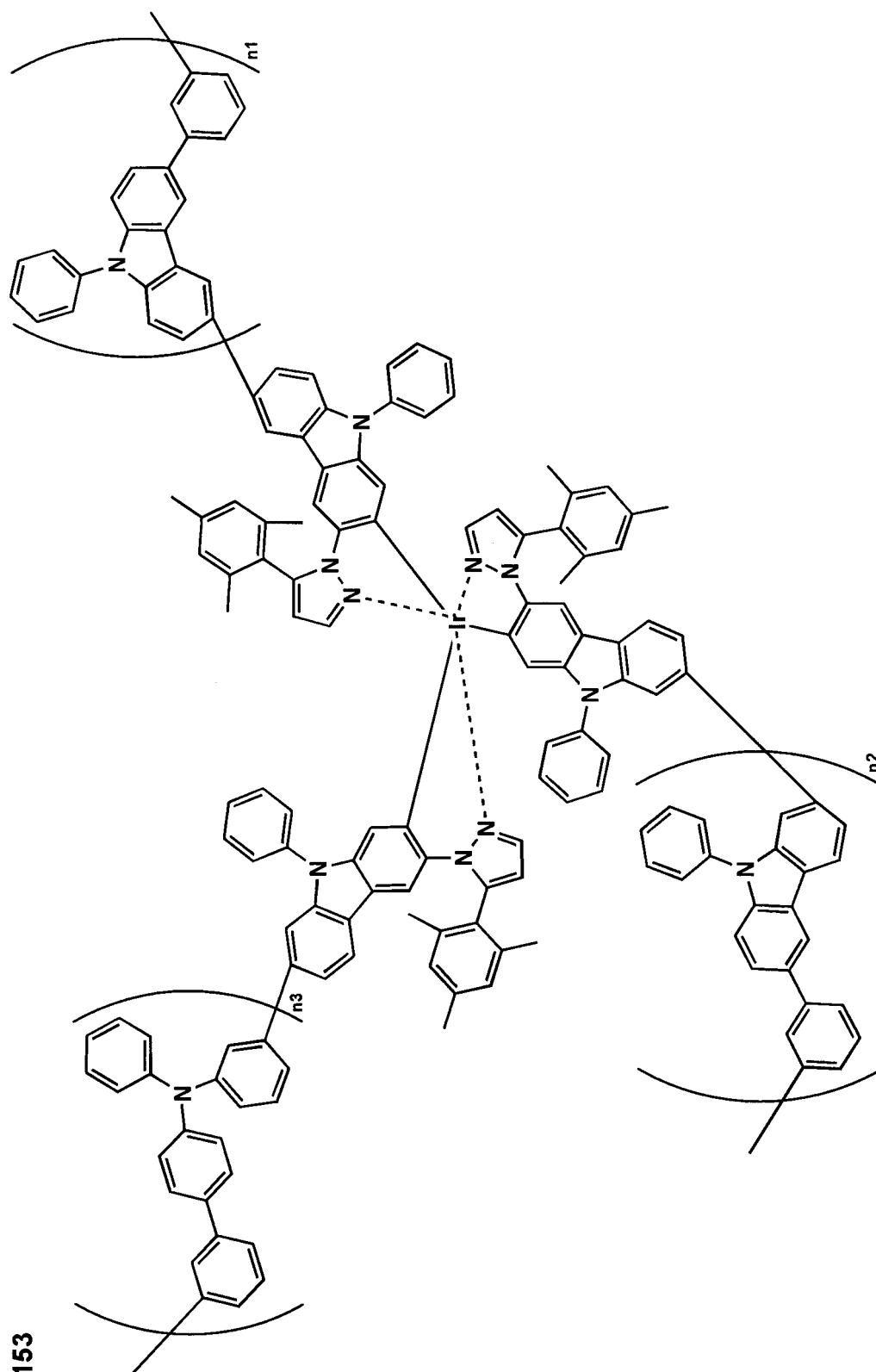
20

30

40

【 0 2 0 5】

【化 4 4】



10

20

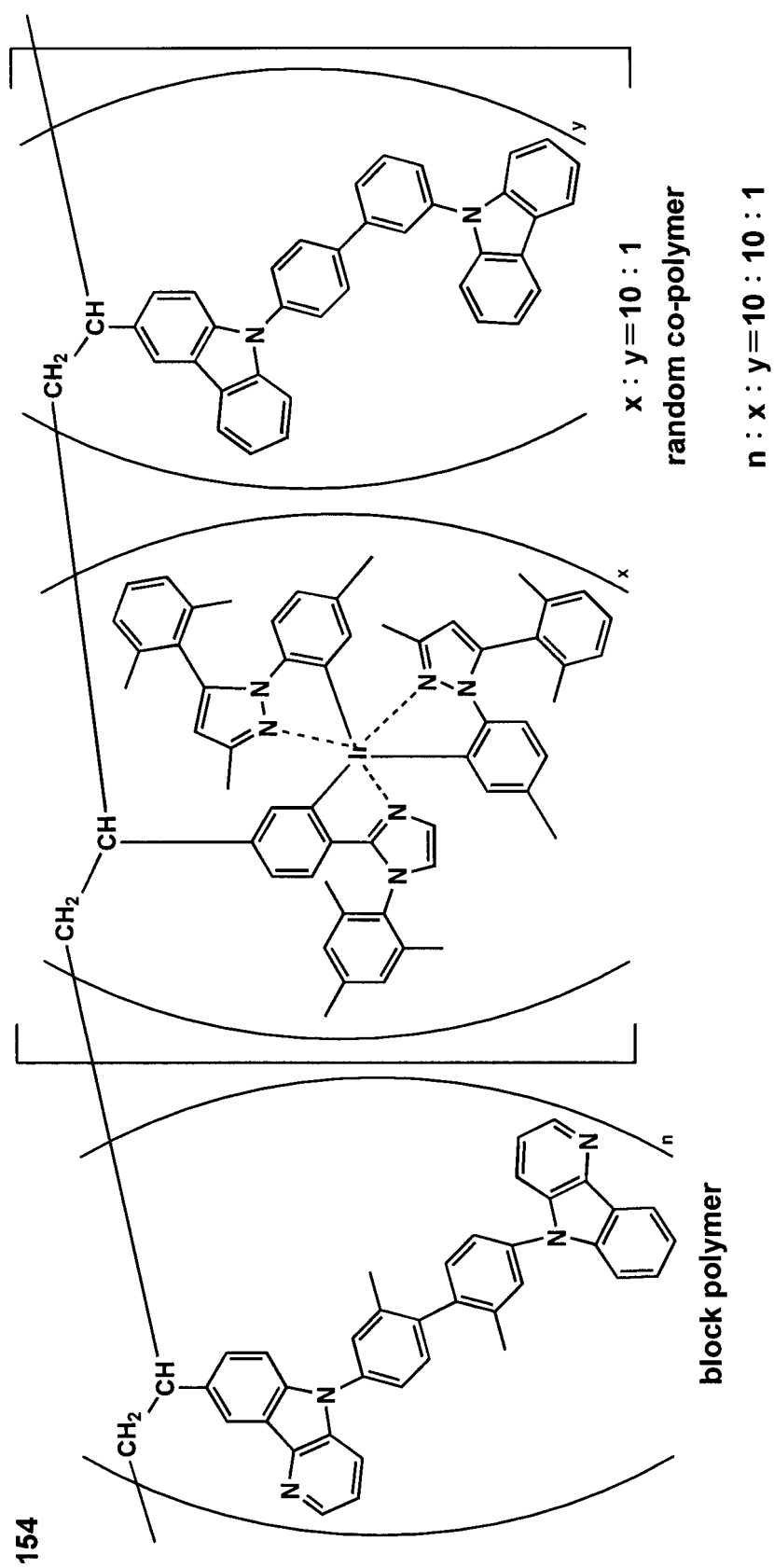
30

40

153

【 0 2 0 6】

【化 4 5】



10

20

30

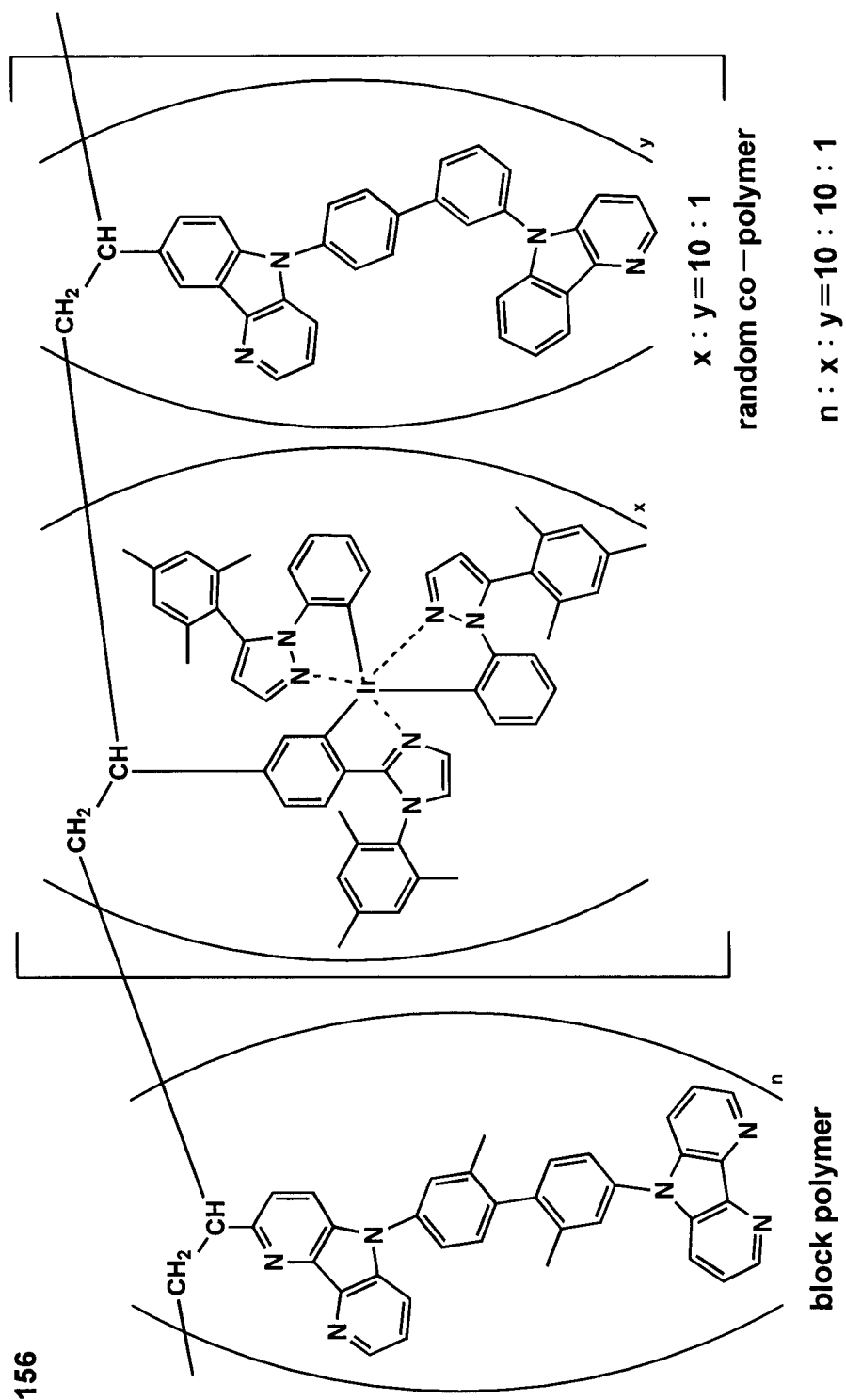
40

【 0 2 0 7 】

【 0 2 0 8 】

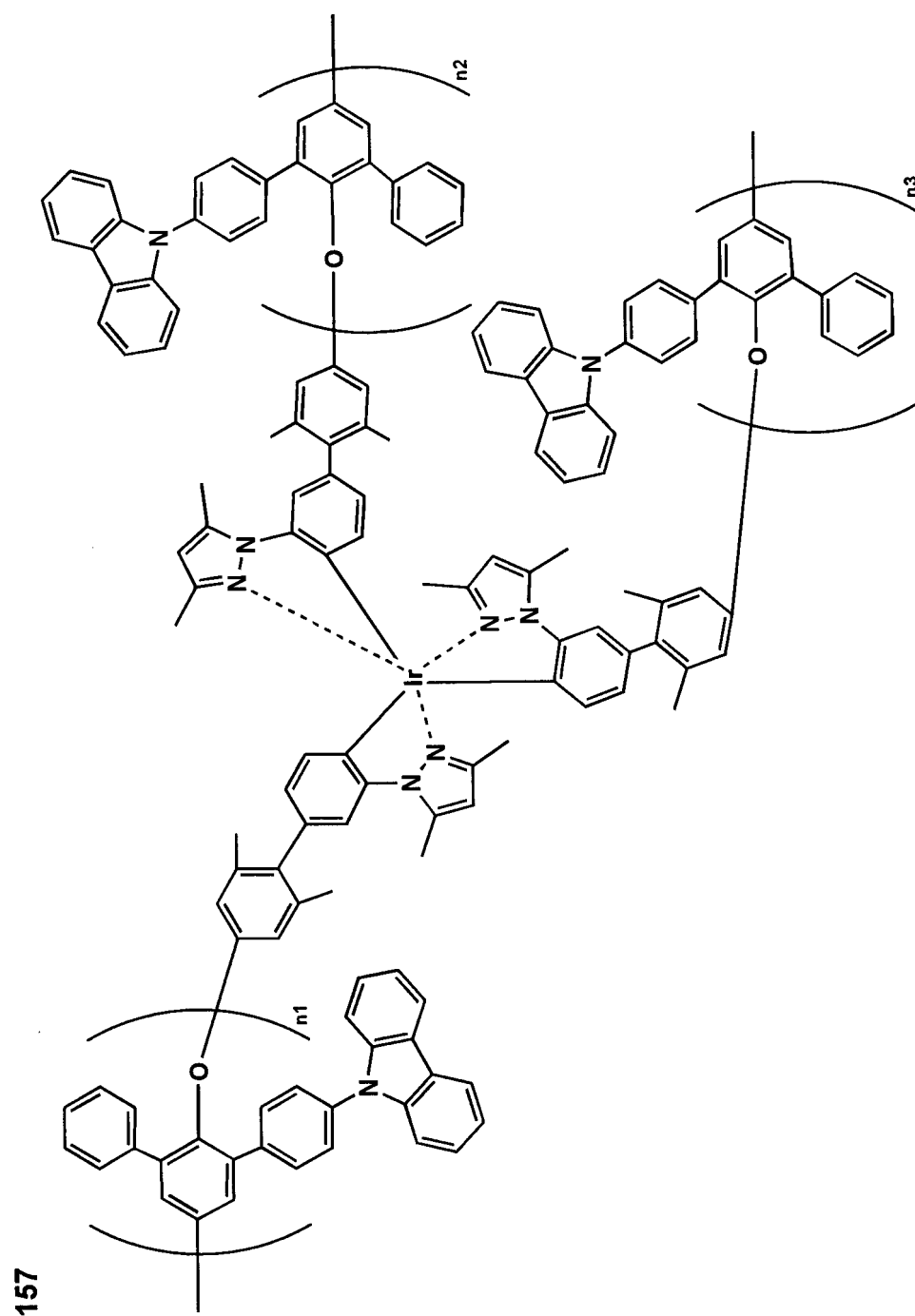


【化 4 7】



【0209】

【化 4 8】



10

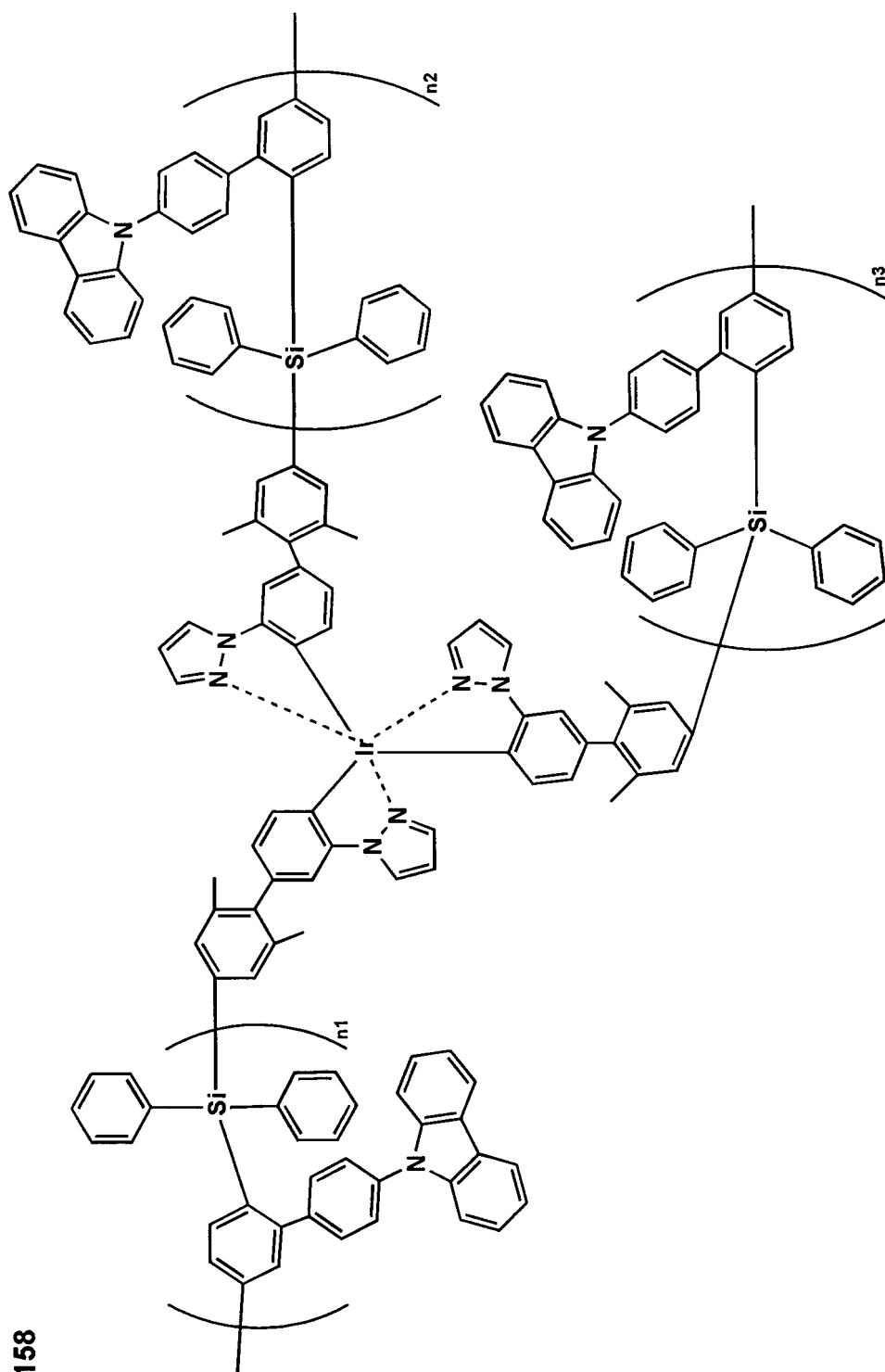
20

30

40

【 0 2 1 0 】

【化 4 9】



10

20

30

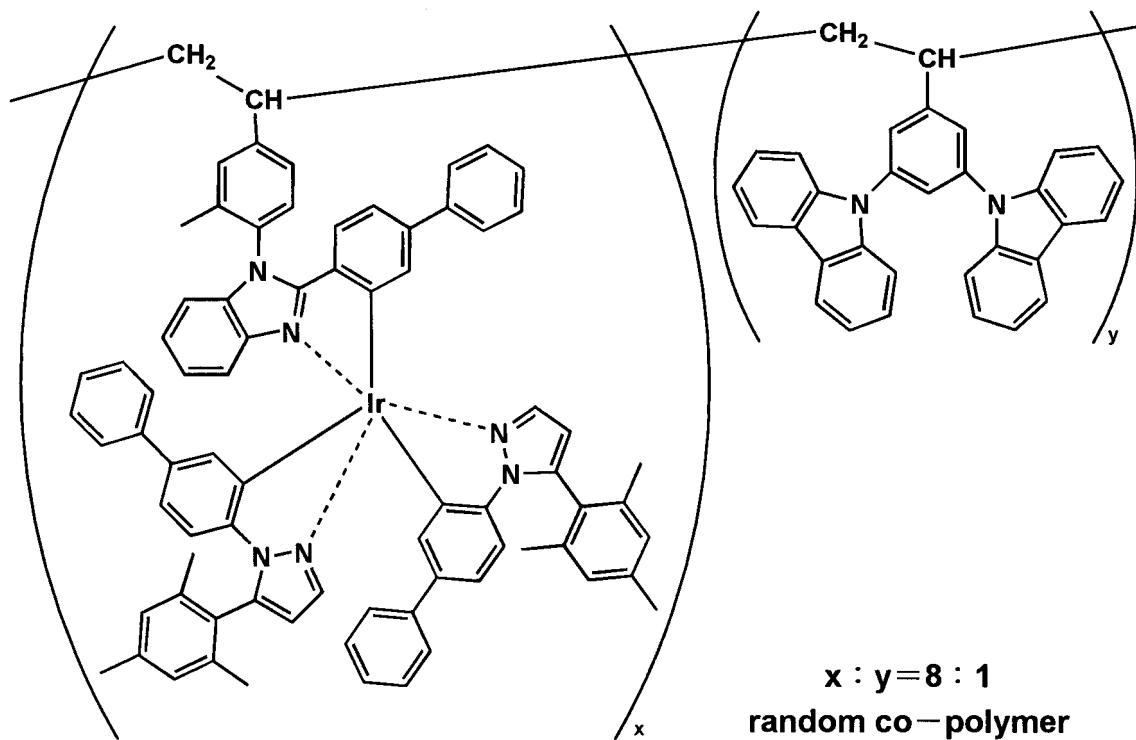
40

158

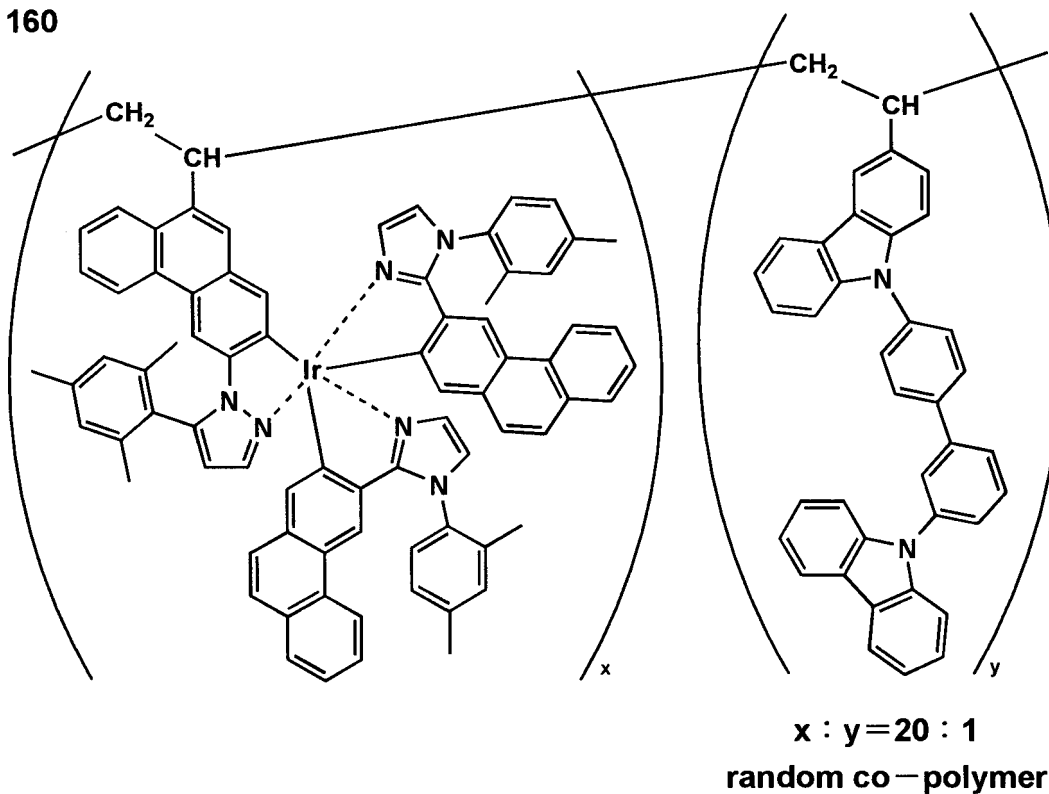
【 0 2 1 1 】

【化 5 0】

159



160



【0 2 1 2】

これらの金属錯体は、例えば、Organic Letter誌、vol 3、No. 1
6、2579～2581頁(2001)、Inorganic Chemistry、第

10

20

30

40

50

30 卷、第 8 号、1685～1687 頁（1991 年）、J. Am. Chem. Soc. , 123 卷、4304 頁（2001 年）、Inorganic Chemistry, 第 40 卷、第 7 号、1704～1711 頁（2001 年）、Inorganic Chemistry, 第 41 卷、第 12 号、3055～3066 頁（2002 年）、New Journal of Chemistry. , 第 26 卷、1171 頁（2002 年）、European Journal of Organic Chemistry, 第 4 卷、695～709 頁（2004 年）、更にこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を参照することにより合成できる。

【0213】

以下に、本発明に係る金属錯体の合成例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

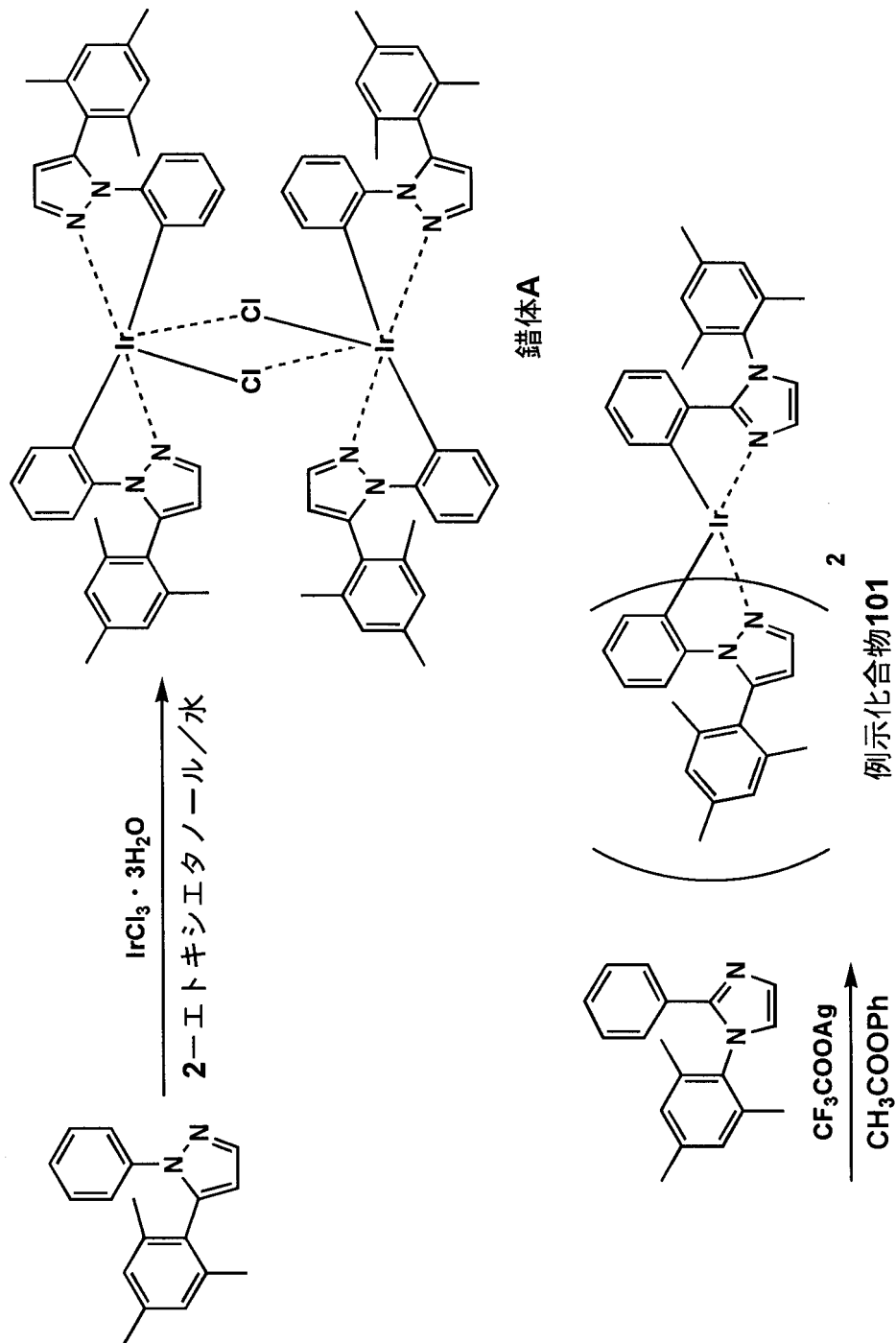
10

【0214】

《例示化合物 101 の合成》

【0215】

【化 5 1】



10

20

30

40

【0216】

工程1：錯体Aの合成

40.0 g (0.15 mol) の5-メシチル-1-フェニル-1H-ピラゾール及び2

50

1. 4 g (0.06 モル) の塩化イリジウム・3水和物を2-エトキシエタノール500 ml および水170 ml 中、窒素バブリングを行いながら18時間還流した。

【0217】

反応液を冷却し、メタノール2 Lで析出した固体を濾取し、メタノールで固体を洗浄乾燥して錯体Aを41.1 g (89.8%) 得た。

【0218】

工程2：例示化合物101の合成

工程1で得られた、5.0 g (0.00333 モル) の錯体A及び1.7 g (0.00666 モル) の1-メシチル-2-フェニル-1H-イミダゾールをトリフルオロ酢酸銀1.6 g (0.00733 モル) 共存下、酢酸フェニル100 ml 中、窒素バブリングを行

10

【0219】

反応液を冷却後、溶媒を減圧下で50 ml まで濃縮した後、ヘキサンで内容物を希釈し、この混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／サクサンエチル）により分離生成し、例示化合物101を1.80 g (27.7%) 得た。構造は¹H-NMR およびマススペクトル測定により同定した。

【0220】

なお、例示化合物101の溶液における発光波長は454 nmであった（発光波長は、2-メチルテトラヒドロフラン中で測定したものである。）

本発明では、例示化合物の発光波長を以下のように測定した。まず、例示化合物の吸収スペクトルを測定し、300 nm～350 nmの範囲の吸収最大波長を励起光として設定する。

20

【0221】

設定した励起光を用いて、窒素バブリングを行いながら蛍光光度計F-4500（日立製作所製）にて発光波長を測定する。

【0222】

尚、使用できる溶媒に制限はないが、化合物の溶解性の観点から2-メチルテトラヒドロフラン、ジクロロメタン等が好ましく用いられる。

【0223】

測定時の濃度は充分希釈していることが好ましく、具体的には 10^{-6} mol/l から 10^{-4} mol/l の範囲で測定することが好ましい。

30

【0224】

また、測定時の温度としては、特に制限はないが、一般的には室温～77 Kの範囲の温度設定が行われることが好ましい。

【0225】

《有機EL素子材料の有機EL素子への適用》

本発明の有機EL素子材料を用いて本発明の有機EL素子を作製する場合、有機EL素子の構成層（詳細は後述する）の中で、発光層または電子阻止層に本発明の有機EL素子材料を用いることが好ましい。また、発光層中では下記の発光ドーパントとして好ましく用いられる。

40

【0226】

（発光ホストと発光ドーパント）

発光層中の主成分であるホスト化合物である発光ホストに対する発光ドーパントとの混合比は、好ましくは質量で0.1質量%～30質量%未満の範囲に調整することである。

【0227】

但し、発光ドーパントは複数種の化合物を混合して用いてもよく、混合する相手は構造を異にする、その他の金属錯体やその他の構造を有するリン光性ドーパントや蛍光性ドーパントでもよい。

【0228】

ここで、発光ドーパントとして用いられる金属錯体と併用してもよいドーパント（リン

50

光性ドーパント、蛍光性ドーパント等) について述べる。発光ドーパントは大きく分けて、蛍光を発光する蛍光性ドーパントとリン光を発光するリン光性ドーパントの2種類がある。

【0229】

前者(蛍光性ドーパント)の代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

【0230】

後者(リン光性ドーパント)の代表例としては、好ましくは元素周期表で8族、9族、10族の遷移金属元素を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

10

【0231】

具体的には以下の特許公報に記載されている化合物である。

【0232】

国際公開第00/70655号パンフレット、特開2002-280178号公報、特開2001-181616号公報、特開2002-280179号公報、特開2001-181617号公報、特開2002-280180号公報、特開2001-247859号公報、特開2002-299060号公報、特開2001-313178号公報、特開2002-302671号公報、特開2001-345183号公報、特開2002-324679号公報、国際公開第02/15645号パンフレット、特開2002-332291号公報、特開2002-50484号公報、特開2002-332292号公報、特開2002-83684号公報、特表2002-540572号公報、特開2002-117978号公報、特開2002-338588号公報、特開2002-170684号公報、特開2002-352960号公報、国際公開第01/93642号パンフレット、特開2002-50483号公報、特開2002-100476号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-359082号公報、特開2002-175884号公報、特開2002-363552号公報、特開2002-184582号公報、特開2003-7469号公報、特表2002-525808号公報、特開2003-7471号公報、特表2002-525833号公報、特開2003-31366号公報、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2002-235076号公報、特開2002-241751号公報、特開2001-319779号公報、特開2001-319780号公報、特開2002-62824号公報、特開2002-100474号公報、特開2002-203679号公報、特開2002-343572号公報、特開2002-203678号公報等。

20

30

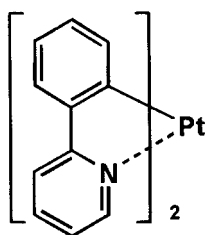
【0233】

以下に、具体例の一部を示す。

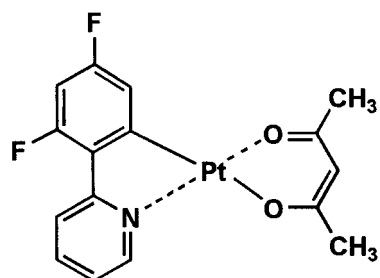
【0234】

【化 5 2】

Pt-1

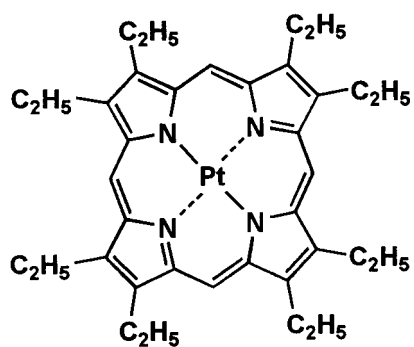


Pt-2



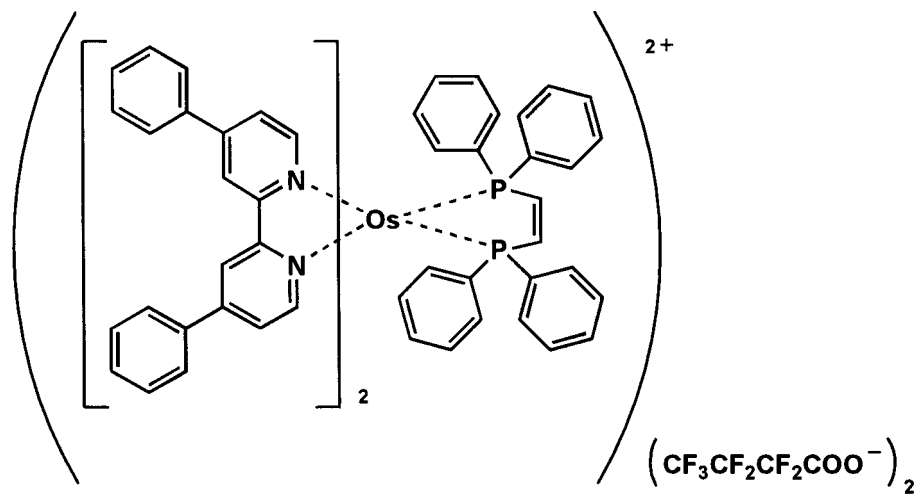
10

Pt-3



20

A-1



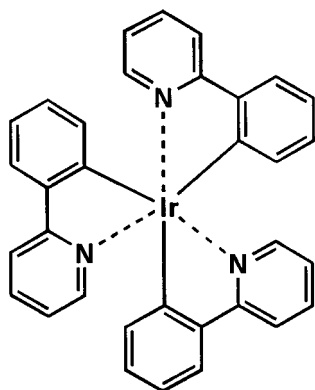
30

40

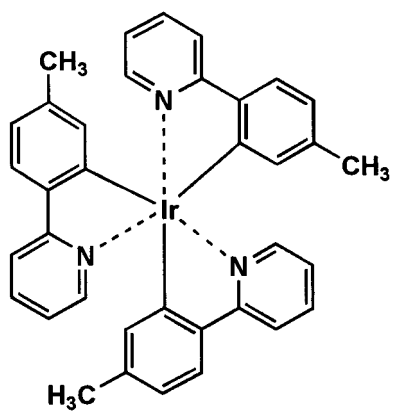
【 0 2 3 5】

【化 5 3】

Ir-1

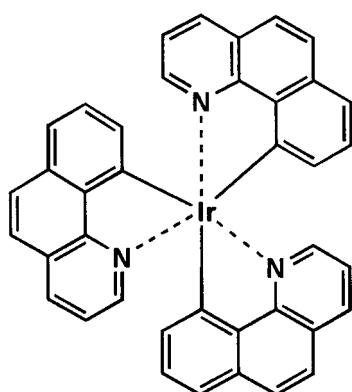


Ir-2

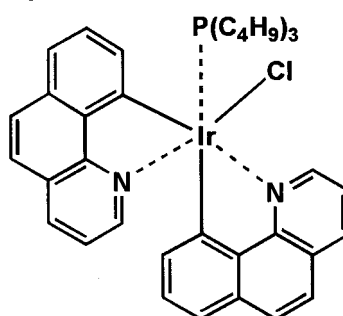


10

Ir-3

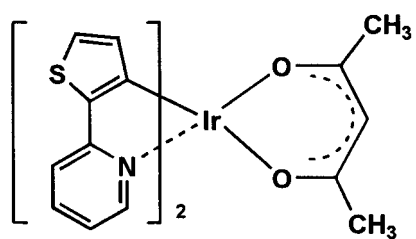


Ir-4

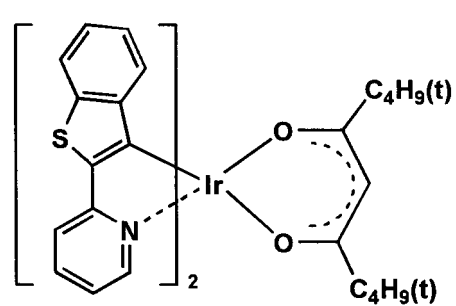


20

Ir-5



Ir-6



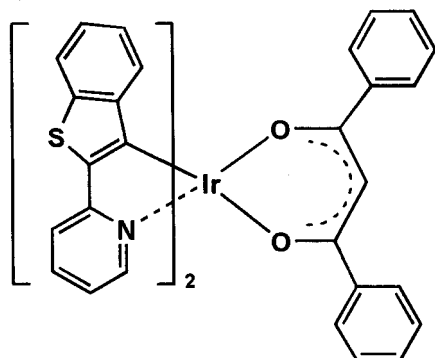
30

40

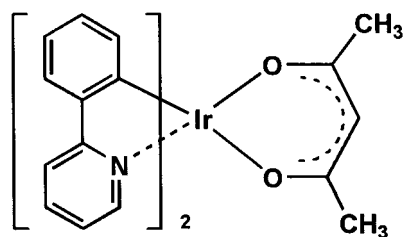
【 0 2 3 6 】

【化 5 4】

Ir-7

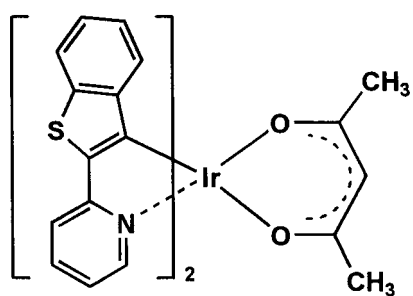


Ir-8

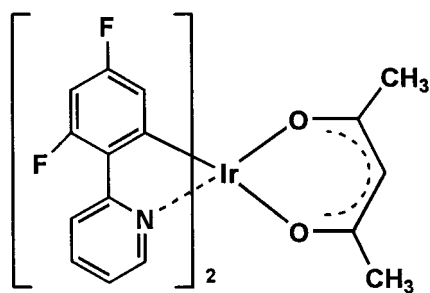


10

Ir-9

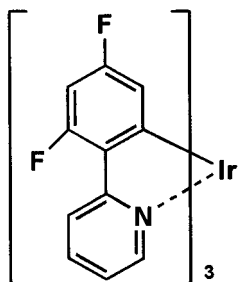


Ir-10

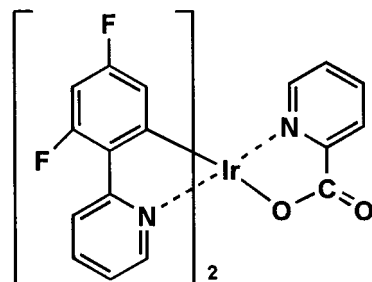


20

Ir-11

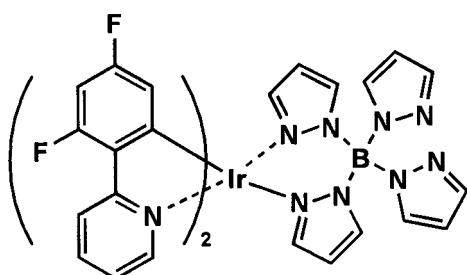


Ir-12



30

Ir-13



40

【0 2 3 7】

(発光ホスト)

本発明に用いられるホスト化合物とは、発光層に含有される化合物のうちで室温 (25

50

℃)においてリン光発光のリン光量子収率が、0.01未満の化合物を表す。

【0238】

本発明に用いられる発光ホストとしては構造的には特に制限はないが、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有するもの、またはカルボリン誘導体や該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体等が挙げられる。中でも、カルバゾール誘導体、カルボリン誘導体や該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体が好ましく用いられる。

10

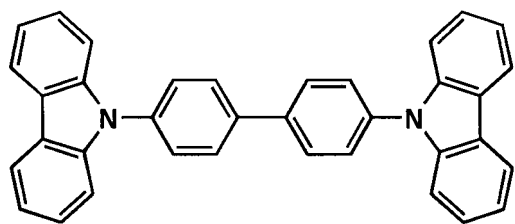
【0239】

以下に具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。これらの化合物は正孔阻止材料として使用することも好ましい。

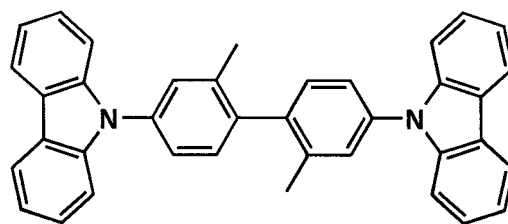
【0240】

【化 5 5】

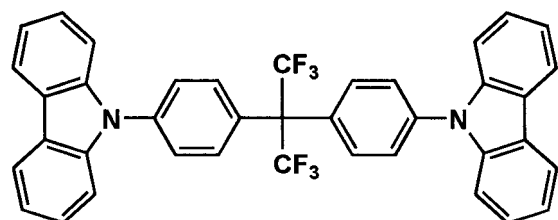
H1



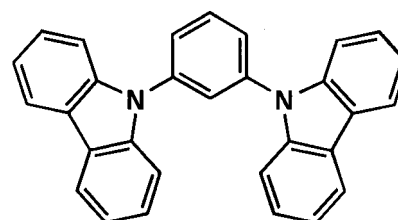
H2



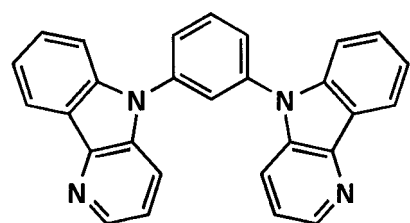
H3



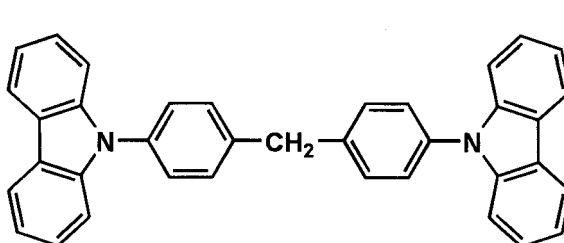
H4



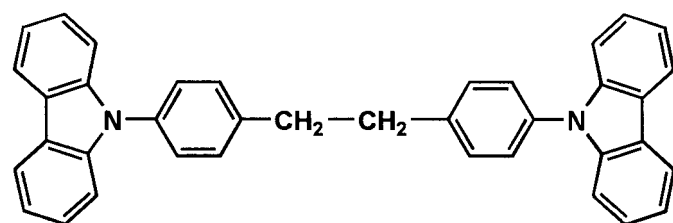
H5



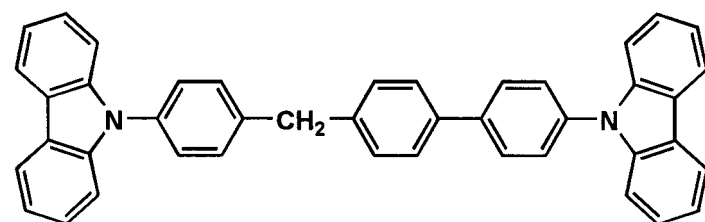
H6



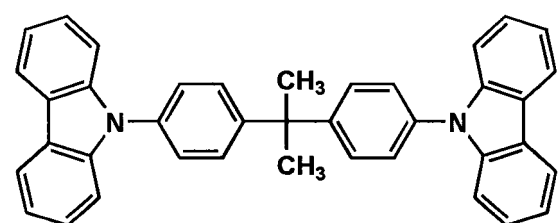
H7



H8



H9



10

20

30

40

【 0 2 4 1】

10

The chemical structure represents the repeat unit of a polymer. It consists of a central chain of three benzene rings connected by two isopropylidene groups (two methyl groups, CH₃, attached to the central carbon of each benzene ring). The two outer benzene rings are each substituted with an indole ring (a benzene ring fused to a pyrrole ring) at the 3-position. The indole rings are oriented such that their nitrogen atoms point towards the center of the polymer chain.

H12

c1ccc(cc1N2C=CC3=CC=CC=C23)c4ccc(cc4C5CCCCC5)c6ccc(cc6N7C=CC8=CC=CC=C78)Cc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2C4=CC=C(C=C4)CC5=CC=C(C=C5)N6=CC=C(C=C6)c7ccccc77c1ccc(cc1)-c2cc3c(cc2)c4ccccc4n3-c5ccc(cc5)Cc6ccc(cc6)-c7cc8c(cc7)c9ccccc9n8-c10ccccc10

20

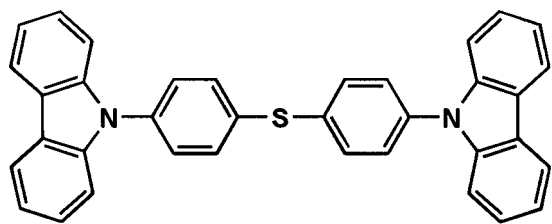
30

40

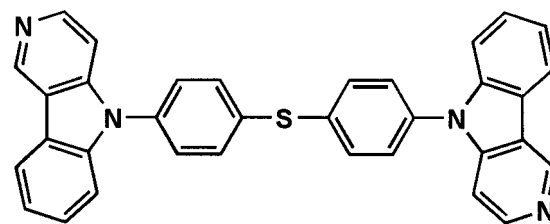
【 0 2 4 2 】

【化 57】

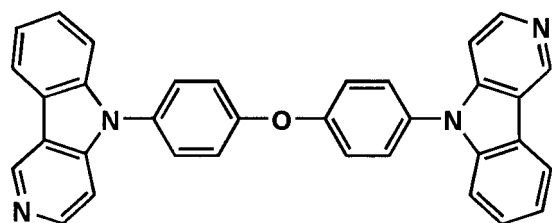
H15



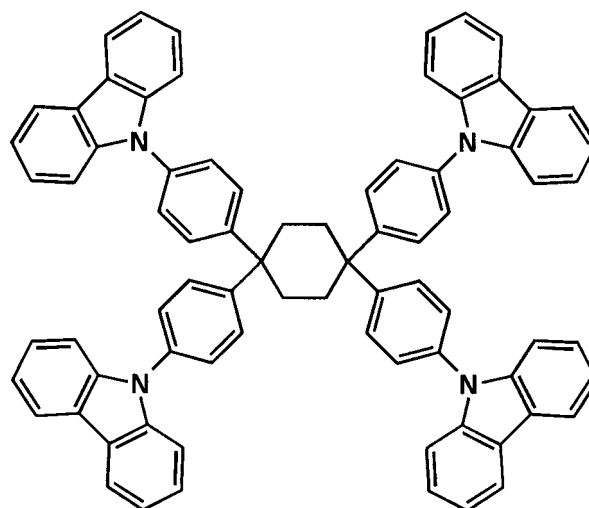
H16



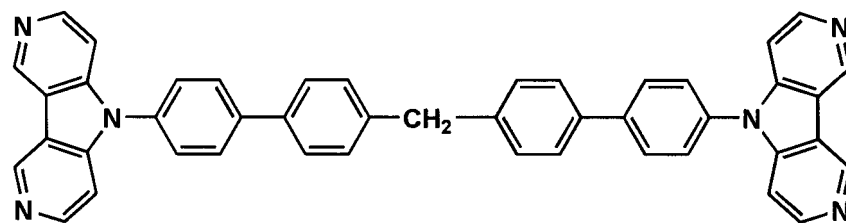
H17



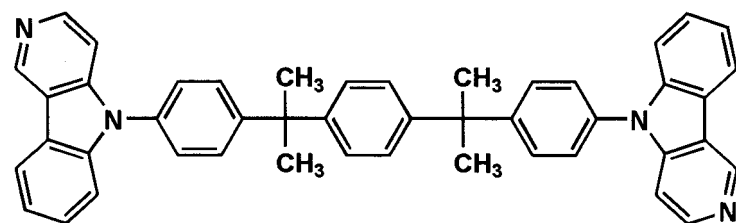
H18



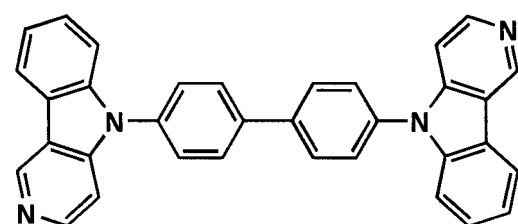
H19



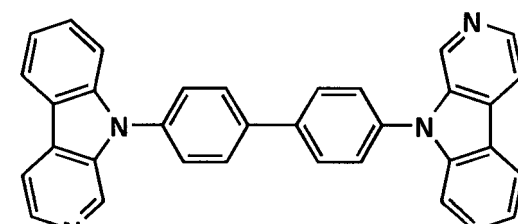
H20



H21



H22



10

20

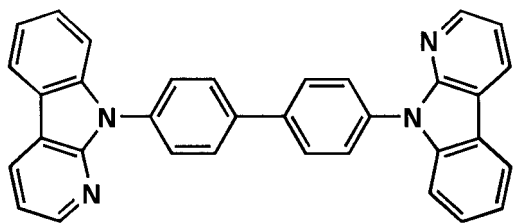
30

40

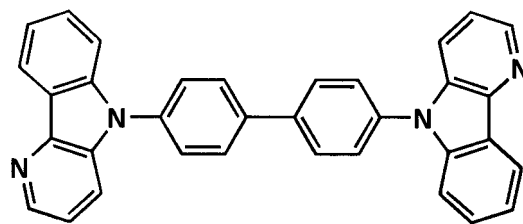
【 0 2 4 3 】

【化 5 8】

H23

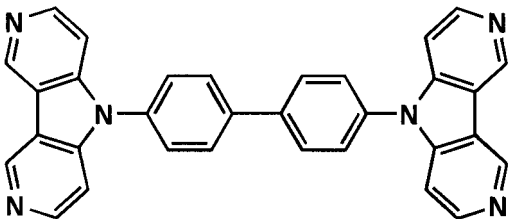


H24

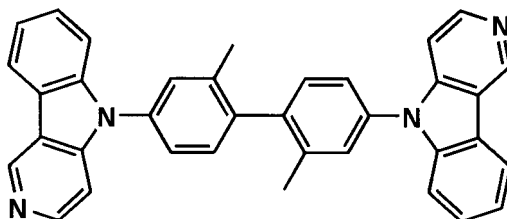


10

H25

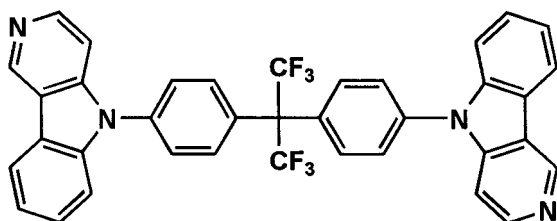


H26

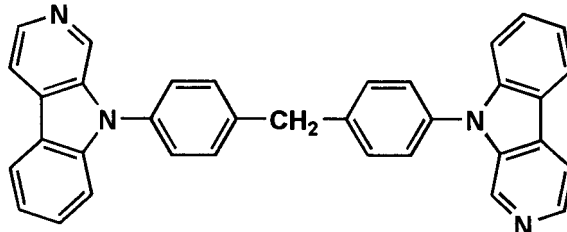


20

H27

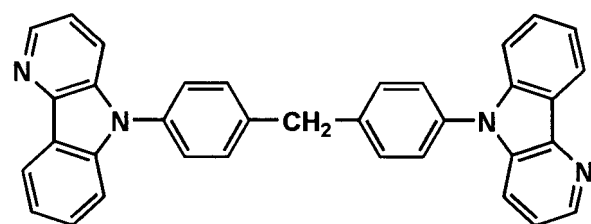


H28

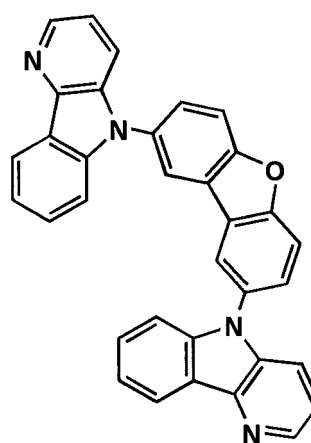


30

H29



H30



40

【0 2 4 4】

本発明に係る発光層においては、ホスト化合物として公知のホスト化合物を複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可

50

能であり、有機EL素子を高効率化することができる。これらの公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0245】

また、本発明に用いられる発光ホストは低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもいい。

【0246】

発光ホストとしては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、且つ、高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

10

【0247】

発光ホストの具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が好適である。例えば、特開2001-257076号公報、特開2002-308855号公報、特開2001-313179号公報、特開2002-319491号公報、特開2001-357977号公報、特開2002-334786号公報、特開2002-8860号公報、特開2002-334787号公報、特開2002-15871号公報、特開2002-334788号公報、特開2002-43056号公報、特開2002-334789号公報、特開2002-75645号公報、特開2002-338579号公報、特開2002-105445号公報、特開2002-343568号公報、特開2002-141173号公報、特開2002-352957号公報、特開2002-203683号公報、特開2002-363227号公報、特開2002-231453号公報、特開2003-3165号公報、特開2002-234888号公報、特開2003-27048号公報、特開2002-255934号公報、特開2002-260861号公報、特開2002-280183号公報、特開2002-299060号公報、特開2002-302516号公報、特開2002-305083号公報、特開2002-305084号公報、特開2002-308837号公報等。

20

【0248】

また、発光層はホスト化合物として更に蛍光極大波長を有するホスト化合物を含有してもよい。この場合、他のホスト化合物とリン光性化合物から蛍光性化合物へのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光極大波長を有する他のホスト化合物からの発光も得られる。蛍光極大波長を有するホスト化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。

30

【0249】

ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体的な蛍光極大波長を有するホスト化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレsein系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフエン系色素等が挙げられる。蛍光量子収率は、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁（1992年版、丸善）に記載の方法により測定することができる。

40

【0250】

次に、代表的な有機EL素子の構成について述べる。

【0251】

《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

【0252】

本発明の有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0253】

(i) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(ii) 陽極／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

50

(iii) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(iv) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

(v) 陽極／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(vi) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

(vii) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／電子阻止層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

《阻止層（電子阻止層、正孔阻止層）》

本発明に係る阻止層（例えば、電子阻止層、正孔阻止層）について説明する。

10

【0254】

本発明においては、正孔阻止層、電子阻止層等に本発明の有機EL素子材料を用いることが好ましく、特に好ましくは正孔阻止層に用いることである。

【0255】

本発明の有機EL素子材料を正孔阻止層、電子阻止層に含有させる場合、請求項1～7のいずれか1項に記載されている本発明の有機EL素子材料を、正孔阻止層や電子阻止層等の層構成成分として100質量%の状態でもよいし、他の有機化合物等と混合してもよい。

【0256】

本発明に係る阻止層の膜厚としては好ましくは3nm～100nmであり、更に好ましくは5nm～30nmである。

20

【0257】

《正孔阻止層》

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。

【0258】

正孔阻止層としては、例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載の正孔阻止（ホールブロック）層等を本発明に係る正孔阻止層として適用可能である。また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。

30

【0259】

本発明の有機EL素子は構成層として正孔阻止層を有し、該正孔阻止層が前記カルボリン誘導体または該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を含むことが好ましい。

【0260】

《電子阻止層》

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、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なり、正孔を輸送しつつ電子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。また、更には、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて、電子阻止層として用いることができる。

40

【0261】

更には、発光層に隣接する隣接層、即ち正孔阻止層、電子阻止層に上記の本発明の有機EL素子材料を用いることが好ましく、特に電子阻止層に用いることが好ましい。

【0262】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料を含み、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

50

【0263】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0264】

正孔輸送材料は正孔の注入もしくは輸送、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。

【0265】

例えば、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、ポリアリ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、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、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。

【0266】

正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0267】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン; ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル; N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N-トリ(p-トリル)アミン; 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン; 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン; N-フェニルカルバゾール、更には米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、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(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4'-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDA TA)等が挙げられる。

【0268】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0269】

この正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5000nm程度である。この正孔輸送層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0270】

《電子輸送層》

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、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層を設けることができる。

【0271】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、下記の材料が知られている。

【0272】

更に、電子輸送層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く、その材料として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。

【0273】

この電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、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、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、カルボリン誘導体、または、該カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体等が挙げられる。

【0274】

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、電子吸引力性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。

【0275】

これらの材料を高分子鎖に導入した、また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。

【0276】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も電子輸送材料として用いることができる。

【0277】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも電子輸送材料として好ましく用いることができる。

【0278】

また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0279】

この電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

【0280】

電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5000nm程度である。この電子輸送層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

10

20

30

40

50

【0281】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる注入層について説明する。

【0282】

《注入層》：電子注入層、正孔注入層

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0283】

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、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

10

【0284】

陽極バッファ層（正孔注入層）は特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0285】

陰極バッファ層（電子注入層）は特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

20

【0286】

上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～100nmの範囲が好ましい。

【0287】

この注入層は上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm～5000nm程度である。この注入層は上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

30

【0288】

《陽極》

本発明の有機EL素子に係る陽極としては、仕事関数の大きい（4eV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）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

【0289】

また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）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（100μm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。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/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが通常10nm～1000nm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選ばれる。

40

【0290】

《陰極》

一方、本発明に係る陰極としては、仕事関数の小さい（4eV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

50

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－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 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm～1000 nm、好ましくは 50 nm～200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

【0291】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機 EL 素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては、例えば、ガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機 EL 素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

20

【0292】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート (PC)、セルローストリアセテート (TAC)、セルロースアセテートプロピオネート (CAP) 等からなるフィルム等が挙げられる。

【0293】

樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129-1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が $0.01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

30

【0294】

本発明の有機 EL 素子の発光の室温における外部取り出し効率は 1 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 2 % 以上である。

【0295】

ここに、外部取り出し量子効率 (%) = 有機 EL 素子外部に発光した光子数 / 有機 EL 素子に流した電子数 $\times 100$ である。

【0296】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

【0297】

照明用途で用いる場合には、発光ムラを低減させるために粗面加工したフィルム（アンチグレアフィルム等）を併用することもできる。

40

【0298】

多色表示装置として用いる場合は、少なくとも 2 種類の異なる発光極大波長を有する有機 EL 素子からなるが、有機 EL 素子を作製する好適な例を説明する。

【0299】

《有機 EL 素子の作製方法》

本発明の有機 EL 素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極からなる有機 EL 素子の作製法について説明する。

50

【0300】

まず適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物を含有する薄膜を形成させる。

【0301】

この有機化合物を含有する薄膜の薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。

【0302】

更に層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\text{ Pa}\sim 10^{-2}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{ nm/秒}\sim 50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0303】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより所望の有機EL素子が得られる。

【0304】

この有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0305】

《表示装置》

本発明の表示装置について説明する。本発明の表示装置は上記有機EL素子を有する。

【0306】

本発明の表示装置は単色でも多色でもよいが、ここでは多色表示装置について説明する。多色表示装置の場合は発光層形成時のみシャドーマスクを設け、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

【0307】

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においては、シャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

【0308】

また作製順序を逆にして、陰極、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、陽極の順に作製することも可能である。

【0309】

このようにして得られた多色表示装置に直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧 $2\sim 40\text{ V}$ 程度を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0310】

多色表示装置は表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることによりフルカラーの表示が可能となる。

【0311】

表示デバイス、ディスプレイとしては、テレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単

10

20

30

40

50

純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。

【0312】

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これに限定するものではない。

【0313】

《照明装置》

本発明の照明装置について説明する。本発明の照明装置は上記有機EL素子を有する。

【0314】

本発明の有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよく、このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより上記用途に使用してもよい。

【0315】

また、本発明の有機EL素子は照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は、単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0316】

以下、本発明の有機EL素子を有する表示装置の一例を図面に基づいて説明する。

【0317】

図1は有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

【0318】

ディスプレイ1は複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

【0319】

制御部Bは表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0320】

図2は表示部Aの模式図である。

【0321】

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

【0322】

図においては、画素3の発光した光が白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【0323】

配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示していない）。

【0324】

画素3は走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。

【0325】

発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を適宜同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0326】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

【0327】

図3は画素の模式図である。

【0328】

画素は有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

10

【0329】

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0330】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

20

【0331】

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

30

【0332】

即ち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0333】

ここで、有機EL素子10の発光は複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。また、コンデンサ13の電位の保持は次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

40

【0334】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子が発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0335】

図4はパッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0336】

50

順次走査により走査線 5 の走査信号が印加されたとき、印加された走査線 5 に接続している画素 3 が画像データ信号に応じて発光する。

【0337】

パッシブマトリクス方式では画素 3 にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0338】

また本発明の有機 EL 材料は照明装置として、実質白色の発光を生じる有機 EL 素子に適用できる。複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得る。複数の発光色の組み合わせとしては、青色、緑色、青色の 3 原色の 3 つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した 2 つの発光極大波長を含有したものでもよい。

10

【0339】

また複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数のリン光または蛍光で発光する材料を複数組み合わせたもの、蛍光またはリン光で発光する発光材料と、発光材料からの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでもよいが、本発明に係る白色有機 EL 素子においては、発光ドーパントを複数組み合わせ混合するだけでよい。発光層もしくは正孔輸送層あるいは電子輸送層等の形成時のみマスクを設け、マスクにより塗り分ける等単純に配置するだけでよく、他層は共通であるのでマスク等のパターンニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上する。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機 EL 装置と異なり、素子自体が発光白色である。

20

【0340】

発光層に用いる発光材料としては特に制限はなく、例えば、液晶表示素子におけるバックライトであれば、CF（カラーフィルター）特性に対応した波長範囲に適合するように、本発明に係る金属錯体、また公知の発光材料の中から任意のものを選択して組み合わせで白色化すればよい。

【0341】

このように、本発明に係る白色発光有機 EL 素子は、前記表示デバイス、ディスプレイに加えて、各種発光光源、照明装置として、家庭用照明、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライト等、表示装置にも有用に用いられる。

30

【0342】

その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

【実施例】

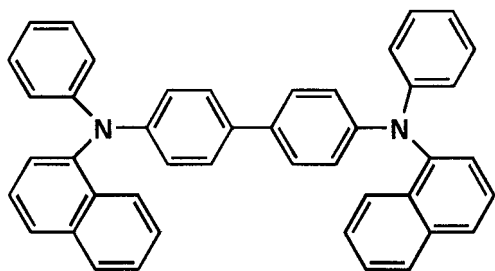
【0343】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例に用いられる化合物の構造を以下に示す。

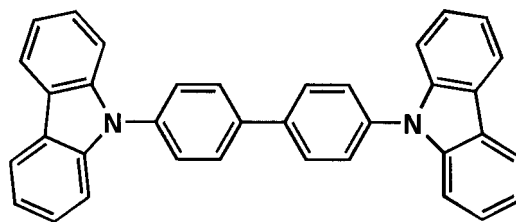
40

【0344】

【化 5 9】

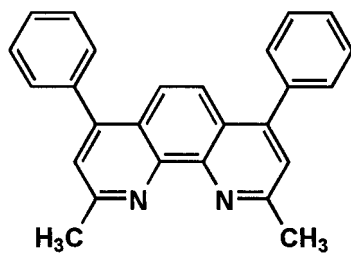
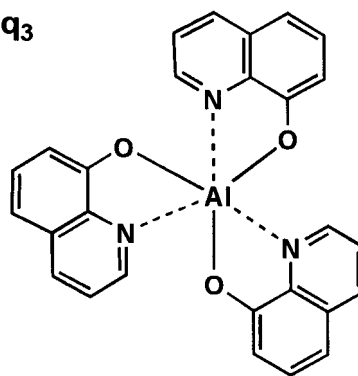
 α -NPD

CBP



10

BCP

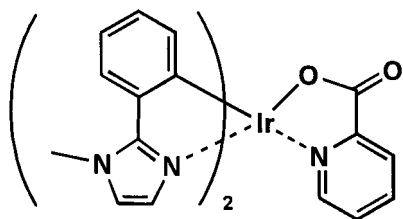
Alq₃

20

【 0 3 4 5 】

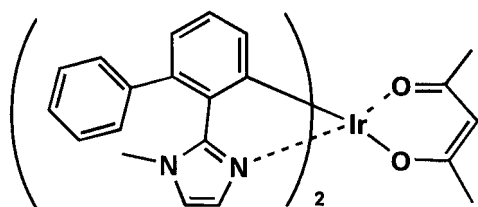
【化 6 0】

比較1

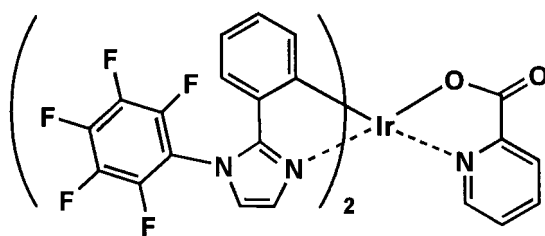


10

比較2



比較3

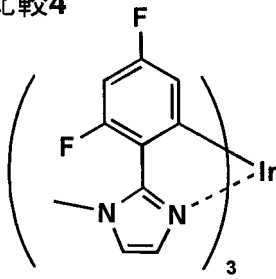


20

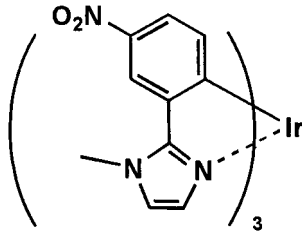
【 0 3 4 6】

【化 6 1】

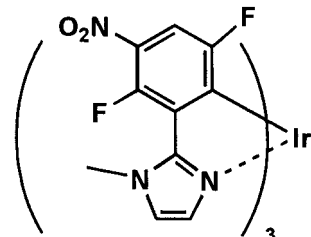
比較4



比較5

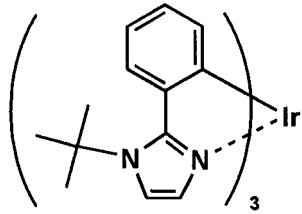


比較6

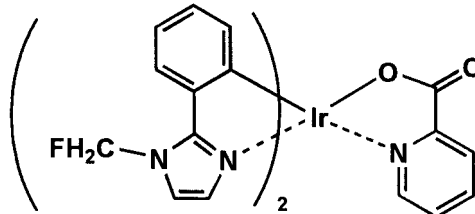


10

比較7

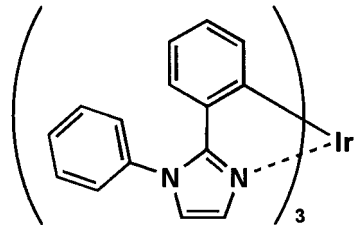


比較8



20

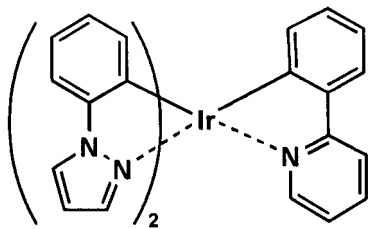
比較9



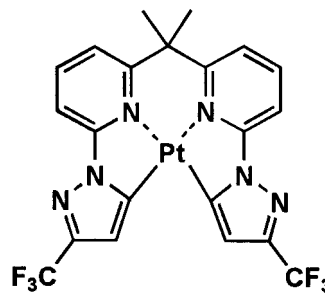
30

【 0 3 4 7 】

【化 6 2】



比較10(JP2001-247859)



比較11(JP2006-256999)

40

【 0 3 4 8 】

実施例 1

《有機 EL 素子 1-1 の作製》

50

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をisopropanolで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0349】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方5つのタンタル製抵抗加熱ボートに α -NPD、H4、Ir-12、BCP、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置（第1真空槽）に取り付けた。

【0350】

更に、タンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

10

【0351】

まず、第1の真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で透明支持基板に膜厚20nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

【0352】

更に、H4の入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストであるH4と発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が100:6になるように調節し、膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0353】

次いで、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。

20

【0354】

更にAlq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒~0.2nm/秒で膜厚20nmの電子輸送層を設けた。

【0355】

次に、電子輸送層まで成膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

【0356】

第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01nm/秒~0.02nm/秒で膜厚0.5nmの陰極バッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して、蒸着速度1nm/秒~2nm/秒で膜厚150nmの陰極をつけ、有機EL素子1-1を作製した。

30

【0357】

《有機EL素子1-2~1-37の作製》

有機EL素子1-1の作製において、表2に記載のように発光ホスト、発光ドーパントおよび正孔阻止材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子1-2~1-37を作製した。

【0358】

《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子1-1~1-37を評価するに際しては、作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み300 μ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して、図5、図6に示すような照明装置を形成して評価した。

40

【0359】

図5は照明装置の概略図を示し、有機EL素子101はガラスカバー102で覆われている（なお、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させること

50

なく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った）。図6は照明装置の断面図を示し、図6において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。なお、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

【0360】

（外部取り出し量子効率）

有機EL素子を室温（約23℃～25℃）、2.5mA/cm²の定電流条件下による点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度（L）[cd/m²]を測定することにより、外部取り出し量子効率（η）を算出した。ここで、発光輝度の測定はCS-1000（コニカミノルタセンシング製）を用いた。外部取り出し量子効率は有機EL素子1-1を100とする相対値で表した。

10

【0361】

（発光寿命）

有機EL素子を室温下、2.5mA/cm²の定電流条件下による連続点灯を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間（τ^{1/2}）を測定した。発光寿命は有機EL素子1-1を100と設定する相対値で表した。

【0362】

（発光色）

有機EL素子を室温下、2.5mA/cm²の定電流条件下による連続点灯を行った際の発光色を目視で評価した。

20

【0363】

得られた結果を表2に示す。

【0364】

【表 2】

素子No.	ホスト	ドーパント	正孔阻止材料	外部取り出し量子効率	発光寿命	発光色	備考
1-1	H4	Ir-12	BCP	100	100	青緑	比較例
1-2	H4	Ir-13	BCP	104	103	青	比較例
1-3	H4	比較1	BCP	75	95	黄緑	比較例
1-4	H4	比較2	BCP	109	113	黄	比較例
1-5	H4	比較3	BCP	112	40	淡青白	比較例
1-6	H4	比較4	BCP	113	66	青	比較例
1-7	H4	比較5	BCP	75	71	青	比較例
1-8	H4	比較6	BCP	93	72	青	比較例
1-9	H4	比較7	BCP	97	105	青緑	比較例
1-10	H4	比較8	BCP	111	101	黄	比較例
1-11	H4	比較9	BCP	127	896	黄	比較例
1-12	H4	比較10	BCP	87	114	緑	比較例
1-13	H4	比較11	BCP	101	85	青	比較例
1-14	H4	8	BCP	131	326	青	本発明
1-15	H4	31	BCP	122	286	青	本発明
1-16	H4	38	BCP	137	374	純青	本発明
1-17	H4	53	BCP	133	340	青緑	本発明
1-18	H4	61	BCP	130	333	青	本発明
1-19	H4	84	BCP	139	421	青緑	本発明
1-20	H6	94	BCP	143	458	青	本発明
1-21	H6	100	BCP	134	368	緑	本発明
1-22	H6	101	BCP	151	556	青	本発明
1-23	H6	105	BCP	144	472	青	本発明
1-24	H6	113	BCP	150	539	青	本発明
1-25	H6	121	BCP	152	526	青	本発明
1-26	H6	8	H5	139	347	青	本発明
1-27	H6	31	H5	133	323	青	本発明
1-28	H30	38	H5	146	398	純青	本発明
1-29	H30	53	H5	142	376	青緑	本発明
1-30	H6	61	H26	141	374	青	本発明
1-31	H30	84	H26	147	488	青緑	本発明
1-32	H30	94	H26	153	502	青	本発明
1-33	H30	100	H26	145	471	緑	本発明
1-34	H30	101	H26	158	598	青	本発明
1-35	H30	105	H26	151	537	青	本発明
1-36	H30	113	H26	160	577	青	本発明
1-37	H30	121	H26	159	565	青	本発明

【0365】

表2から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は、比較例の有機EL素子に比べ、高い発光効率と発光寿命の長寿命化が達成できることが明らかである。

【0366】

10

20

30

40

50

加えて、比較例の有機EL素子に比べ、青色純度が高く、青色発光素子として有用であることがわかる。更に、カルボリン誘導体またはカルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の少なくとも一つが、更に窒素原子で置換されている環構造を有する誘導体を発光層または正孔阻止層に併用することにより、更に本発明の効果の向上が見られた。

【0367】

更に、素子1-1と1-37の作製時において、封止前にいったん大気中に24時間暴露し、再び脱気および窒素条件化で封止を行った場合、素子1-1では外部取り出し効率と発光寿命が表1の結果と比較して50%以下になったのに対し、素子1-37では大きな変化は見られなかった。

【0368】

従って、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機EL素子は、比較例の有機EL素子に比べ、酸化劣化耐性が極めて高いことがわかった。

【0369】

実施例2

《有機EL素子2-1の作製》

25mm×25mm×0.5mmのガラス支持基板上に直流電源を用い、スパッタ法にてインジウム錫酸化物（ITO、インジウム／錫＝95／5モル比）の陽極を形成した（厚み200nm）。この陽極の表面抵抗は10Ω／□であった。

【0370】

これにポリビニルカルバゾール（正孔輸送性バインダーポリマー）／Ir-13（青発光性オルトメタル化錯体）／2-（4-ビフェニリル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（電子輸送材）＝200／2／50質量比を溶解したジクロロエタン溶液をスピンコーターで塗布し、100nmの発光層を得た。

【0371】

この有機化合物層の上にパターニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内で陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着して陰極を設けて、青色発光の有機EL素子2-1を作製した。

【0372】

《有機EL素子2-2～2-11の作製》

有機EL素子2-1の作製において、表3に記載のように発光ドーパントを変更した以外は同様にして、有機EL素子2-2～2-11を作製した。

【0373】

《有機EL素子の評価》

得られた有機EL素子2-1～2-11を評価するに際しては、作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み300μmのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して、図5、図6に示すような照明装置を形成して評価した。

【0374】

次いで、下記のようにして発光輝度及び発光効率を測定した。

【0375】

（発光輝度、発光効率）

東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加して発光させ、10Vの直流電圧を印加した時の発光輝度（cd/m²）と2.5mA/cm²の電流を通じた時の発光効率（lm/W）を測定した。発光輝度、発光効率は有機EL素子2-1を100とする相対値で表した。

【0376】

10

20

30

40

50

得られた結果を表 3 に示す。

【0377】

【表 3】

素子No.	発光ドーパント	発光輝度	発光効率	備考
2-1	Ir-13	100	100	比較例
2-2	13	125	127	本発明
2-3	28	127	130	本発明
2-4	32	133	136	本発明
2-5	48	136	140	本発明
2-6	58	135	137	本発明
2-7	79	138	141	本発明
2-8	91	143	145	本発明
2-9	101	148	150	本発明
2-10	109	151	153	本発明
2-11	113	152	154	本発明

10

20

【0378】

表 3 から、本発明に係る金属錯体を用いて作製した有機 EL 素子は、比較例の有機 EL 素子に比べ、高い発光効率と高い輝度が達成できることが明らかである。

【0379】

実施例 3

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 EL 素子 1-34 を青色発光素子として用いた。

【0380】

(緑色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 EL 素子 1-2 において、Ir-13 を Ir-1 に変更した以外は同様にして、緑色発光素子を作製し、これを緑色発光素子として用いた。

【0381】

(赤色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 EL 素子 1-2 において、Ir-13 を Ir-9 に変更した以外は同様にして、赤色発光素子を作製し、これを赤色発光素子として用いた。

【0382】

上記で作製した赤色、緑色、青色発光有機 EL 素子を同一基板上に並置し、図 1 に記載のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図 2 には、作製した前記表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。

40

【0383】

即ち、同一基板上に複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と並置した複数の画素 3 (発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等) とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 はそれぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している (詳細は図示せず)。

【0384】

前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されるとデータ線 6 から画像デー

50

タ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

【0385】

このフルカラー表示装置は駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、且つ鮮明なフルカラー動画表示が得られることが分かった。

【0386】

実施例4

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

実施例1の透明電極基板の電極を20mm×20mmにパターンニングし、その上に実施例1と同様に正孔注入／輸送層としてα-NPDを25nmの厚さで成膜し、更にH4の入った前記加熱ポートと例示化合物101の入ったポート及びIr-9の入ったポートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストであるCBPと発光ドーパントである例示化合物101及びIr-9の蒸着速度が100:5:0.6になるように調節し、膜厚30nmの厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0387】

次いで、BCPを10nm成膜して正孔阻止層を設けた。更に、Alq₃を40nmで成膜し電子輸送層を設けた。

【0388】

次に、実施例1と同様に電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着成膜した。

【0389】

この素子を実施例1と同様な方法及び同様な構造の封止缶を具備させ、図5、図6に示すような平面ランプを作製した。この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

【0390】

実施例5

《有機EL素子5-1の作製》：本発明

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を100nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0391】

この透明支持基板上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフエン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/ PSS、Bayer社製、Baytron P AL 4083）を純水で70質量%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入・輸送層を設けた。

【0392】

この正孔注入・輸送層上に、例示化合物131を30mgをトルエン3mlに溶解した溶液を、1000rpm、30秒の条件下、スピコート法により製膜し、60℃で1時間真空乾燥し、膜厚80nmの発光層とした。

【0393】

これを真空蒸着装置に取付け、次いで、真空槽を4×10⁻⁴Paまで減圧し、陰極バッファ層としてカルシウム10nm及び陰極としてアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子5-1を作製した。

【0394】

《有機EL素子5-2～5-17の作製》：本発明

有機EL素子5-1の作製において、発光層の作製に用いた例示化合物131を、132、133、137、138、140、141、143、145、147、149、160、152、154、155、159、160に各々変更した以外は全く同様にして、有

機 E L 素子 5-2 ~ 5-17 を各々作製した。

【0395】

《有機 E L 素子 5-18 の作製》：比較例

有機 E L 素子 5-1 の作製において、3 ml の例示化合物 1 の溶液を以下 [A] に記載する溶液に置き換えた以外は全く同様にして、有機 E L 素子 5-18 を作製した。

【0396】

[A]：ポリビニルカルバゾール 30 mg と Ir-13（青発光性オルトメタル化錯体）1.5 mg とをトルエン 3 ml に溶解した溶液

《有機 E L 素子 5-1 ~ 5-18 の評価》

得られた有機 E L 素子 5-1 ~ 5-18 を評価するに際しては、作製後の各有機 E L 素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み 300 μm のガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラック LC0629B）を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側から UV 光を照射して、硬化させて、封止して、図 5、図 6 に示すような照明装置を形成して評価した。

10

【0397】

次いで、下記のようにして外部取り出し量子効率および発光寿命を測定した。

【0398】

《外部取り出し量子効率》

有機 E L 素子について、23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下、2.5 mA / cm^2 定電流を印加した時の外部取り出し量子効率 (%) を測定した。尚、測定には分光放射輝度計 CS-1000（コニカミノルタセンシング（株）製）を用いた。

20

【0399】

《発光寿命》

23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下、2.5 mA / cm^2 の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度（初期輝度）の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間 ($\tau^{1/2}$) として寿命の指標とした。

【0400】

尚、測定には同様に、分光放射輝度計 CS-1000（コニカミノルタセンシング（株）製）を用いた。

30

【0401】

有機 E L 素子 5-1 ~ 5-18 の外部取り出し量子効率、発光寿命の測定結果は、有機 E L 素子 5-18 を 100 とした時の相対評価を行った。

【0402】

得られた結果を下記の表 4 に示す。

【0403】

【表 4】

素子No.	発光層	外部取り出し量子効率	発光寿命	発光色	備考
		(相対値)	(相対値)		
5-1	131	141	468	青	本発明
5-2	132	153	597	青	本発明
5-3	133	149	411	青	本発明
5-4	137	158	448	緑	本発明
5-5	138	172	715	青	本発明
5-6	140	151	438	青	本発明
5-7	141	134	416	青緑	本発明
5-8	143	167	729	青	本発明
5-9	145	151	585	青	本発明
5-10	147	155	605	青	本発明
5-11	149	141	489	青	本発明
5-12	150	158	624	青	本発明
5-13	152	154	551	青	本発明
5-14	154	147	517	青	本発明
5-15	155	156	501	青	本発明
5-16	159	158	536	緑	本発明
5-17	160	168	692	赤	本発明
5-18	PVCz/Ir-13	100	100	青	比較例

【0404】

表 4 から、本発明の高分子化合物を発光層に用いることで、外部取り出し量子効率大幅に向上し、消費電力が抑制されることがわかった。また発光寿命も改善されることも併せてわかった。

【0405】

尚、本発明の有機 EL 素子材料である、化合物 159 を用いた素子（5-16）からは緑色発光が得られ、本発明の有機 EL 素子材料である、化合物 160 を用いた素子（5-17）からは赤色発光が得られた。それ以外の有機 EL 素子は何れも青色または青緑色に発光した。

【図面の簡単な説明】

【0406】

【図 1】有機 EL 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図 2】表示部 A の模式図である。

【図 3】画素の模式図である。

【図 4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

【図 5】照明装置の概略図である。

【図 6】照明装置の模式図である。

【符号の説明】

【0407】

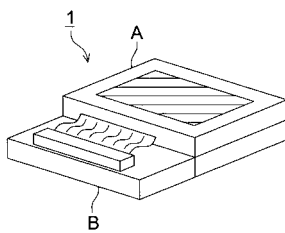
1 ディスプレイ

3 画素

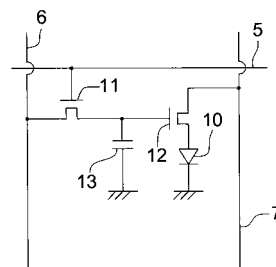
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部
- 102 ガラスカバー
- 105 陰極
- 106 有機EL層
- 107 透明電極付きガラス基板
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

10

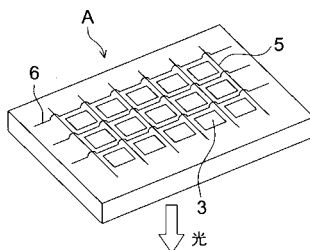
【図1】



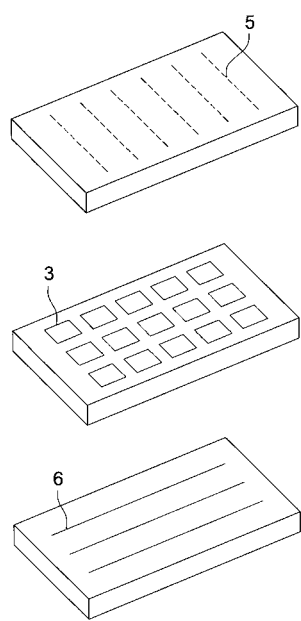
【図3】



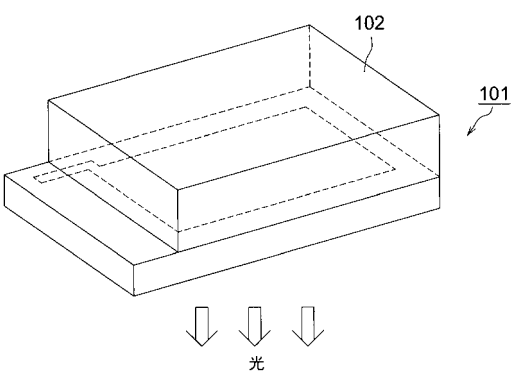
【図2】



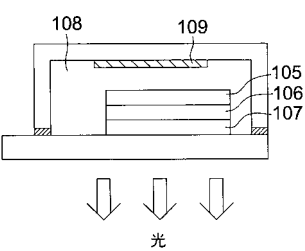
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC06 CC22 DD53 DD59 DD62 DD64

DD67 DD68 DD74 DD78