

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5135660号
(P5135660)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50

(2006.01)

F 1

H05B 33/14

B

C09K 11/06

(2006.01)

C09K 11/06

660

C07D 213/06

(2006.01)

C07D 213/06

C07F 15/00

(2006.01)

C07F 15/00

D

C07F 15/00

C07F 15/00

E

請求項の数 2 (全 126 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-296657 (P2001-296657)

(22) 出願日

平成13年9月27日 (2001.9.27)

(65) 公開番号

特開2003-109758 (P2003-109758A)

(43) 公開日

平成15年4月11日 (2003.4.11)

審査請求日

平成19年9月26日 (2007.9.26)

(73) 特許権者 000001270

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二丁目7番2号

(74) 代理人 110001254

特許業務法人光陽国際特許事務所

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 松浦 光宣

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
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

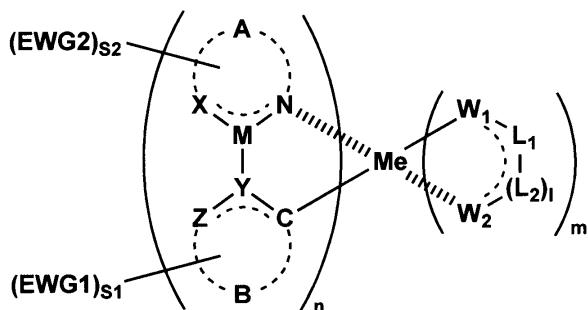
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(4)で表される金属錯体を発光層に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。

【化 B】

一般式(4)



10

[式中、Nは窒素原子、Cは炭素原子を表し、Xは炭素原子、又は酸素原子を表し、Mは炭素原子を表し、Yは炭素原子を表し、Zは炭素原子を表し、AはX - M - Nと共にピリジン環又はオキサゾール環を形成するのに必要な原子群を表し、BはC - Y - Zと共にベンゼン環を形成するのに必要な原子群を表す。EWG1及びEWG2はそれぞれ独立にハメットの置換基定数p値が0以上の電子吸引性基であって、シアノ基、ペンタフルオロ

20

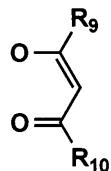
フェニル基又はトリクロロメチル基を表す。ただし、EWG1又はEWG2がシアノ基の場合、X-M-NとAで形成される環又はC-Y-ZとBで形成される環は、EWG1及びEWG2とは異なる置換基を少なくとも1つ有する。

X-M-NとAで形成されるピリジン環又はオキサゾール環及びC-Y-ZとBで形成されるベンゼン環が有するEWG1及びEWG2を含む置換基のハメットの置換基定数p値の総和は0.15以上2以下である。

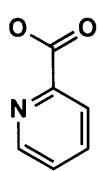
S1は0~3の整数を表し、S2は0~3の整数を表す。ただしS1とS2の和は1以上5以下である。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁-L₁-L₂-W₂で形成される配位子は下記acac、pic、又はimpを表す。】

【化I】

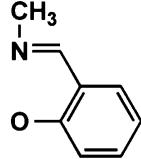
acac



pic



imp



[式中、R₉及びR₁₀はメチル基を表す。】

20

【請求項2】

前記一般式(4)において、S1が1~3の整数であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(以下有機ELとも略記する)素子に関するものである。詳しくいえば、本発明は青から青緑領域の優れた色調を有する発光輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

30

【従来の技術】

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(ELD)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が挙げられる。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。有機エレクトロルミネッセンス素子は、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・熒光)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、さらに、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。

40

【0003】

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、さら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。

【0004】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式は、蛍光発光材料をホスト化合物として、熒光性化合物をドーパントとして用いることが特徴である。

【0005】

特許第3093796号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリスチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドープし、発光輝度の向上、素子の長寿

50

命化を達成している。

【0006】

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プした有機発光層を有する素子（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プした有機発光層を有する素子（特開平3-255190号公報）が知られている。

【0007】

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%であることと、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_{ext})の限界は5%とされている。ところが、プリンストン大より、励起三重項からの発光を用いる有機EL素子の報告(M. A. Baldo et al., *nature*, 395巻, 151-154ページ(1998年))がされて以来、室温で発光を示す材料の研究が活発になってきている。例えばM. A. Baldo et al., *nature*, 403巻, 17号、750-753ページ(2000年)、又US特許6097147号などにも開示されている。

【0008】

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照明用にも応用可能であり注目されている。

【0009】

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

【0010】

又、前述のM. A. Baldo et al., *nature*, 403巻、17号、750-753ページ(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。

【0011】

その他、M. E. Tompsonらは、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 $\text{L}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 例えは $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ を、又、Moon-Jae Young, 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($\text{Ir}(\text{ptpy})_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{ClP}(\text{Bu})_3$ 等を用いた検討をおこなっている。

【0012】

又、前記、S. Lamansky et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123巻、4304ページ(2001年)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。

【0013】

その他、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを用いた改良についても幾つかの文献に報告されている。

【0014】

これらの発光性化合物、特にイリジウムを中心とした錯体は緑から青緑領域に発光を有する化合物であるが、フルカラー化を実現するためには、赤色、緑色及び青の3原色領域にそれぞれ発光を示す素子材料が必要である。赤色、緑色については、ドーパントとして発光効率の高い、色度に優れた発光性化合物がドーパントとして見いだされているが、前記

10

20

30

40

50

イリジウムを中心とした錯体においては緑から青緑領域の発光を示し、その中でも短波な領域に発光を示す化合物であっても、長波過ぎる欠点があり、ドーパントとしてこれらの燐光性化合物を用いた系をフルカラー化したときには色再現上の問題を生じてしまう。バンドギャップがより広く、発光極大波長で、例えば420～460nmというような短波の領域で発光を示す燐光性化合物がドーパントとして必要であった。

【0015】

又、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らはホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Tompsonらは、各種電子輸送性材料を燐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プして用いている。さらに、Tsutsuiらは、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている。

【0016】

燐光性化合物をドーパントとして用いるときのホスト化合物は、燐光性化合物の発光極大波長よりも短波な領域に発光極大波長を有することが必要であるが、燐光性化合物のホスト化合物については、例えば、C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 77巻、904ページ(2000年)等にも詳しく記載されているが、前記の青色領域で発光を示す燐光性化合物をドーパントとして用いた場合、従来知られているホスト化合物よりもよりバンドギャップが広いホスト化合物が必要である。従来のホスト化合物ではバンドギャップが狭いためエネルギー移動の効率が低く、発光強度が弱い等の問題があり発光効率が高く、ホスト化合物としてもよりバンドギャップの広い短波な発光を示す螢光性化合物が必要とされる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、有機エレクトロルミネッセンスに用いる青領域に発光色を有する燐光性化合物を提供することであり、これを用いた発光輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

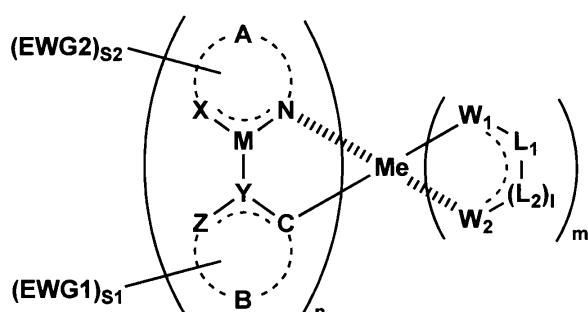
本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0022】

1. 下記一般式(4)で表される金属錯体を発光層に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。

【化B】

一般式(4)



[式中、Nは窒素原子、Cは炭素原子を表し、Xは炭素原子、又は酸素原子を表し、Mは炭素原子を表し、Yは炭素原子を表し、Zは炭素原子を表し、AはX-M-Nと共にピリジン環又はオキサゾール環を形成するのに必要な原子群を表し、BはC-Y-Zと共にベンゼン環を形成するのに必要な原子群を表す。EWG1及びEWG2はそれぞれ独立にハメットの置換基定数p値が0以上の電子吸引性基であって、シアノ基、ペンタフルオロ

10

20

30

40

50

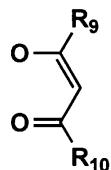
フェニル基又はトリクロロメチル基を表す。ただし、EWG1又はEWG2がシアノ基の場合、X-M-NとAで形成される環又はC-Y-ZとBで形成される環は、EWG1及びEWG2とは異なる置換基を少なくとも1つ有する。

X-M-NとAで形成されるピリジン環又はオキサゾール環及びC-Y-ZとBで形成されるベンゼン環が有するEWG1及びEWG2を含む置換基のハメットの置換基定数p値の総和は0.15以上2以下である。

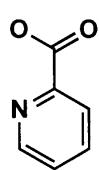
S1は0~3の整数を表し、S2は0~3の整数を表す。ただしS1とS2の和は1以上5以下である。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁-L₁-L₂-W₂で形成される配位子は下記acac、pic、又はimpを表す。】

【化I】

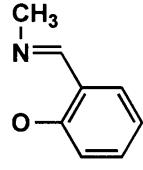
acac



pic



imp



[式中、R₉及びR₁₀はメチル基を表す。】

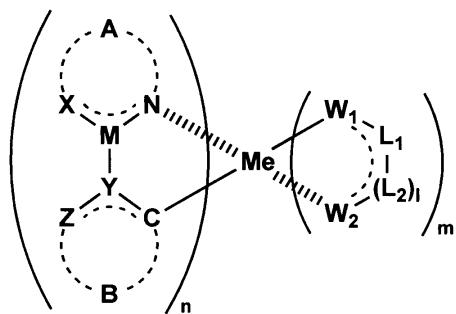
2. 前記一般式(4)において、S1が1~3の整数であることを特徴とする1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

また、以下の態様も好ましい態様である。

ア) 下記一般式(1)で表され、N-M-Y-Zの2面角(即ち2つの環のねじれ角)が9度以上90度未満である金属錯体を発光層に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。

【化1】

一般式(1)



[式中、Nは窒素原子、Cは炭素原子を表し、Xは炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、Mは炭素原子又は窒素原子を表し、Yは炭素原子又は窒素原子を表し、Zは炭素原子又は窒素原子を表し、AはX-M-Nと共に5~6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表し、BはC-Y-Zと共に5~6員の炭化水素環又は複素環を形成するのに必要な原子群を表す。また、2つの環はそれぞれ独立に置換基を有していても良く、隣接する置換基同士でさらに縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とW₂(1が2の時)、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。】

イ) 下記一般式(3)で表される金属錯体を発光層に含有することを特徴とする有機工

10

20

30

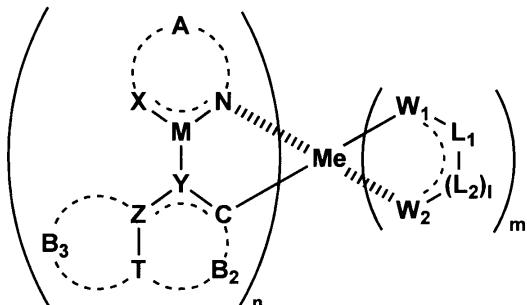
40

50

レクトロルミネッセンス素子。

【化 A】

一般式(3)



10

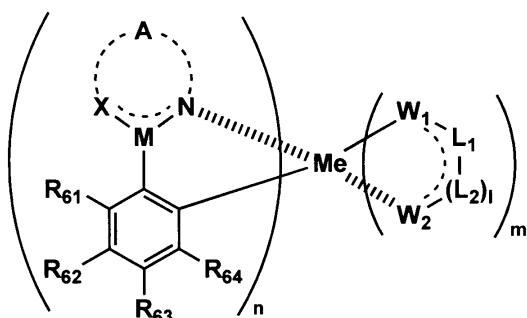
[式中、Nは窒素原子、Cは炭素原子を表し、Xは炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、Mは炭素原子又は窒素原子を表し、Yは炭素原子又は窒素原子を表し、Zは炭素原子又は窒素原子を表し、Tは炭素原子又は窒素原子を表し、AはX - M - Nと共に5~6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表し、B₂はC - Y - Z - Tと共に5~6員の炭化水素環又は複素環を形成するのに必要な原子群を表し、B₃はZ - Tと共に5~6員の炭化水素環又は複素環を形成するのに必要な原子群を表す。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₃（1が2の時）、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

20

ウ)下記一般式(5)で表される金属錯体を発光層に含有することを特徴とする有機工
レクトロルミネッセンス素子。

【化 C】

一般式(5)



30

[式中、Nは窒素原子、Xは炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、Mは炭素原子又は窒素原子を表し、AはX - M - Nと共に5~6員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、R₆₁は立体パラメータE_s値が-0.6以下の置換基を表し、R₆₂、R₆₃及びR₆₄は水素原子又は置換基を表す。また、X - M - NとAとで形成される芳香族複素環は置換基を有していても良く、隣接する置換基同士で縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₃（1が2の時）、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

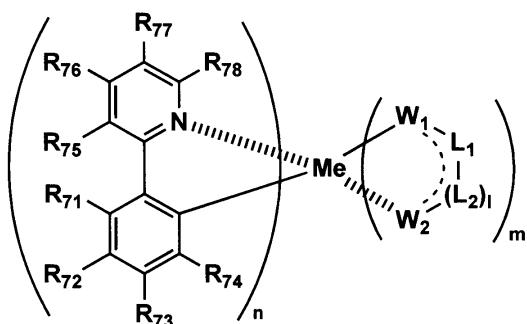
40

エ)下記一般式(6)で表される金属錯体を発光層に含有することを特徴とする有機工
レクトロルミネッセンス素子。

50

【化 D】

一般式(6)



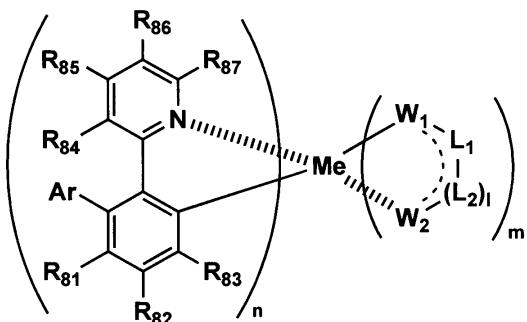
10

[式中、R₇₁、R₇₅は水素原子又は置換基を表し、R₇₁とR₇₅の少なくとも一方は置換基を表す。またR₇₁とR₇₅の立体パラメータE_s値の総和は-0.6以下である。R₇₂、R₇₃、R₇₄、R₇₆、R₇₇及びR₇₈は水素原子又は置換基を表す。また、隣接する置換基同士は互いに結合して縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₂（1が2の時）、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

オ) 下記一般式(7)で表される金属錯体を発光層に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。

【化 E】

一般式(7)



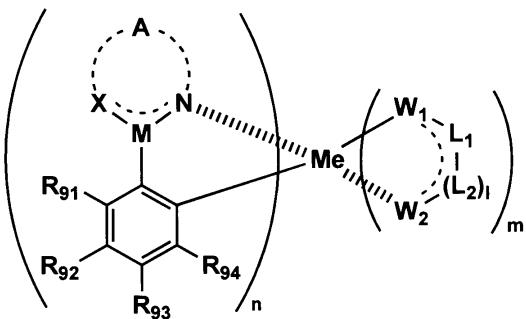
30

[式中、Arは芳香族基を表し、R₈₁～R₈₇は水素原子又は置換基を表す。また、隣接する置換基同士は互いに結合して縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム又はプラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₂（1が2の時）、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

カ) 下記一般式(8)で表される金属錯体を発光層に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。

【化 F】

一般式(8)



10

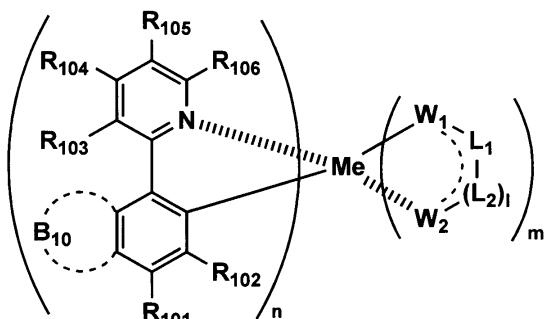
[式中、Nは窒素原子、Xは炭素原子、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、Mは炭素原子又は窒素原子を表し、AはX - M - Nと共に5～6員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表し、R₉₁～R₉₄は水素原子又は置換基を表す。ただし、R₉₁～R₉₄のそれぞれの置換基のp値の総和は0.15以上2以下である。また、X - M - NとAとで形成される芳香族複素環は置換基を有していても良く、隣接する置換基同士で縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₂ (1が2の時)、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

20

キ)下記一般式(9)で表される金属錯体を発光層に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。

【化G】

一般式(9)



30

[式中、R₁₀₁～R₁₀₆は水素原子又は置換基を表し、B₁₀は2つの炭素原子と共に5～6員の環を形成するのに必要な原子群を表す。また、隣接する置換基同士は互いに結合して縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナ又はオスミウムを表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₁は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、W₂は酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を表し、L₁は窒素原子又は炭素原子を表し、L₂は窒素原子又は酸素原子を表し、1は1又は2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₂ (1が2の時)、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。]

40

【0032】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、鋭意検討の結果、前記の一般式(1)～(9)で表される金属錯体化合物が、発光極大波長で、従来より短波の青の領域迄の発光を示す燐光性化合物である事を見いだし、これをドーパントして、ホスト蛍光性化合物と共に用い有機発光層を構成することで、青領域に優れた発光色を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)が得られることを見いだした。

50

【0033】

即ち、本発明の金属錯体化合物はドーパントとして用いたとき、発光色は分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)等の測定器で測定し、座標をCIE色度座標(「新編色色彩科学ハンドブック」108頁の図4.16(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985))に当てはめたとき、Blue、Greenish Blue(緑青)、Blue Green(青緑)又はBluish Greenの領域に発光色を有する。

【0034】

これにより、フルカラー表示のために必要な発光色が得られる。

前述のように、従来から2-フェニルピリジン誘導体を配位子として有する等のイリジウム錯体系など重金属錯体が代表的であり、緑から青緑色の領域にかかる発光を示すことが知られている。しかしながら、原色としての、更に短波な青色発光を得るために、更に短波な発光を有する燐光性化合物を鋭意検討の結果、以下に示す手段によって、これらの2-フェニルピリジン誘導体、或いは同様に2つのアリール或いはヘテロアリール環が直接結合した構造の配位子を有する重金属錯体の燐光発光が短波化し、Blue~Bluish Greenという従来より短波な領域で発光しうることを見いだした。

1) 2-フェニルピリジン配位子のような2つのアリール或いはヘテロアリール環の環平面のねじれ角(2面角)を大きくする。

2) 2つの環の直接結合部位の互いにオルソ位の少なくとも1つに嵩高い基を導入し2つの環平面のねじれ角(2面角)を大きくする。

3) 更に、2つのアリール或いはヘテロアリール環上の置換基、或いは該環の置換基に置換する基を電子吸引性の基とする。

【0035】

以上のように、前記2-フェニルピリジン等の2つの環を有する配位子が配位する重金属錯体の燐光発光の波長をより短波に青領域までシフトさせることができた。

【0036】

本発明に用いられる重金属錯体は、一般式(4)で表される。

先ず、一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0037】

即ち、前記一般式(1)においては、AがX-M-Nと共に形成する環とBがC-Y-Zと形成する環の環平面が互いにねじれ角をもって結合していることが必要である。即ち、一般式(1)におけるN-M-Y-Zの2面角(即ち2つの環のねじれ角)が9度以上90度未満である金属錯体をが、前記のような従来よりもやや短波な青の色度領域に燐光発光を示す材料であり、ドーパントとして用いたときに青の領域に高効率の発光を示す有機エレクトロルミネッセンス素子となる。

【0038】

前記一般式(1)において、Nは窒素原子、Cは炭素原子を表し、Xは炭素原子、窒素原子または酸素原子を表し、Mは炭素原子または窒素原子を表し、Yは炭素原子または窒素原子を表し、Zは炭素原子または窒素原子を表し、AはX-M-Nと共に5~6員の複素環を形成するのに必要な原子群を表し、BはC-Y-Zと共に5~6員の炭化水素環または複素環を形成するのに必要な原子群を表す。また、2つの環はそれぞれ独立に置換基を有していても良く、隣接する置換基同士でさらに縮合環を形成してもよい。Meはイリジウム、プラチナまたはオスミウムを表し、W₁は酸素原子、窒素原子または硫黄原子を表す。nは1、2、3又は4を表し、mは、Meがイリジウムの時3-nを、プラチナの時4-n又は2-nを、オスミウムの時2-nを表す。W₂は酸素原子、窒素原子または硫黄原子を表し、L₁は窒素原子または炭素原子を表し、L₂は窒素原子または酸素原子をあらわし、1は1または2を表す。なお、W₁とL₁、L₁とL₂、L₂とL₁(1が2の時)、L₂とW₂の結合は単結合でも二重結合でもよい。

【0039】

AがX-M-Nと共に形成する5~6員の複素環とは、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、オキサゾール、ピラゾール、ベンゾオキサゾール等のヘテロ

10

20

40

50

アリール環を表す。

【0040】

又、BがC-Y-Zと共に形成するやはり5~6員の炭化水素環又は複素環としては、炭化水素環としてはベンゼン環、ナフタレン環等であり、複素環としては、前記のAがX-M-Nと共に形成する5~6員の複素環として挙げた物が含まれる。但し、該複素環の前記AがX-M-Nと共に形成する5~6員の複素環と直接結合する位置のオルト位が炭素原子であり、該炭素原子において、該BがC-Y-Zと共に形成する5~6員の複素環は重金属原子と結合している。

【0041】

Meとしては、これらの中でも特にイリジウムが好ましい。

10

本発明において、一般式(1)の2つの環のねじれ角とは、即ちN-M-Y-Zの2面角であり、分子力学計算によって求めた値をいう。具体的には、米国Accelerrys社製分子設計支援ソフトウェアのCerius2の分子力学計算(使用モジュールはOFFMinimizer)で錯体の構造を描画し、構造最適化を行うことにより求めたものである。この時、錯体の電荷は、Charge-Equilibration法により計算し、力場には、ユニバーサルフォースフィールドを使用する。

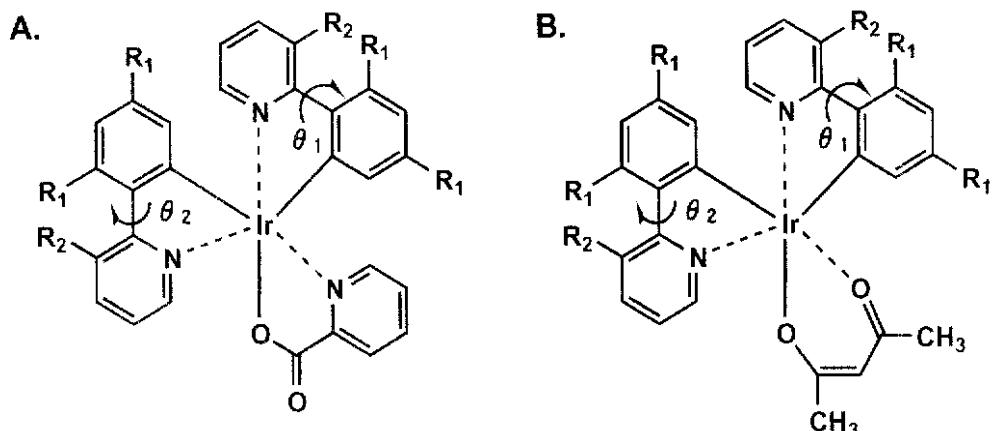
【0042】

例えば、上記の構造の場合、2つの環のねじれ角(二面角)とは、フェニルピリジンとイリジウムの錯体A及びBについて示すと、以下に示す様な、例えば、 θ_1 、 θ_2 を指す。

【0043】

【化10】

20



30

【0044】

この例のように二面角が複数ある場合、錯体の対称性によっては、 θ_1 、 θ_2 で必ずしも同じ値が求まるとは限らないが、その場合、 θ_1 、 θ_2 の平均値をθの値とする。

【0045】

本発明において、θは9度以上90度未満であるが、好ましいのは9度以上45度未満である。

40

【0046】

例えば、この様なフェニルピリジン誘導体を配位子として有するイリジウム錯体を選択することで、イリジウムに結合したフェニル環とやはり環の2位でイリジウムに配位したピリジン環のそれぞれの環平面の間にねじれ角 θ_1 、 θ_2 (即ち二面角)が生じ、これがバンドギャップを広げ熒光発光の波長を短波側にシフトさせる。

【0047】

幾つかのフェニルピリジン誘導体が配位した前記2つのタイプのイリジウム錯体(A、B)について、上記分子計算によって得た、該ねじれ角 θ_1 、 θ_2 を、表1に示す。

50

【0048】

【表1】

R ₁	R ₂	錯体 A		錯体 B	
		MM計算	(ユニバーサルフオースフィールド)	MM計算	(ユニバーサルフオースフィールド)
		θ ₁	θ ₂	θ ₁	θ ₂
1	-H	H	1.0	1.1	0.8
2	-F	H	1.6	3.1	0.8
3	-CF ₃	H	19.1	24.4	13.0
4	-CF ₃	H	13.0	13.0	9.2
5	-Ph	H	12.4	15.8	11.2
6	-H	-CH ₃	7.7	12.6	12.6
7	-F	-CH ₃	21.7	27.1	25.1
8	-CF ₃	-CH ₃	35.5	41.6	34.7
9	-CF ₃	-CH ₃	33.9	34.2	35.1
10	-Ph	-CH ₃	31.1	31.5	32.1
					32.6

【0049】

この様なねじれ角を有するピアリール誘導体を得るには、上記フェニルピリジン誘導体の場合を例にとると、フェニル環とピリジン環の互いの結合位置からみてオルト位に嵩高い立体障害ある置換基を導入するのがよい。

【0052】

ここで、E_s 値とは化学反応性より誘導された立体パラメーターであり、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うことができる。

【0053】

以下、E_s 値について説明する。

10

20

30

40

50

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。

【0054】

置換基 X の E_s 値は、次の化学反応式



で表わされる、酢酸のメチル基の水素原子 1 つを置換基 X で置換した 1 位モノ置換酢酸から誘導される 1 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



(R_X は R_Y と同じである)

10

で表わされる、上記の 1 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。

【0055】

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

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。

【0056】

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。

20

【0057】

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、『薬物の構造活性関係』(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 2 に示す。

【0058】

ここで、注意するのは、本明細書で定義するところの E_s 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 E_s 値から 1.24 を差し引いたものである。

30

【0059】

本発明において E_s 値は、-0.6 以下である。好ましくは、-7.0 以上 -0.6 以下である。最も好ましくは、-7.0 以上 -1.0 以下である。

【0060】

【表 2】

置換基	E_s 値
水素原子	0
メチル基	-1.24
エチル基	-1.31
イソプロピル基	-1.71
tert-ブチル基	-2.78
フェニル基	-1.01
メトキシ基	-0.55
アミノ基	-0.61
水酸基	-0.55
塩素原子	-0.97
臭素原子	-1.16
トリフルオロメチル基	-2.4
トリクロロメチル基	-3.3
メルカブト基	-1.07
シアノ基	-0.51

10

20

【0061】

従って、一般式(3)で示されるような、AがN-M-Xとで形成する環が結合する位置の隣接位置で、もう一つの環が更に縮合環を形成している場合にも同様の効果を得ることができる。例えばこれらの例として化合物例13, 14, 16が挙げられる。

【0062】

30

又、前記の例えばフェニルピリジンのようなビアリール配位子の2つの環を電子吸引性の基で置換することによって、これらのイリジウム錯体の熒光発光波長を短波化することが出来る。これを一般式で示すと前記一般式(4)で表されるが、一般式(4)において、2つの環それぞれに置換する電子吸引性基、EWG1及びEWG2のp値の総計は0.15以上、2以下が選ばれる。

【0063】

本発明において置換基のp値が0以上の電子吸引性基の代表例としては、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ホルミル基、ペントフルオロフェニル基、カルバモイル基(例えは、カルバモイル、モルホリノカルバモイル、N-メチルカルバモイル等の各基)、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、アルコキシカルボニル基(例えは、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の各基)、スルファモイル基(例えは、スルファモイル、モルフォリノスルホニル、N,N-ジメチルスルファモイル等の各基)、アシリル基(例えは、アセチル、ベンゾイル等の各基)、スルホニル基(例えは、メタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル等の各基)等が挙げられる。

【0064】

40

p値は、Hammett等によって安息香酸エステ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、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー23巻、420-427(1958)、実験化学講座14巻(丸善出版社)、フィジカル・オーガニック・ケミストリー(McGraw-Hill Book社:1940),

50

ブラックデザインVII巻 (Academic Press New York: 1976)、薬物の構造活性相関 (南江堂: 1979) 等に詳しく記載されている。

【0065】

更に好ましい本発明の金属錯体は一般式(4)で表される錯体の中、N-M-Y-Zの2面角が9度以上90度未満であるものである。即ち、金属錯体を形成するビアリール型の配位子が、少なくとも1つの置換基で置換されており、かつ、該置換基のp値の総和が0.15以上2以下であり、なおかつ、一般式(4)においてN-M-Y-Zの2面角が9度以上90度未満であるものである。更に好ましくは一般式(4)においてN-M-Y-Zの2面角が9度以上45度未満のものであり、これにより電子吸引性基を有し、且つ、ビアリールを構成するそれぞれの環平面がねじれた構造となっているという2重の効果があり、熒光発光を短波化する上で好ましい。 10

【0066】

一般式(5)で表される金属錯体は、ビアリール配位子を構成する2つの環のうち一方がフェニル基であるものである。即ち、一般式(5)においては、該フェニル基中の他の(ヘテロ)アリール環が結合する位置の隣接位に置換基R₆₁を有しており、該置換基は前記立体パラメータE_s値が-0.6以下であることが好ましい。

【0067】

更に好ましい、本発明に用いる金属錯体は一般式(6)で表される。

一般式(6)は配位子として2-フェニルピリジンを有する。該フェニルピリジン配位子上の置換基特にR₇₁及びR₇₅は水素或いは置換基を表すが、R₇₁及びR₇₅の少なくとも一方は置換基であり、又、R₇₁及びR₇₅のそれぞれの立体パラメータの総和は-0.6以下である。R₇₁及びR₇₅のいずれか或いは両方にE_s値小さい基を導入することでフェニル、ピリジン骨格のそれぞれの環平面同士にねじれを生じる。 20

【0068】

一般式(7)について、説明する。一般式(7)においてはフェニル基のピリジル基との結合位に対してオルト位に嵩高い基としてアリール基が置換されているものである。例えばフェニル基を例にとると、前記E_s値で-1.01であり立体パラメータが小さく本発明の効果が大きい。

【0069】

一般式(8)は、一方の環構造がフェニル基であるビアリール配位子が配位した金属錯体であるが、この様に一方がフェニル環である場合、置換基の選択が比較的自由であり、例えば、R₉₁～R₉₄のフェニル置換基が、それぞれの置換基のp値の総和を0.15以上2.0以下というように選択できる点好ましい。 30

【0070】

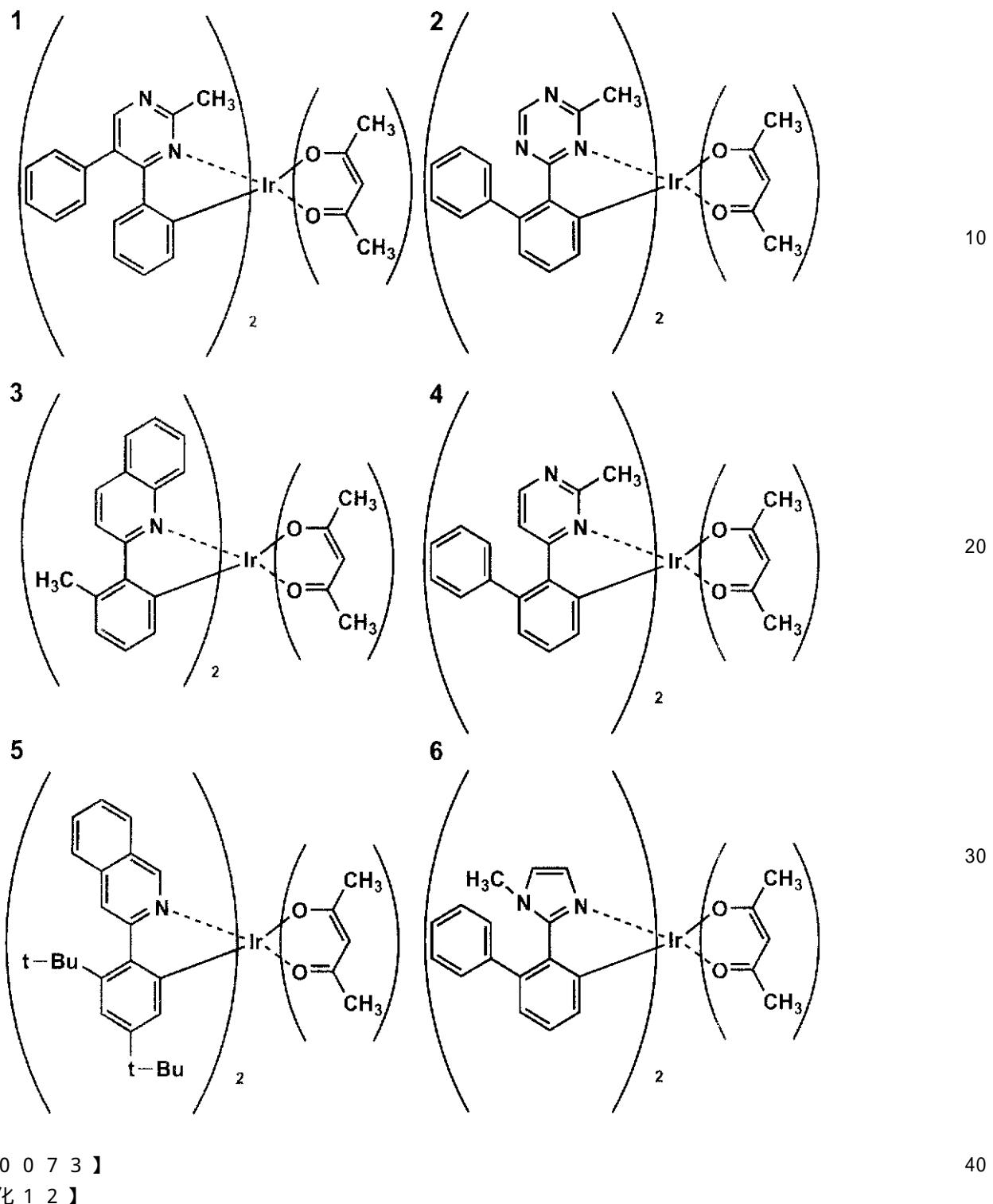
一般式(9)は、2-フェニルピリジンのフェニル部分が、ピリジル基が結合する部位の隣接位を含む縮合環を形成していることが特徴である。縮合環の形成も、2つの環が同一平面となる構造をとるのを立体的に妨げるので、上記一般式(3)、(5)及び(7)におけると同様の効果をもたらし好ましい。

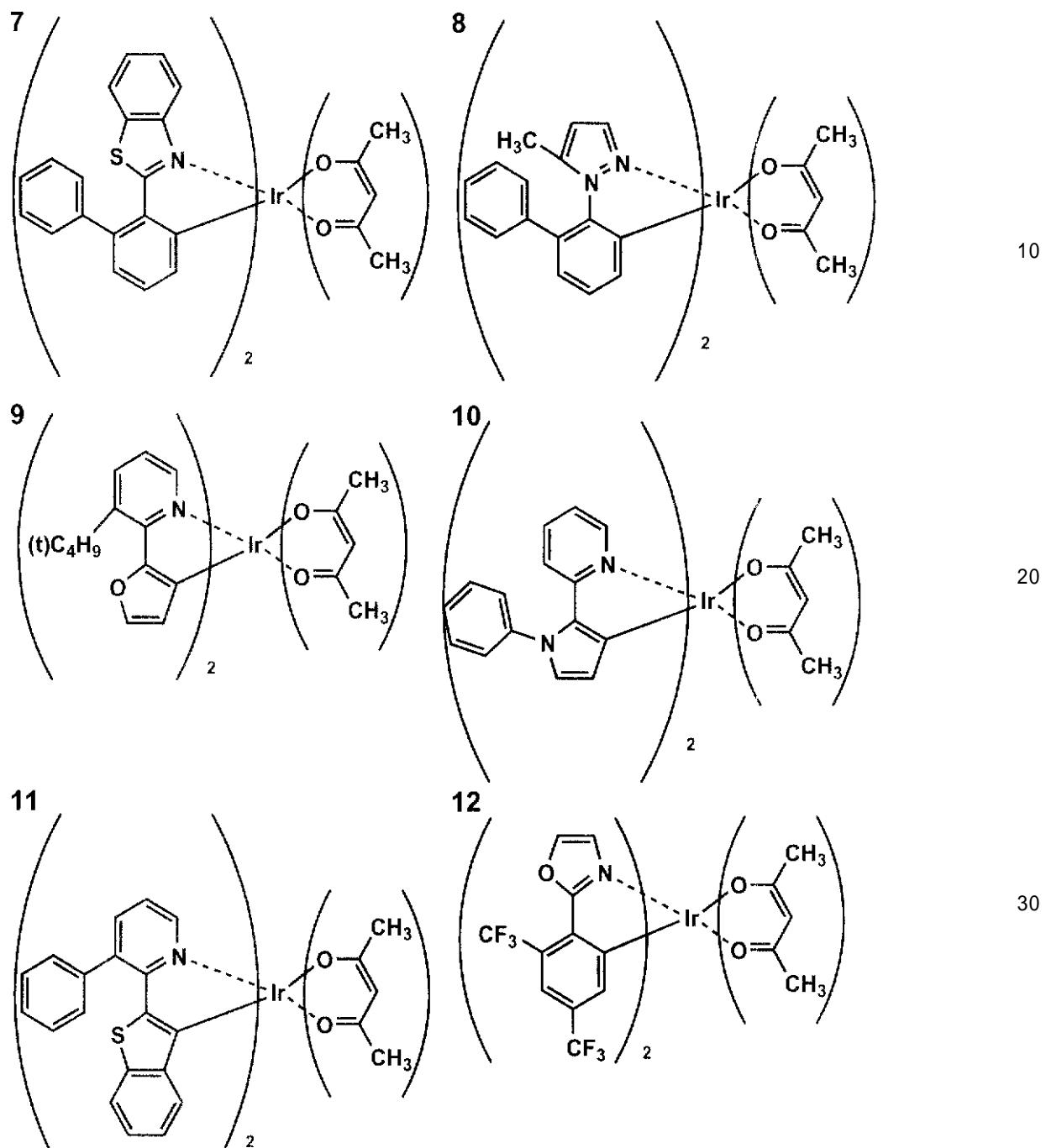
【0071】

以下に、前記一般式(1)、(3)～(9)で表される金属錯体等の具体例を示すが、これらのみに限定されるものではない。 40

【0072】

【化11】

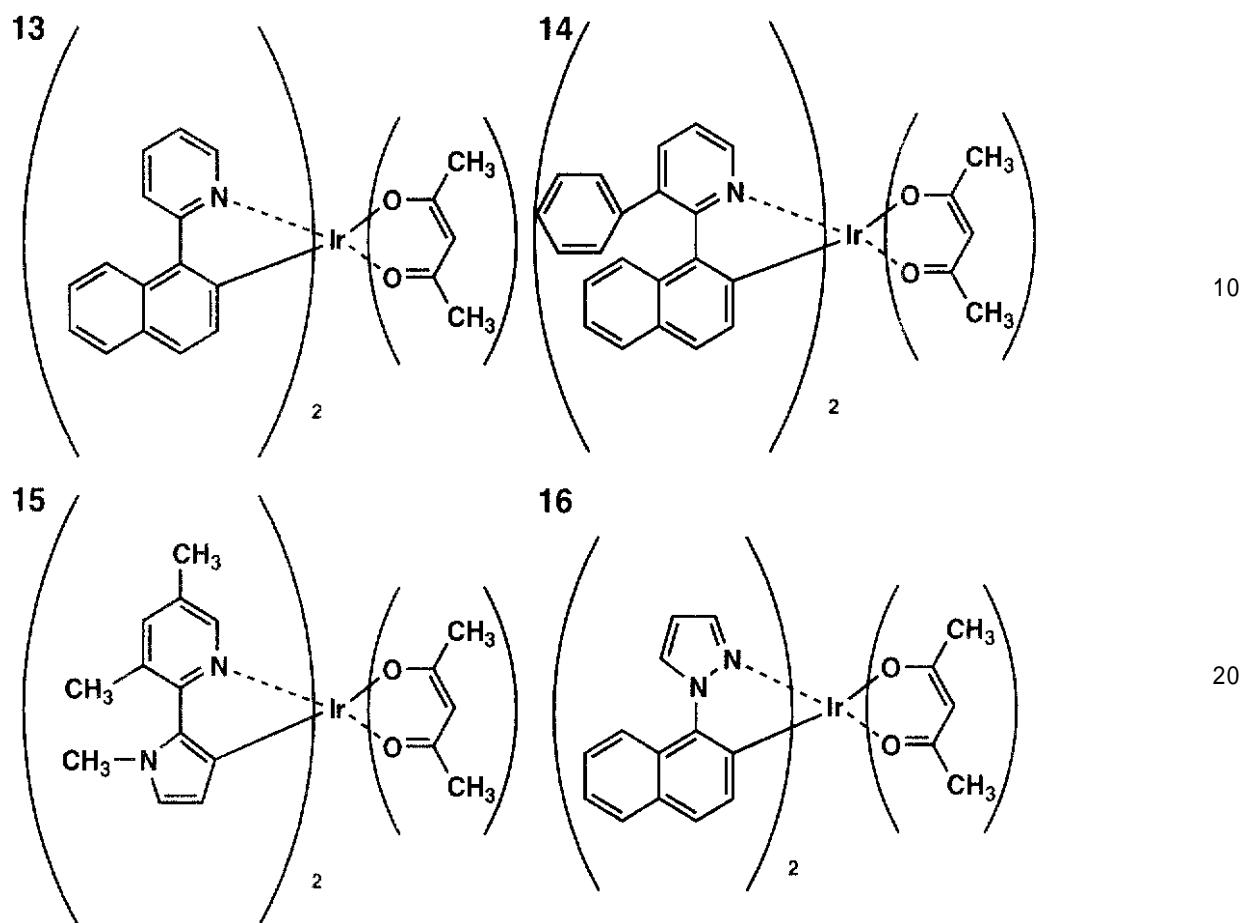




【0074】

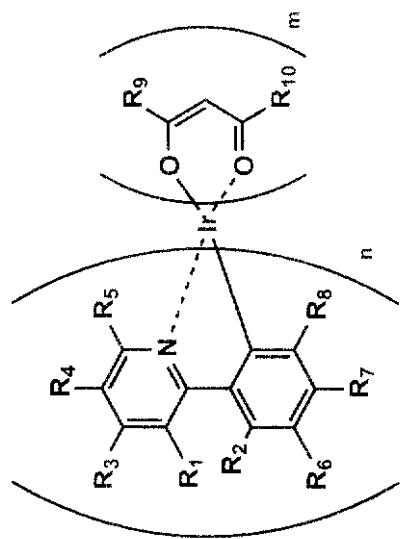
【化13】

40



【0075】

【化14】



	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃	<i>R</i> ₄	<i>R</i> ₅	<i>R</i> ₆	<i>R</i> ₇	<i>R</i> ₈	<i>R</i> ₉	<i>R</i> ₁₀
17	2	1	CH ₃	H							CH ₃	CH ₃
18	2	1	H	CH ₃							CH ₃	CH ₃
19	2	1	H	C ₂ H ₅							CH ₃	CH ₃
20	2	1	CH ₃	CH ₃							CH ₃	CH ₃
21	3	0	CH ₃	CH ₃							t-Bu	
22	2	1	CH ₃	CH ₃							CF ₃	CF ₃
23	2	1	H	t-Bu							CH ₃	CH ₃
24	2	1	H	CH ₃							CH ₃	CH ₃
25	3	0	H	CH ₃							CH ₃	CH ₃
26	2	1	Ph	H							CH ₃	CH ₃
27	2	1	H	Ph							CH ₃	CH ₃

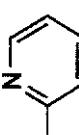
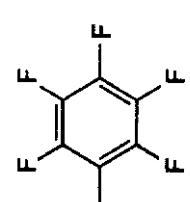
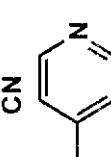
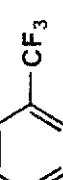
【 0 0 7 6 】

【 化 1 5 】

10

20

30

<i>n</i>	<i>m</i>	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃	<i>R</i> ₄	<i>R</i> ₅	<i>R</i> ₆	<i>R</i> ₇	<i>R</i> ₈	<i>R</i> ₉	<i>R</i> ₁₀
28	2	1	CF ₃	H						CH ₃	CH ₃
29	2	1	H	CF ₃						CH ₃	CH ₃
30	2	1	H	(CH ₃) ₃ Si						CH ₃	CH ₃
31	2	1	H	Cl						Ph	Ph
32	2	1	H	Br						t-Bu	t-Bu
33	2	1	Ph	H	Ph					CH ₃	CH ₃
34	2	1	H							CH ₃	CH ₃
35	2	1	H		CCl ₃	CCl ₃				CH ₃	CH ₃
36	2	1	H							CH ₃	CH ₃
37	2	1	H	F				F		CH ₃	CH ₃
38	2	1	H	CH ₃						CH ₃	CH ₃
39	2	1	H		CN					CH ₃	CH ₃
40	2	1	H							CH ₃	CH ₃

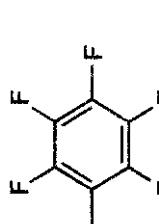
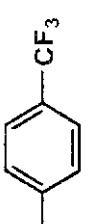
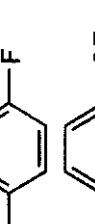
【0077】
【化16】

10

20

30

40

	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>R</i> ₃	<i>R</i> ₄	<i>R</i> ₅	<i>R</i> ₆	<i>R</i> ₇	<i>R</i> ₈	<i>R</i> ₉	<i>R</i> ₁₀
41	2	1	H								CH ₃	CH ₃
42	3	0	H								Ph	Ph
43	2	1	H								CH ₃	CH ₃
44	2	1	H								CF ₃	CH ₃

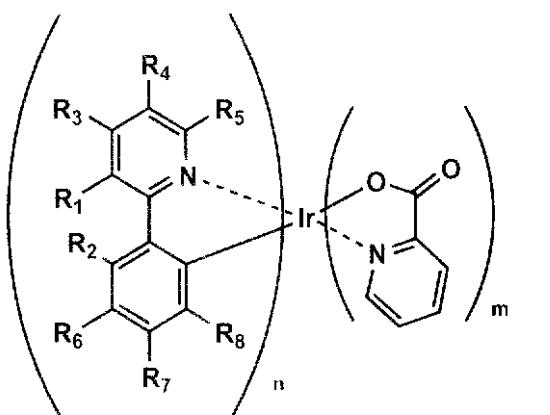
【0 0 7 8】
【化17】

10

20

30

40



10

	n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
45	2	1	CH ₃	H						
46	2	1	H	CH ₃						
47	2	1	H	C ₂ H ₅						
48	2	1	CH ₃	CH ₃						
49	2	1	H	t-Bu						
50	2	1	H	CH ₃						
51	3	0	H	CH ₃						
52	2	1	Ph	H						
53	2	1	H	Ph						
54	2	1	CF ₃	H						
55	2	1	H	CF ₃						
56	2	1	H	(CH ₃) ₃ Si						
57	2	1	H	Cl						
58	2	1	H	Br						
59	2	1	Ph	H	Ph	Ph				
60	2	1	H							
61	2	1	H			CCl ₃	CCl ₃			
62	2	1	H							

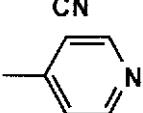
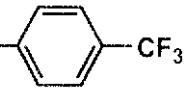
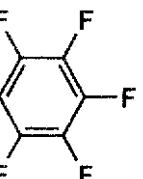
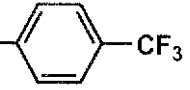
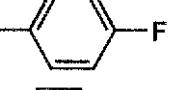
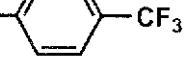
20

30

40

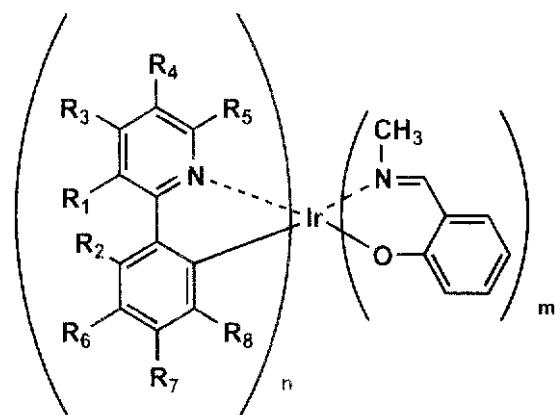
【0079】

【化18】

	n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
63	2	1	H	F				F	F	F
64	2	1	H	CH ₃		CN				
65	2	1	H							
66	2	1	H							10
67	2	1	H							
68	3	0	H							20
69	2	1	H					F		
70	2	1	H					CF ₃		

【0080】

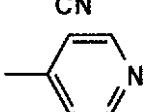
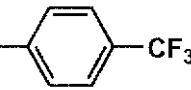
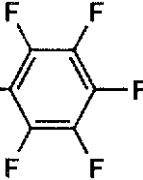
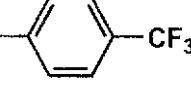
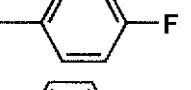
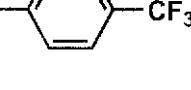
【化19】



	n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
71	2	1	CH ₃	H						
72	2	1	H	CH ₃						
73	2	1	H	C ₂ H ₅						
74	2	1	CH ₃	CH ₃						
75	3	0	CH ₃	CH ₃						
76	2	1	H	t-Bu						t-Bu
77	2	1	H	CH ₃						CH ₃
78	3	0	H	CH ₃						CH ₃
79	2	1	Ph	H						
80	2	1	H	Ph						
81	2	1	CF ₃	H						
82	2	1	H	CF ₃						CF ₃
83	2	1	H	(CH ₃) ₃ Si						
84	2	1	H	Cl						Cl
85	2	1	H	Br						Br
86	2	1	Ph	H	Ph	Ph				
87	2	1	H							
88	2	1	H				CCl ₃	CCl ₃		
89	2	1	H							

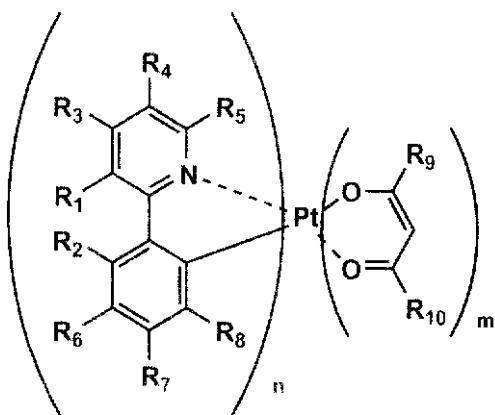
【0 0 8 1】

【化 2 0】

n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
90	2	1 H	F				F	F	F
91	2	1 H	CH ₃		CN				
92	2	1 H							
93	2	1 H							10
94	2	1 H							
95	3	0 H							
96	2	1 H					F		20
97	2	1 H					CF ₃		

【0082】

【化21】



10

	n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	
98	3	1	CH ₃	H							CH ₃	CH ₃	
99	3	1	H	CH ₃							CH ₃	CH ₃	
100	3	1	H	C ₂ H ₅							CH ₃	CH ₃	
101	3	1	CH ₃	CH ₃							CH ₃	CH ₃	
102	3	1	H	t-Bu					t-Bu		CH ₃	CH ₃	
103	3	1	H	CH ₃						CH ₃		CH ₃	CH ₃
104	3	1	Ph	H							CH ₃	CH ₃	
105	3	1	H	Ph							CH ₃	CH ₃	
106	3	1	CF ₃	H							CH ₃	CH ₃	
107	3	1	H	CF ₃							CH ₃	CH ₃	
108	3	1	H	(CH ₃) ₃ Si							CH ₃	CH ₃	
109	3	1	H	Cl						Cl		CH ₃	CH ₃
110	3	1	H	Br						Br		CH ₃	CH ₃
111	3	1	Ph	H	Ph	Ph						CH ₃	CH ₃
112	3	1	H									CH ₃	CH ₃
113	3	1	H			CCl ₃	CCl ₃					CH ₃	CH ₃
114	3	1	H									CH ₃	CH ₃
115	3	1	H	F				F	F	F	CH ₃	CH ₃	

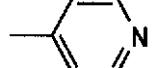
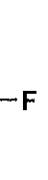
20

30

40

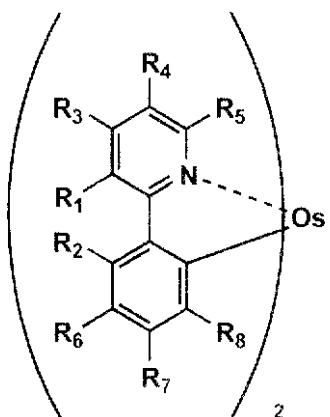
【0083】

【化22】

	n	m	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
116	3	1	H	CH ₃	CN							
117	3	1	H							CH ₃	CH ₃	
118	3	1	H							CH ₃	CH ₃	10
119	3	1	H							CH ₃	CH ₃	
120	3	1	H				F			CH ₃	CH ₃	
121	3	1	H				CF ₃			CH ₃	CH ₃	20

【0084】

【化23】



10

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
122	CH ₃	H						
123	H	CH ₃						
124	H	C ₂ H ₅						
125	CH ₃	CH ₃						
126	H	t-Bu					t-Bu	
127	H	CH ₃					CH ₃	
128	Ph	H						
129	H	Ph						
130	CF ₃	H						
131	H	CF ₃						
132	H	(CH ₃) ₃ Si						
133	H	Cl					Cl	
134	H	Br					Br	
135	Ph	H	Ph	Ph				
136	H							

20

30

40

【 0 0 8 5 】

【 化 2 4 】

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	
137	H				CCl ₃	CCl ₃			
138	H								10
139	H	F					F	F	
140	H	CH ₃		CN					
141	H								
142	H								20
143	H								
144	H						F		
145	H						CF ₃		30

【0086】

以下にこれら本発明に係わる金属錯体化合物の代表的合成例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0087】

合成例（化合物27）

Chem. Commun., 1998, 2439の記載の処方に従い、中間体1を合成した。

【0088】

更に、中間体1を用いて、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304に記載の、イリジウム錯体の処方を参考にして、化合物27を合成した。中間体1からの収率は45%だった。なお、化合物は、¹H-NMRおよび元素分析により同定した。

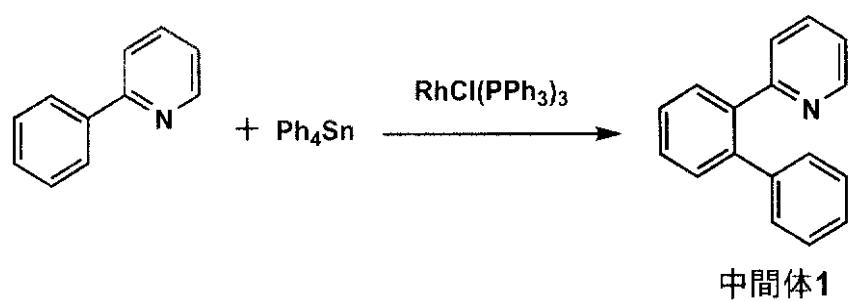
【0089】

Anal. Found C, 62.45; H, 4.08; N, 3.91

Calcd C, 62.30; H, 4.16; N, 3.73

【0090】

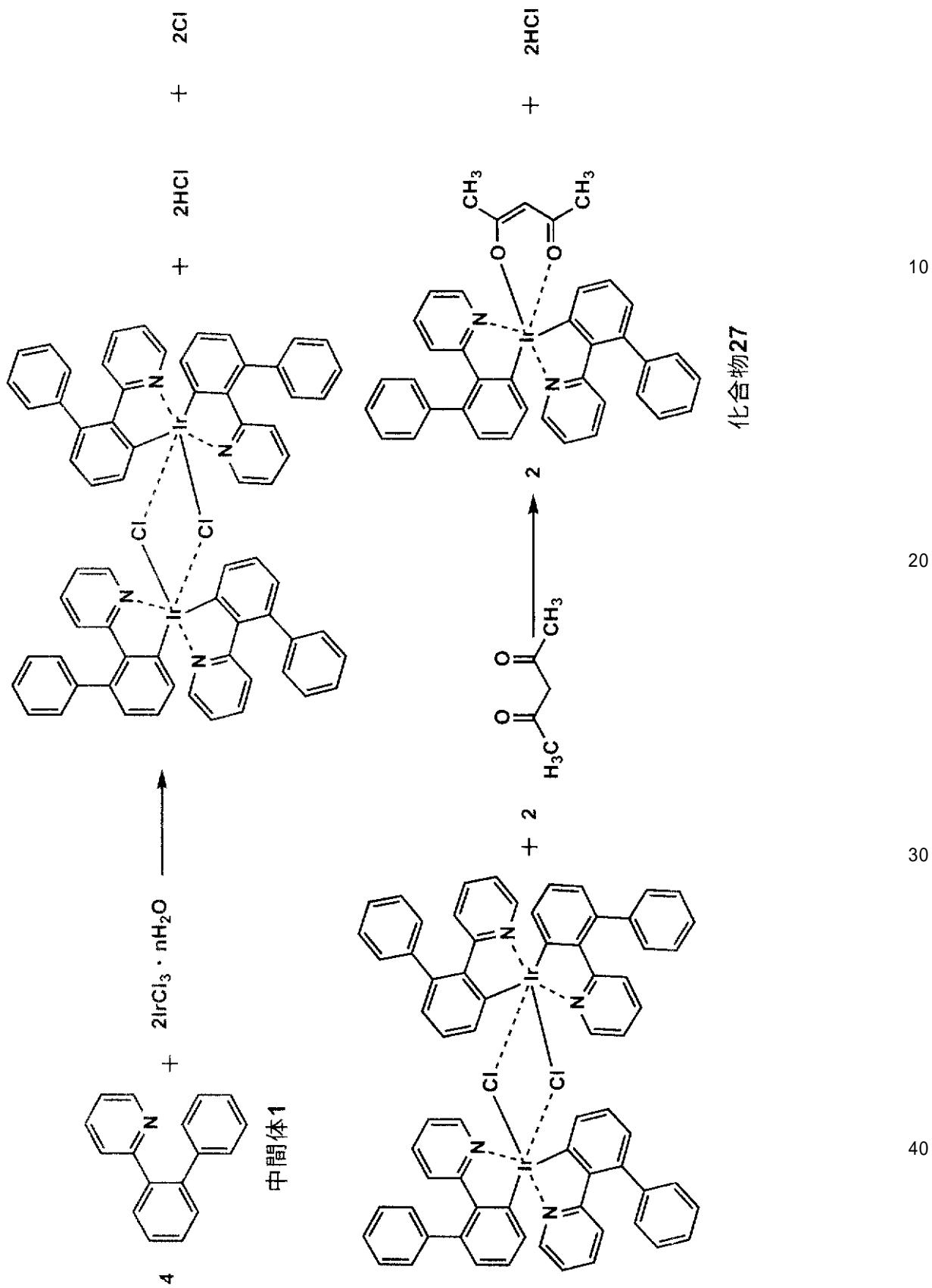
【化25】



10

【0 0 9 1】

【化 2 6】



【 0 0 9 2 】

合成例（化合物 1 3 ）

J. Heterocycl. Chem., 1992, 29, 1673 に記載の処方に従い、2-(1-naphthyl)pyridineを合成し、更に、上記化合物27と同様の処方を用いて、化合物13を合成した。2-(1-naphthyl)pyridine

neからの収率は58%だった。なお、化合物は、¹H-NMRおよび元素分析により同定した。

【0093】

Anal. Found C, 60.12; H, 3.99; N, 3.87

Calcd C, 60.07; H, 3.89; N, 4.00

これらの、例えば、350nmから440nm、更に好ましくは390nm~410nmの範囲に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物をホスト化合物として用い、本発明に係わる前記青~青紫の領域に燐光をもったイリジウム金属錯体を用いる事で緑領域に電界発光する有機EL素子を得ることが出来る。

10

【0094】

本発明において、蛍光性化合物は光励起により2個の電子スピンが反平行の状態である励起一重項からの発光が観測される化合物のことであり、燐光性化合物は光励起により2個の電子スピンが平行の状態である励起三重項からの発光が観測される化合物である。ここで、本発明に記載の燐光性化合物では、前記蛍光性化合物の励起一重項状態、または、励起三重項状態からのエネルギー移動により、室温(15~30)において励起三重項状態が形成されると考えられる。

【0095】

本発明において、蛍光性化合物の蛍光極大波長は、蛍光性化合物をガラス基板上に100nm蒸着したときの蒸着膜の蛍光スペクトルを測定した時の極大値である。

20

【0096】

従って、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層は、好ましくは、蛍光性化合物と燐光性化合物の両方を含有するが、前記の金属錯体化合物を燐光性化合物として用いると、フルカラー表示をする際の青の原色として優れた、青~青緑領域の発光色が認められた。

【0097】

本発明において、ドーパントとして組み込む前記燐光性化合物の燐光発光極大波長は、ホストの蛍光性化合物の蛍光極大波長に比べより長波であり、これによりドーパントとして組み込んだ燐光性化合物の励起三重項による発光を利用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を得ることができる。したがって、素子を構成した状態において電界発光により得られる発光極大波長は、該ホストとして用いた蛍光性化合物の単独での蛍光極大波長(蛍光性化合物をガラス上に100nm蒸着したときの蒸着膜で蛍光スペクトルを測定した時の極大値)よりも長波である。

30

【0098】

本発明の燐光性化合物は溶液中の燐光量子収率が、25において0.001以上である。好ましくは、0.01以上である。さらに好ましくは、0.1以上である。

【0099】

以下に、励起三重項状態の量子収率 ρ の測定手段及びその理論について述べる。

【0100】

励起一重項状態から基底状態へは無輻射遷移と蛍光放出により、それぞれ速度定数、 k_{sn} 、 k_f で励起エネルギーを失う。この他に、励起三重項状態への遷移が速度定数、 k_{isc} で起き失活する。ここで、励起一重項状態の寿命、 τ_s は次式で定義される。

40

【0101】

$$\tau_s = (k_{sn} + k_f + k_{isc})^{-1}$$

また、蛍光の量子収率、 ρ_f は次式で定義される。

【0102】

$$\rho_f = k_f \cdot \tau_s$$

励起三重項状態から基底状態へは無輻射遷移と燐光放出によりそれぞれ、速度定数、 k_{tn} 、 k_p で失活する。また、励起三重項状態の寿命、 τ_t は次式で定義される。

【0103】

50

$$t = (k_{tn} + k_p)^{-1}$$

_tは $10^{-6} \sim 10^{-3}$ 秒であり、長いものは数秒に及ぶ場合もある。そして、燐光の量子収率、_pは励起三重項状態の生成の量子収率、_{ST}を用いて次のように定義される。

【0104】

$$p = ST \cdot k_p \cdot t$$

上記パラメータは、第4版実験化学講座7の分光IIの398ページ(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することが出来る。上記パラメータ中、燐光性化合物の溶液中の燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明においては溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行ったものである。

【0105】

10

本発明に係わる前記化合物の燐光発光波長は前述のように従来知られているイリジウム等の金属錯体が示す発光領域に比べて短波であり(ブルーの領域に近い)、該化合物の三重項を利用した発光素子においては、従来よりも蛍光体であるホスト化合物の発光波長を更に短波にする必要がある。即ち広いバンドギャップを有する化合物と組み合わせるのが好ましい。

【0106】

従来、ホスト化合物として用いる蛍光性化合物の蛍光極大波長は350nmから440nmであることが好ましく、更に好ましいのは390nm~410nmである。

【0107】

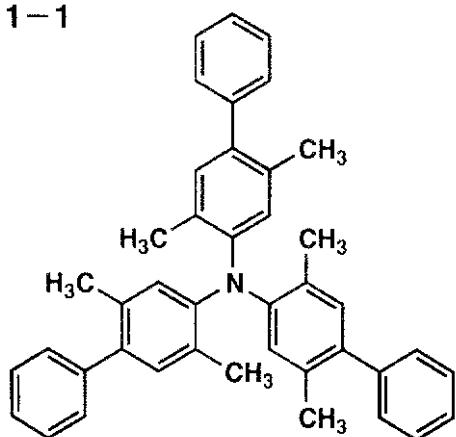
20

本発明において、ホスト化合物として有利に用いられる蛍光性化合物の例を以下に示す。これらのなかでもバンドギャップの広いトリアリールアミン、ビフェニル化合物等が本発明に係わる燐光性化合物と共に発光層に用いられるものとして好ましい。しかしながらこれらの化合物は発光層に用いられるほか、正孔輸送層に用いることも好ましい。

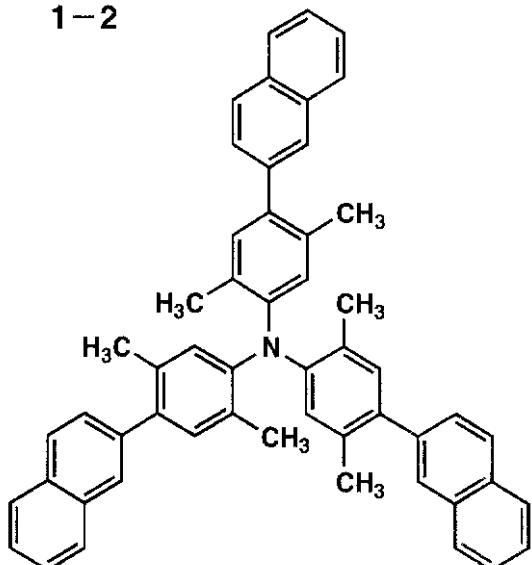
【0108】

【化27】

1-1

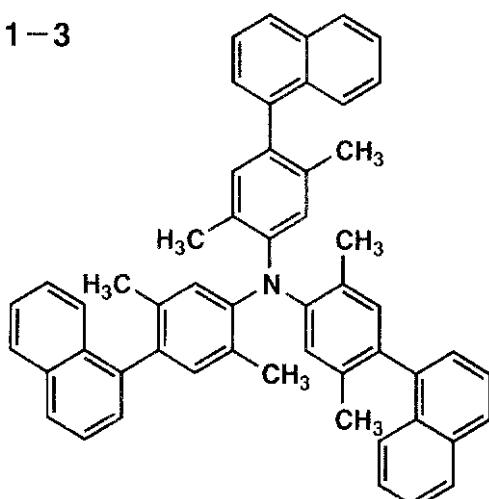


1-2

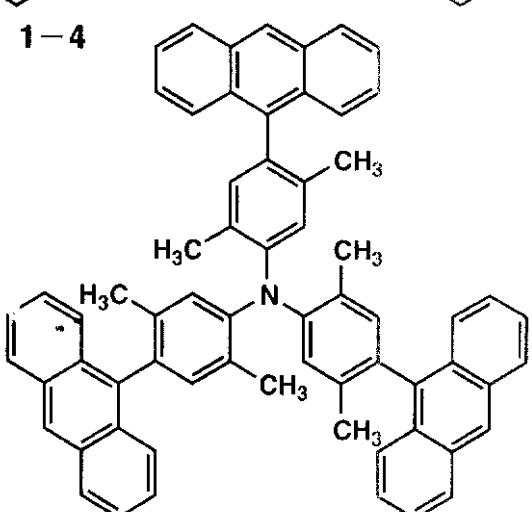


10

1-3

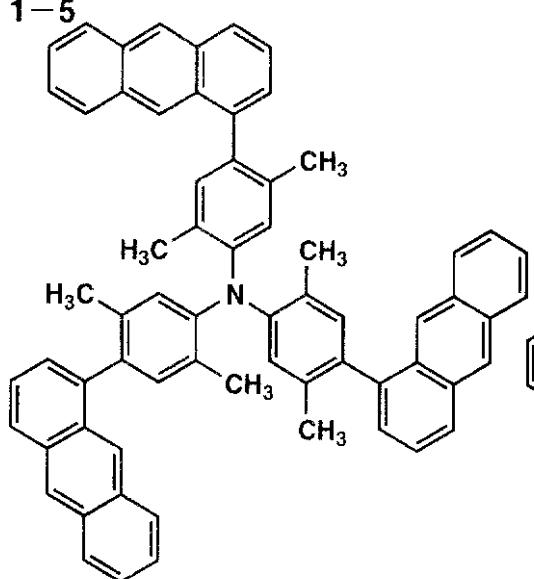


1-4

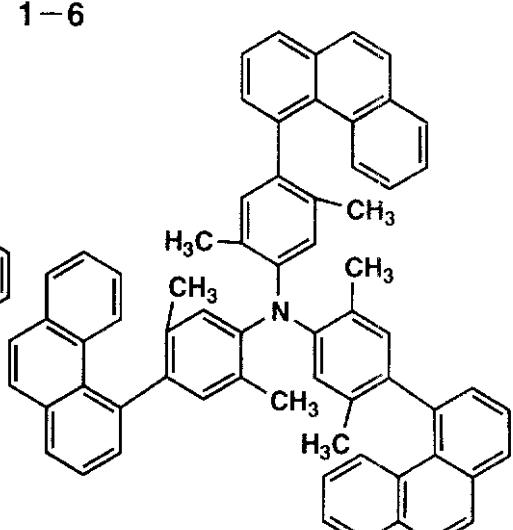


20

1-5



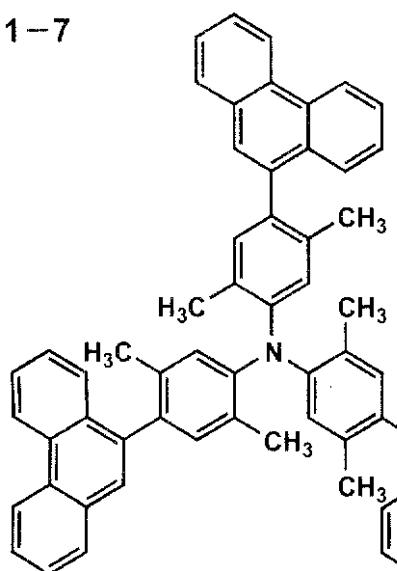
1-6



30

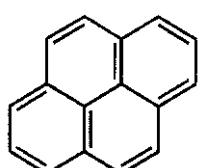
40

1-7

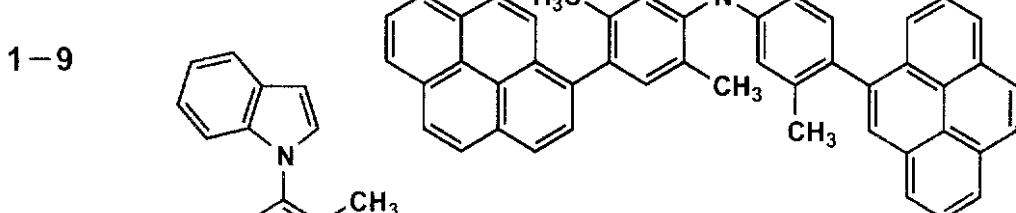


10

1-8

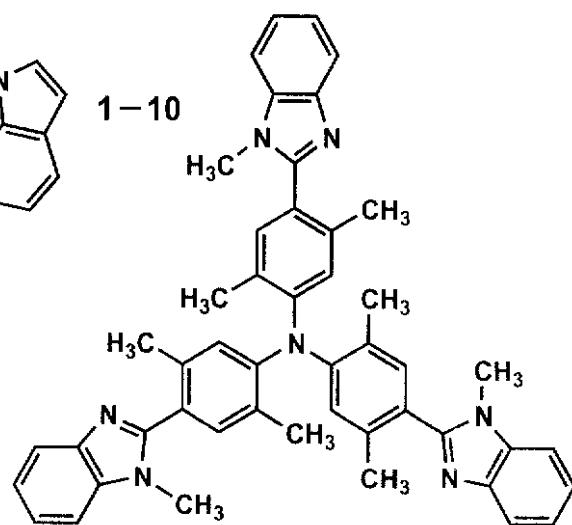


1-9



20

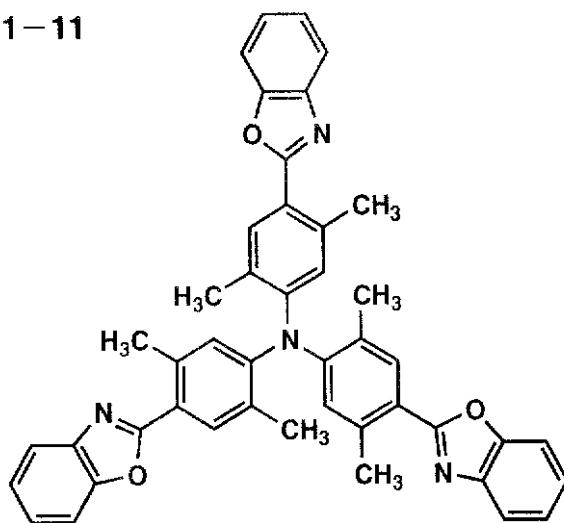
1-10



30

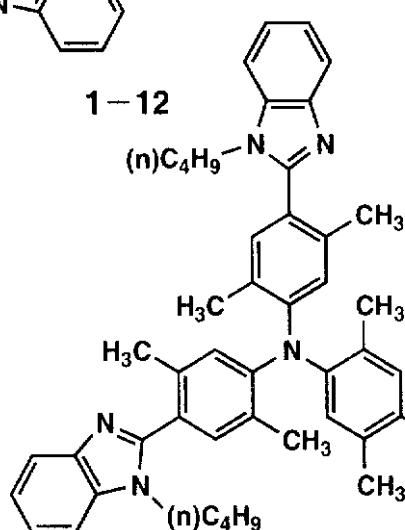
【0110】
【化29】

1-11



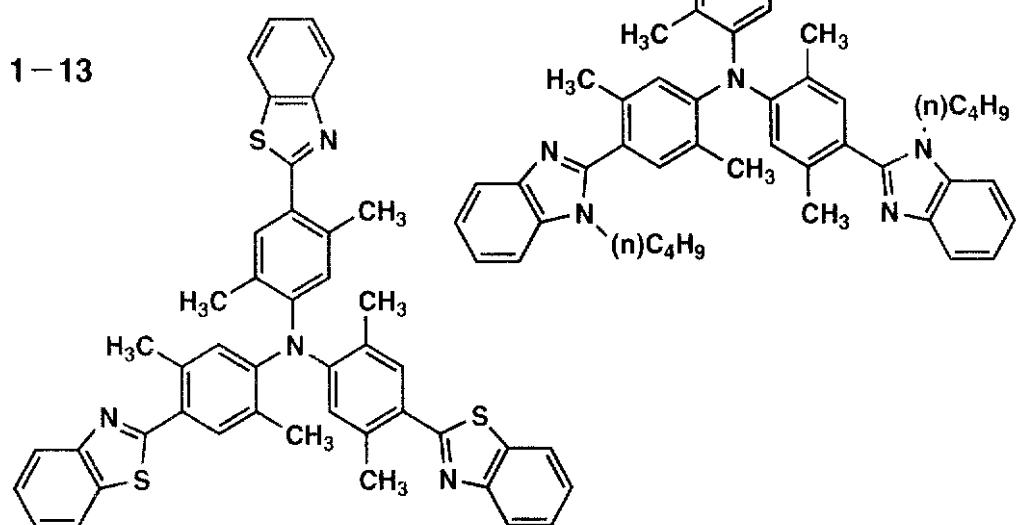
10

1-12



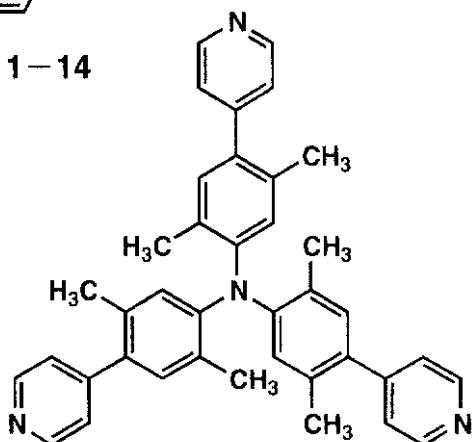
20

1-13



30

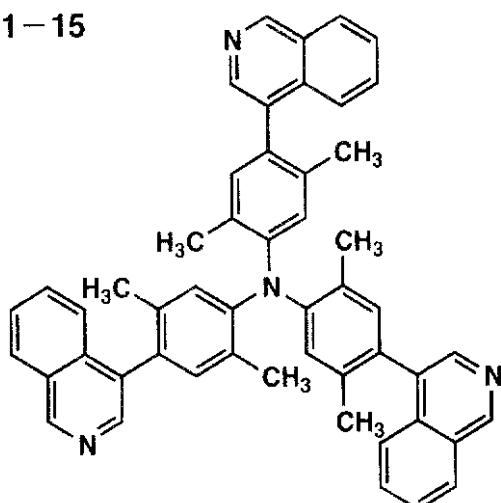
1-14



40

【0 1 1 1】
【化30】

1-15

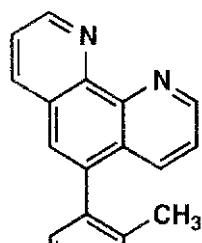


10

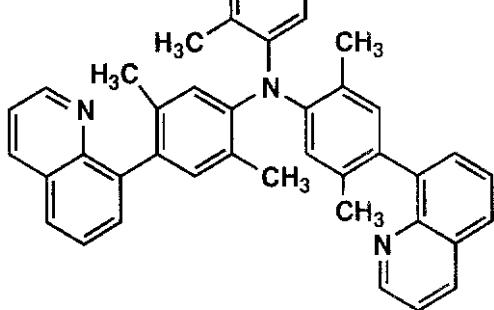
1-16



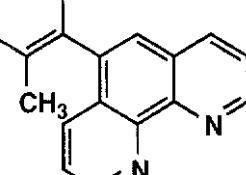
1-17



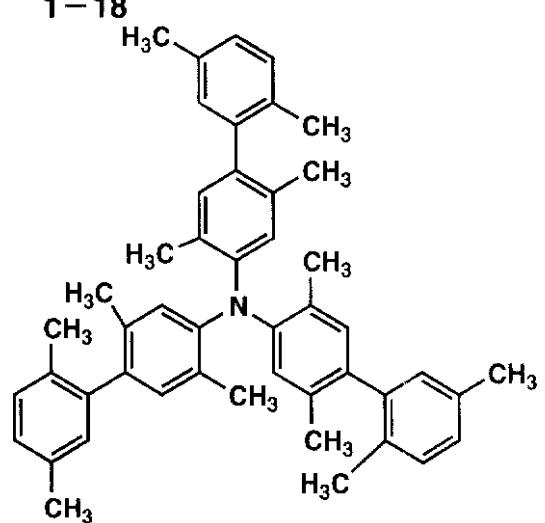
20



1-18



30

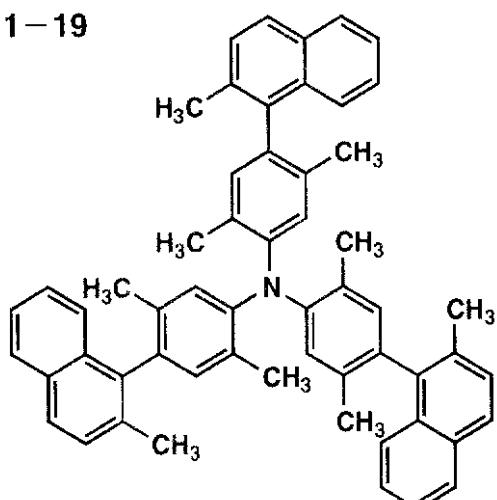


40

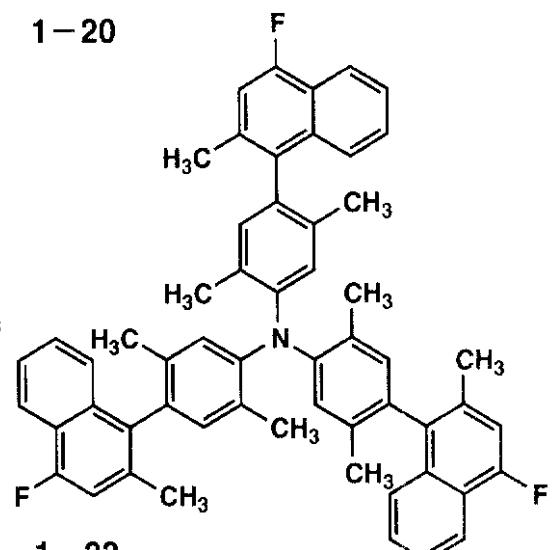
【0 1 1 2】

【化31】

1-19

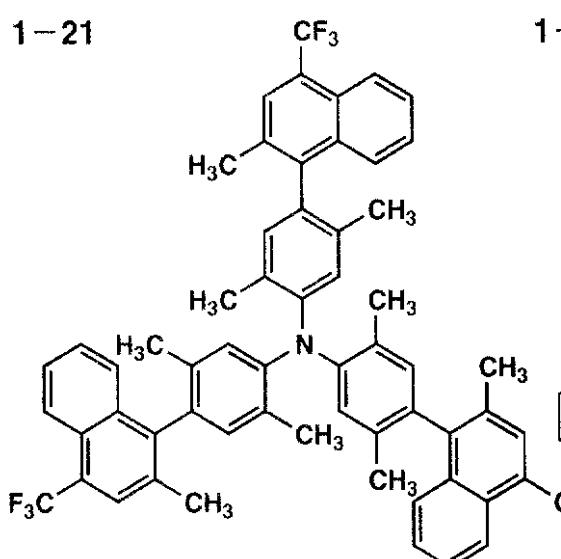


1-20

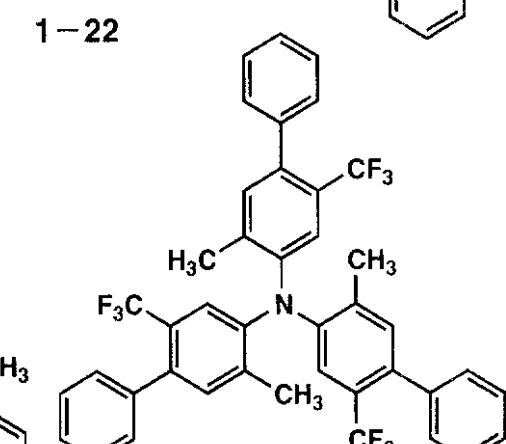


10

1-21

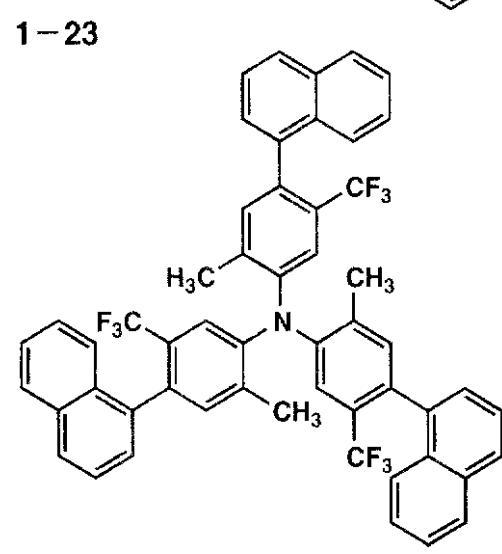


1-22

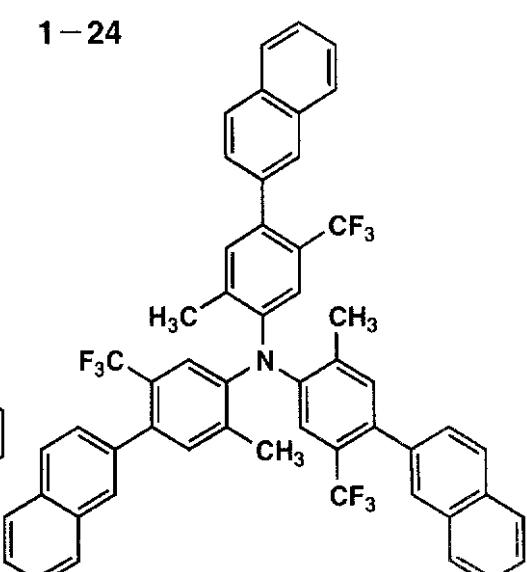


20

1-23



1-24



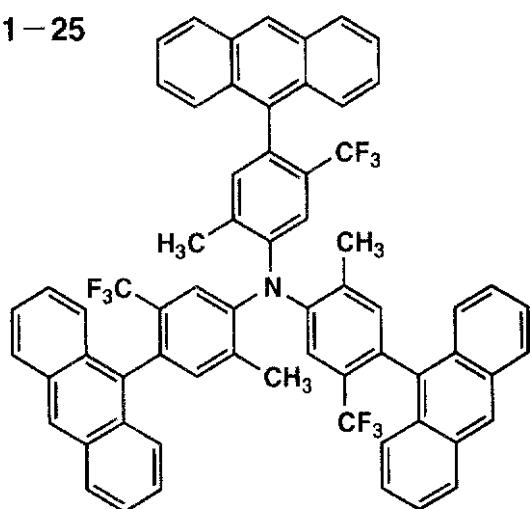
30

40

【0 1 1 3】

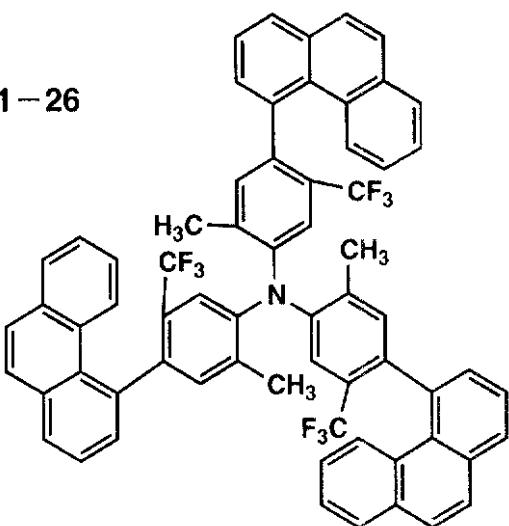
【化32】

1-25



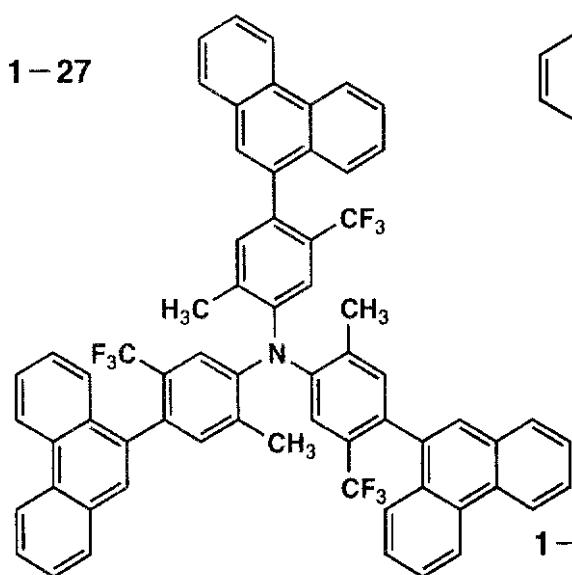
10

1-26



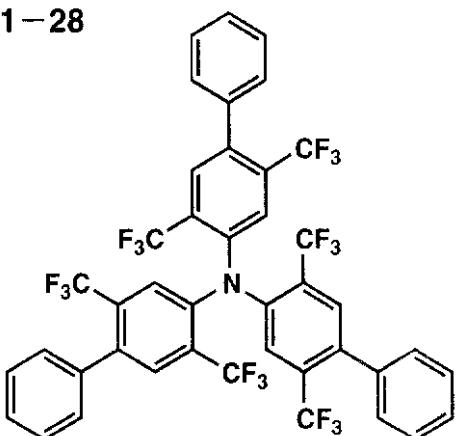
20

1-27



30

1-28

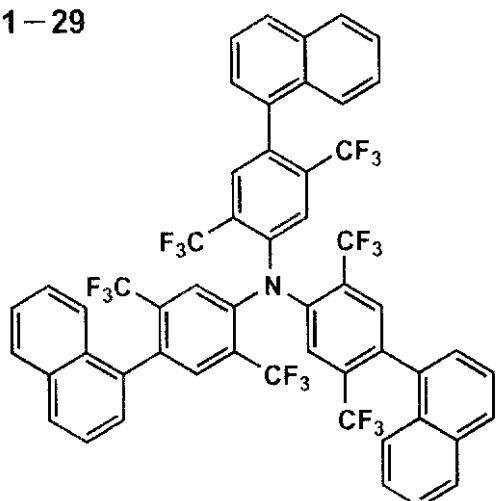


40

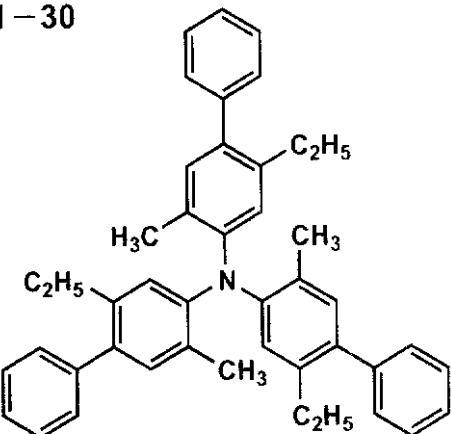
【0 1 1 4】

【化33】

1-29

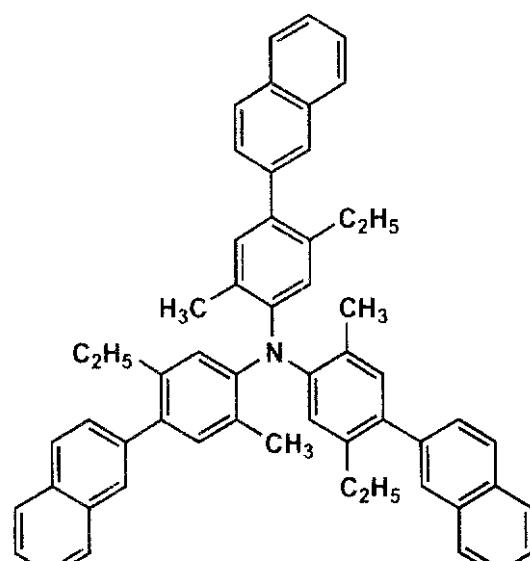


1-30

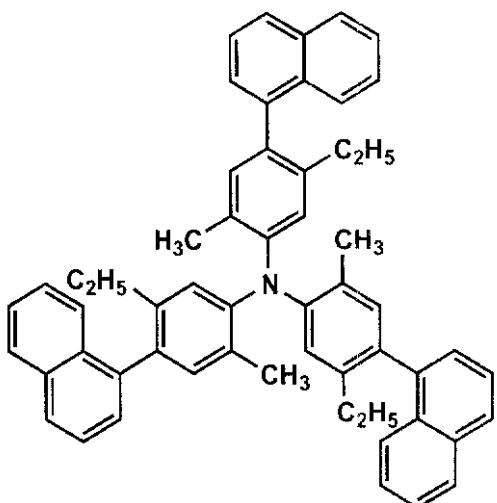


10

1-31

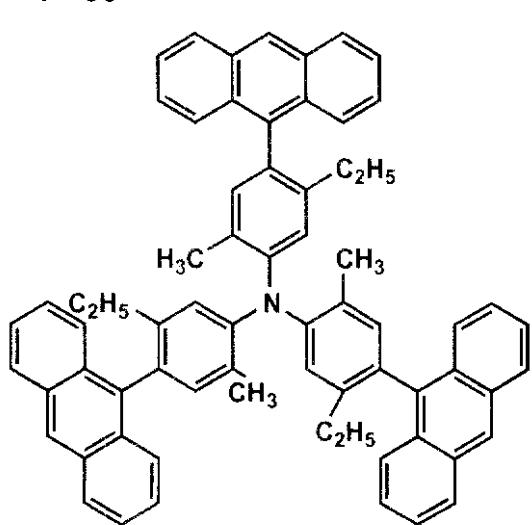


1-32

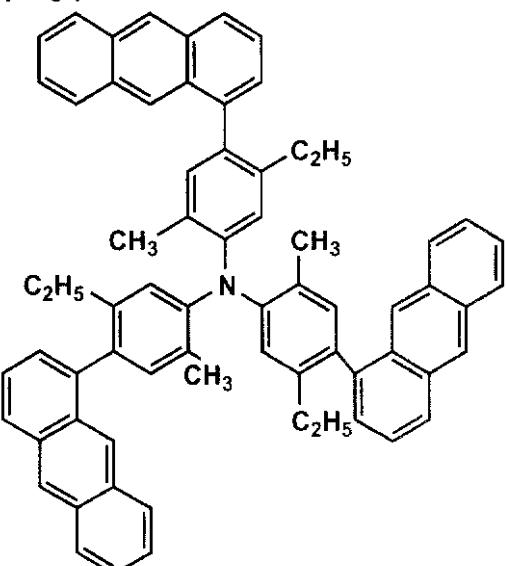


20

1-33



1-34



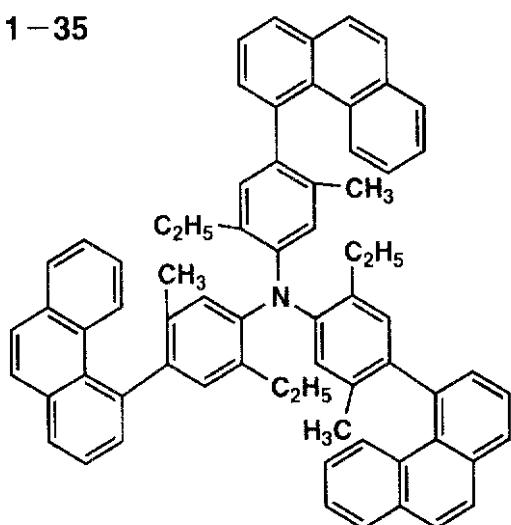
30

40

【0 1 1 5】

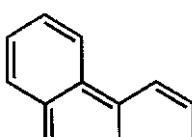
【化34】

1-35

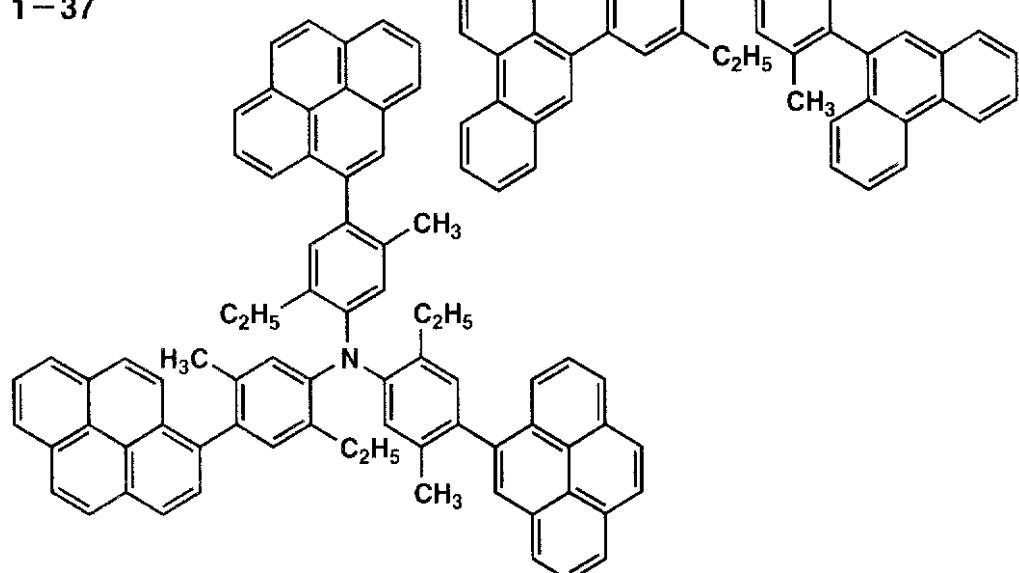


10

1-36



1-37



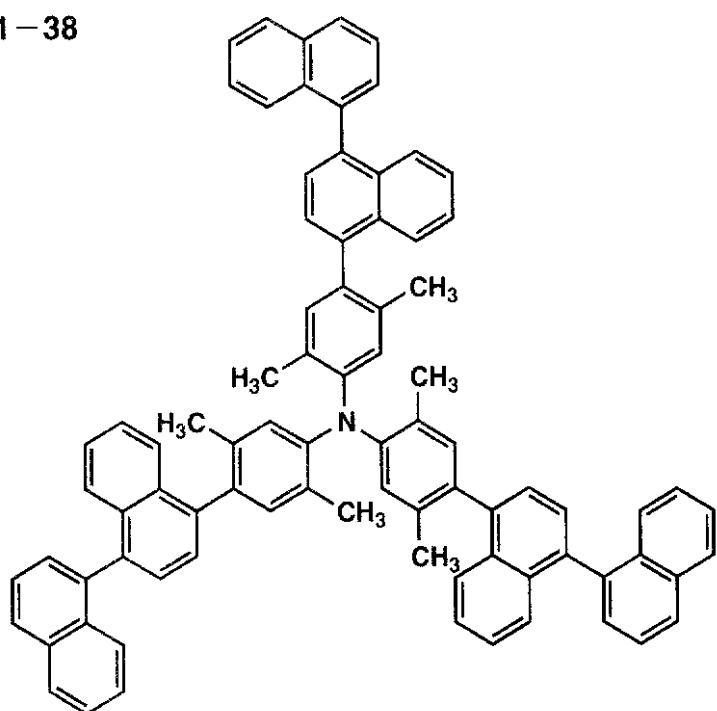
20

30

【 0 1 1 6 】

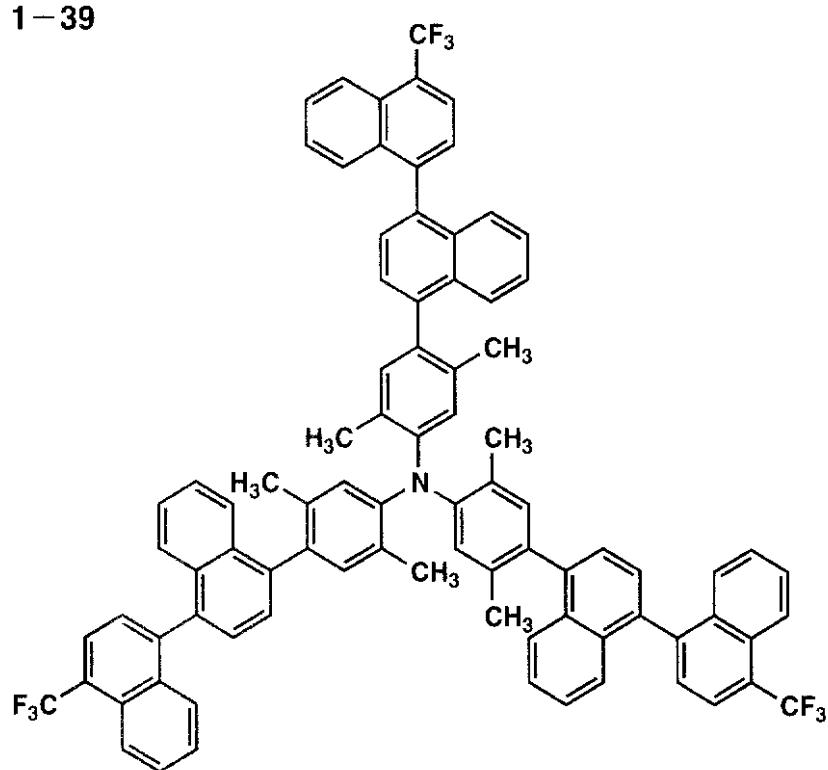
【 化 3 5 】

1-38



10

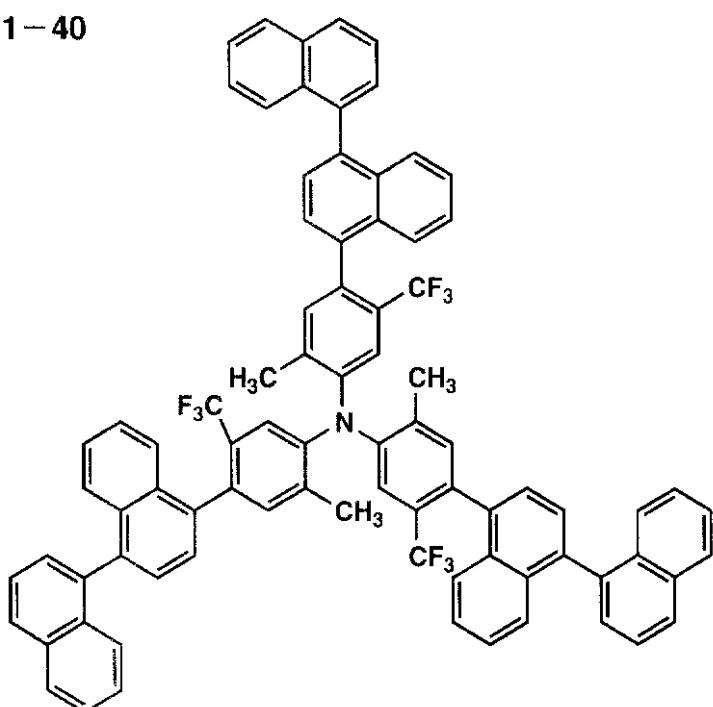
1-39



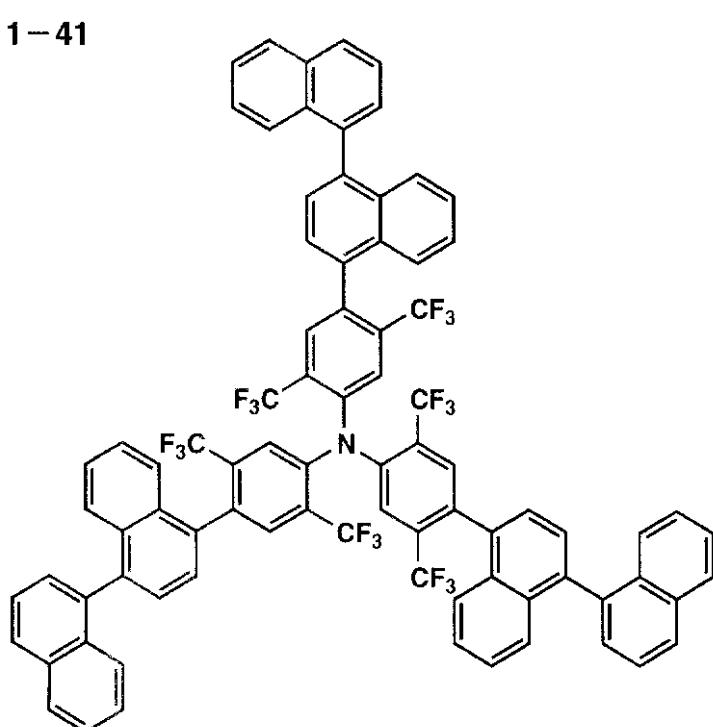
30

【 0 1 1 7 】
【 化 3 6 】

1-40

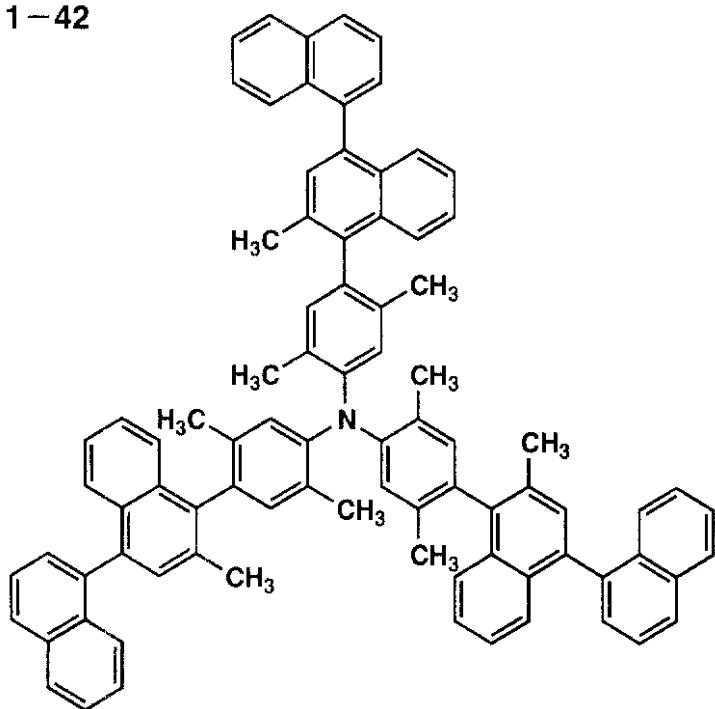


1-41



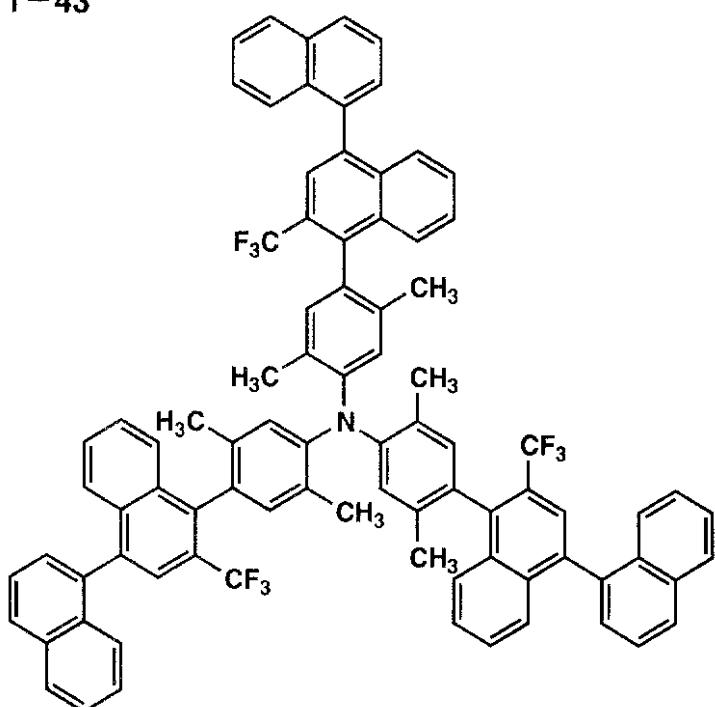
【 0 1 1 8 】
【 化 3 7 】

1-42



10

1-43

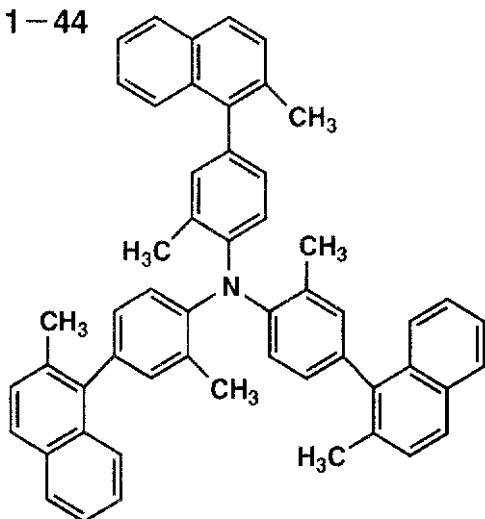


30

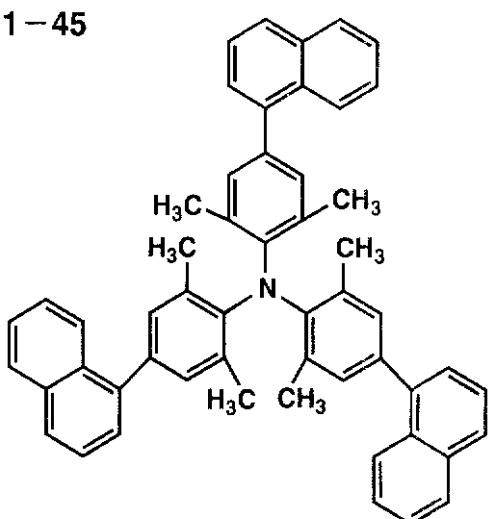
40

【0 1 1 9】
【化 3 8】

1-44

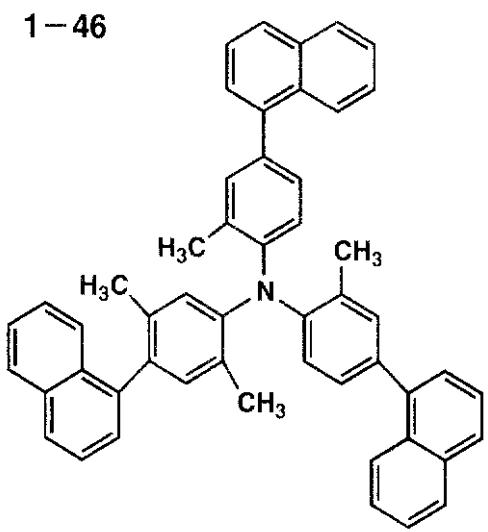


1-45

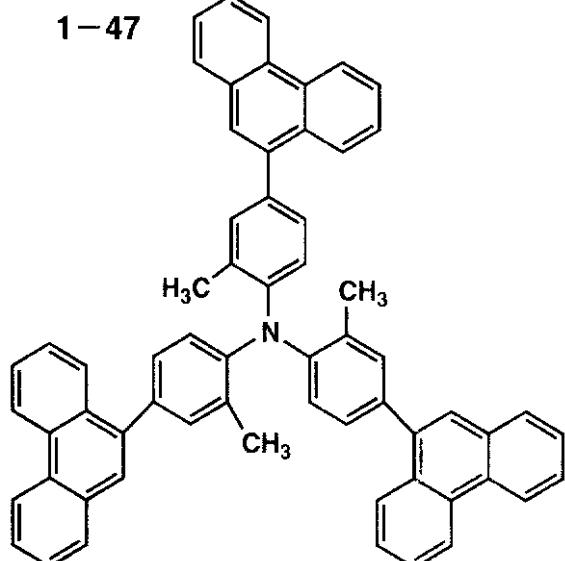


10

1-46

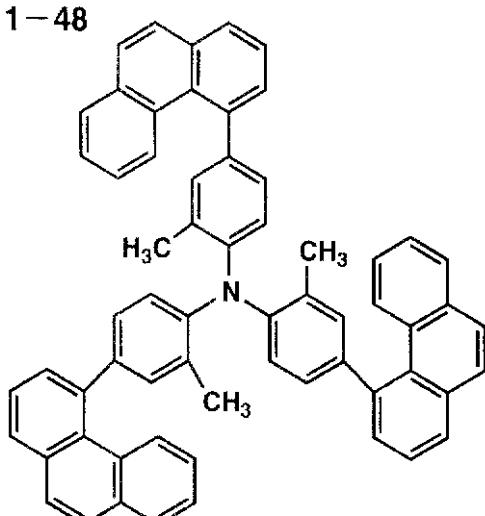


1-47

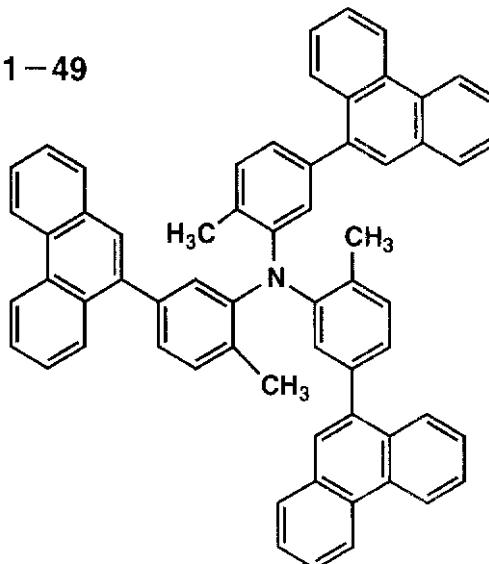


20

1-48



1-49

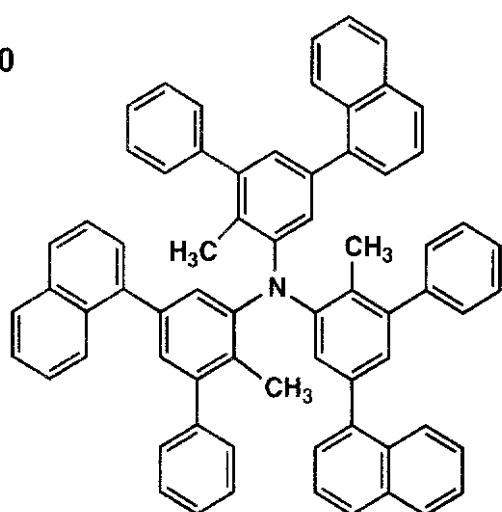


30

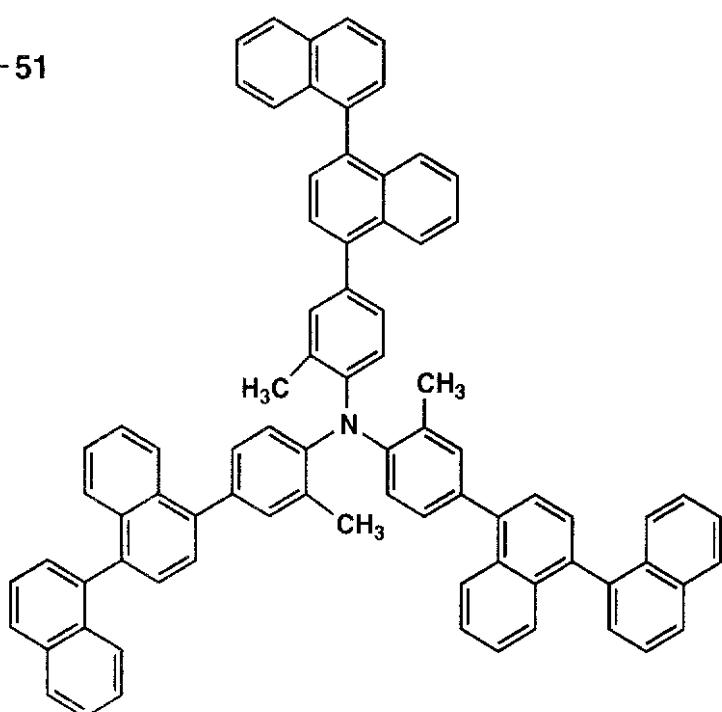
40

【 0 1 2 0 】
【 化 3 9 】

1-50



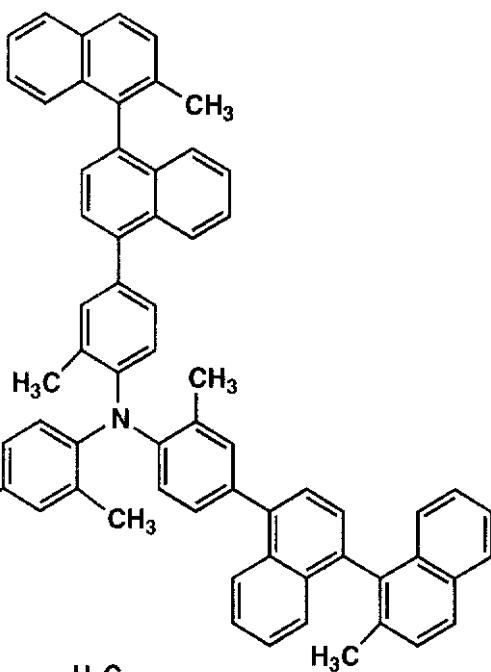
1-51



30

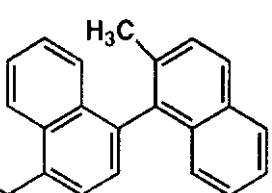
【 0 1 2 1 】
【 化 4 0 】

1-52

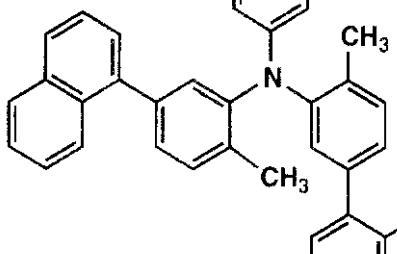


10

1-53

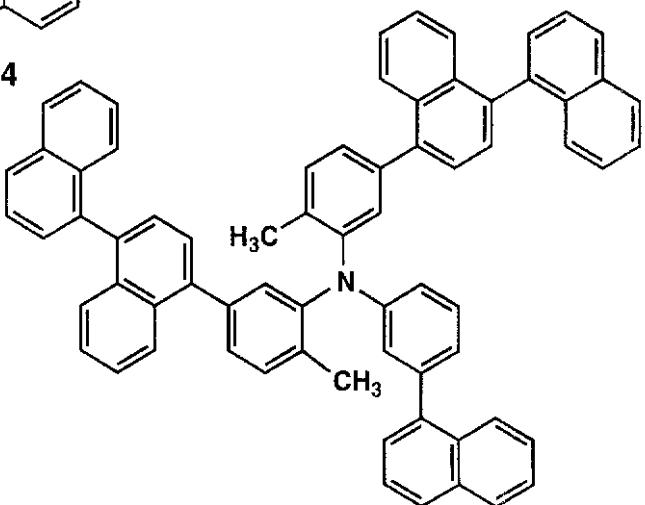


20



30

1-54

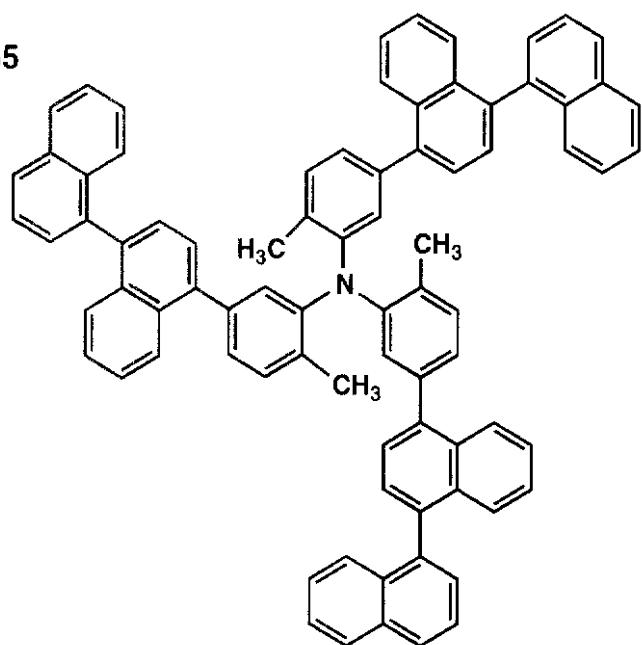


40

【0 1 2 2】

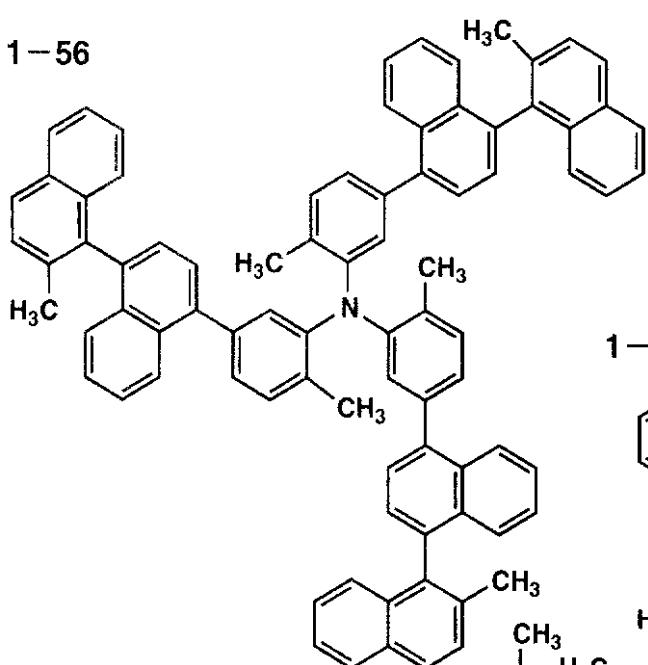
【化41】

1-55



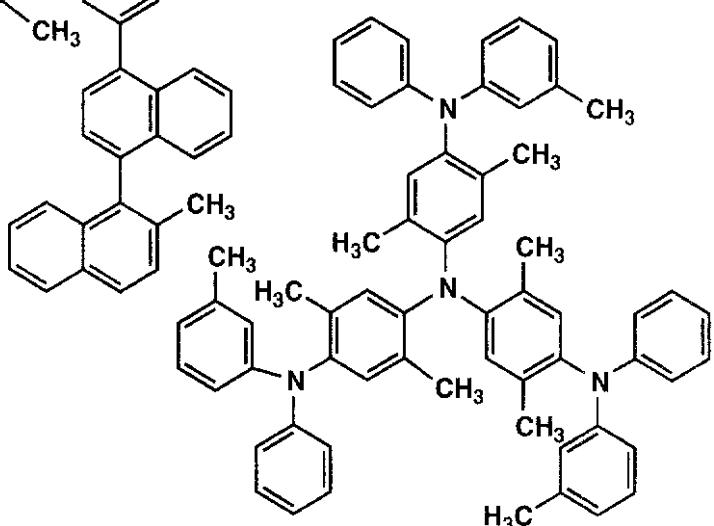
10

1-56



20

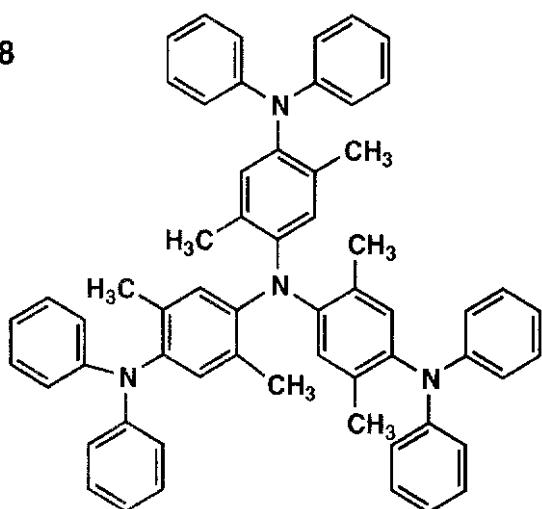
1-57



30

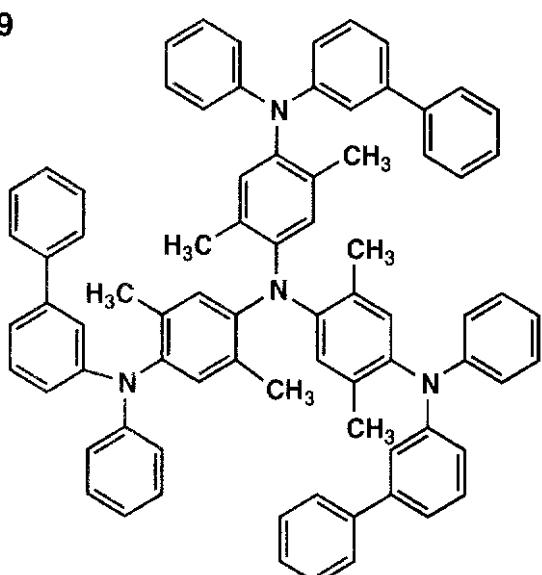
【0 1 2 3】
【化42】

1-58



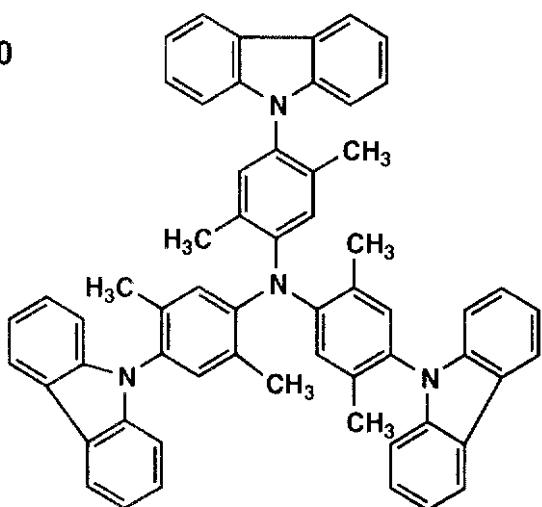
10

1-59



20

1-60

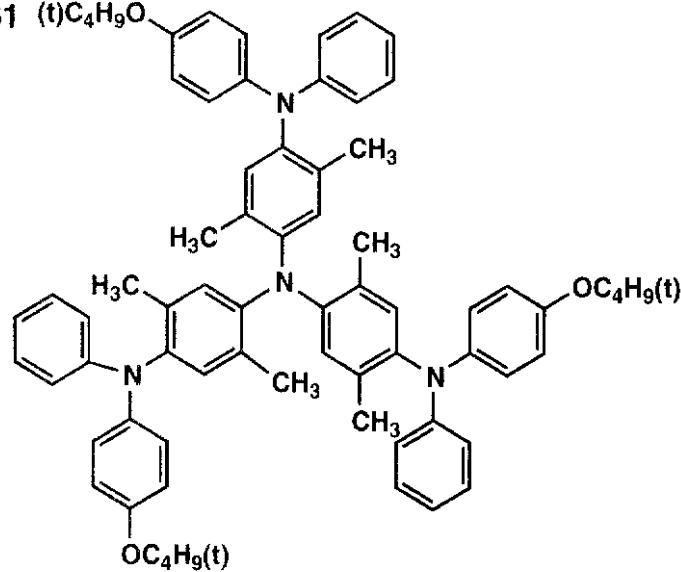


30

40

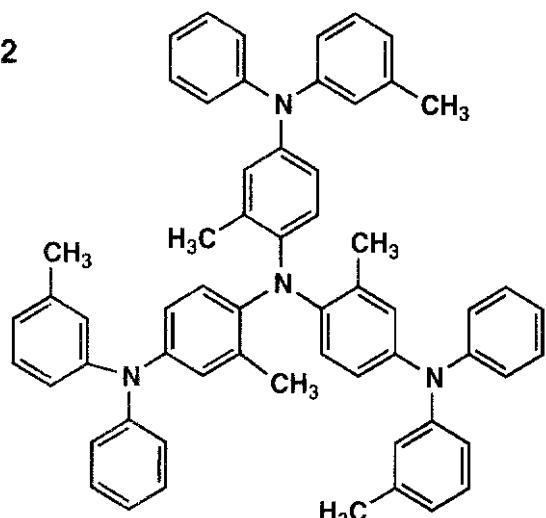
【0 1 2 4】

【化43】

1-61 (t)C₄H₉O-

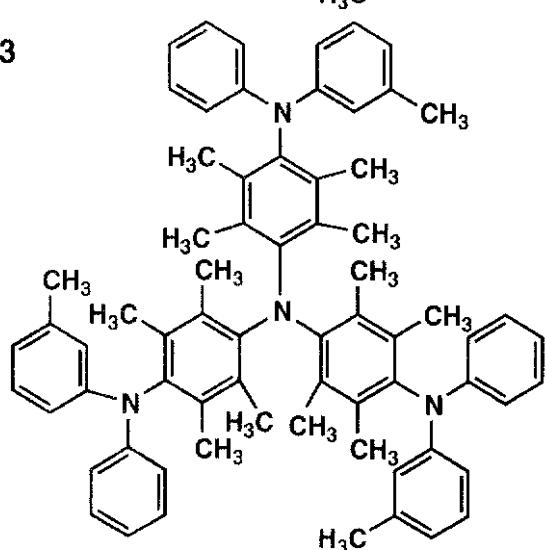
10

1-62



20

1-63



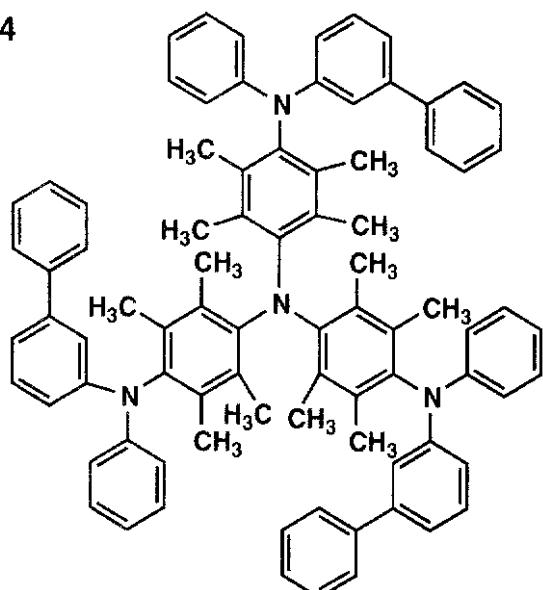
30

40

【 0 1 2 5 】

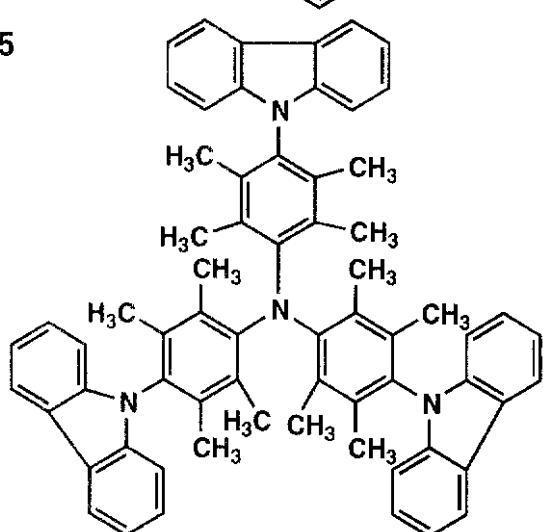
【 化 4 4 】

1-64



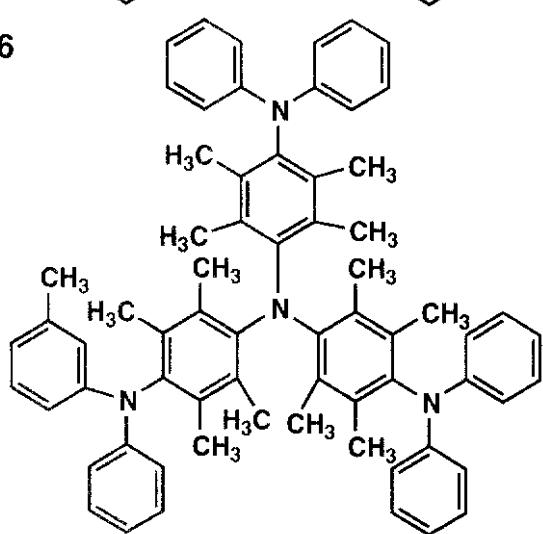
10

1-65



20

1-66



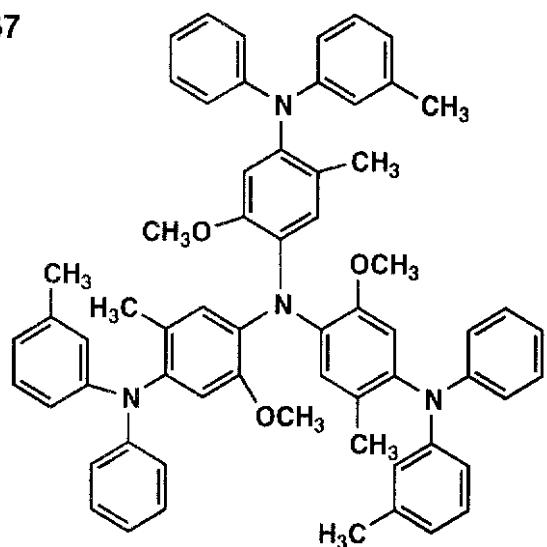
30

40

【0 1 2 6】

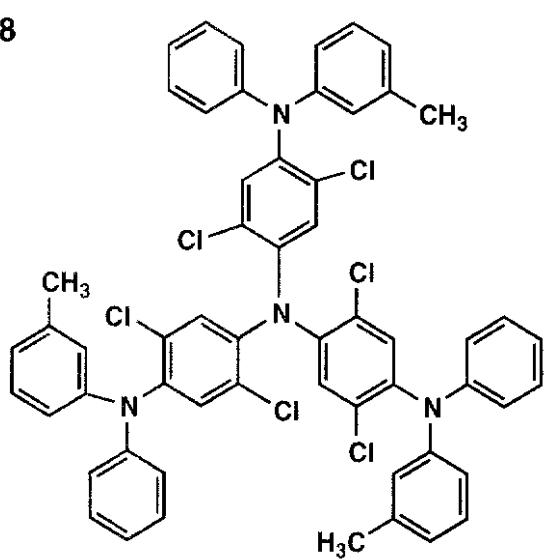
【化45】

1-67



10

1-68

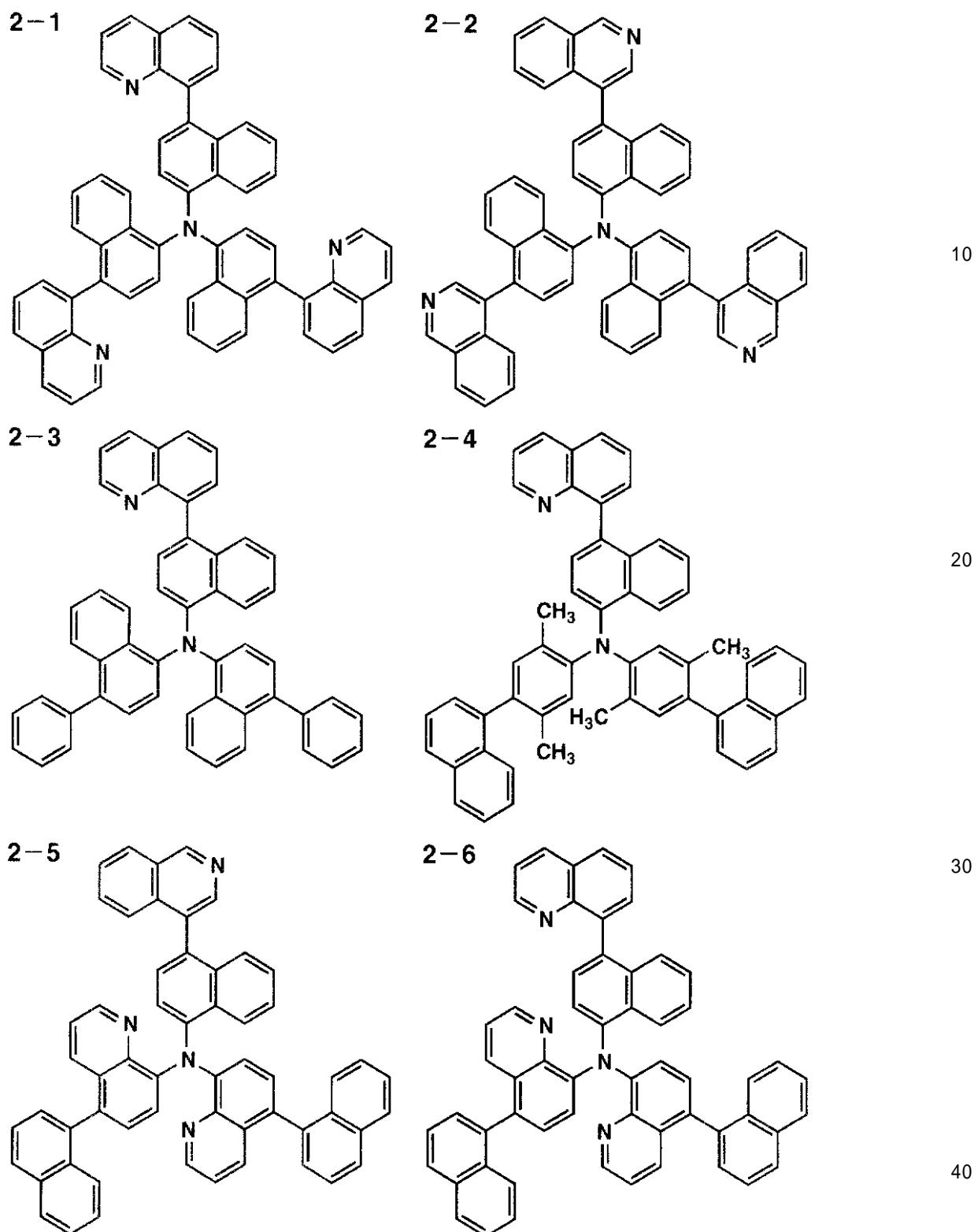


20

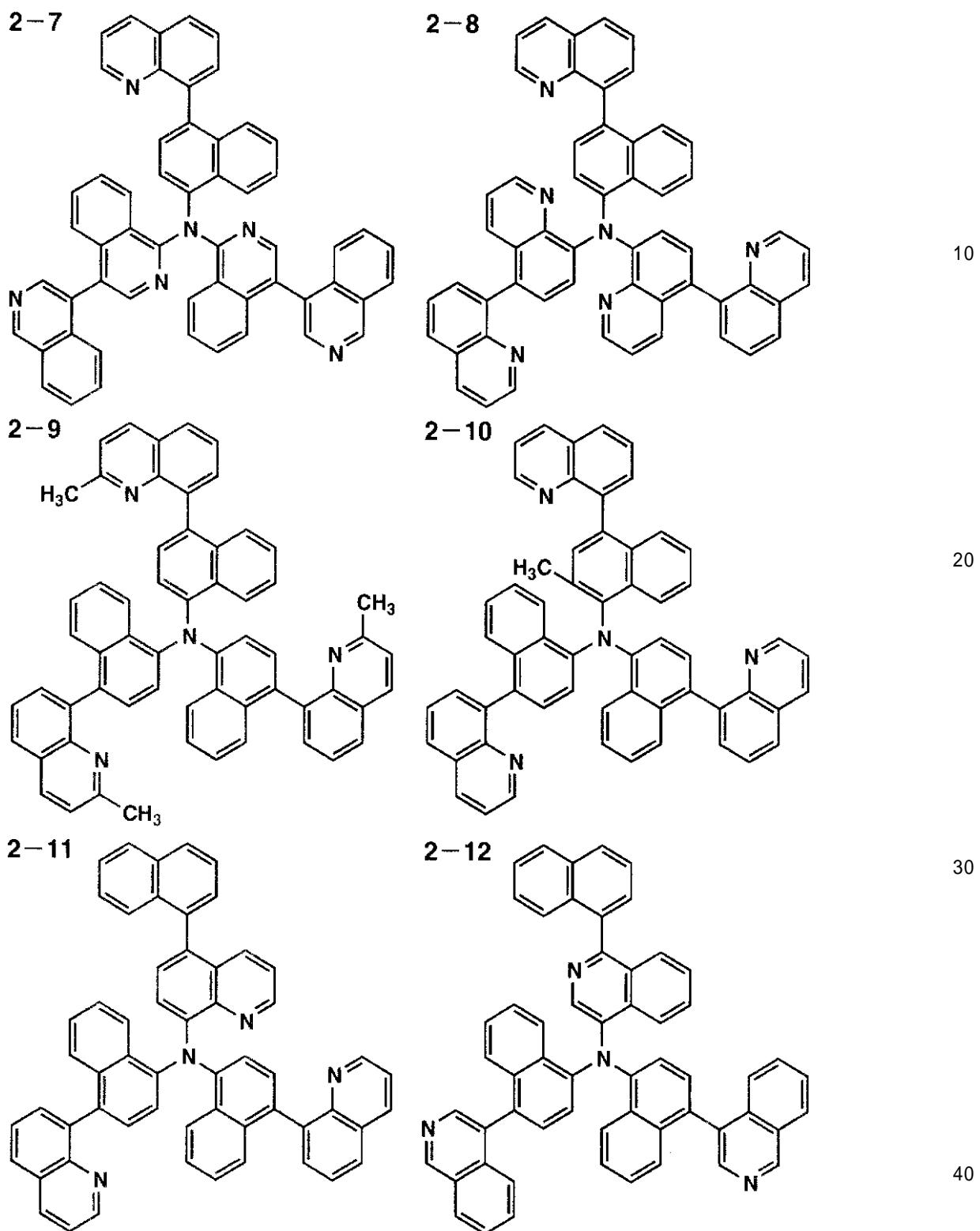
30

【 0 1 2 7 】

【 化 4 6 】

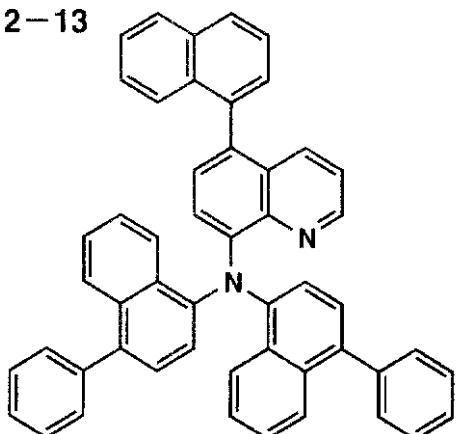


【0128】
【化47】

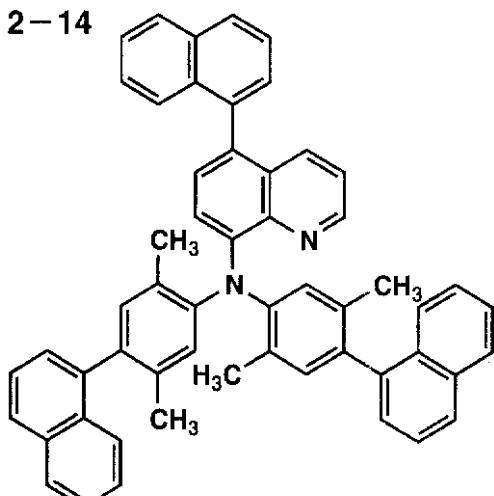


【0129】
【化48】

2-13

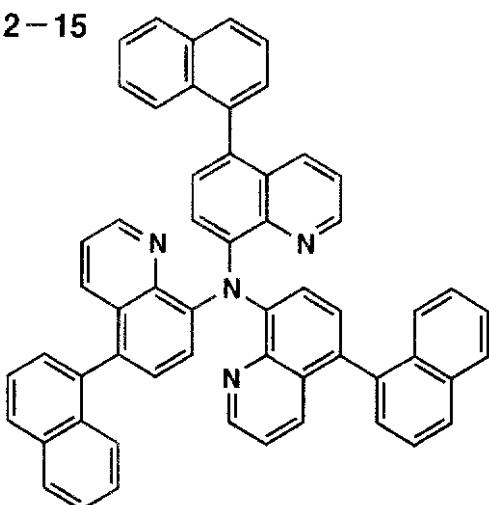


2-14

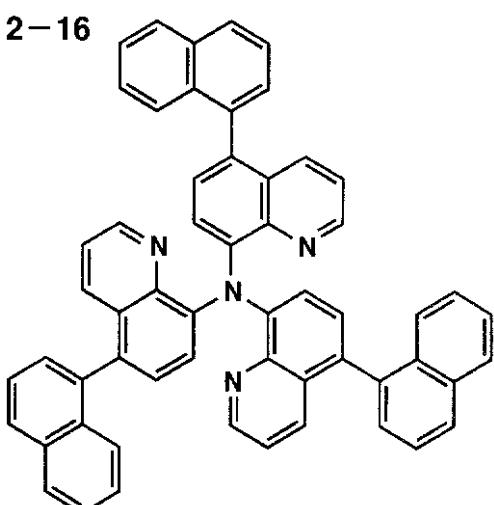


10

2-15

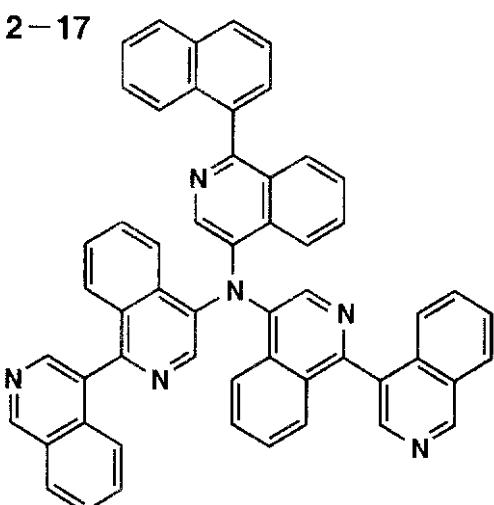


2-16

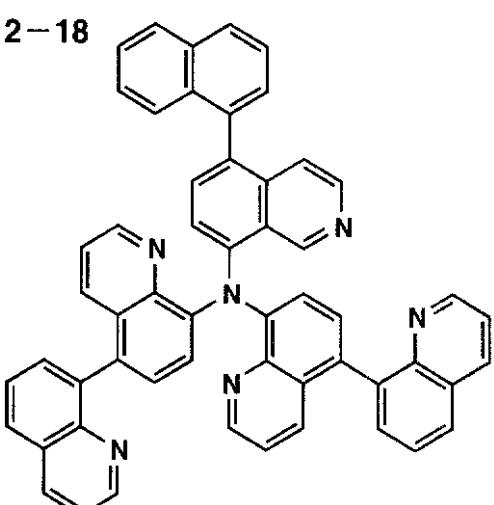


20

2-17

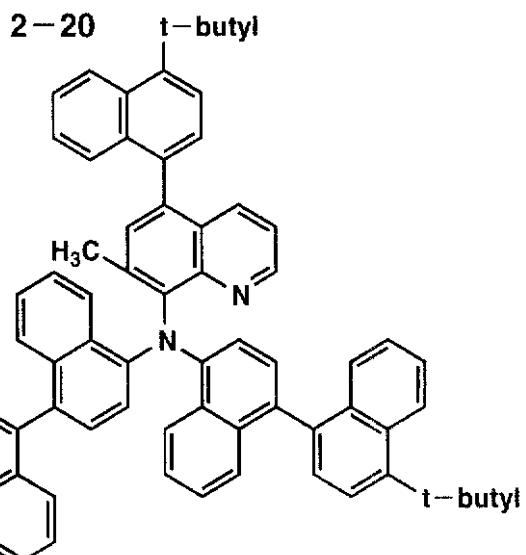
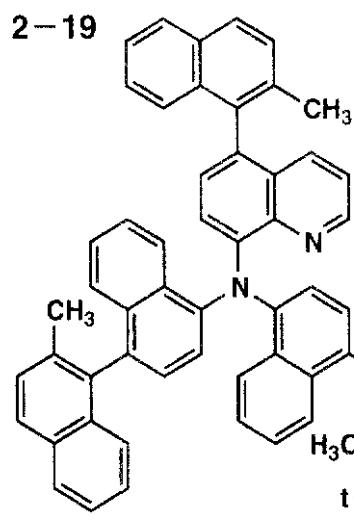


2-18

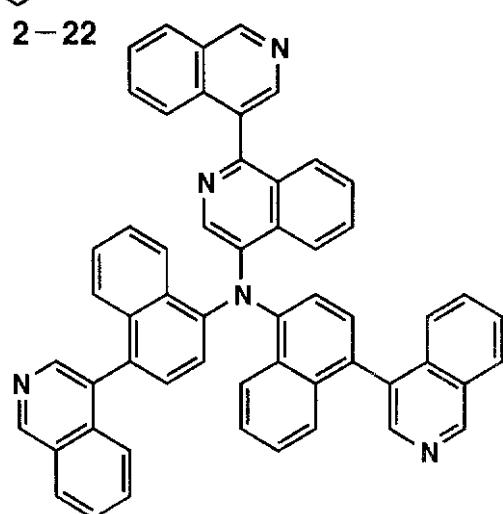
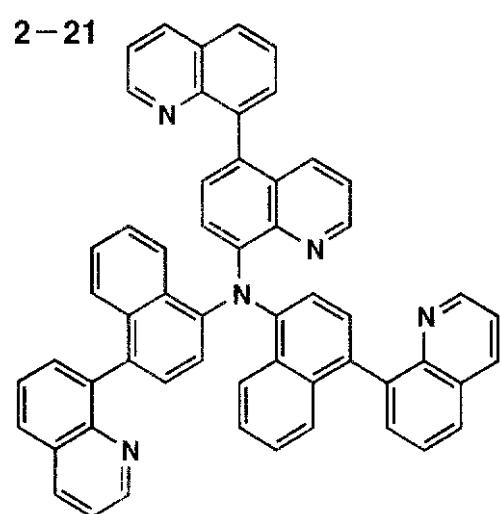


30

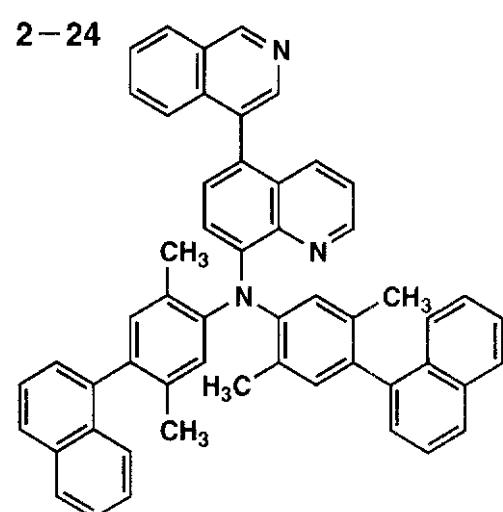
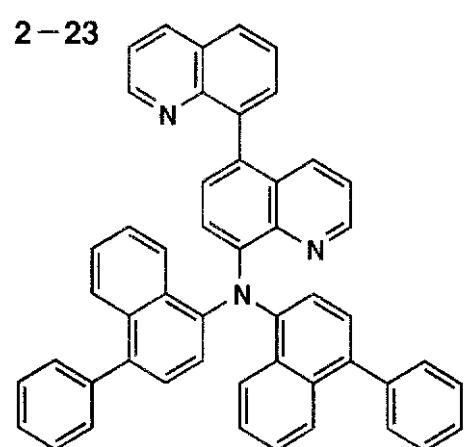
【0130】
【化49】



10



20

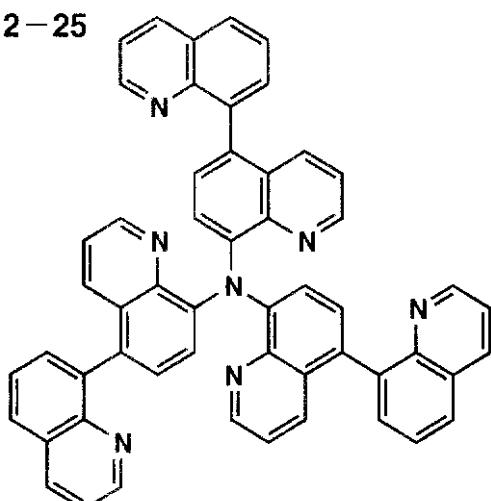


30

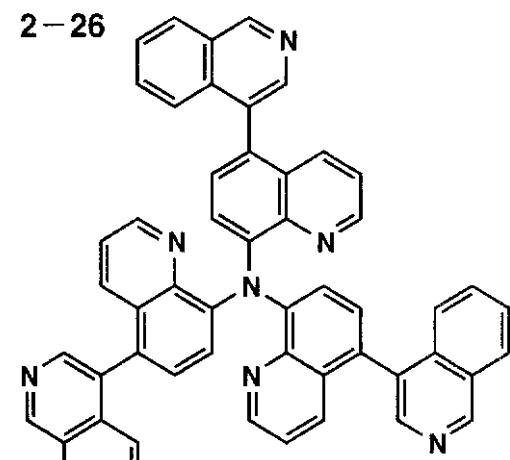
40

【0131】
【化50】

2-25

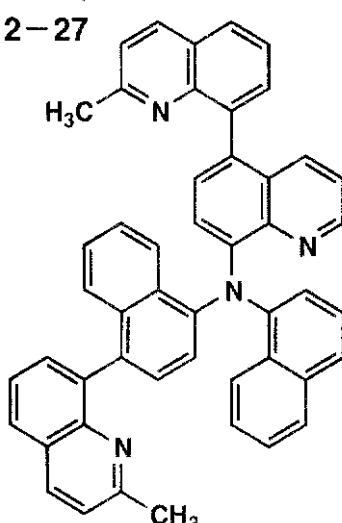


2-26

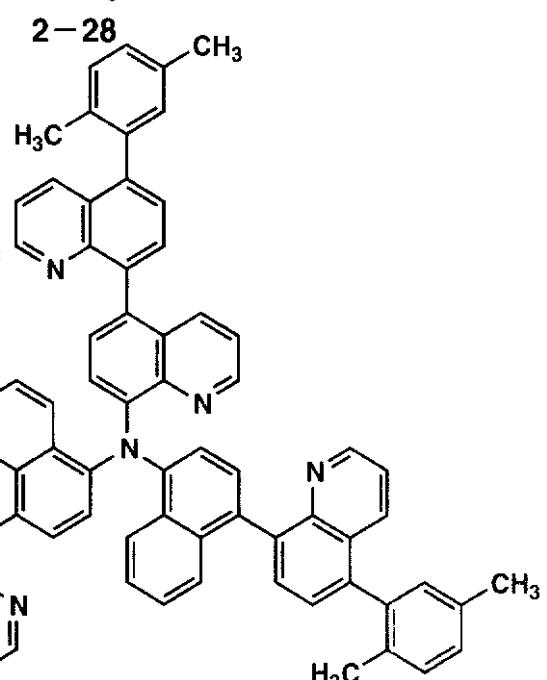


10

2-27

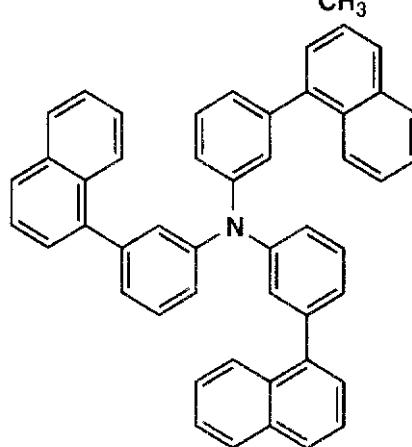


2-28

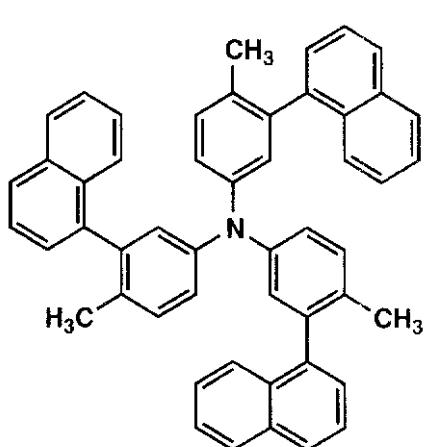


20

2-29



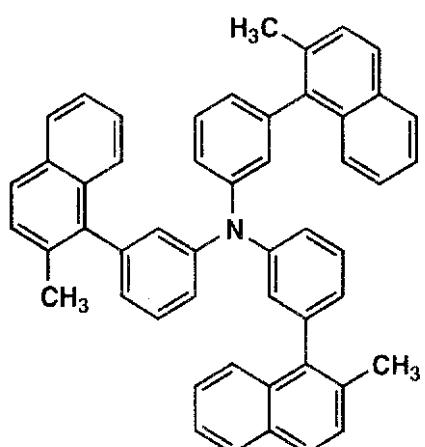
2-30



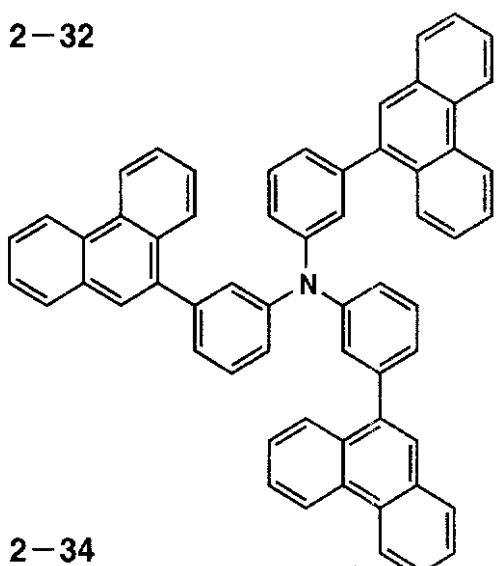
30

【0132】
【化51】

2-31

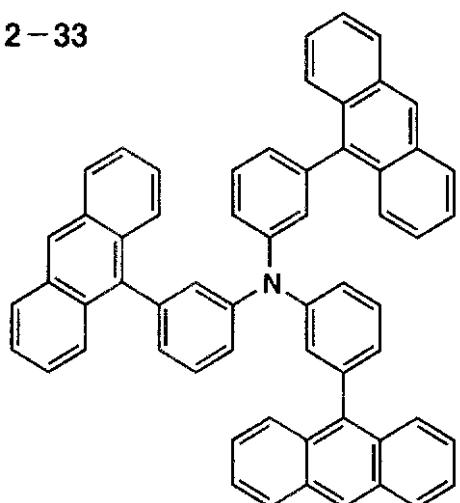


2-32

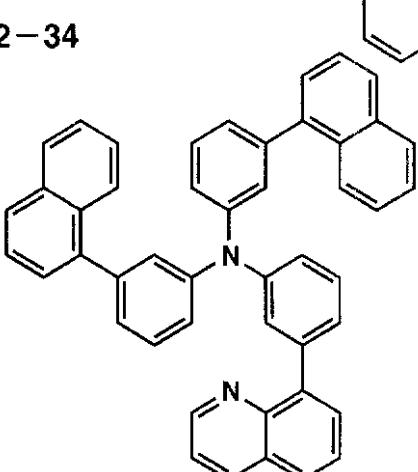


10

2-33

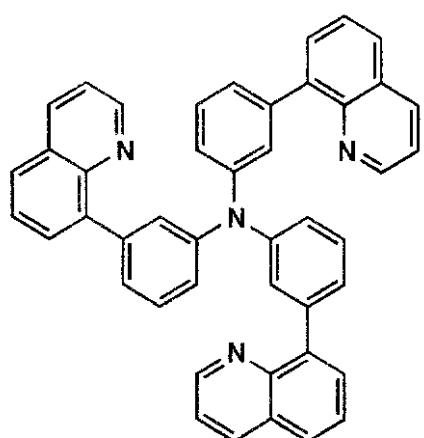


2-34

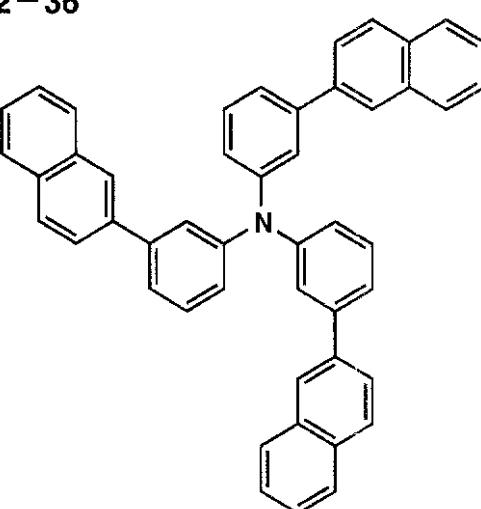


20

2-35



2-36

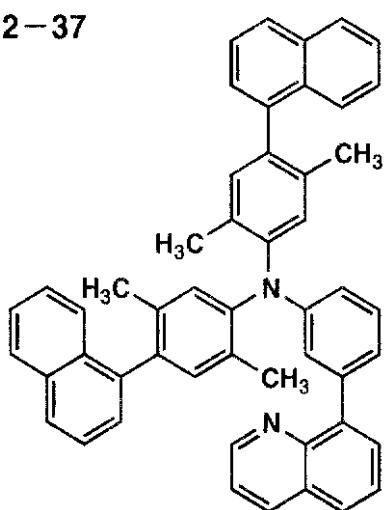


30

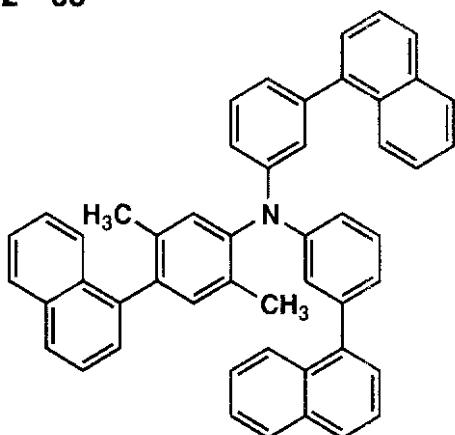
40

【0133】
【化52】

2-37

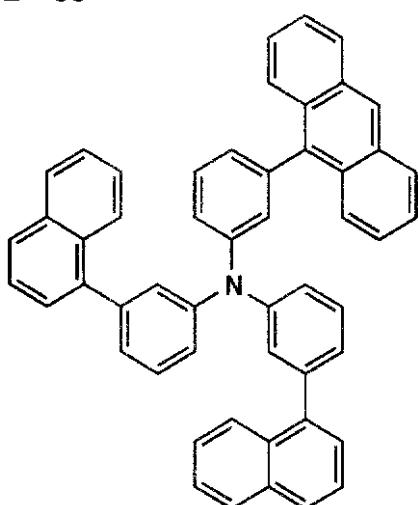


2-38

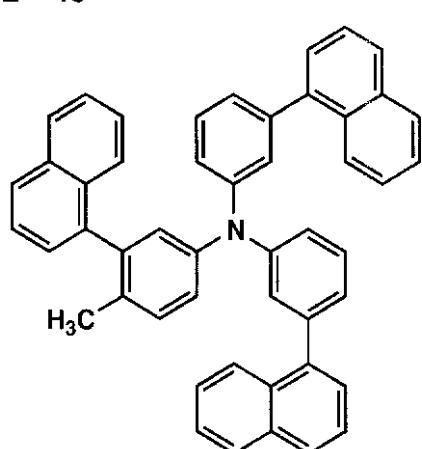


10

2-39

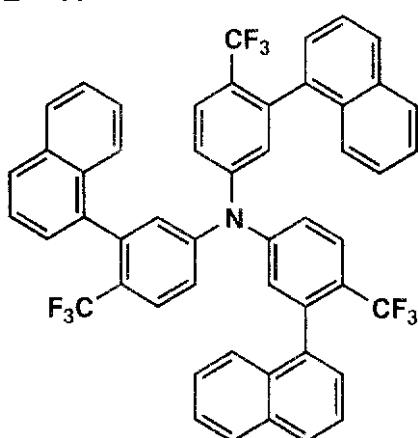


2-40

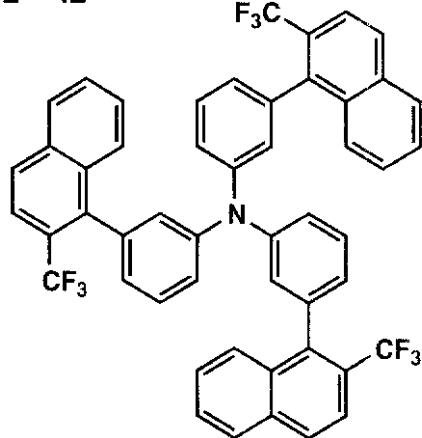


20

2-41



2-42

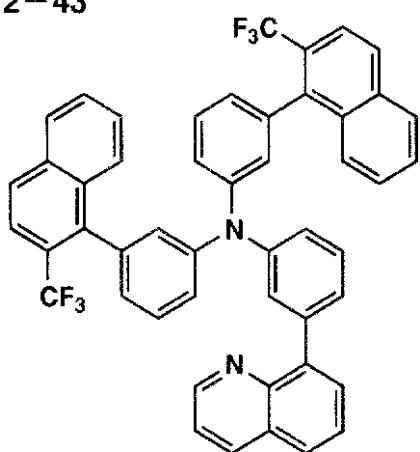


30

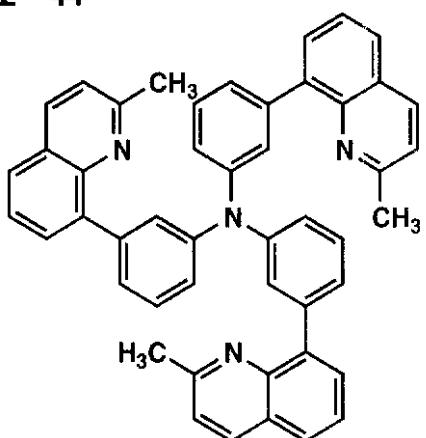
40

【0 1 3 4】
【化53】

2-43

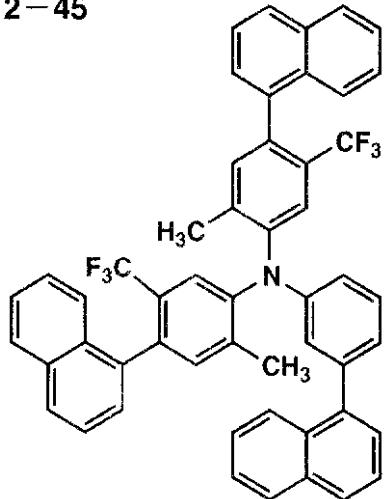


2-44

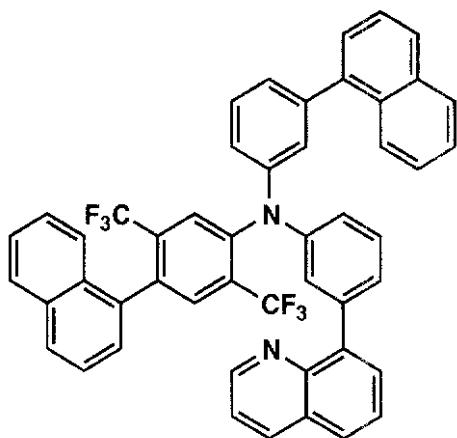


10

2-45

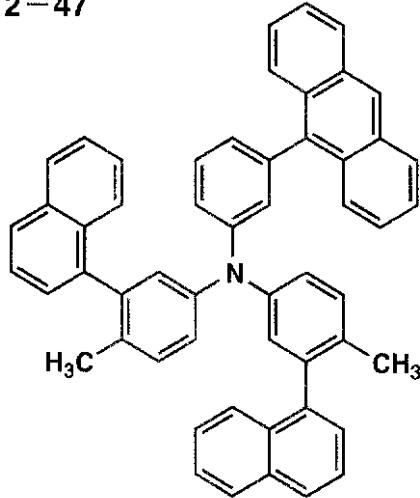


2-46

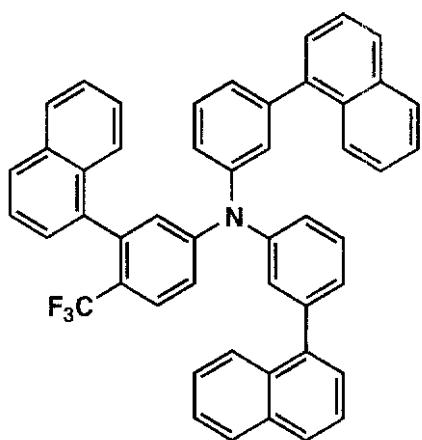


20

2-47



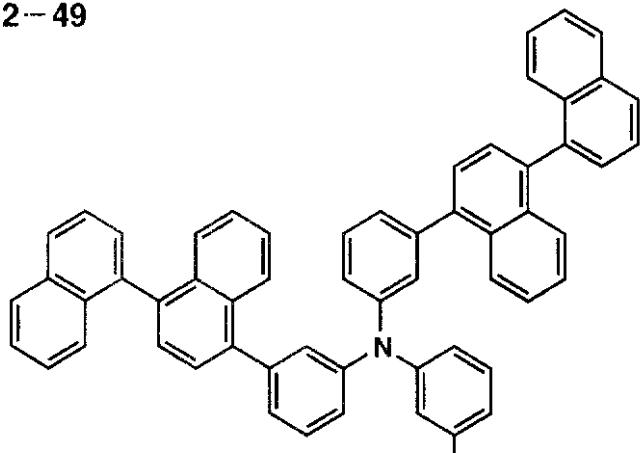
2-48



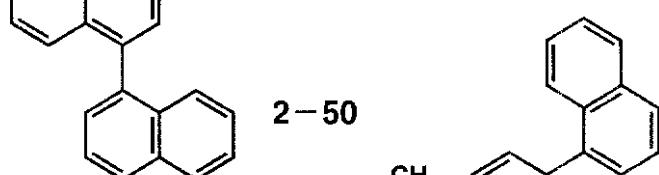
30

【0135】
【化54】

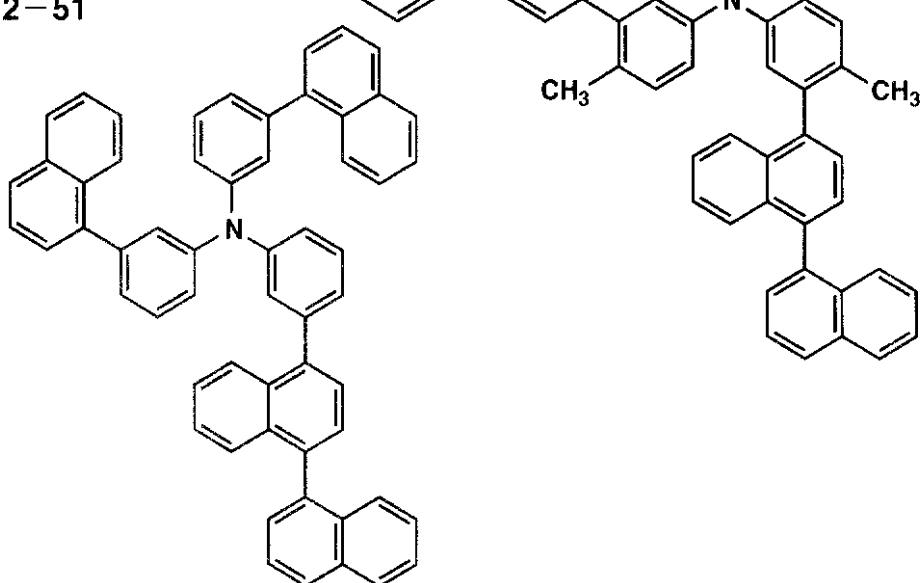
2-49



2-50



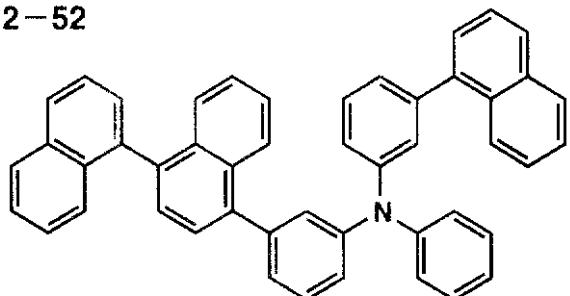
2-51



40

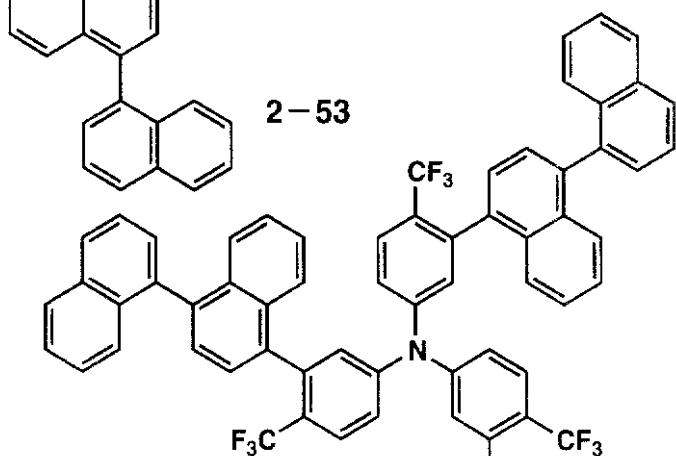
【0 1 3 6】
【化55】

2-52



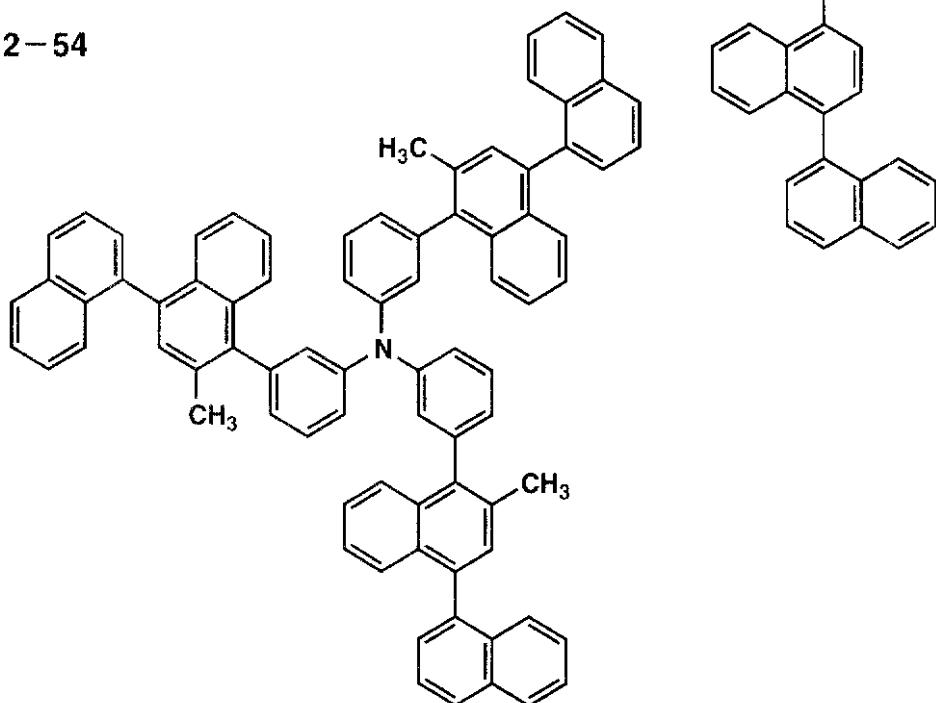
10

2-53



20

2-54

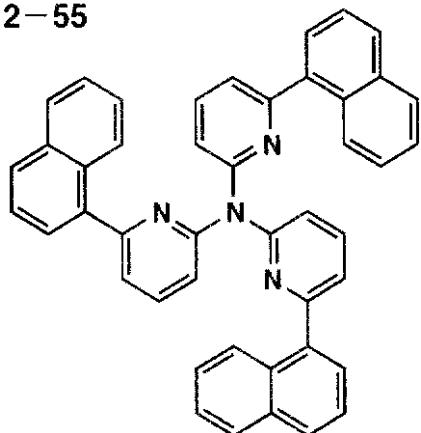


30

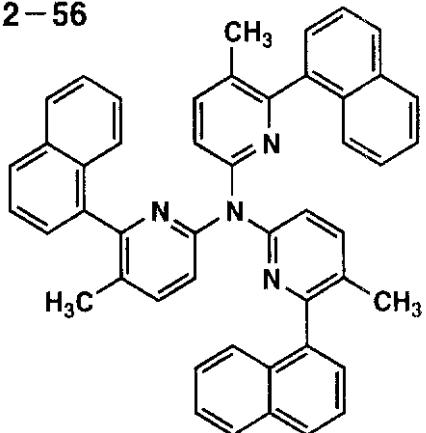
40

【0 1 3 7】
【化 5 6】

2-55

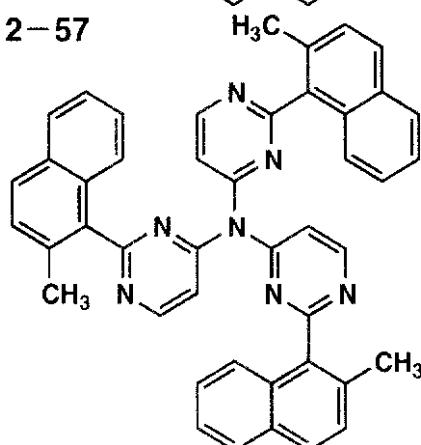


2-56

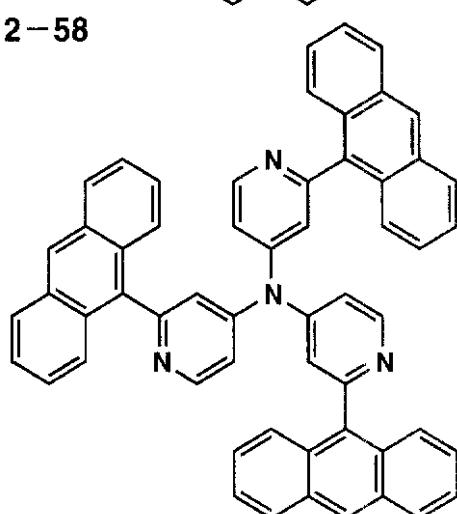


10

2-57

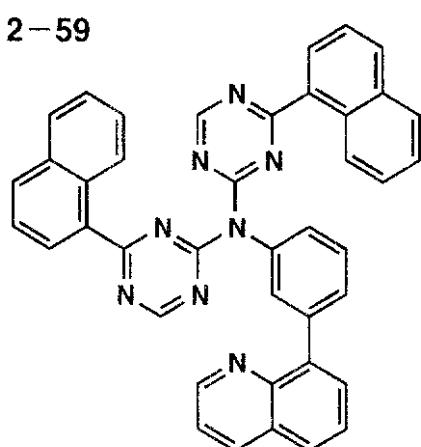


2-58

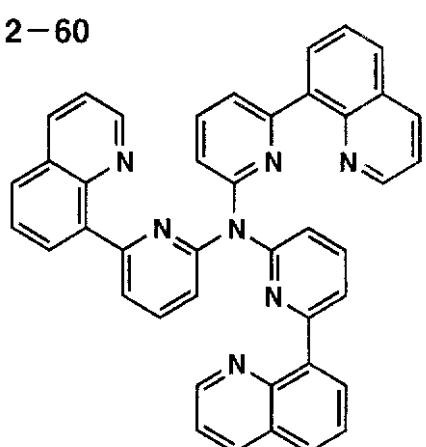


20

2-59



2-60



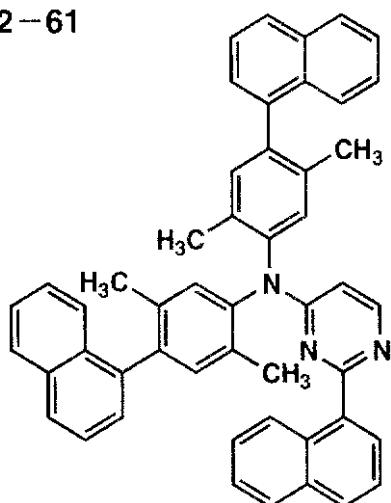
30

【 0 1 3 8 】

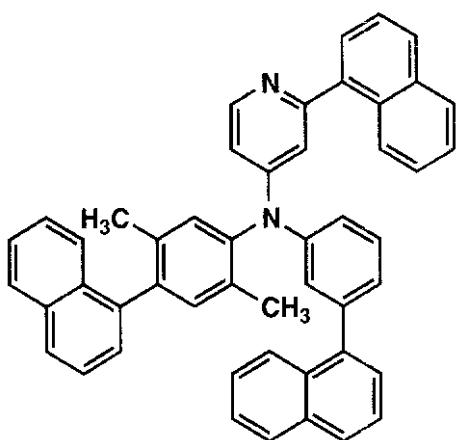
【 化 5 7 】

40

2-61

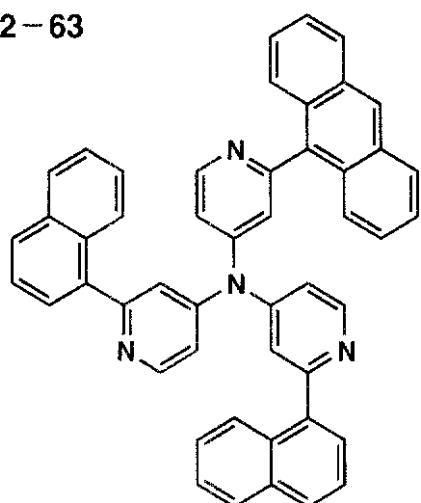


2-62

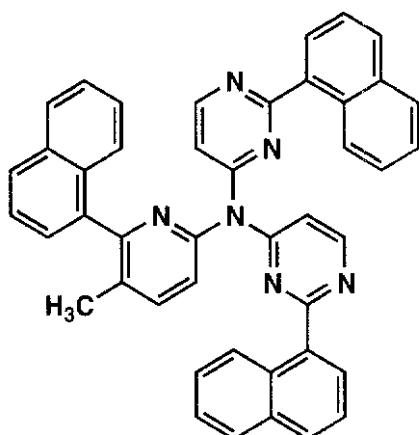


10

2-63

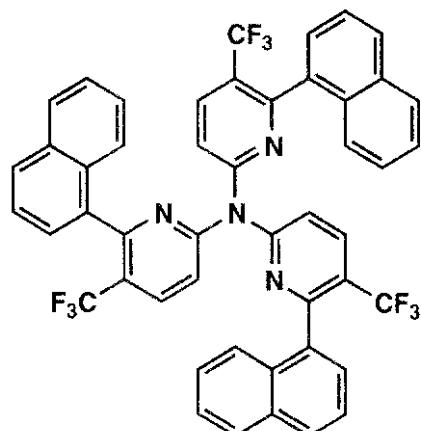


2-64

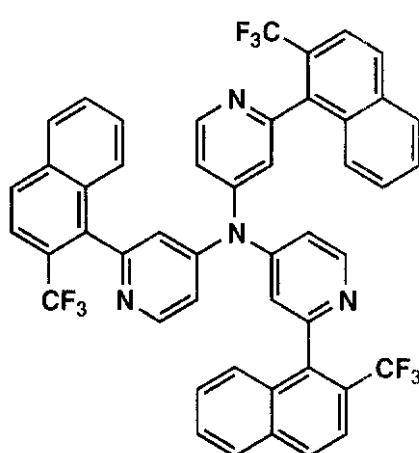


20

2-65



2-66

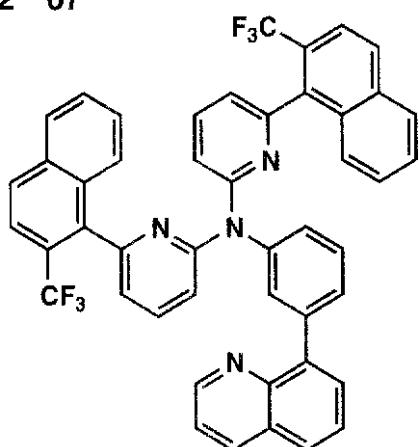


30

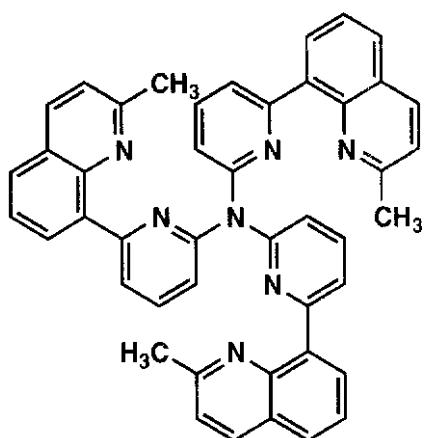
40

【0139】
【化58】

2-67

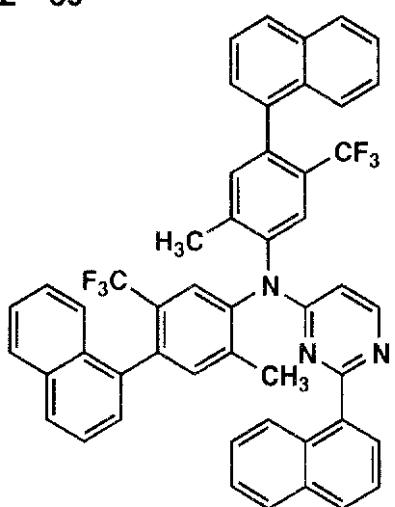


2-68

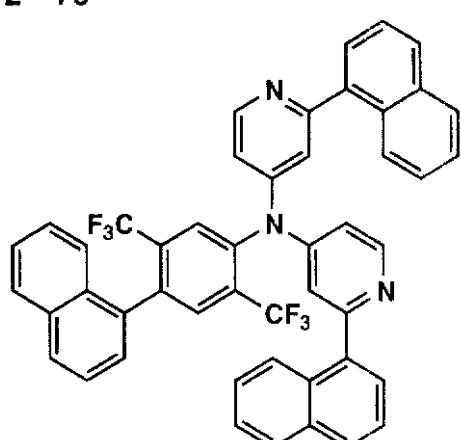


10

2-69

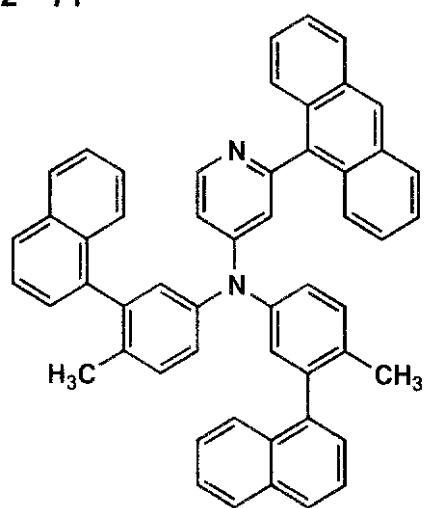


2-70

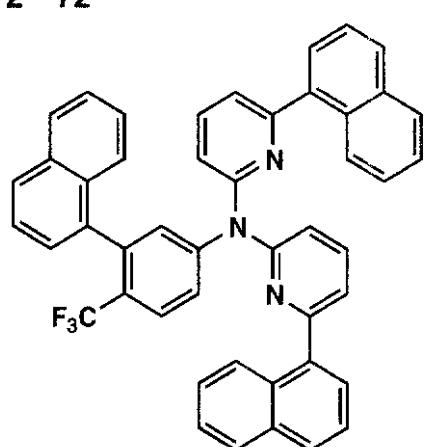


20

2-71



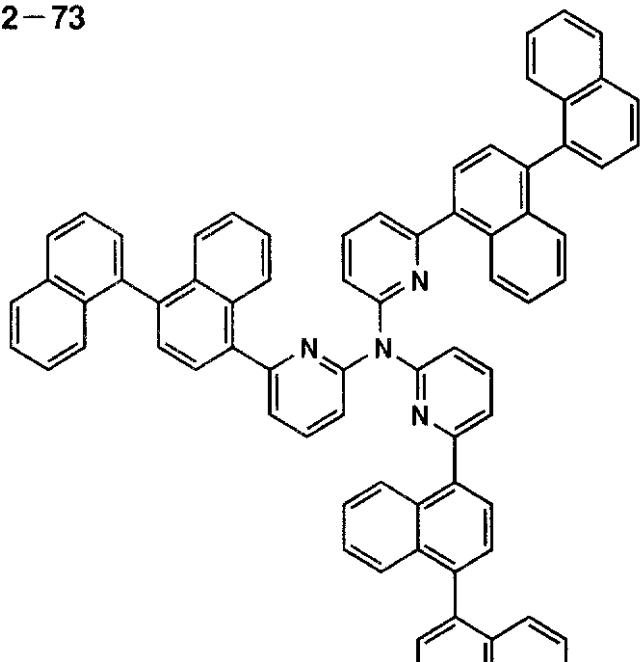
2-72



30

【0140】
【化59】

2-73



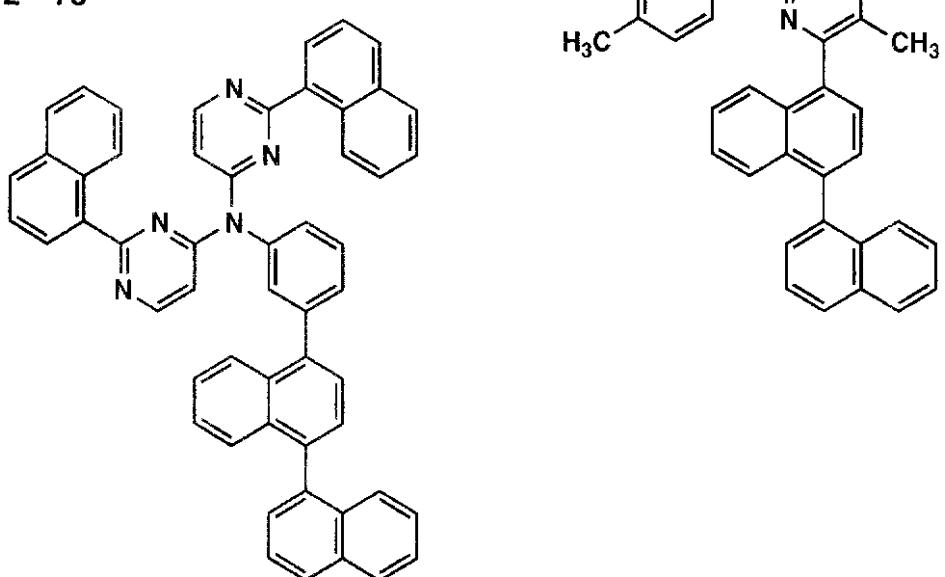
10

2-74



20

2-75

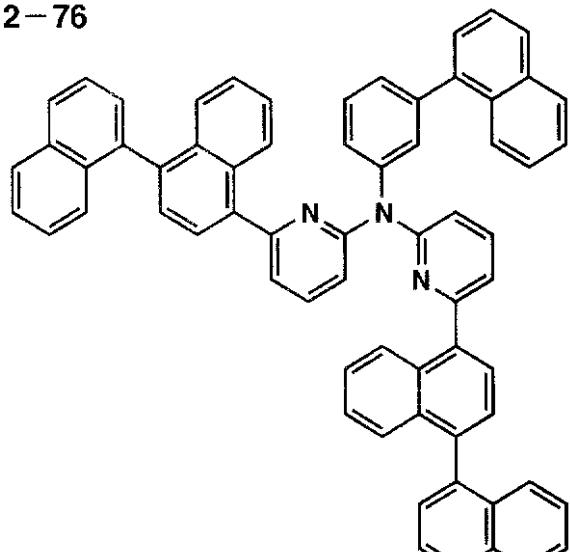


30

40

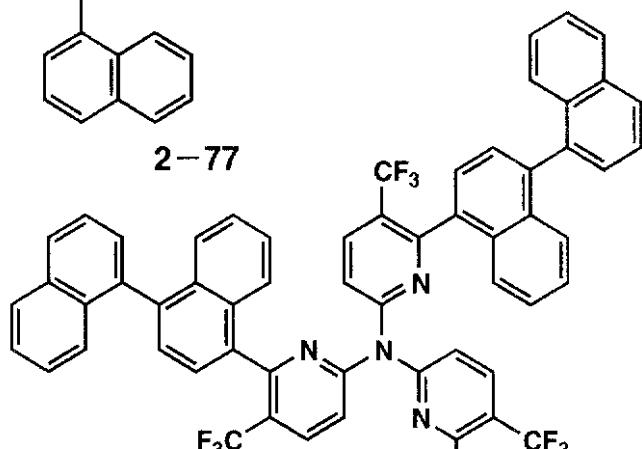
【0141】
【化60】

2-76



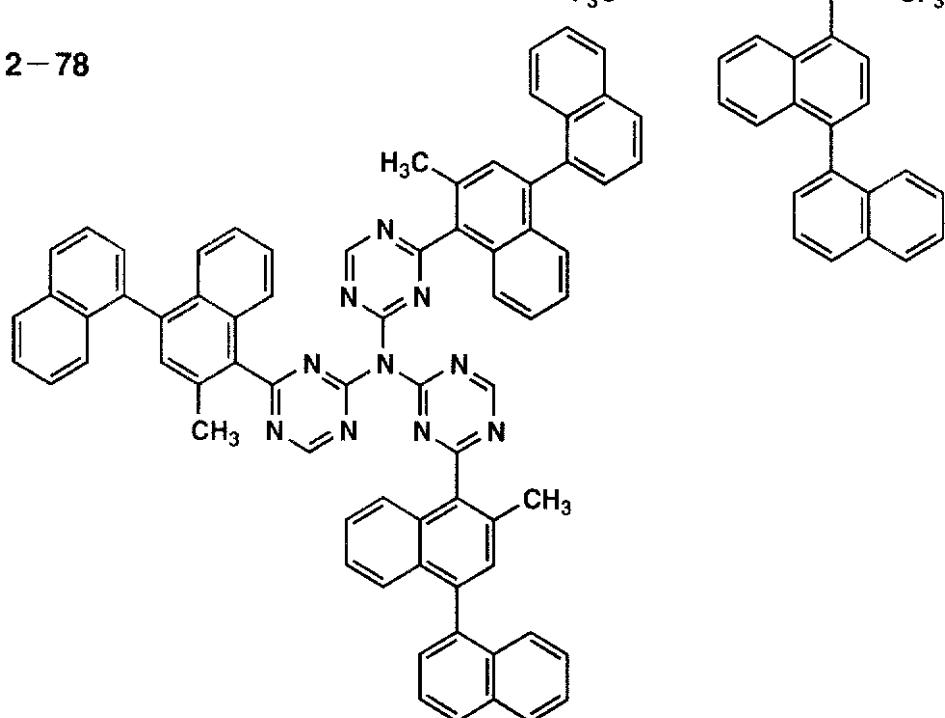
10

2-77



20

2-78

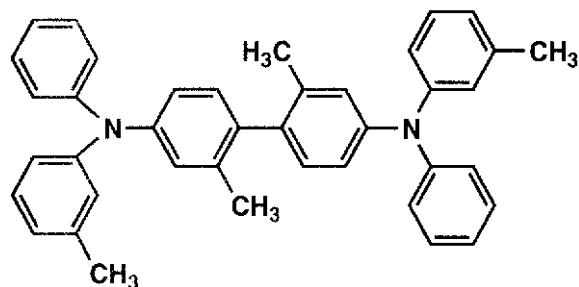


30

40

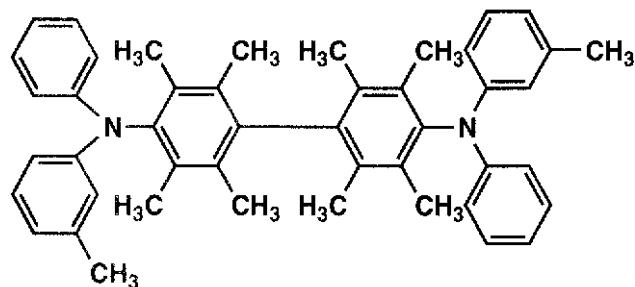
【0142】
【化61】

3-1



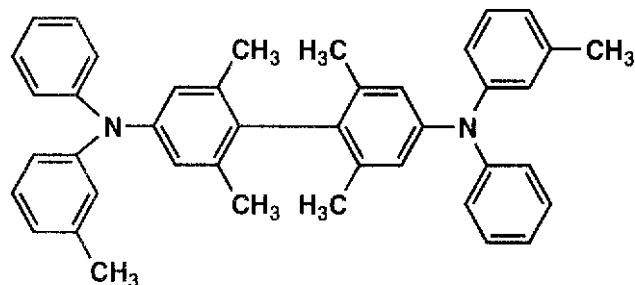
10

3-2

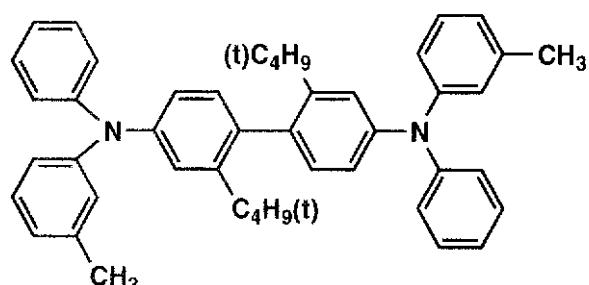


20

3-3

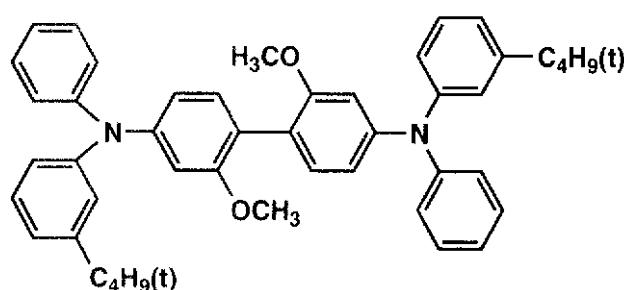


3-4



30

3-5

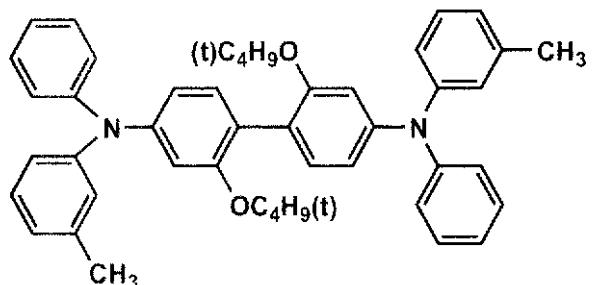


40

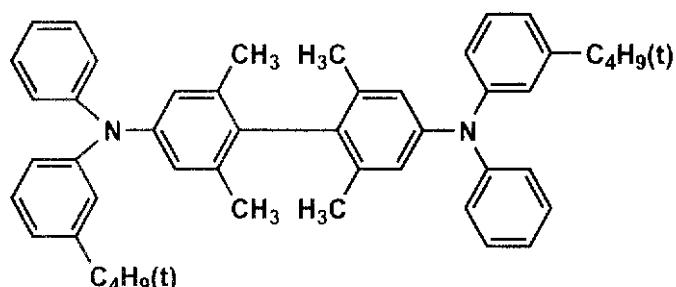
【 0 1 4 3 】

【 化 6 2 】

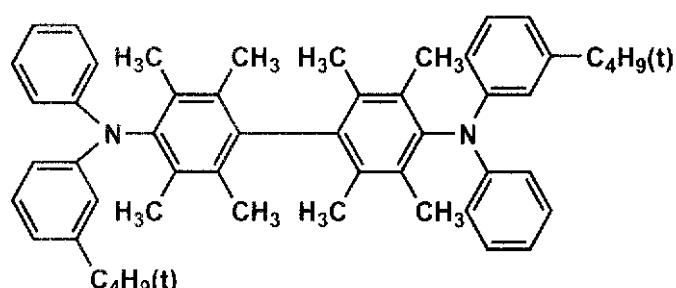
3-6



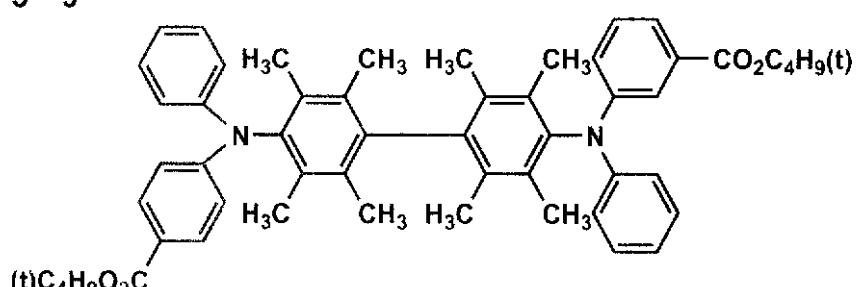
3 - 7



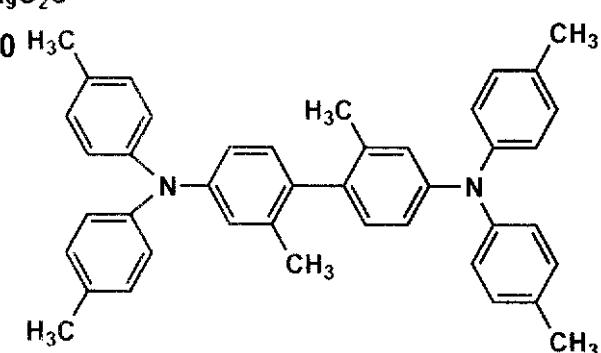
3-8



3 - 9

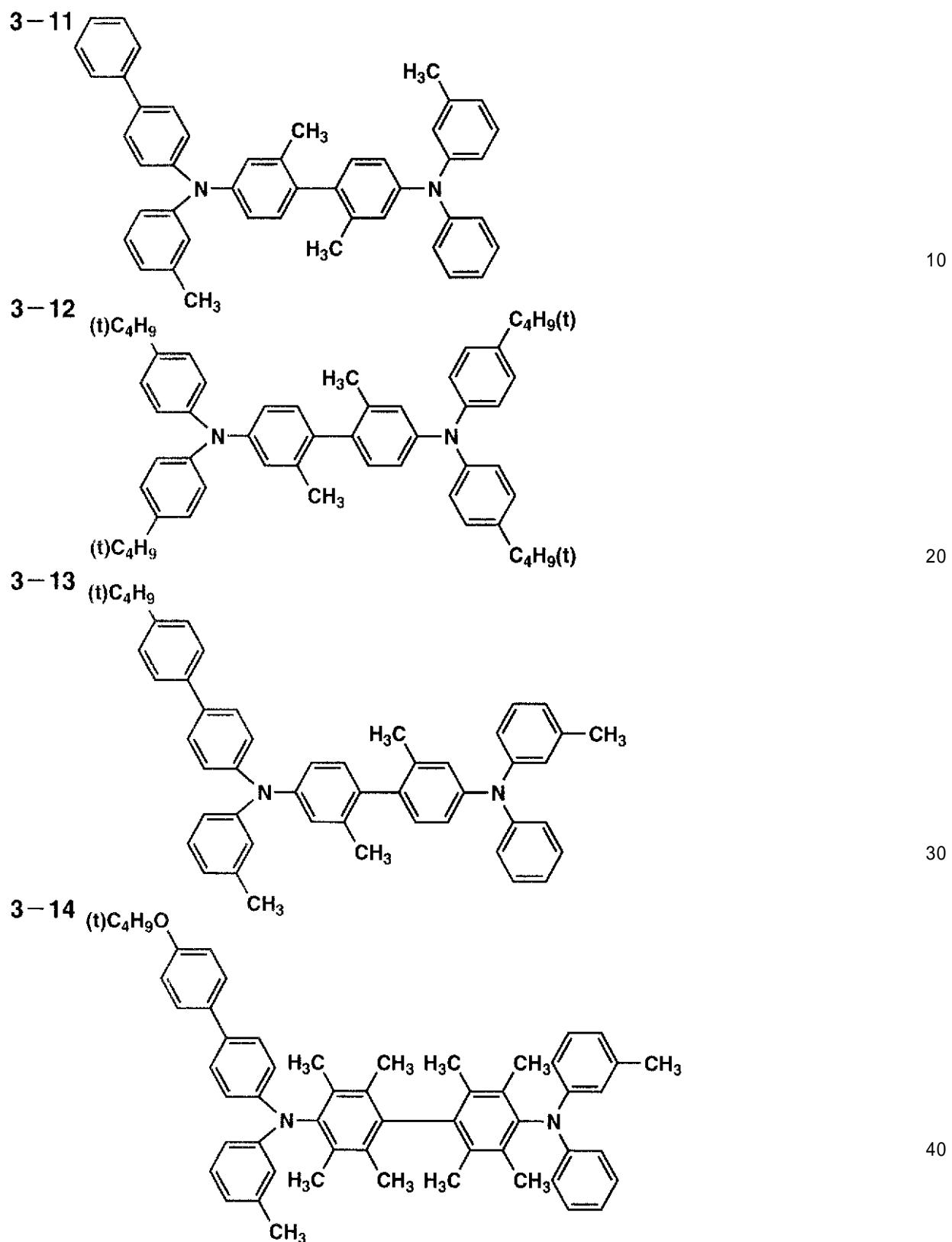


3 = 10 H₂O



【 0 1 4 4 】

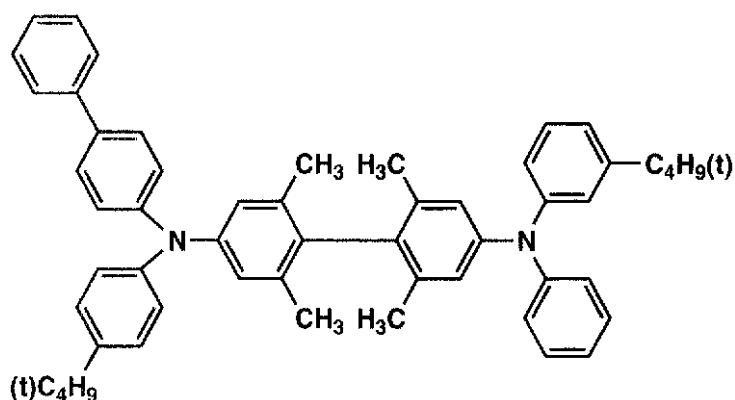
【化 6 3】



【 0 1 4 5 】

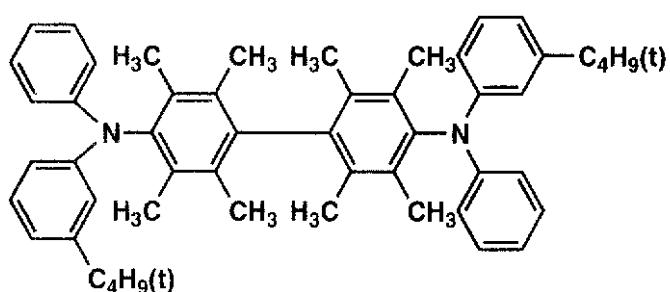
【 化 6 4 】

3-15



10

3-16

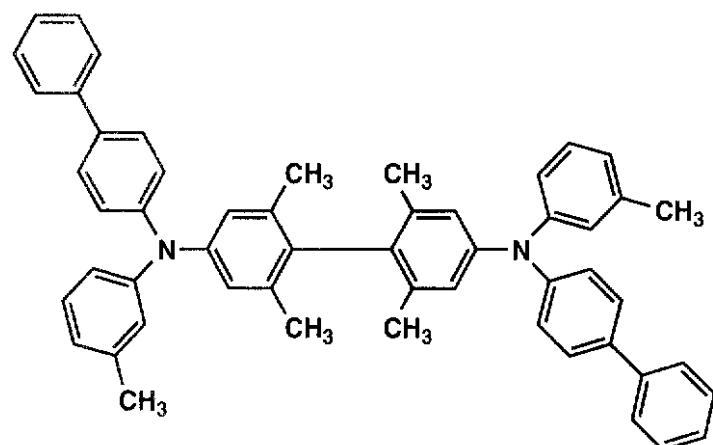


20

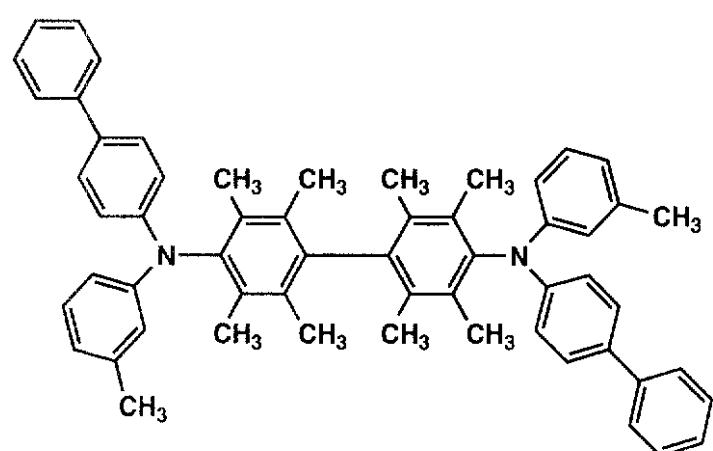
【 0 1 4 6 】

【 化 6 5 】

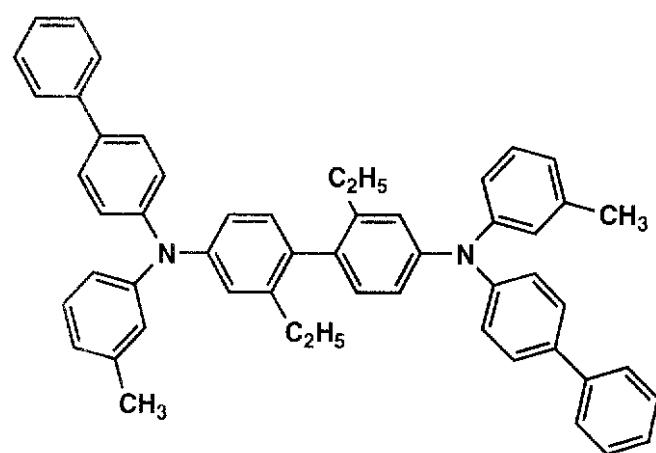
4-1



4-2



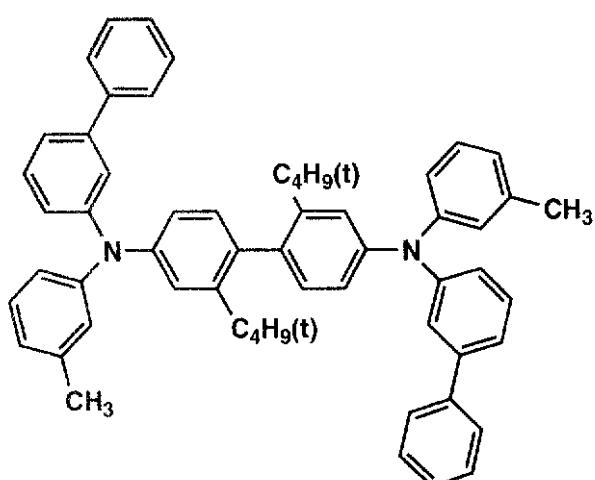
4-3



40

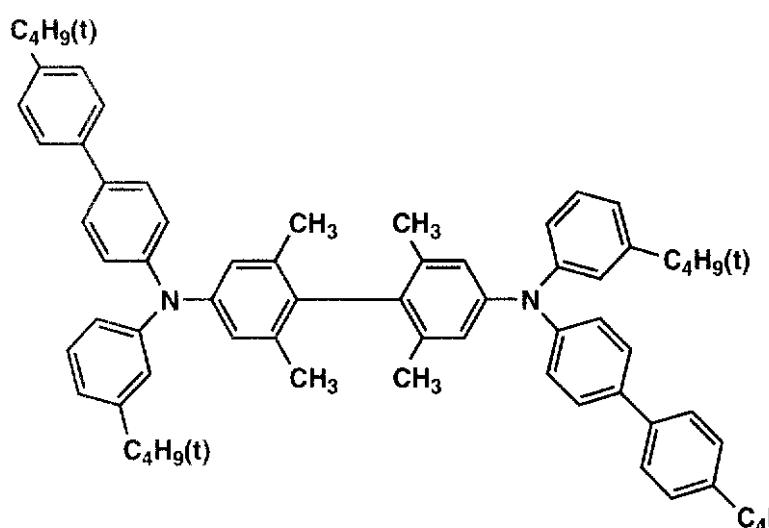
【0 1 4 7】
【化 6 6】

4-4



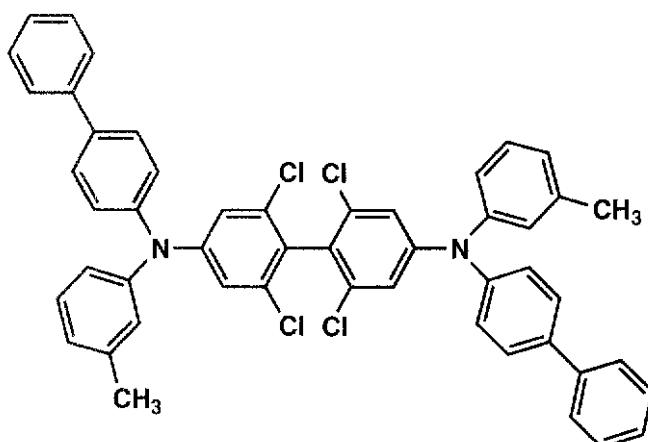
10

4-5



20

4-6

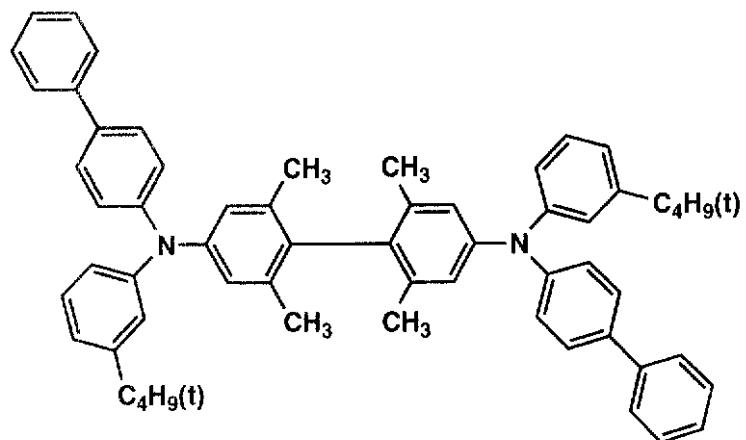


30

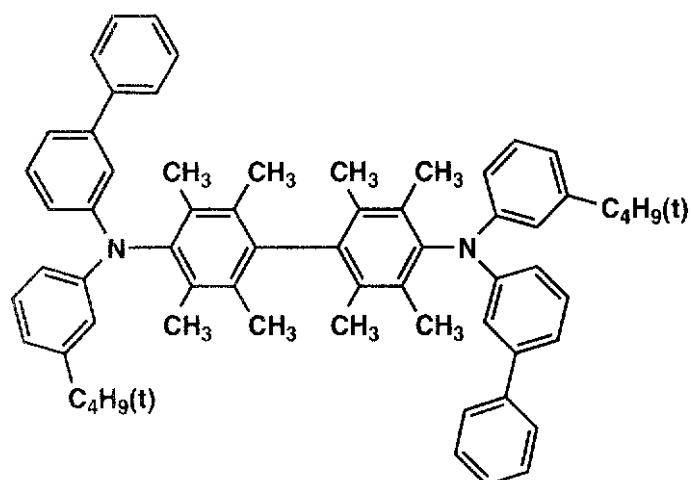
40

【0 1 4 8】
【化 6 7】

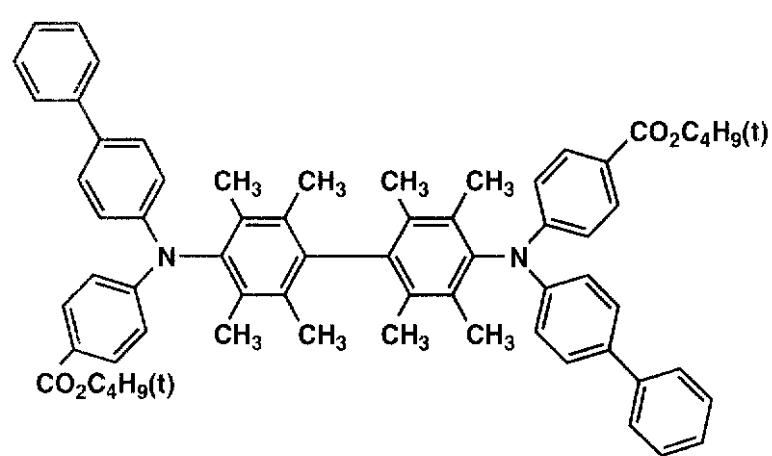
4-7



4-8



4-9



10

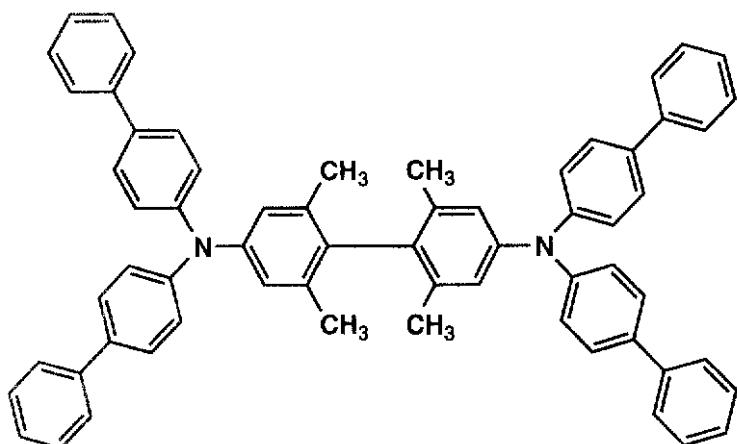
20

30

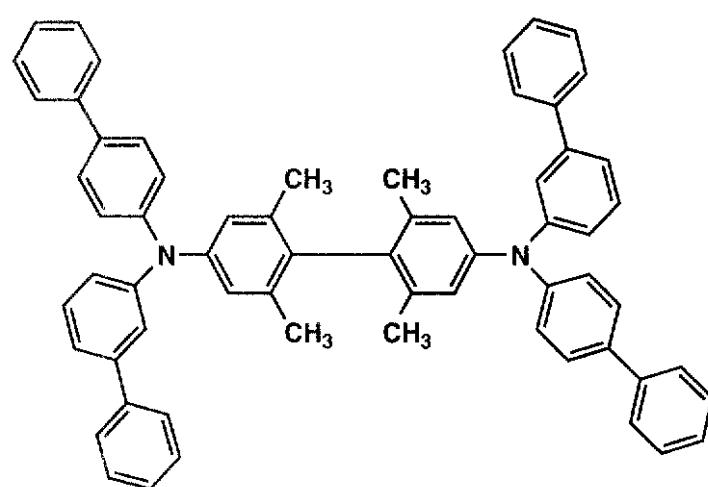
40

【 0 1 4 9 】
 【 化 6 8 】

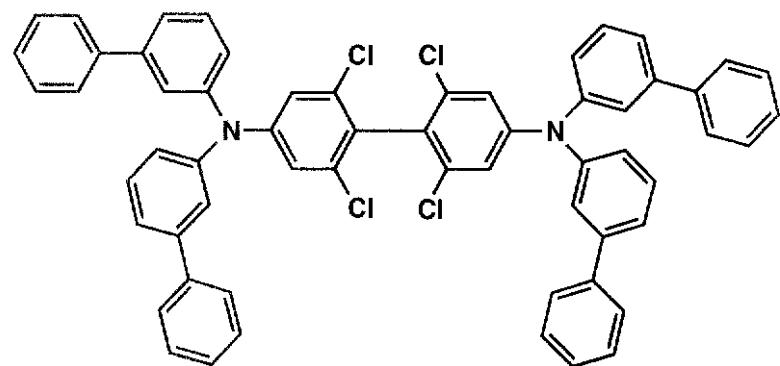
4-10



4-11



4-12

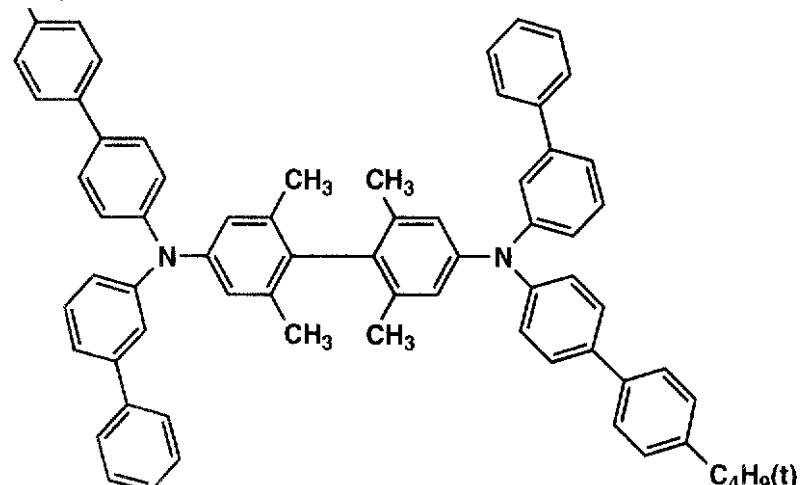


40

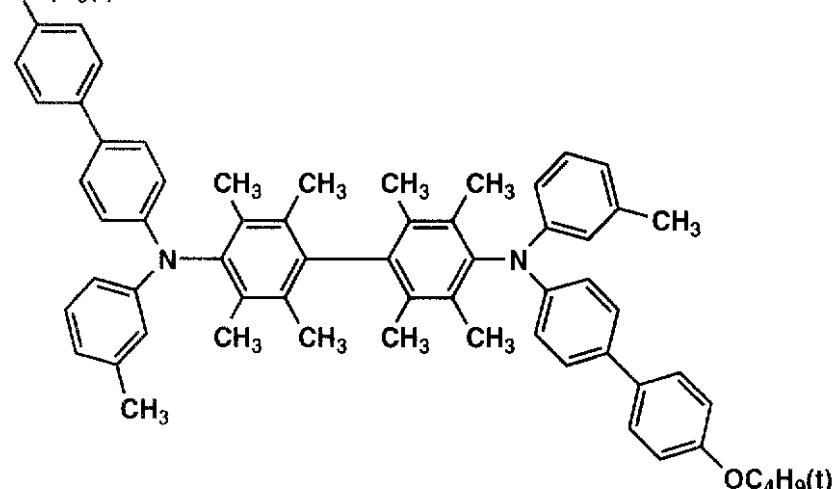
【0 1 5 0】

【化 6 9】

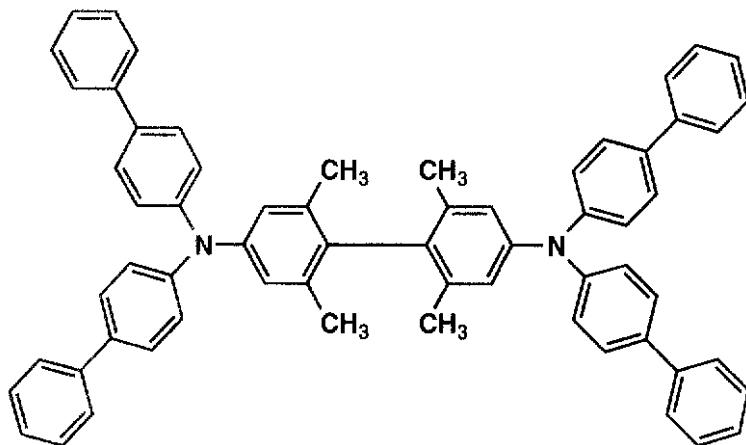
4-13

 $C_4H_9(t)$ 

4-14

 $OC_4H_9(t)$ 

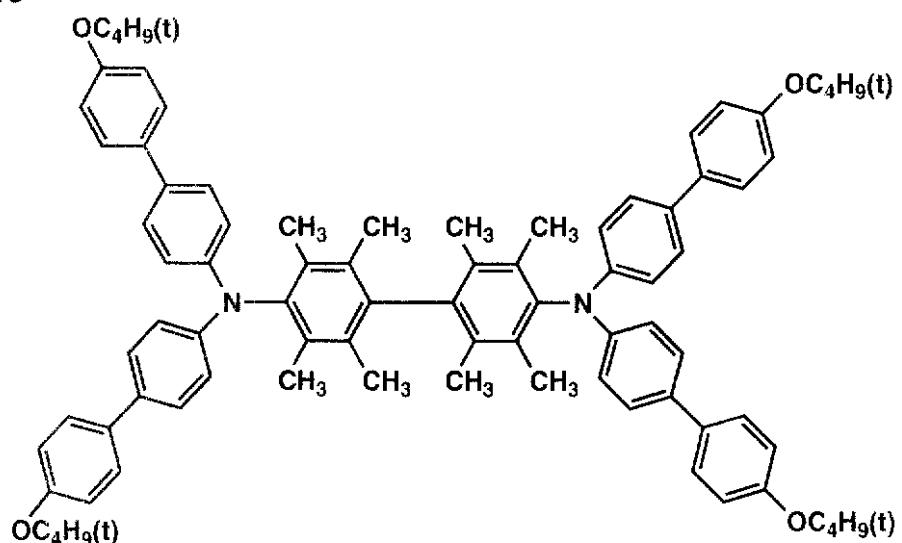
4-15



【0 1 5 1】

【化70】

4-16



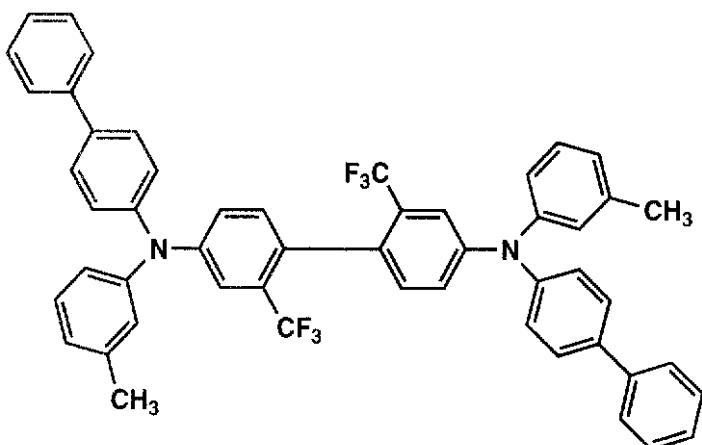
【0 1 5 2】

【化71】

10

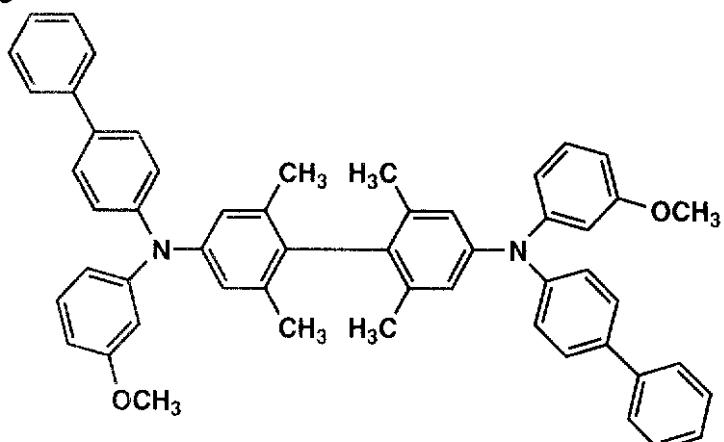
20

4-17



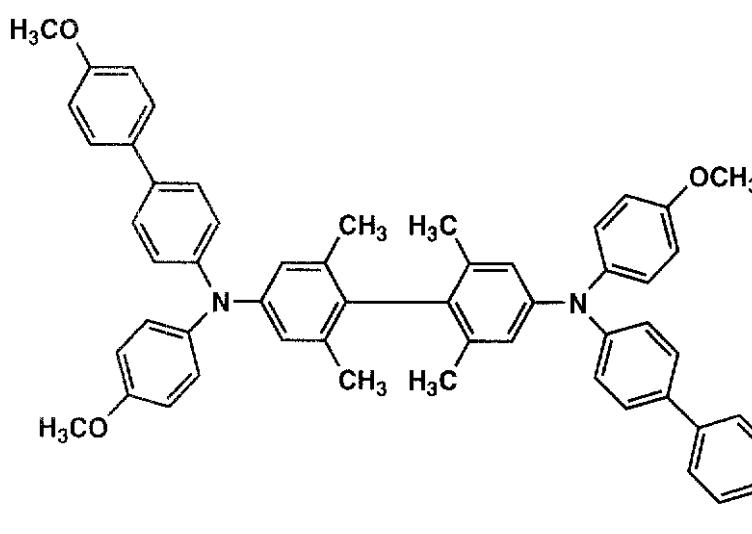
10

4-18



20

4-19

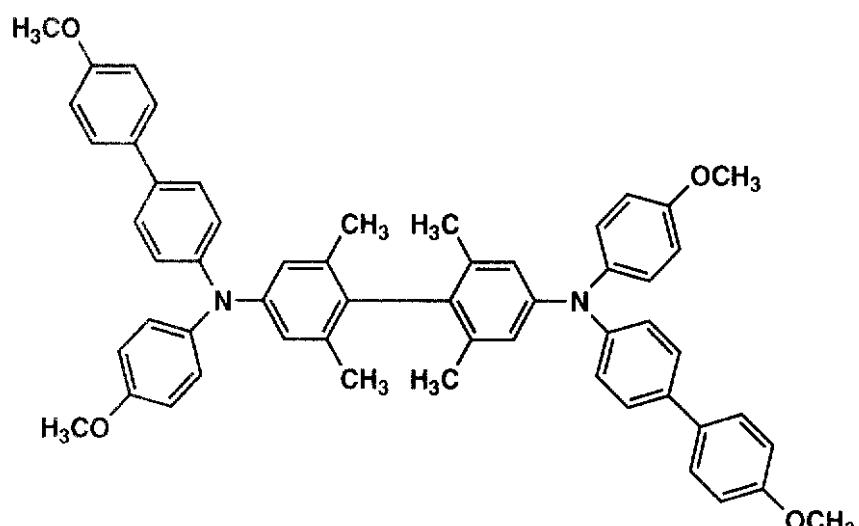


30

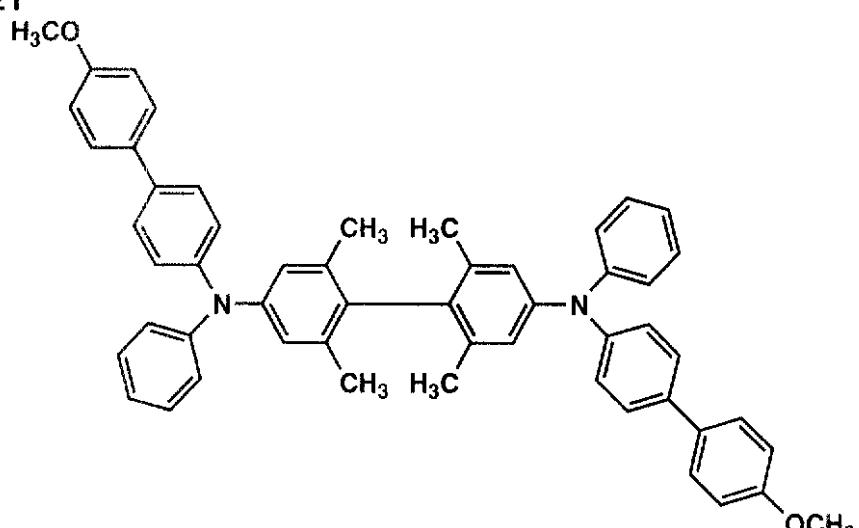
40

【0 1 5 3】
【化72】

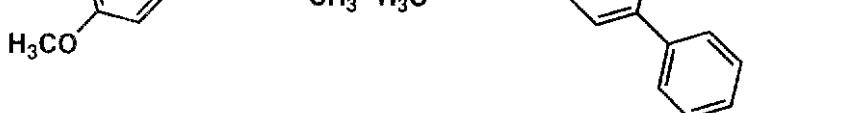
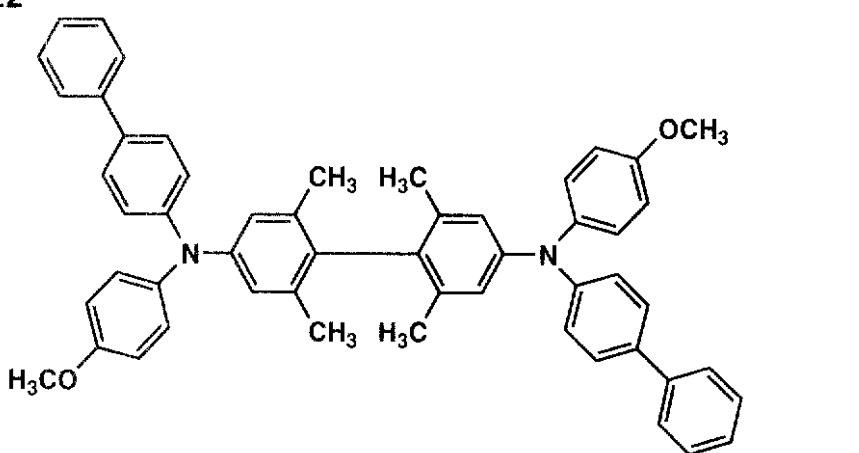
4-20



4-21



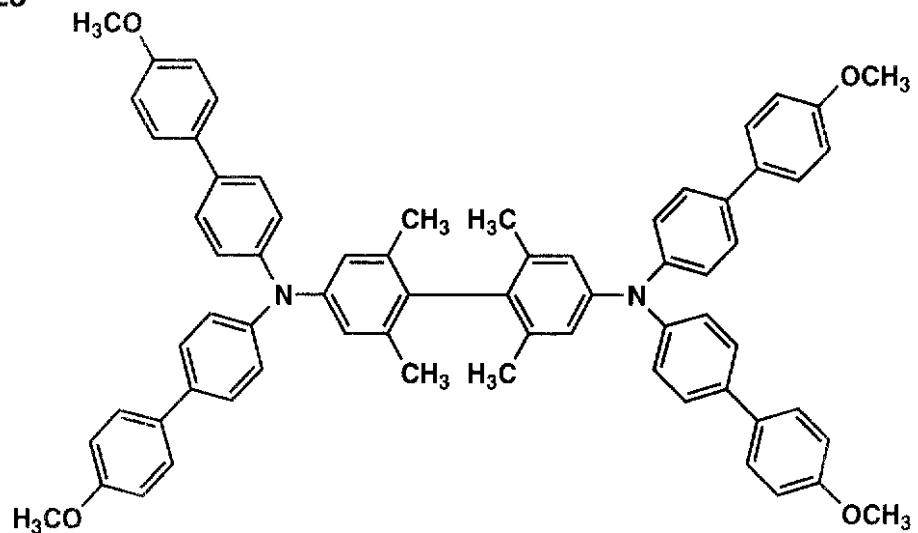
4-22



【 0 1 5 4 】

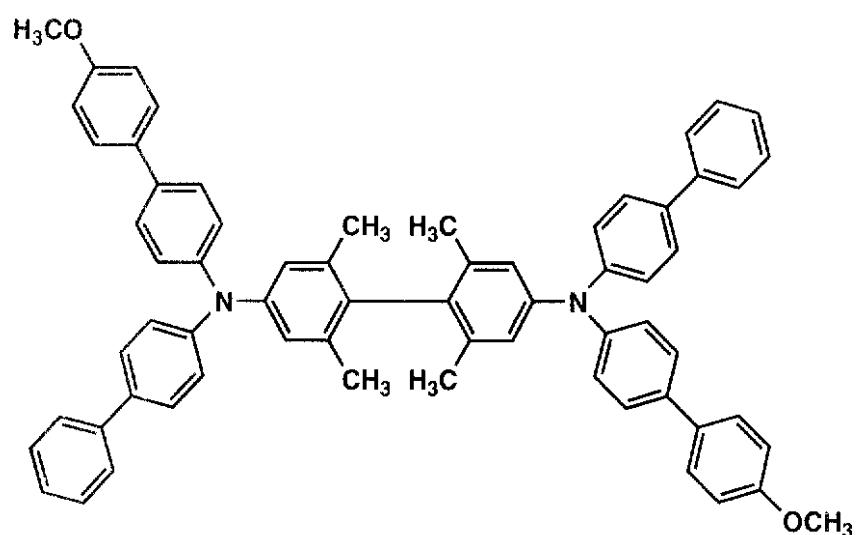
【 化 7 3 】

4-23



10

4-24



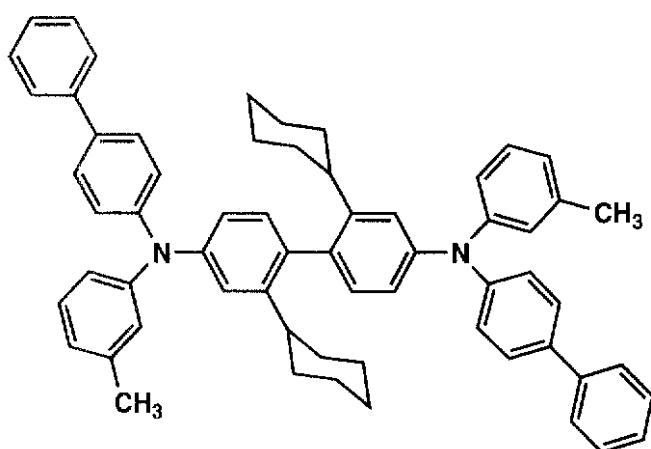
20

30

【 0 1 5 5 】

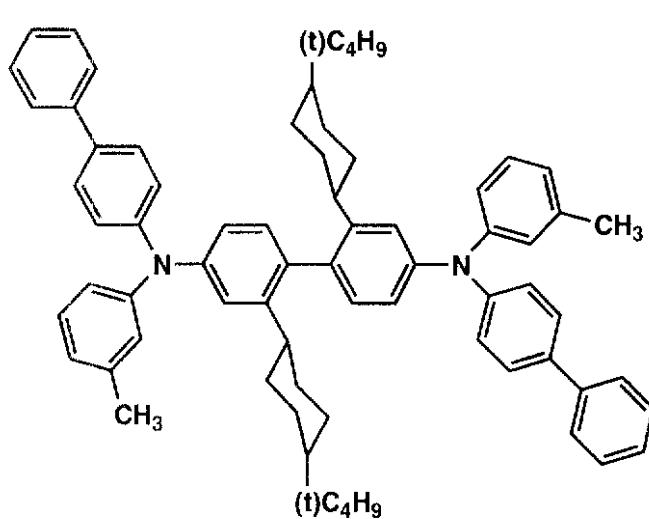
【化 7 4】

5-1



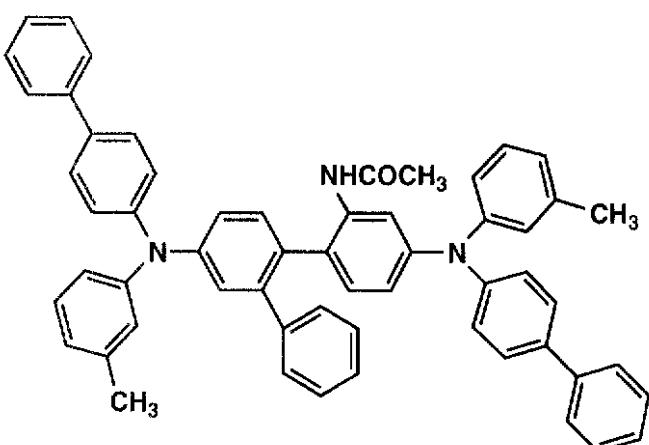
10

5-2



20

5-3



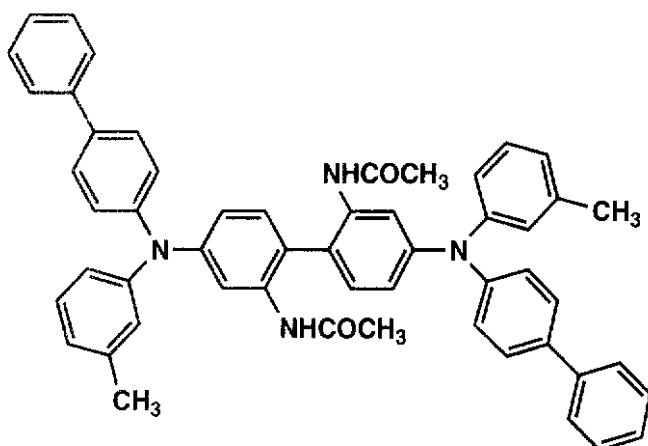
30

40

【0 1 5 6】

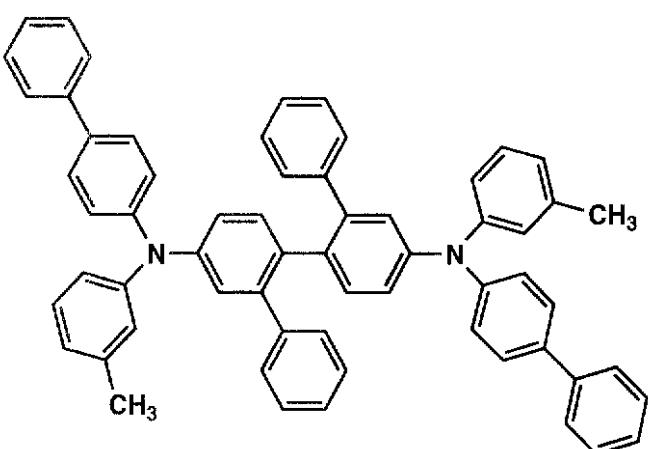
【化75】

5-4



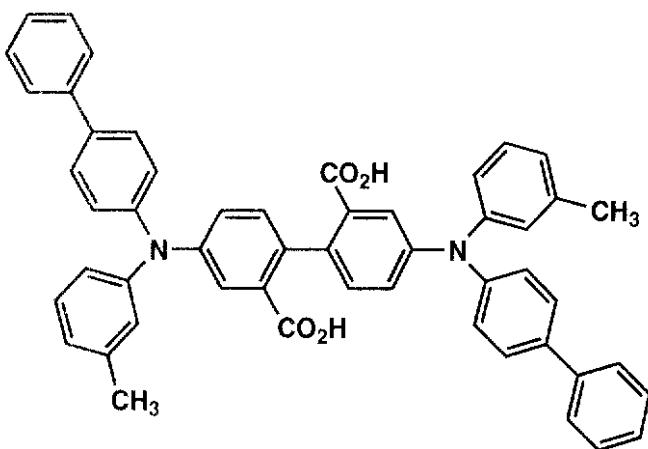
10

5-5



20

5-6

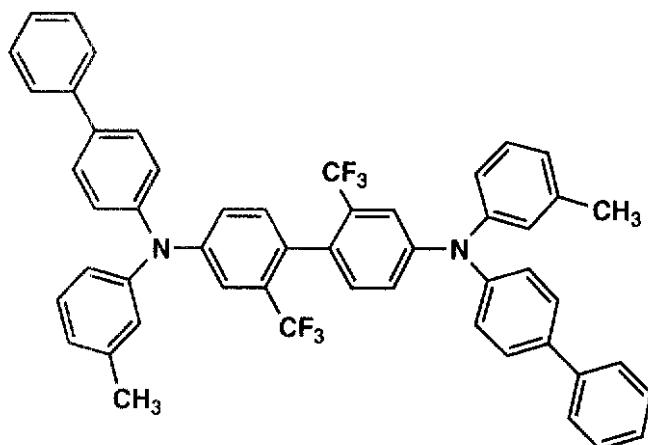


30

40

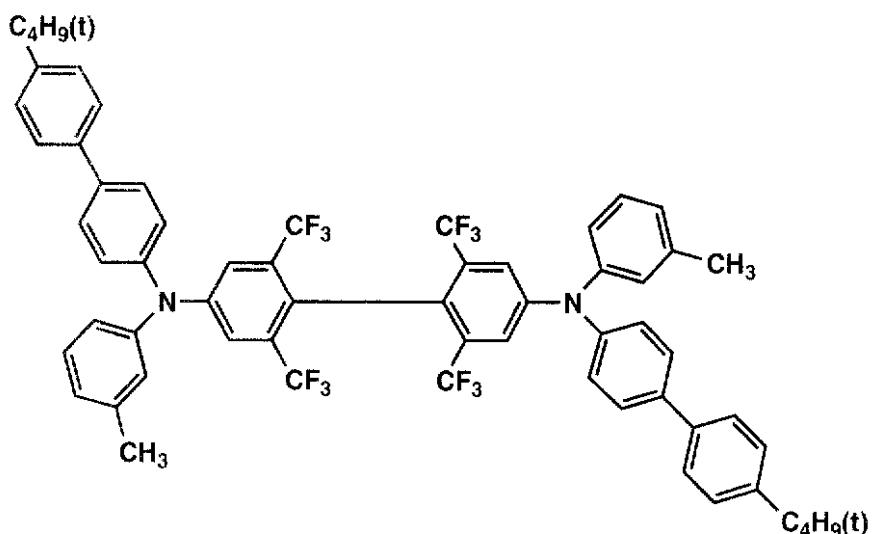
【0 1 5 7】
【化76】

5-7



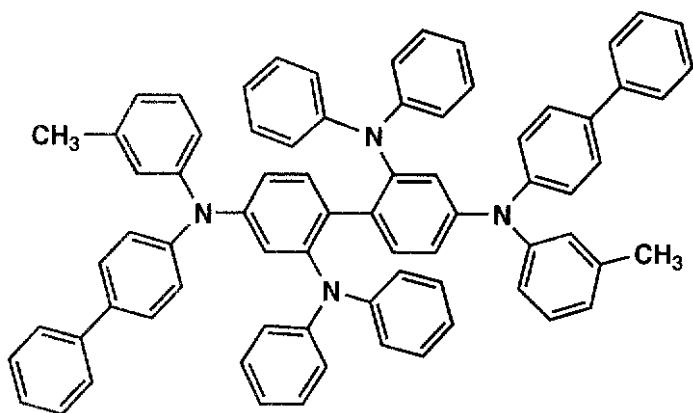
10

5 - 8



20

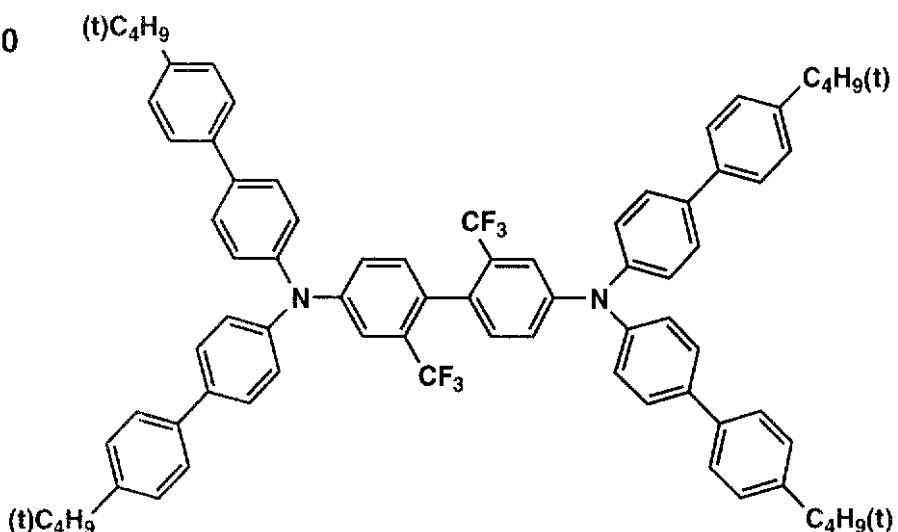
5-9



30

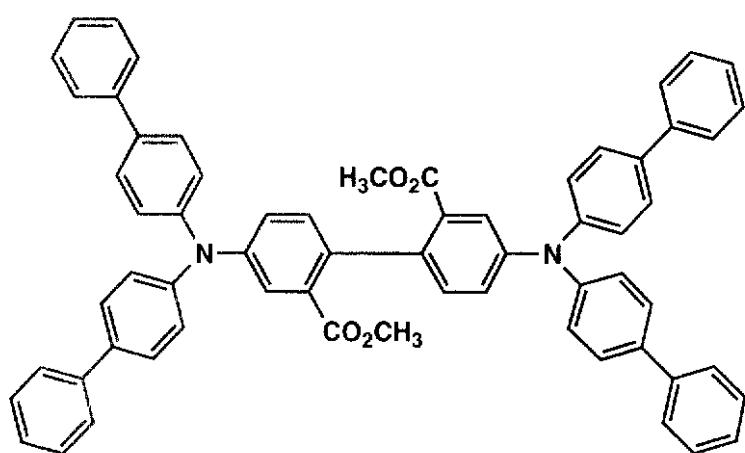
【 0 1 5 8 】
【 化 7 7 】

5-10



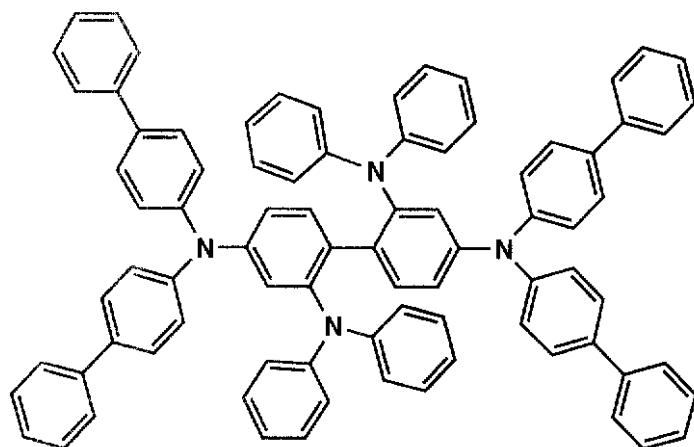
10

5-11



20

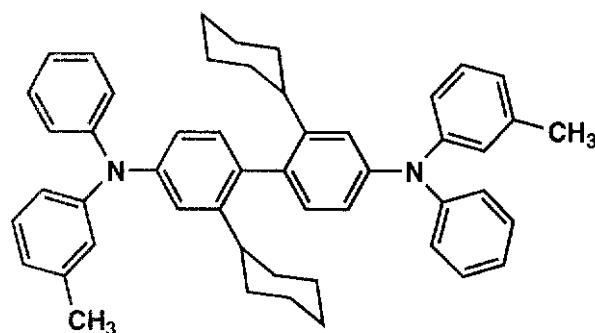
5-12



30

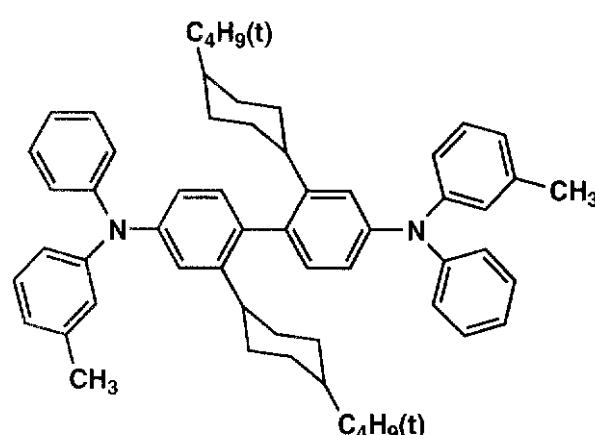
【 0 1 5 9 】
【 化 7 8 】

5-13



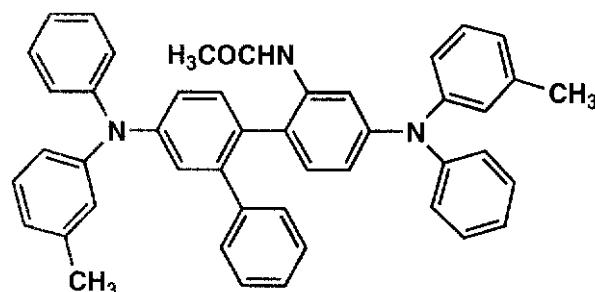
10

5-14



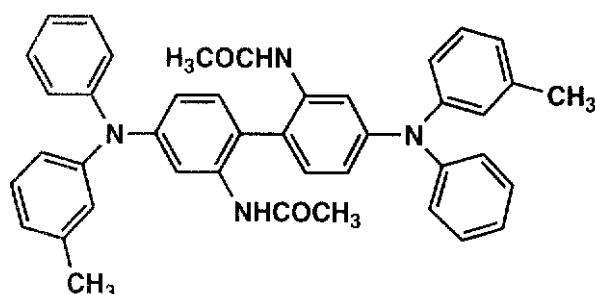
20

5-15



30

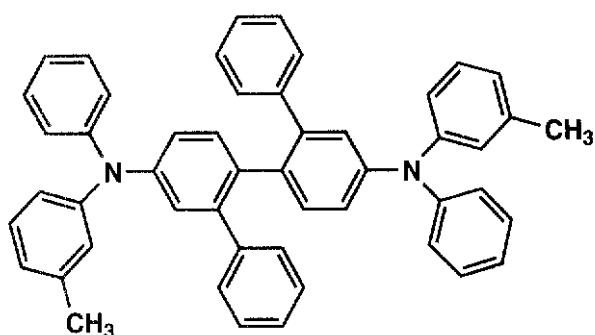
5-16



40

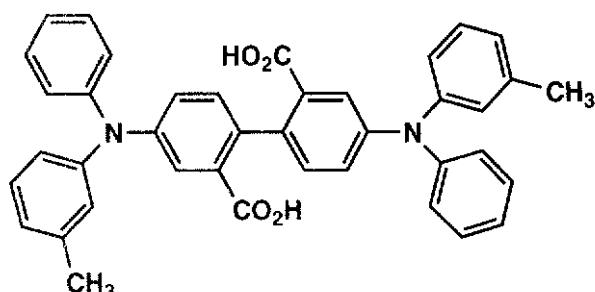
【0 1 6 0】
【化 7 9】

5-17



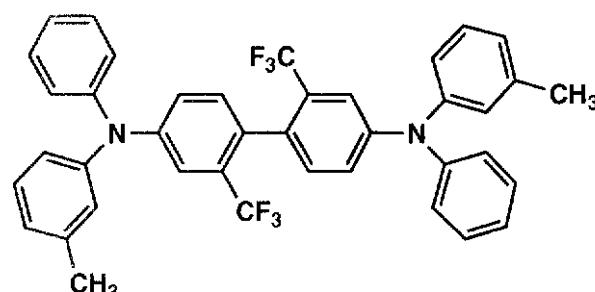
10

5-18



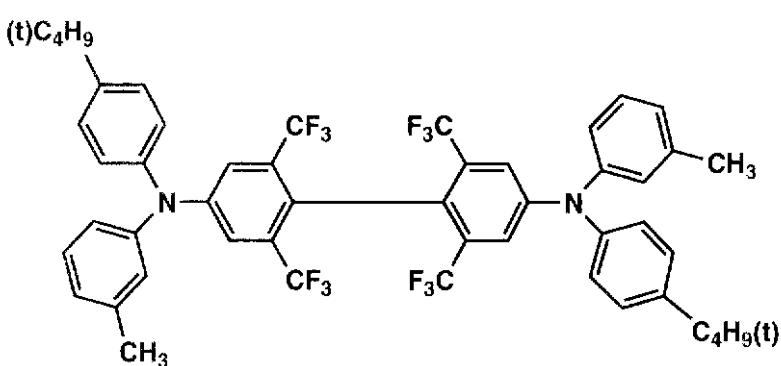
20

5-19



30

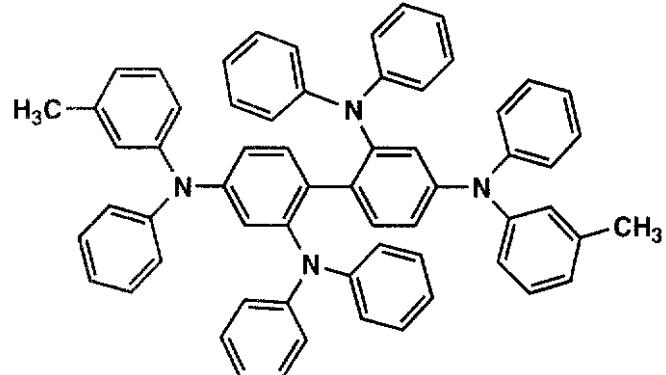
5-20



40

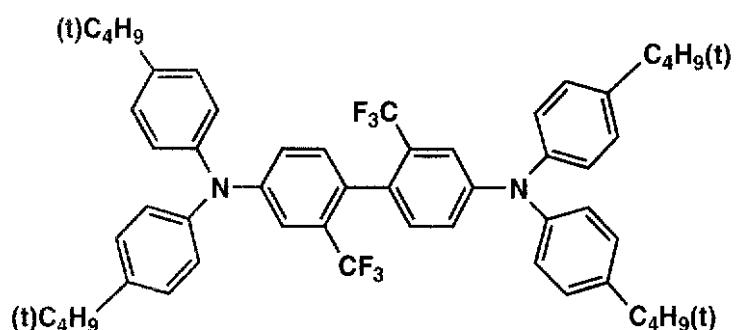
【0 1 6 1】
【化 8 0】

5-21



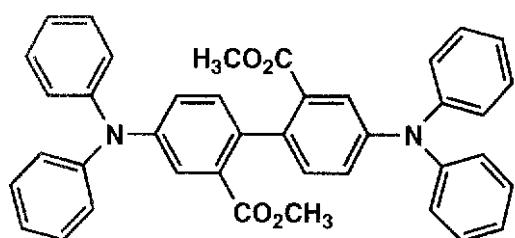
10

5-22



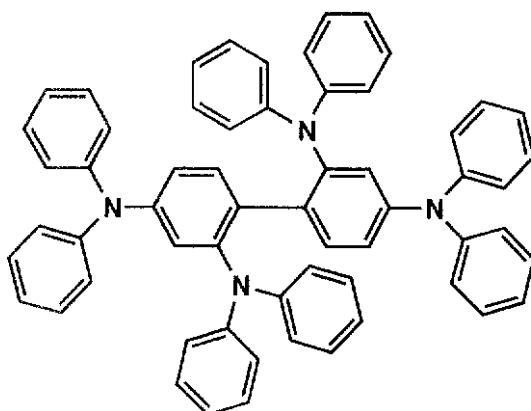
20

5-23



30

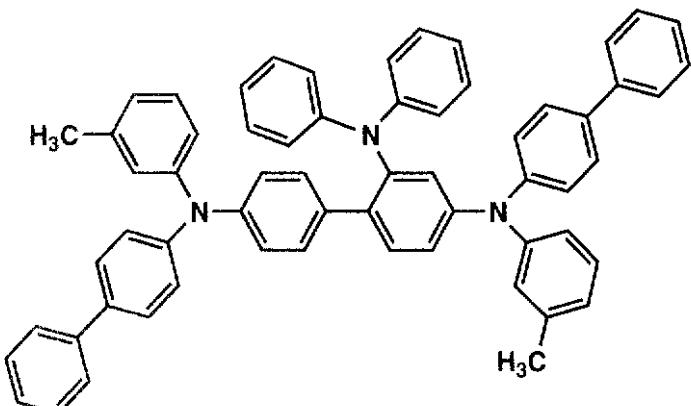
5-24



40

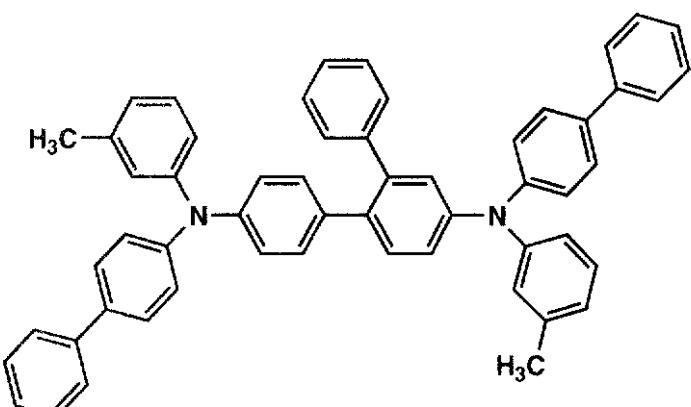
【 0 1 6 2 】
【 化 8 1 】

5-25



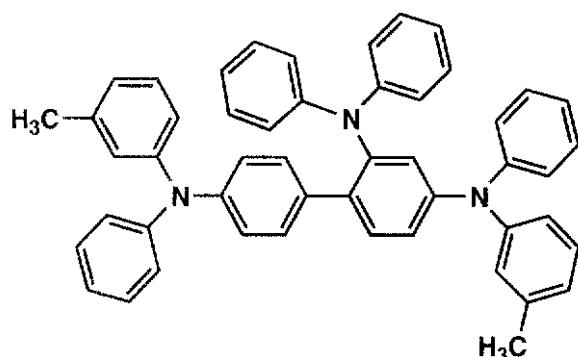
10

5-26



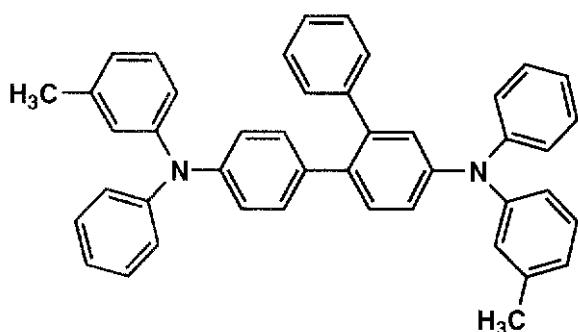
20

5-27



30

5-28

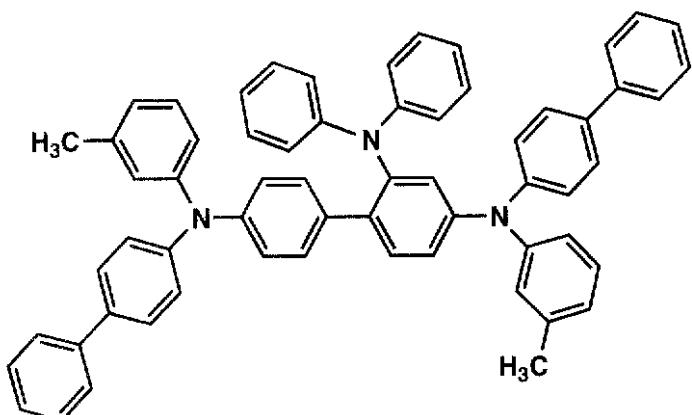


40

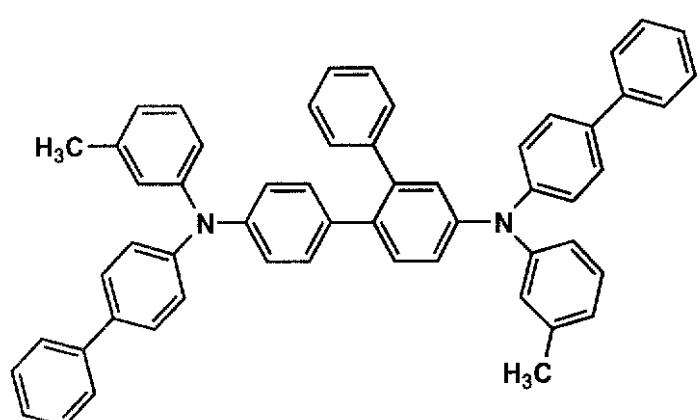
【 0 1 6 3 】

【 化 8 2 】

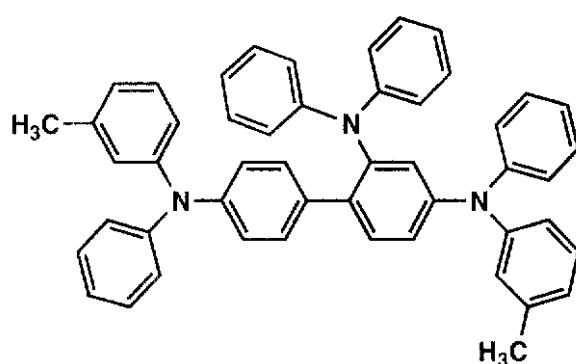
5-29



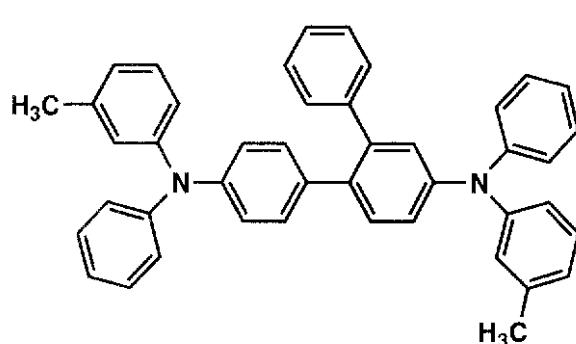
5-30



5-31



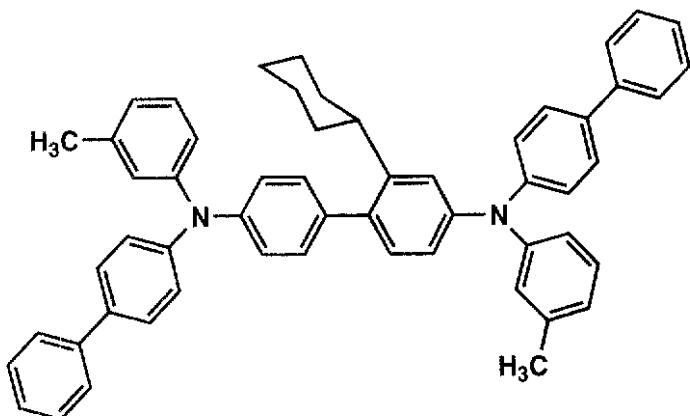
5-32



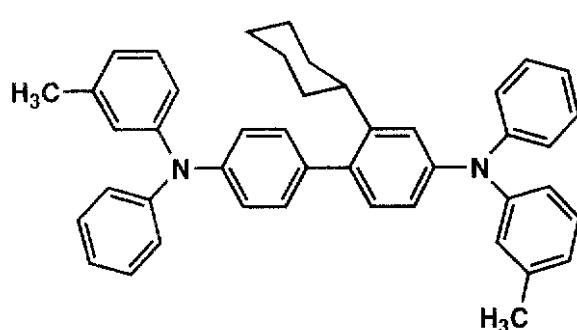
【 0 1 6 4 】

【 化 8 3 】

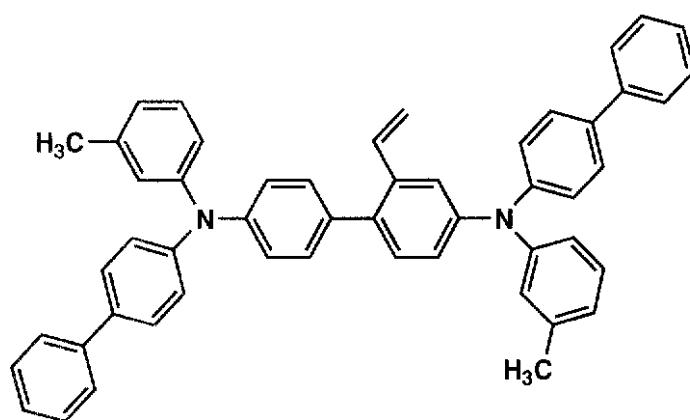
5-33



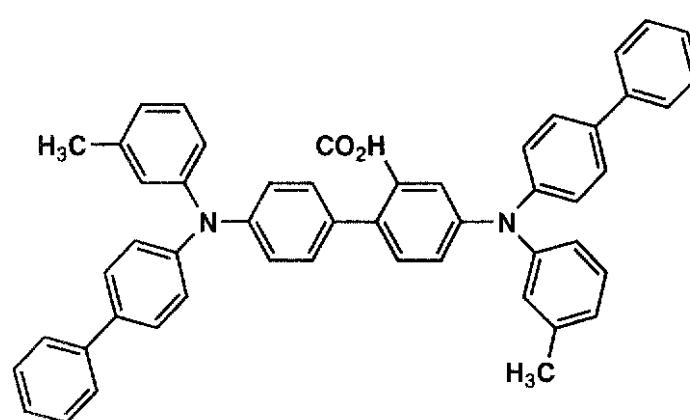
5-34



5-35

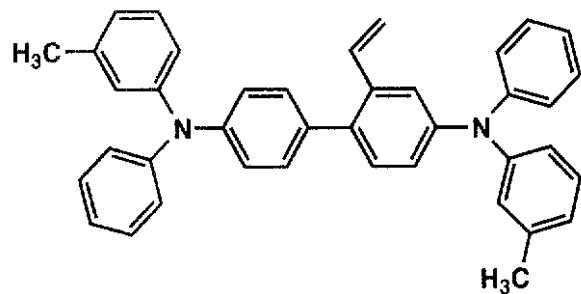


5-36



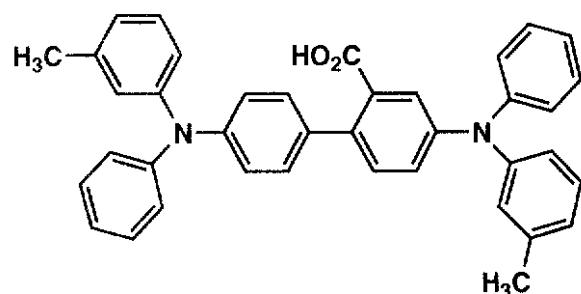
【 0 1 6 5 】
【 化 8 4 】

5-37



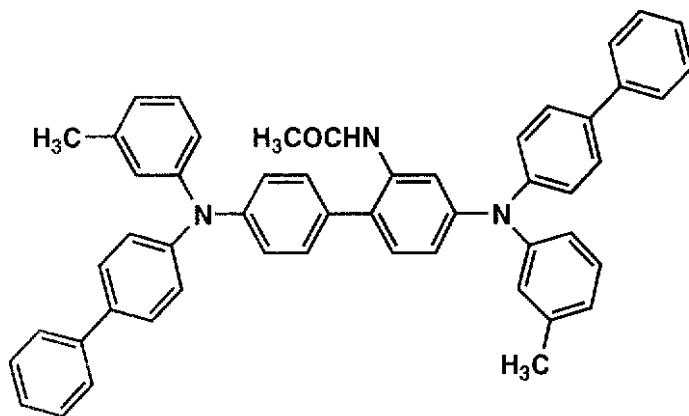
10

5-38



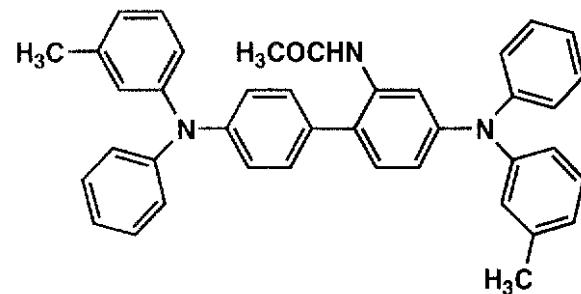
20

5-39



30

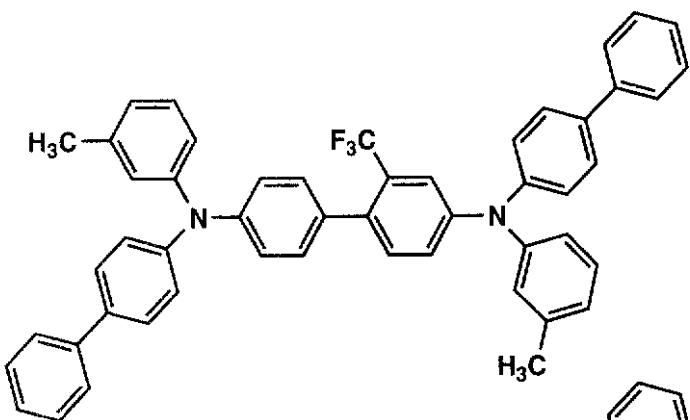
5-40



40

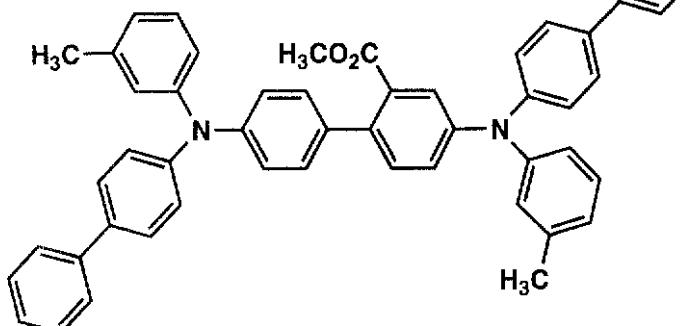
【0 1 6 6】
【化 8 5】

5-41



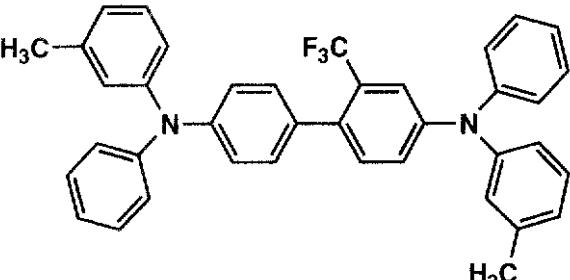
10

5-42

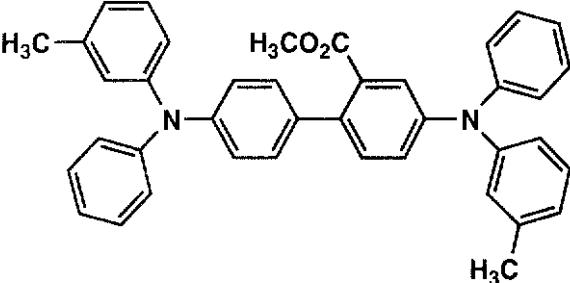


20

5-43

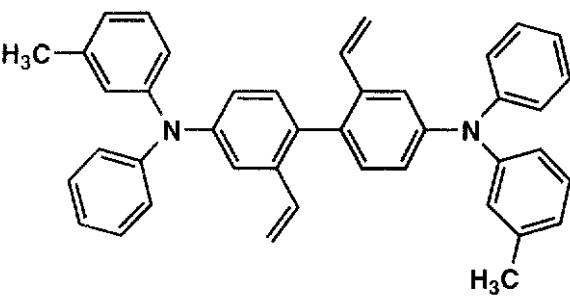


5-44



30

5-45

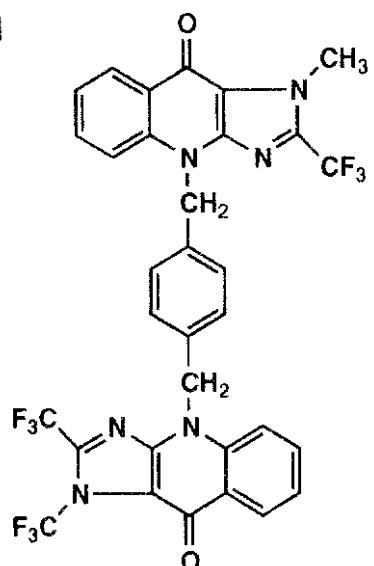


40

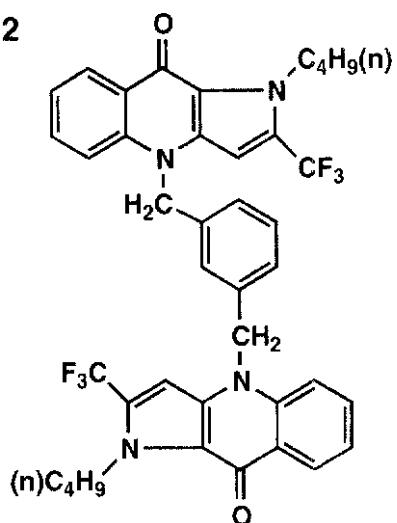
【 0 1 6 7 】

【化 8 6】

6-1

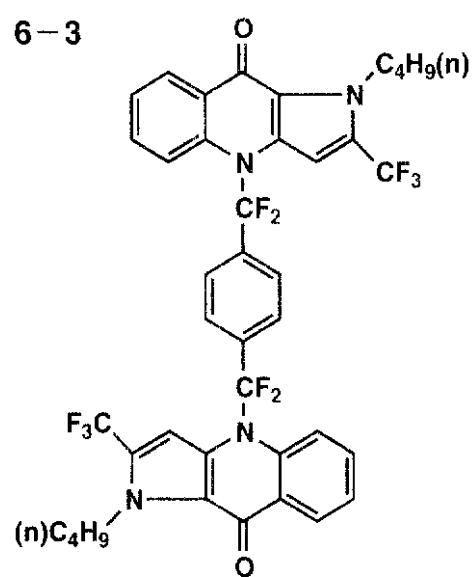


6-2

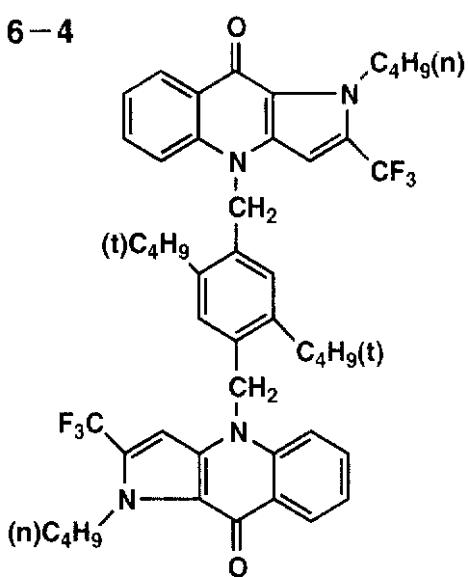


10

6-3

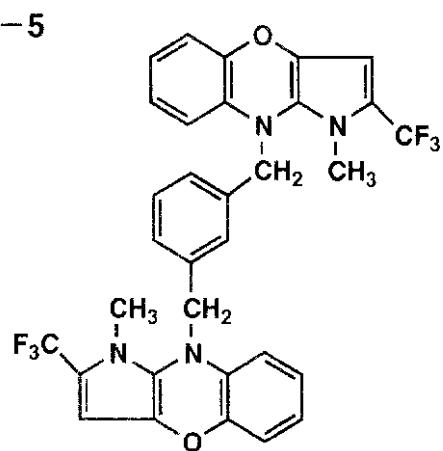


6-4



20

6-5



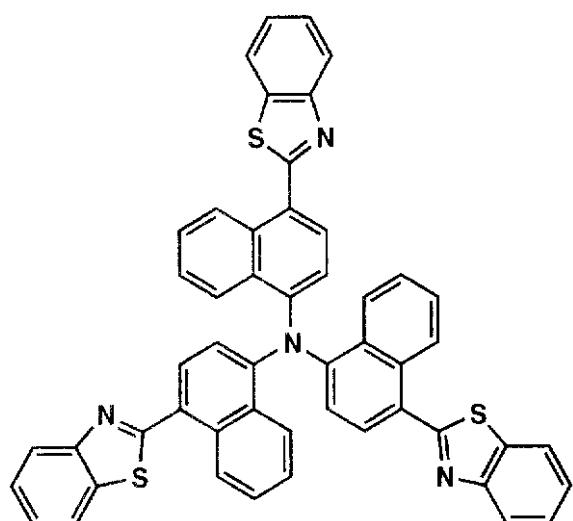
30

40

【 0 1 6 8 】

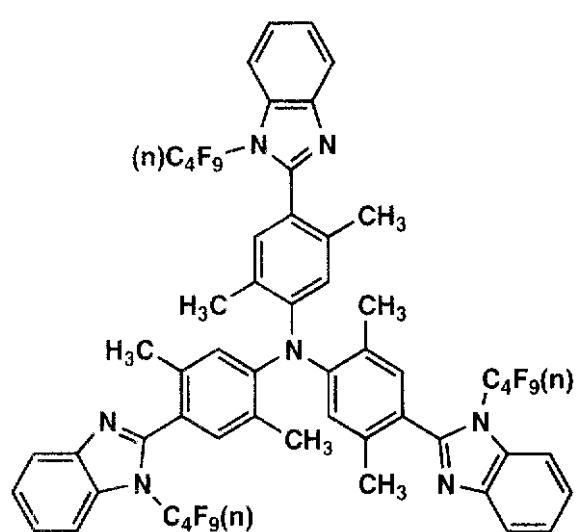
【 化 8 7 】

6-6



10

6-7



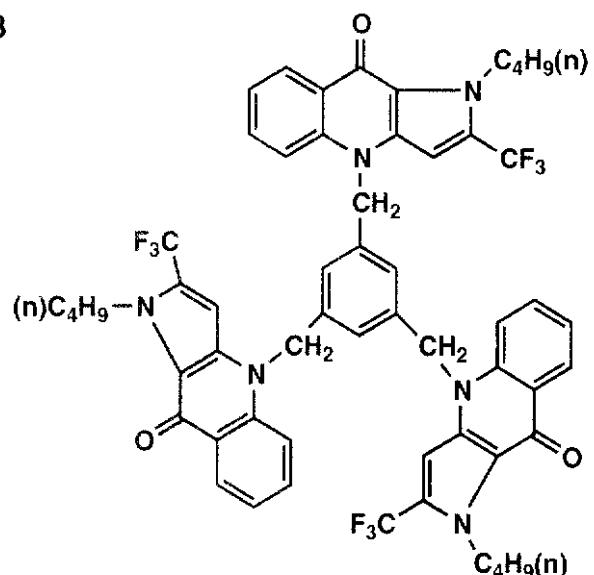
20

【 0 1 6 9 】

【 化 8 8 】

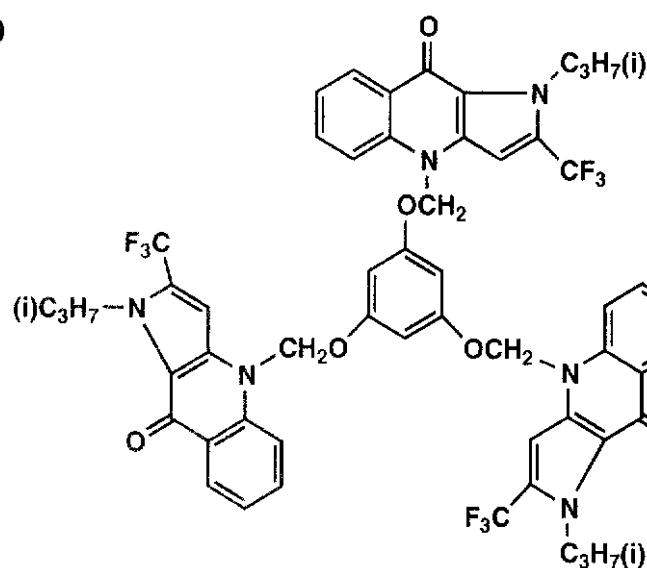
30

6-8



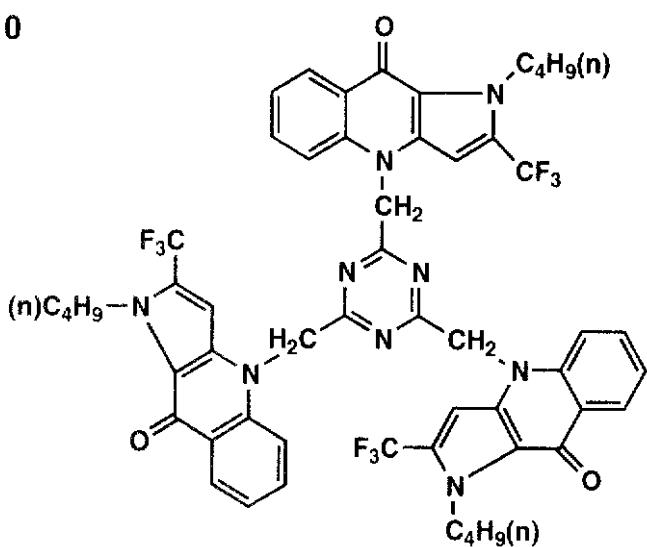
10

6-9



20

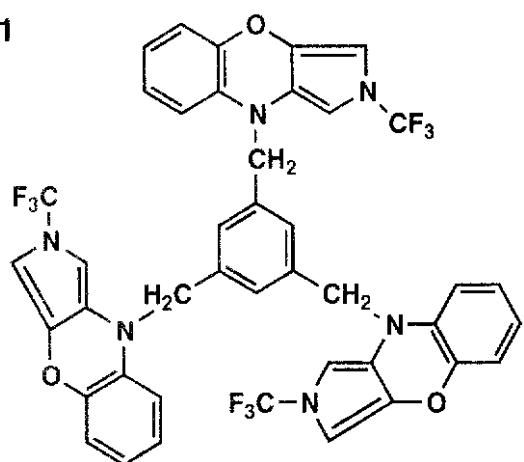
6-10



40

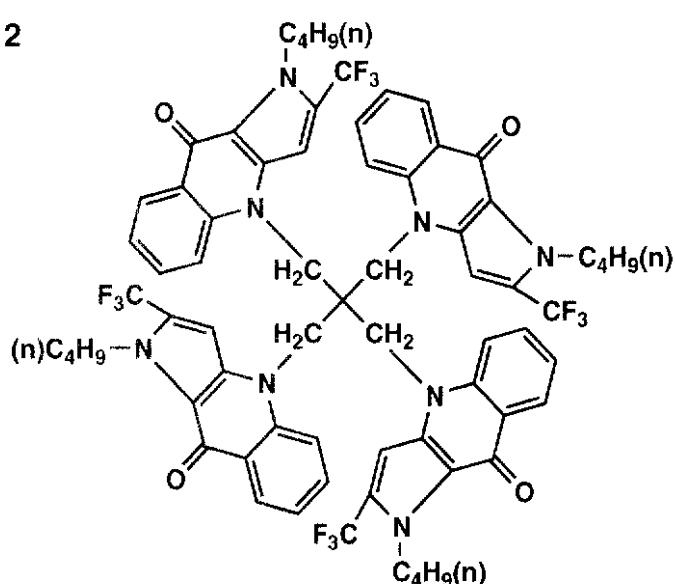
【 0 1 7 0 】
【 化 8 9 】

6-11



10

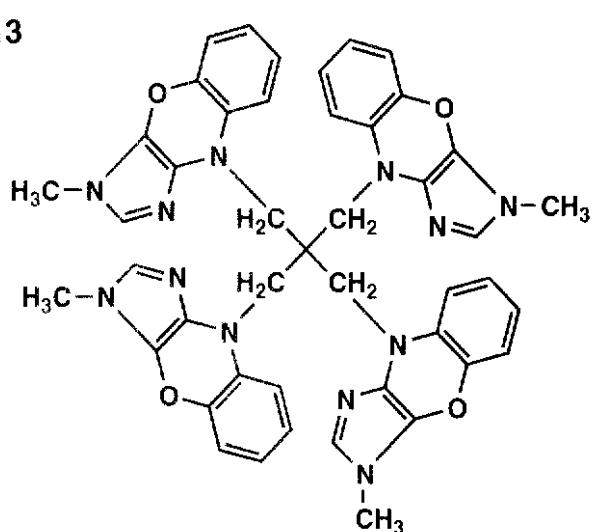
6-12



20

30

6-13

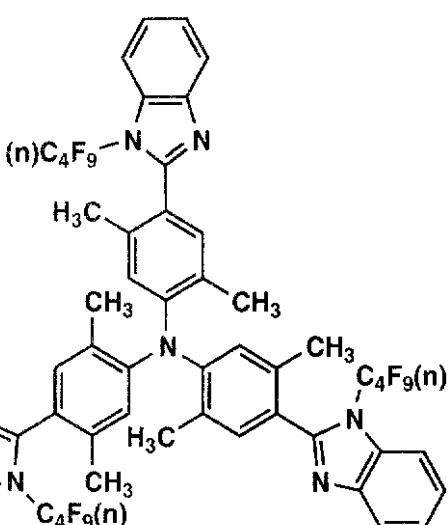


40

【0 1 7 1】

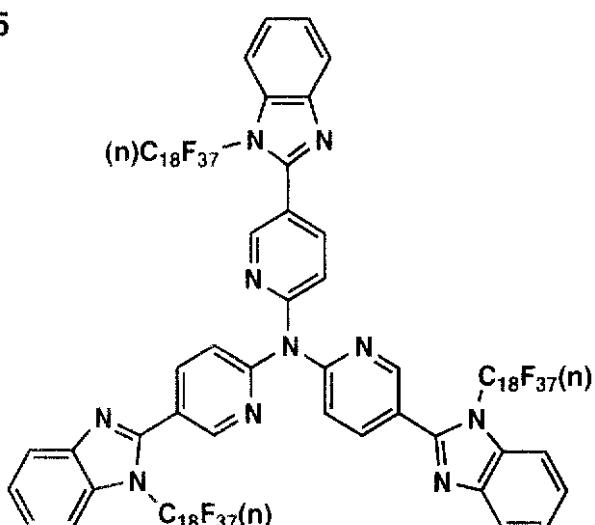
【化90】

6-14



10

6-15

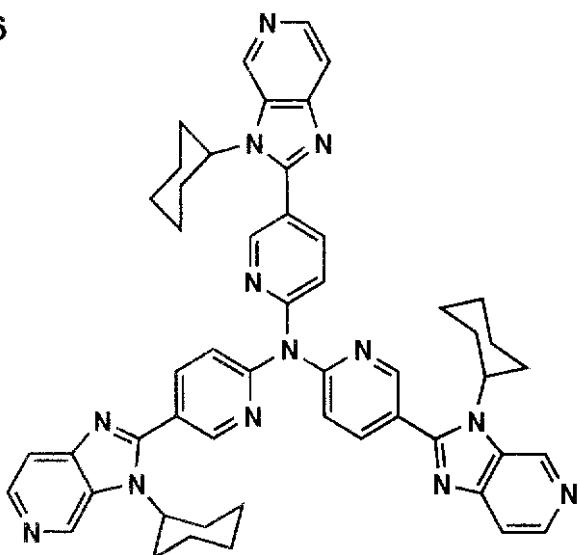


20

【 0 1 7 2 】
 【 化 9 1 】

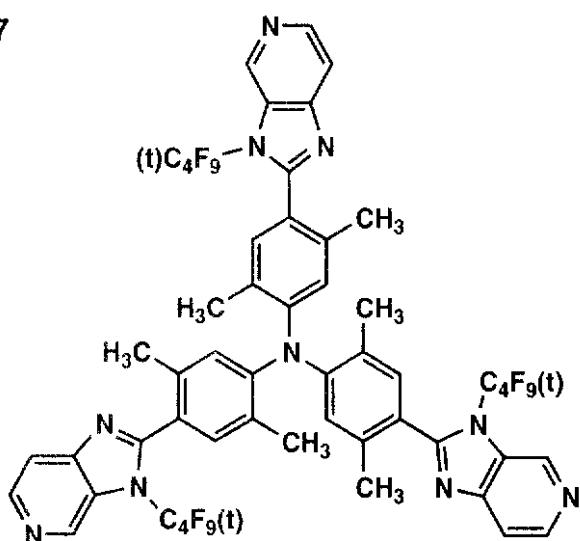
30

6-16



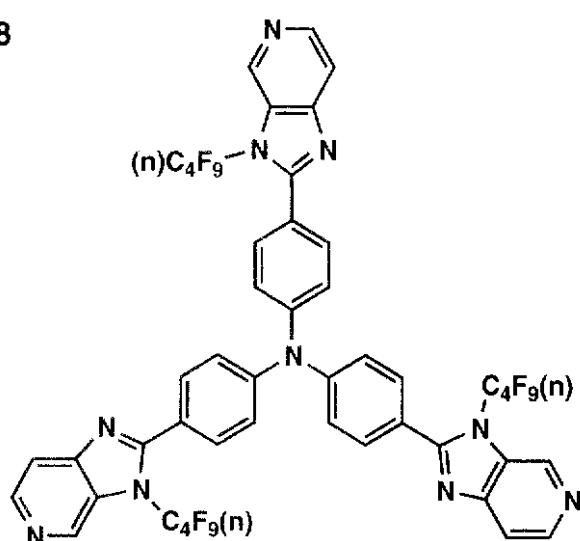
10

6-17



20

6-18



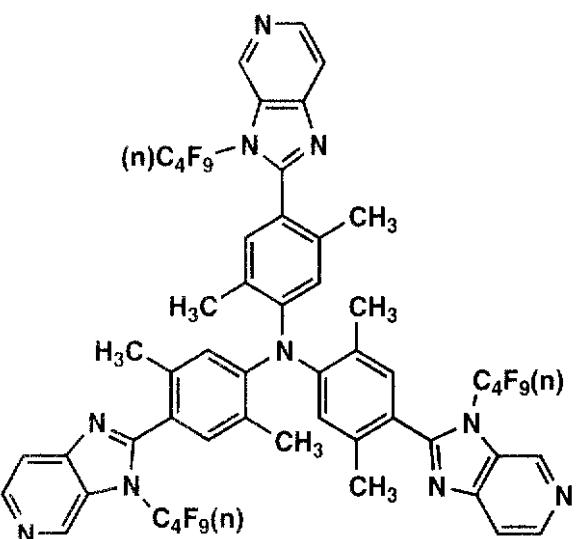
30

40

【 0 1 7 3 】

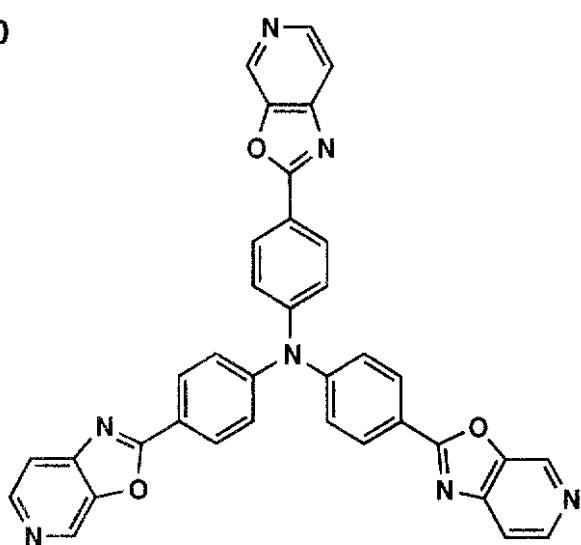
【 化 9 2 】

6-19



10

6-20

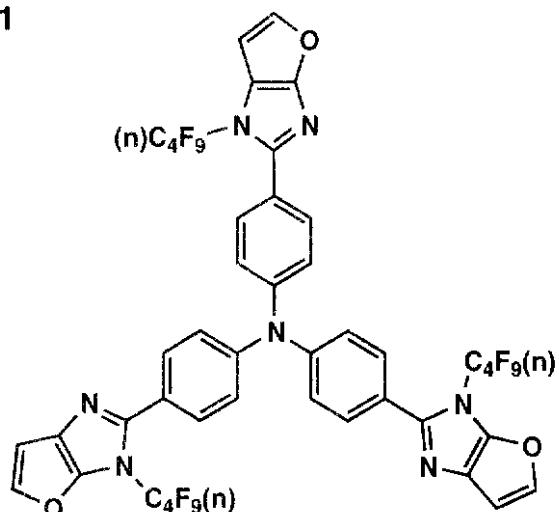


20

【 0 1 7 4 】

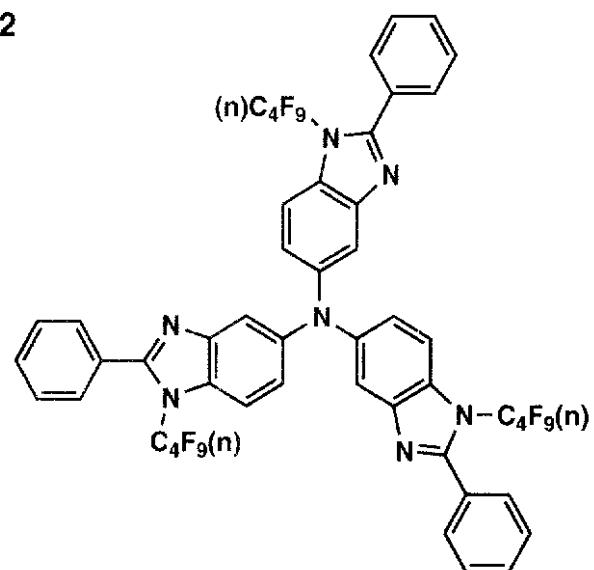
【 化 9 3 】

6-21



10

6-22

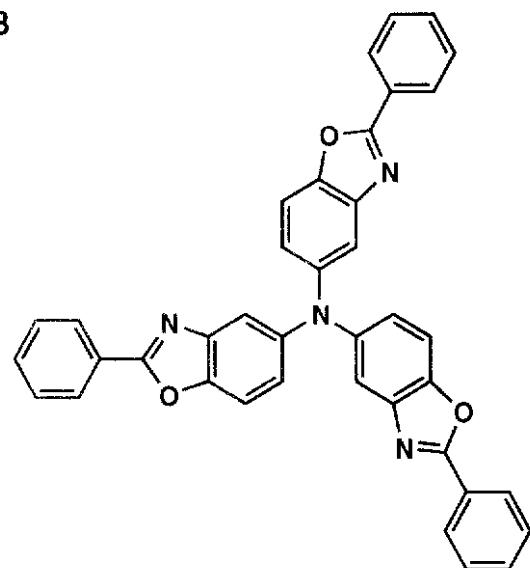


20

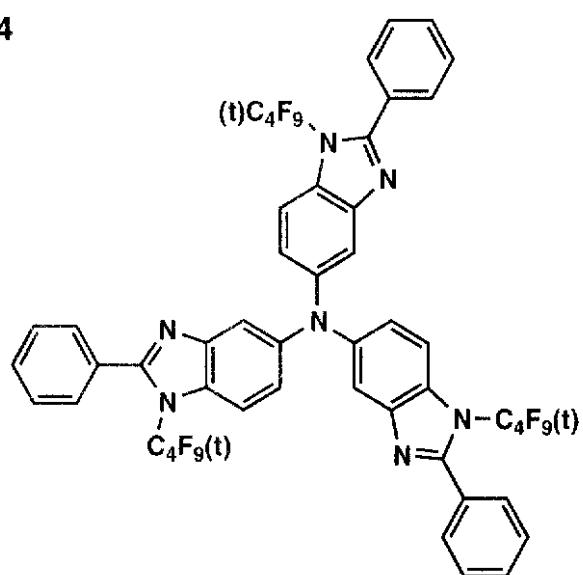
【 0 1 7 5 】
 【 化 9 4 】

30

6-23



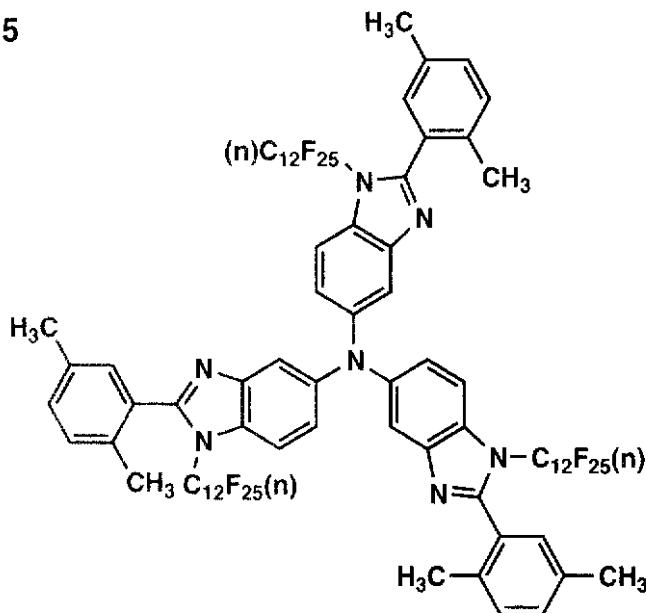
6-24



【 0 1 7 6 】

【 化 9 5 】

6-25



10

(0 1 7 7)

20

本発明でいうバンドギャップとは、化合物のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差を表し、イオン化ポテンシャル、及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは化合物の HOMO (最高被占分子軌道) レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質の LUMO (最低空分子軌道) レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。尚、上記イオン化ポテンシャルと電子親和力の差は、化合物の吸収スペクトルの吸収端から換算することが可能であり、本発明では、化合物をガラス上に 100 nm 蒸着したときの蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長 $Y \text{ nm}$ を以下の換算式を用いて $X \text{ (eV)}$ に換算して求めることができる。

[0 1 7 8]

30

$$X = 1 \ 2 \ 4 \ 0 \ / \ Y$$

以下、発光層について説明する。

[0 1 7 9]

ここでいう発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する蛍光性化合物を含有する層のことを指す。通常、エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）は一対の電極の間に発光層を挟持した構造をとる。本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファー層および陰極バッファー層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。

〔 0 1 8 0 〕

40

具体的には

- (i) 陽極 / 発光層 / 陰極
(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
(iii) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
(v) 陽極 / 陽極バッファー層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極バッファー層 / 陰極などで示される構造がある。

〔 0 1 8 1 〕

上記化合物を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜を形成する方法があるが、特に分子堆積膜

50

であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）と、凝集構造、高次構造の相違やそれに起因する機能的な相違により区別することができる。

【0182】

また、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの接着材と共に発光材料として上記化合物を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドル法などにより塗布して薄膜形成することにより得ることができる。

【0183】

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。 10

【0184】

ここで、本発明に記載の燐光性化合物は、具体的には、重金属錯体系化合物であり、好ましくは元素の周期律表でVII属の金属を中心金属とする錯体系化合物であり、さらに好ましくは、オスミウム、イリジウムまたはプラチナ錯体系化合物である。これらのうち特にイリジウムが好ましい。

【0185】

これらの燐光性化合物としては、前記のように燐光量子収率が、25において0.001以上である他、前記ホストとなる蛍光性化合物の蛍光極大波長よりも長い燐光発光極大波長を有するものであり、これにより、例えば、ホストとなる蛍光性化合物の発光極大波長より長波の燐光性化合物をもちいて燐光性化合物の発光、即ち三重項状態を利用した、ホスト化合物の蛍光極大波長よりも長波において電界発光するEL素子を得ることができる。燐光性化合物の濃度は上記ホスト化合物に対して0.01～1.5モル%が好ましい。より好ましくは、2～10%である。 20

【0186】

本発明において、ホスト化合物は、ガラス転移温度(T_g)が高い、熱安定性の高いものが有機エレクトロルミネッセンス素子の材料として好ましい。 T_g は100度以上であることが好ましい。

【0187】

又、これらの化合物は分子量は600以上であることが好ましい。この範囲内の分子量であると発光層を真空蒸着法により容易に作製することができ、有機EL素子の製造が容易になる。さらに、有機EL素子中における蛍光性化合物の熱安定性もよくなる。 30

【0188】

前記蛍光性化合物はホスト化合物として用いられるが、正孔輸送層或いは正孔注入層に用いてもよく優れた効果を発揮する。

【0189】

次に正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等発光層と組み合わせてEL素子を構成するその他の層について説明する。

【0190】

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極、電子注入層又は電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層、正孔輸送層の材料（以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という）については、前記の陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する性質をもつものであれば特に制限はなく、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。 40

【0191】

上記正孔注入材料、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。この正孔注入材料、正孔輸送材料としては、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ゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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などが挙げられる。正孔注入材料、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。

10

【0192】

上記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 - ピフェニル] - 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、さらには、前記ホスト化合物としてあげたトリアリールアミン化合物、ビフェニール化合物が特に好ましく、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(MT DATA)なども挙げられる。

20

【0193】

さら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。

【0194】

また、p型 - Si、p型 - SiCなど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。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、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、LB法など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。正孔注入層、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 ~ 5μm程度である。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

40

【0195】

さらに、必要に応じて用いられる電子輸送層は、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。

【0196】

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

50

ンペリレンなど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などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

【0197】

さら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。

【0198】

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-ジブロモ-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)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又は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。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基など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。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など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。

10

20

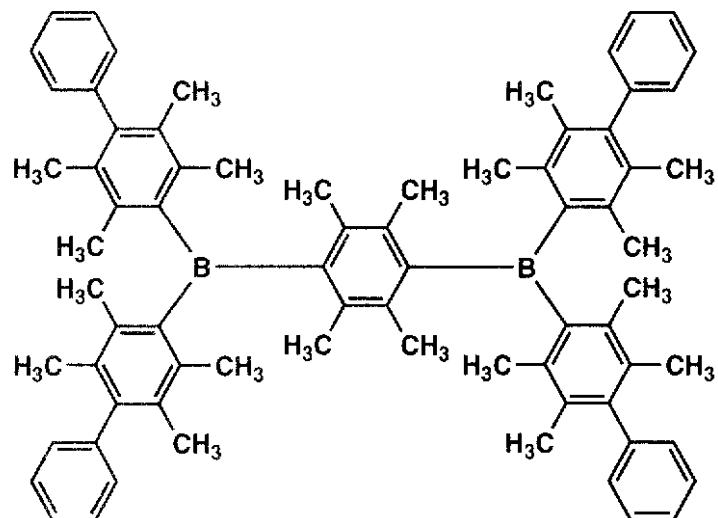
【0199】

電子輸送層に用いる好ましい化合物としては、以下に挙げるホウ素化合物が挙げられる。これらの化合物は又、前記磷光性化合物のホスト化合物として用いることもできる。

【0200】

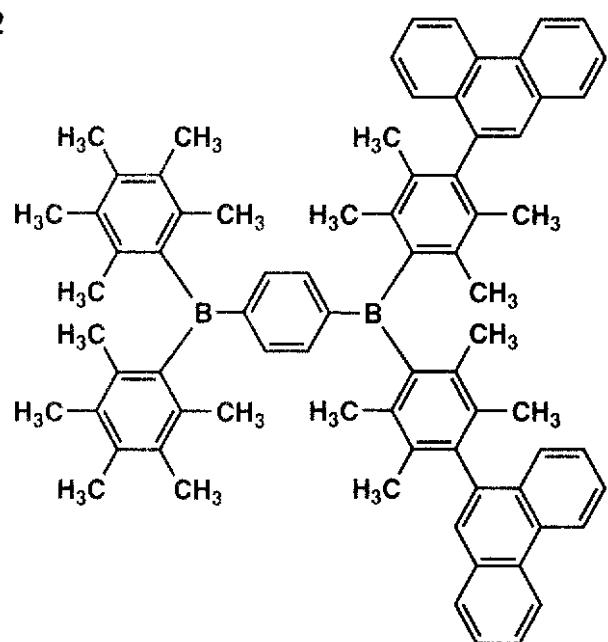
【化96】

7-1



10

7-2



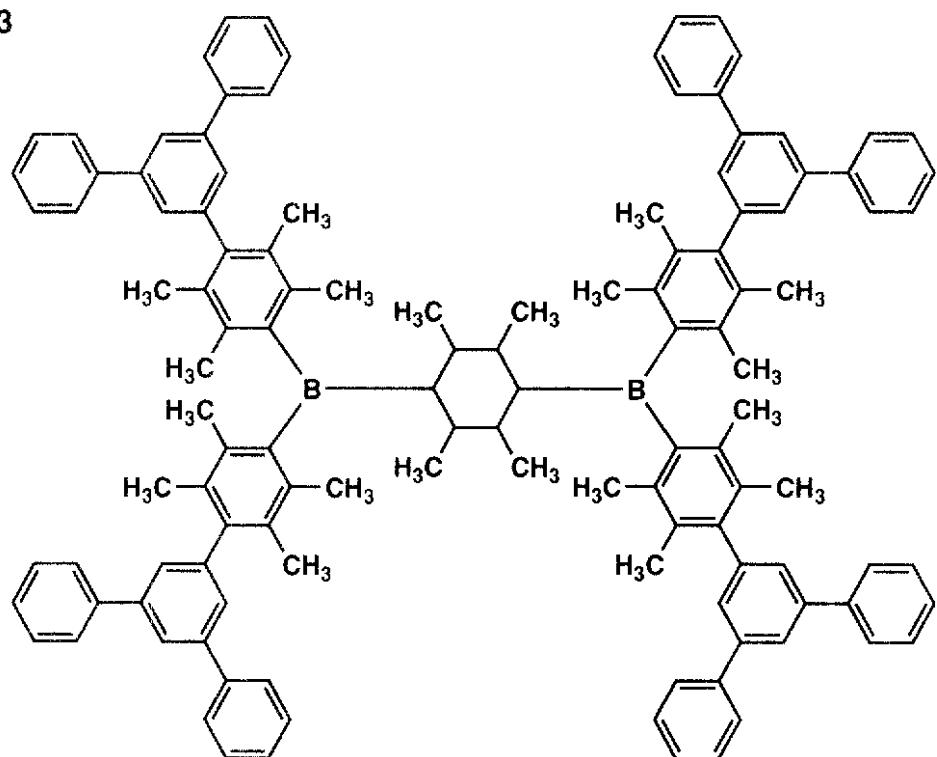
20

30

【0 2 0 1】

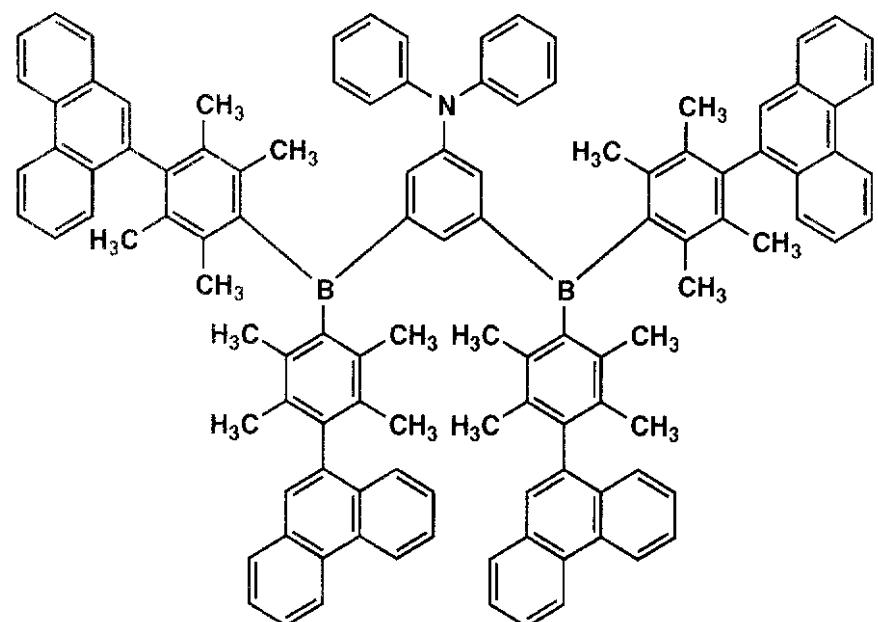
【化 9 7】

7-3



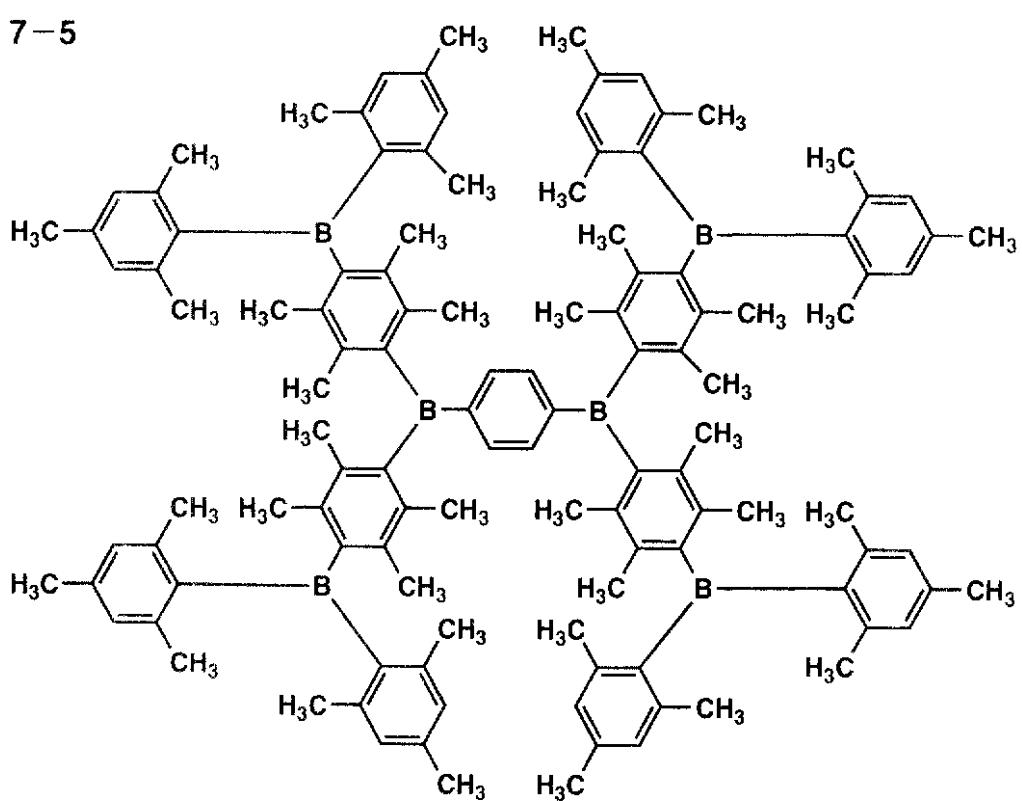
【0 2 0 2】
【化98】

7-4



10

7-5

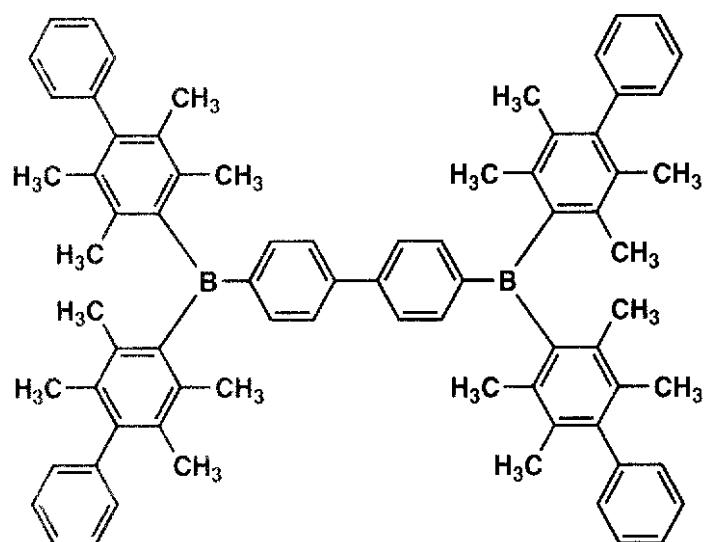


30

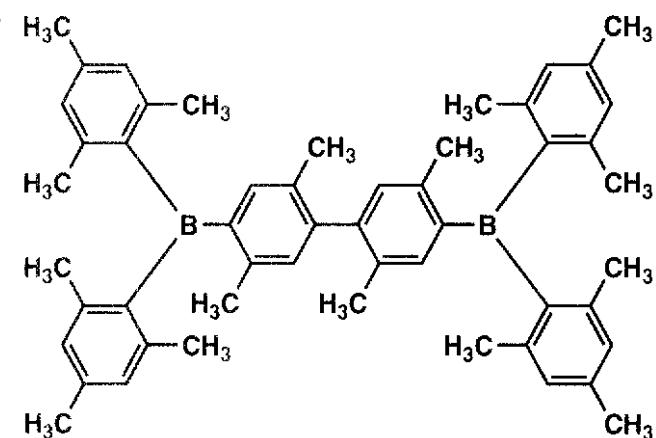
40

【0 2 0 3】
【化 9 9】

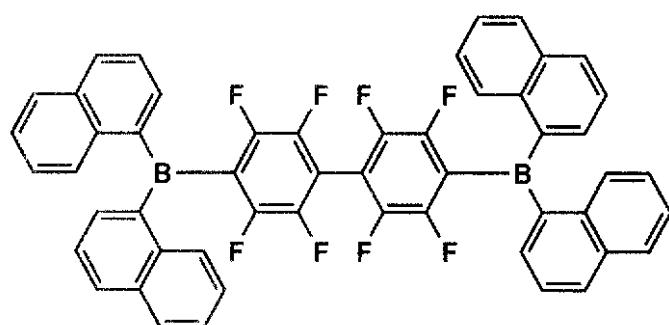
7-6



7-7



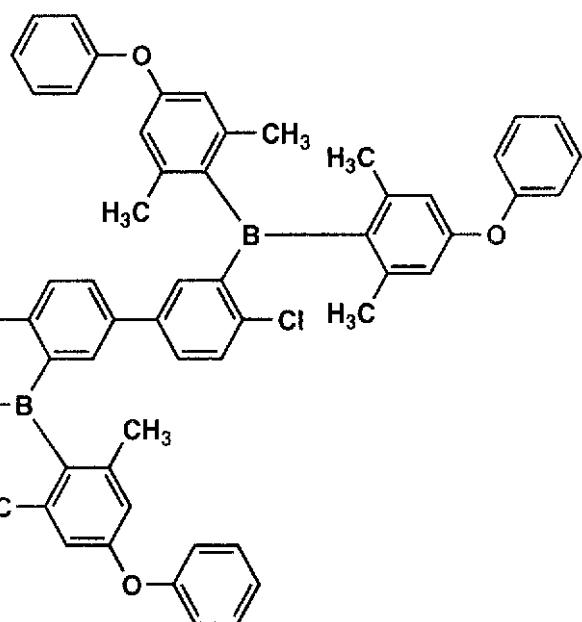
7-8



【 0 2 0 4 】
【 化 1 0 0 】

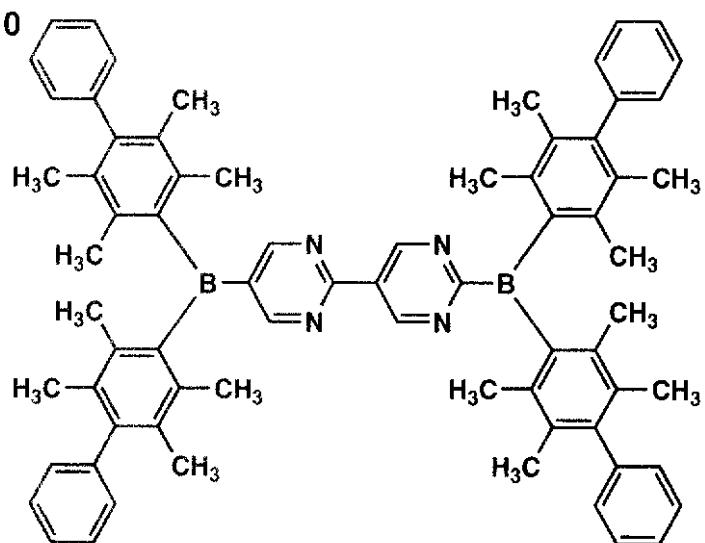
40

7-9



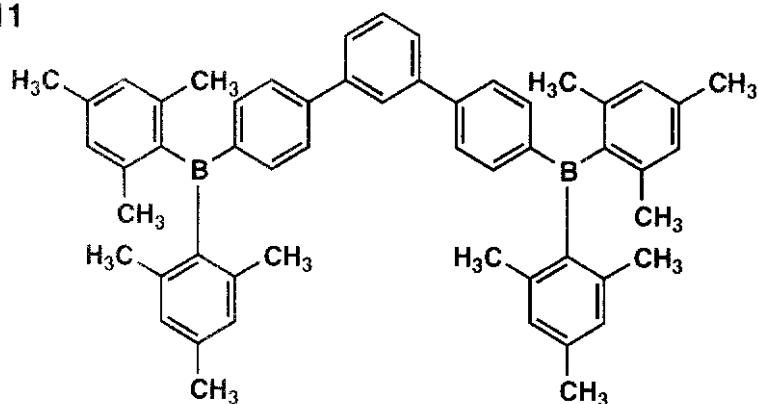
10

7-10



20

7-11

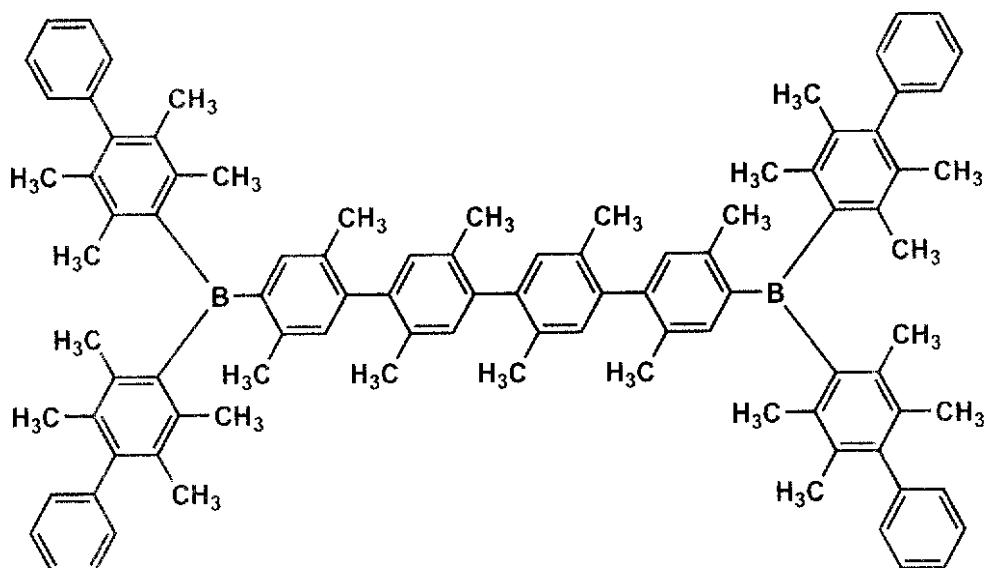


30

40

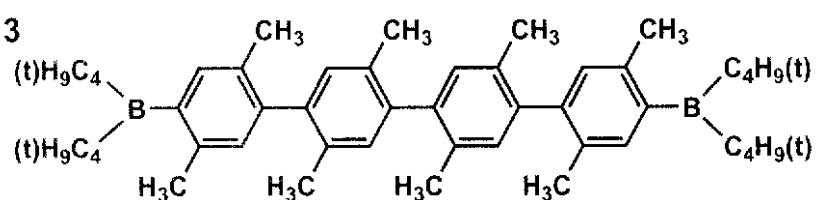
【 0 2 0 5 】
 【 化 1 0 1 】

7-12



10

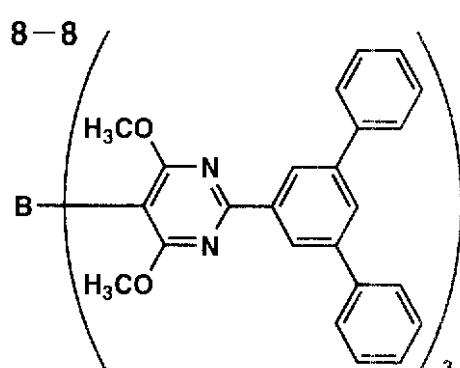
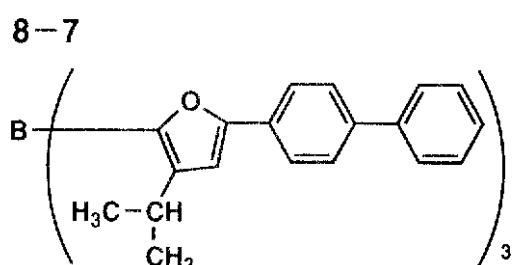
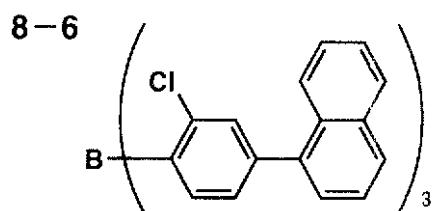
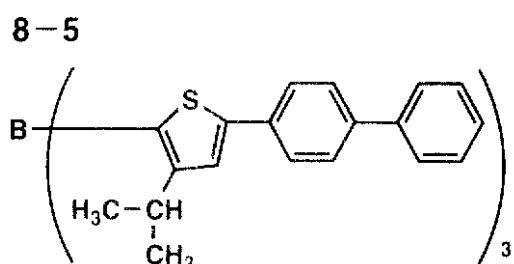
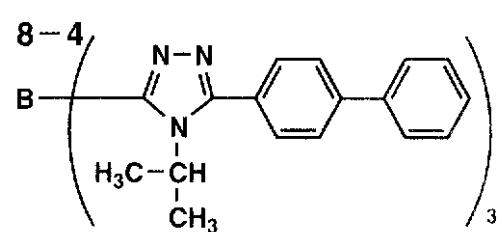
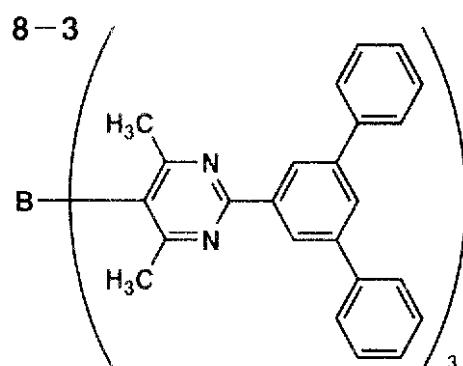
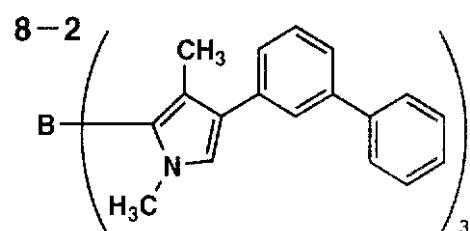
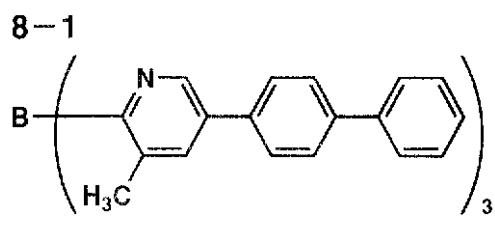
7-13



【 0 2 0 6 】

【 化 1 0 2 】

30



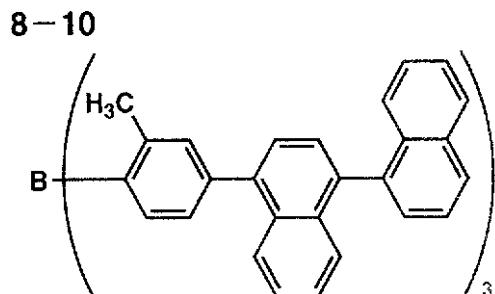
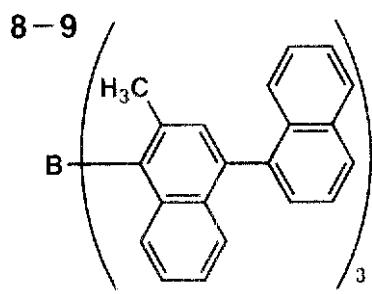
【 0 2 0 7 】
【 化 1 0 3 】

10

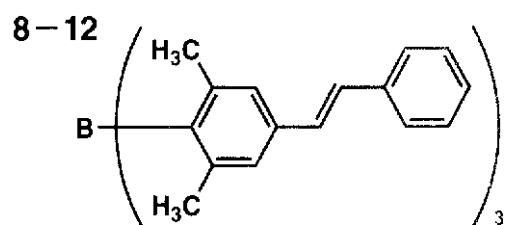
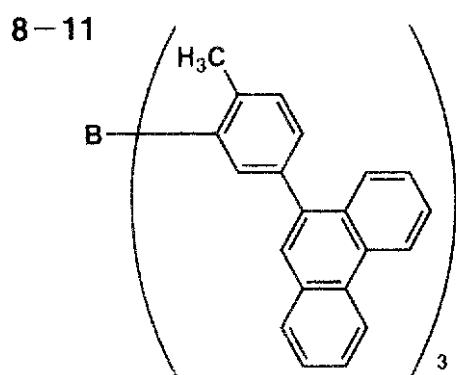
20

30

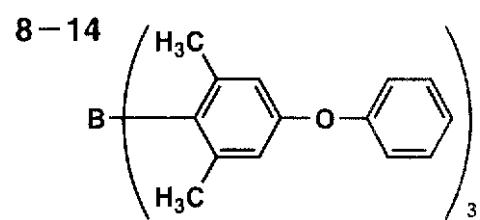
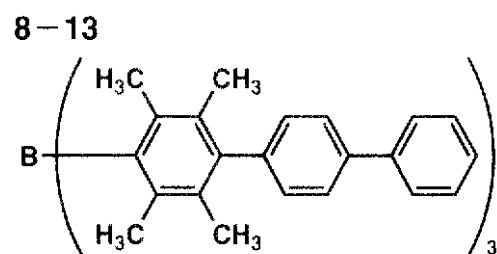
40



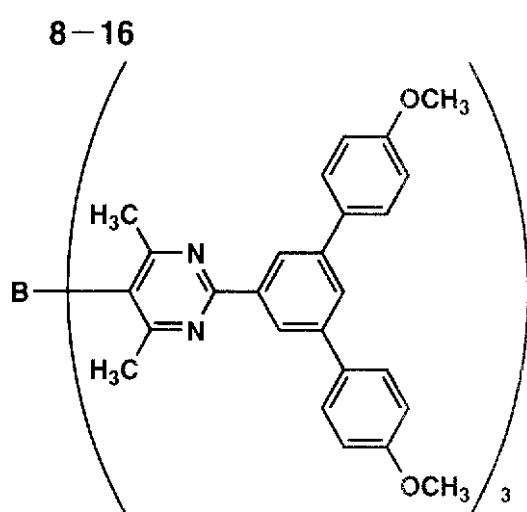
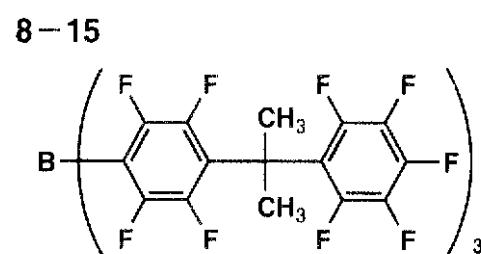
10



20

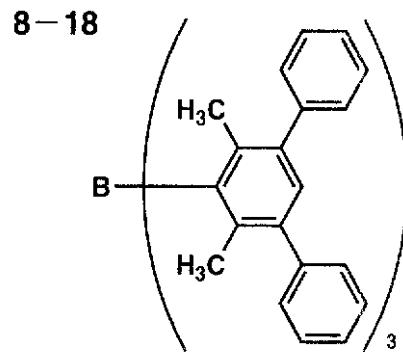
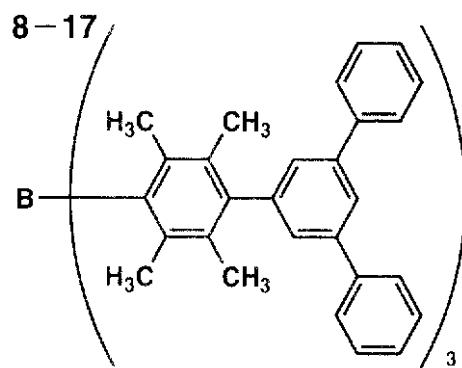


30

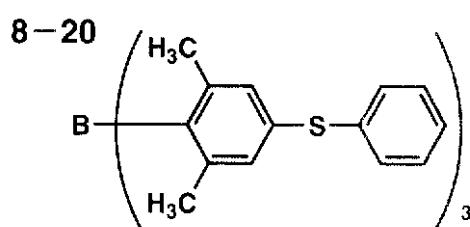
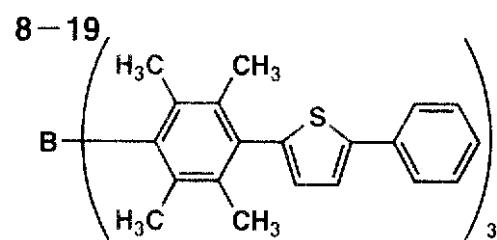


40

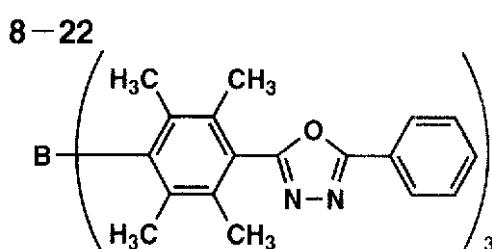
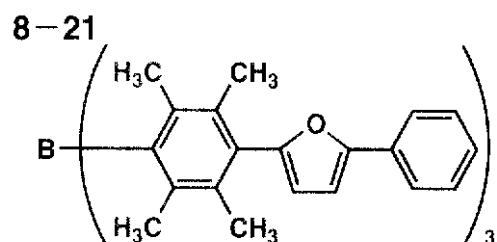
【0208】
【化104】



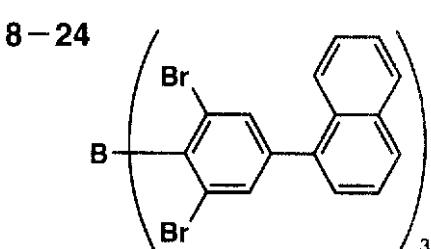
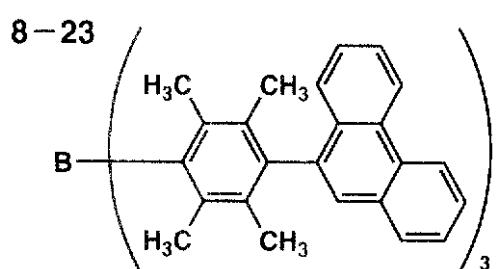
10



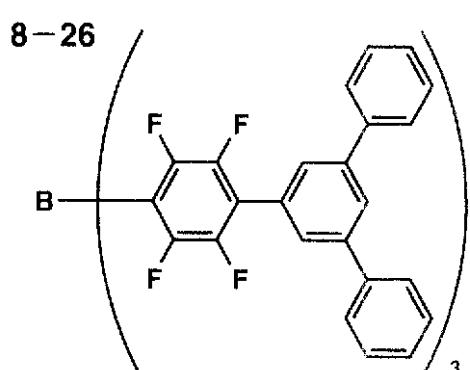
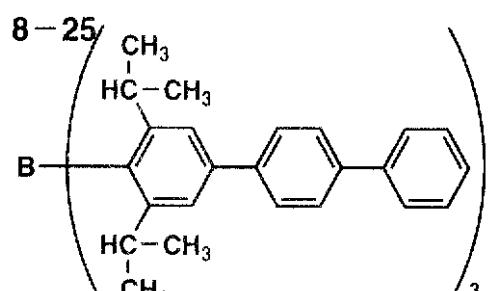
20



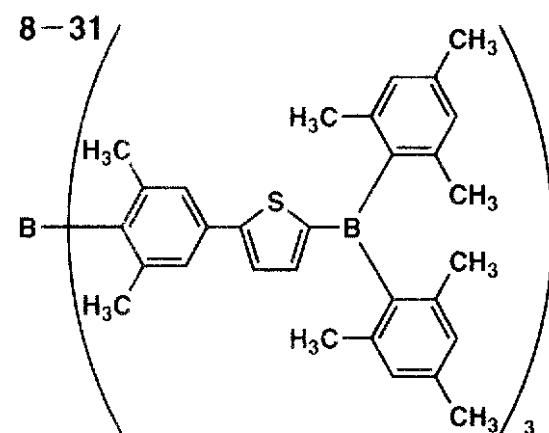
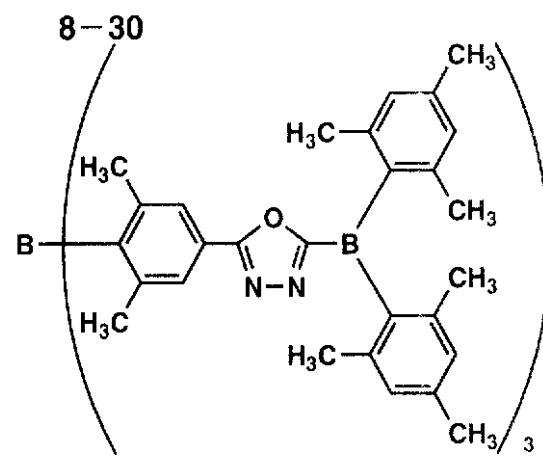
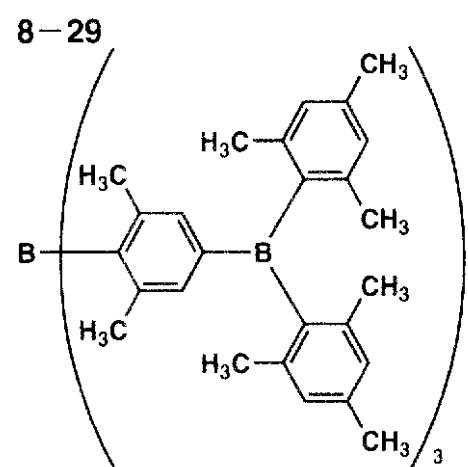
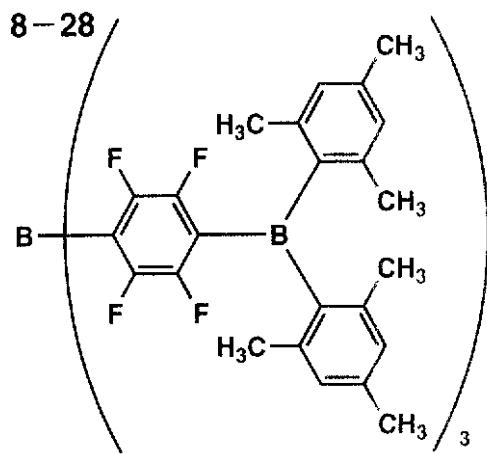
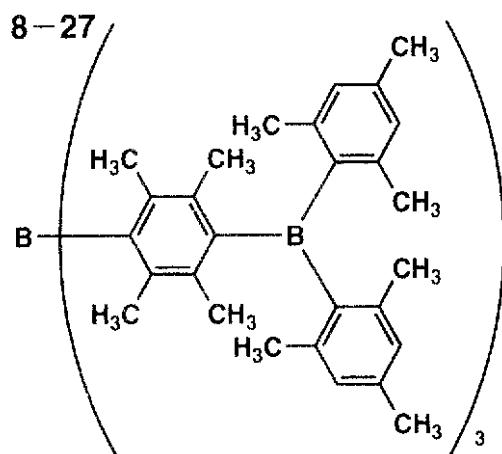
30



40



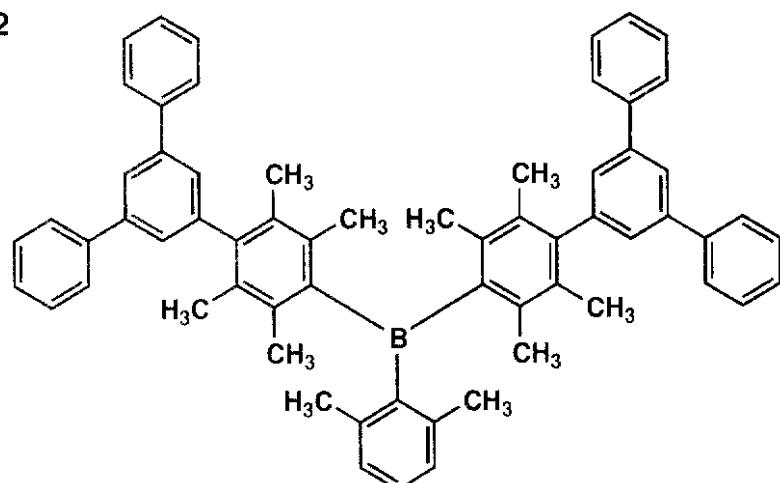
【 0 2 0 9 】
【 化 1 0 5 】



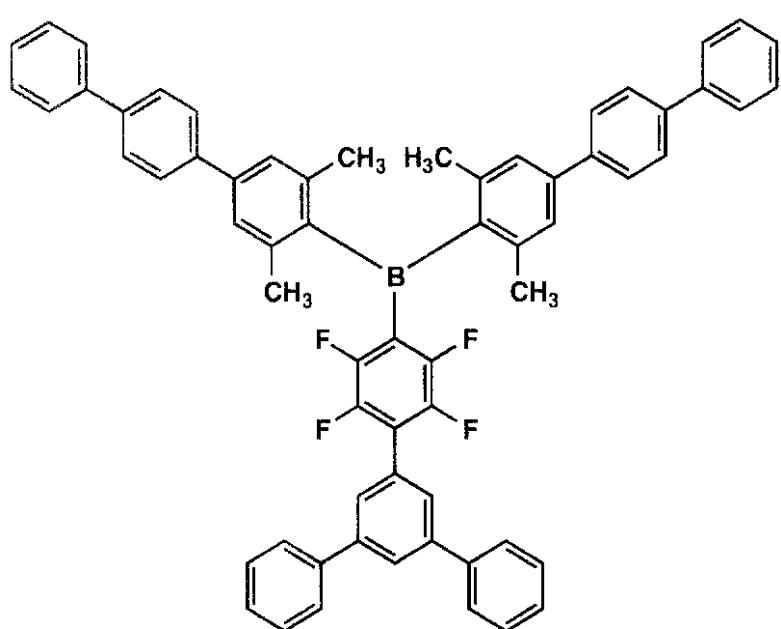
40

【0 2 1 0】
【化106】

8-32



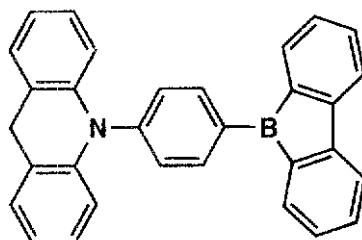
8-33



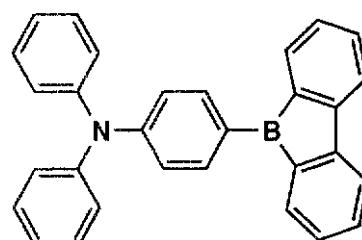
【 0 2 1 1 】

【 化 1 0 7 】

9-1

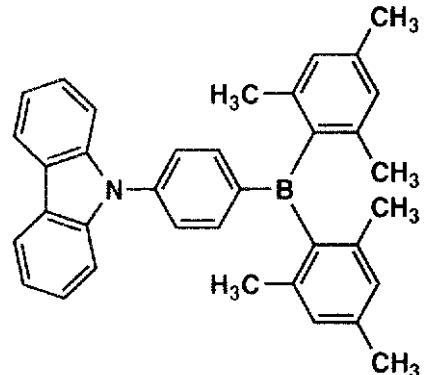


9-2



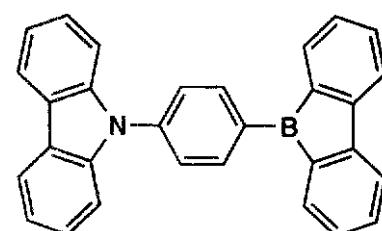
10

9-3



20

9-4



30

【0212】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

40

【0213】

又、本発明においては、蛍光性化合物は発光層のみに限定することではなく、発光層に隣接した正孔輸送層、または電子輸送層に前記発光性化合物のホスト化合物となる蛍光性化合物と同じ領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有させてもよく、それにより更にEL素子の発光効率を高めることができる。これらの正孔輸送層や電子輸送層に含有される蛍光性化合物としては、発光層に含有されるものと同様に蛍光極大波長が350nmから440nm、更に好ましくは390nm～410nmの範囲にある蛍光

50

性化合物が用いられる。

【0214】

また、別の形態では、ホスト化合物としての蛍光性化合物（A）と燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有するもう一つの蛍光性化合物（B）を少なくとも1種含有する場合もある。この場合、蛍光性化合物（A）と燐光性化合物から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性化合物（B）からの発光が得られる。蛍光性化合物（B）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。ここで、蛍光量子収率は10%以上、特に30%以上が好ましい。具体的には、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などが挙げられる。

10

【0215】

ここでの蛍光量子収率も、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362ページ（1992年版、丸善）に記載の方法により測定することが出来、本発明においては、テトラヒドロフラン中で測定する。

【0216】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなど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。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

20

【0217】

光透過性プラスチックフィルムとしては、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。

【0218】

次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなるEL素子の作製法について説明する。

30

【0219】

まず適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陽極を作製する。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、電子輸送層／電子注入層からなる薄膜を形成させる。

【0220】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファー層（電極界面層）を存在させてもよい。

【0221】

バッファー層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のこと（「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」（第123頁～第166頁）に詳細に記載されており、陽極バッファー層と陰極バッファー層とがある。

40

【0222】

陽極バッファー層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号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ー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、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ー層等が挙げられる。

50

【0223】

陰極バッファー層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号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ー層、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ー層、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ー層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

【0224】

上記バッファー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0.1~100nmの範囲が好ましい。

【0225】

さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「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)」の第237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層などのような機能層を有していても良い。

【0226】

バッファー層は、陰極バッファー層または陽極バッファー層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0227】

次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0228】

この有機EL素子における陽極としては、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などの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0229】

上記陽極は、蒸着やスパッタリングなどの方法により、これらの電極物質の薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー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/以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0230】

一方、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(A_{1.2}O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化など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(A_{1.2}O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、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/以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上するので好都合である。

10

20

30

40

50

【0231】

次に有機EL素子の作製方法について説明する。

薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に、真空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、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～450、真空度 10^{-6} ～ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0232】

前記の様に、適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陽極を作製した後、該陽極上に前記の通り正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる各層薄膜を形成させた後、その上に陰極用物質からなる薄膜を1μm以下、好ましくは50～200nm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など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。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫してこの様に正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、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5～40V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。さらに、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。

【0233】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0234】

実施例1

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i-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。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つのモリブデン製抵抗加熱ポートに、1-57、3-1、比較化合物1、BC、Alq3をそれぞれ入れ真空蒸着装置に取付けた。

【0235】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、1-57の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1～0.2nm/secで透明支持基板に膜厚50nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。さらに、3-1の入った前記加熱ポートと比較化合物1の入ったポートをそれぞれ独立に通電して3-1と比較化合物1の蒸着速度が100:7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。

【0236】

ついで、BCの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1～0.2nm/secで厚さ10nmの電子輸送層を設けた。更に、Alq3の入った前記加熱ポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1～0.2nm/secで膜厚40nmの電子注入層を設けた。

【0237】

次に、真空槽をあけ、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を設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、マグネシ

10

20

30

40

50

ウム入りのポートに通電して蒸着速度1.5~2.0 nm/secでマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1 nm/secで銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極(200 nm)とすることにより比較用有機EL素子OLED1-1を作製した。図1に有機EL素子OLED1-1の構成を示す模式図を示した。

【0238】

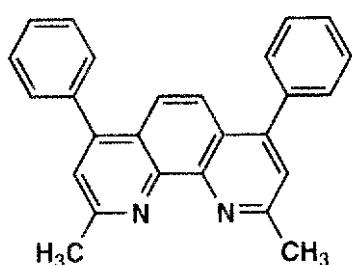
上記有機EL素子OLED1-1の比較化合物1を表1に記載の化合物に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-2~14を作製した。

【0239】

【化108】

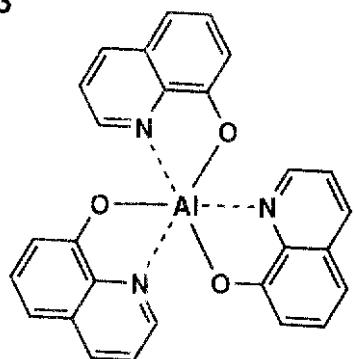
10

BC



20

Alq3

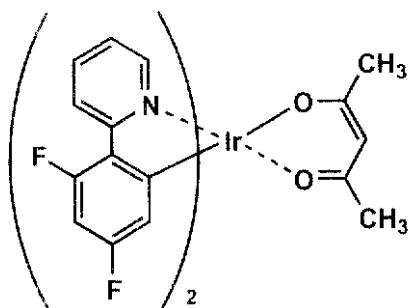


30

【0240】

【化109】

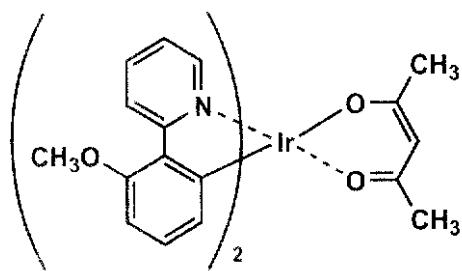
比較化合物1



$\theta = 0.8^\circ$
 σ_p の総和: 0.12
 $E_s: -0.46$

10

比較化合物2



$\theta = 8.1^\circ$
 σ_p の総和: -0.27
 $E_s: -0.55$

20

【0241】

これらの素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度(L) [cd/m^2]、外部取り出し量子効率(%)および輝度の半減する時間(半減寿命)を測定した。また、点灯開始時の色度を測定し、CIE色度図上での色名を評価した。

30

【0242】

発光輝度 [cd/m^2] については、ミノルタ製CS-1000を用いて測定した。

【0243】

尚、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 $\times 100$ であり、外部取り出し量効率の測定法は、分光放射輝度計CS-1000により測定した発光スペクトルを各波長の光子のエネルギーから380~780nmの光子数を求め、さらにランバーシアン仮定に基づき発光面から発光した光子数を求めた。また、電流量から電子数は求めた。

【0244】

発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1を100とした時の相対値で表し、外部取り出し量子効率も有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1を100とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間(半減寿命)は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1の輝度が半減する時間を100とした相対値でそれぞれ表した。色名についてはそれぞれの素子の色度図上での色相を表した。結果を表3に示す。

40

【0245】

【表3】

		発光 輝度	量子 効率	半減 寿命	色名	θ	$\Sigma \delta_p$	備考
OLED1-1	比較化合物1	100	100	100	Bluish Green	0.8	0.12	比較
OLED1-2	比較化合物2	105	110	50	Green	8.1	-0.27	比較
OLED1-3	20	155	146	172	Blue Green	35.1	—	参考例
OLED1-4	4	140	138	155	Greenish Blue	26.3	0.54	参考例
OLED1-5	13	148	140	181	Blue Green	23.0	—	参考例
OLED1-6	12	150	141	162	Bluish Green	4.7	1.08	参考例
OLED1-7	41	175	153	188	Greenish Blue	15.1	0.41	本発明
OLED1-8	31	169	150	177	Greenish Blue	13.5	0.46	参考例
OLED1-9	16	138	131	128	Bluish Green	31.1	—	参考例
OLED1-10	43	188	164	203	Greenish Blue	14.5	—	参考例
OLED1-11	10	121	129	144	Bluish Green	18.4	—	参考例
OLED1-12	6	161	135	170	Bluish Green	38.3	—	参考例
OLED1-13	28	160	149	178	Blue Green	13.8	0.54	参考例
OLED1-14	27	154	158	169	Blue Green	15.1	—	参考例

【0246】

本発明において望ましい発光色（色名）は次の序列である

（望ましい）Blue > Greenish Blue > Blue Green > Bluish Green > Green（望ましくない）

表1より、比較化合物1を用いた素子は発光輝度、量子効率、半減寿命ともかなり良好ではあるが、発光色がBluish Greenであることから、青色発光を目的とする本発明においては望ましいとは言えない。さらに比較化合物2を用いた素子では発光色がGreenとなってしまい本発明の趣旨から全くはずれてしまい、その他の性能も比較化合物1を用いた素子よりも悪い。比較化合物3を用いた素子では発光色がGreenish Blueであり、比較化合物1を用いた素子よりも好ましいが、発光輝度、量子効率および半減寿命が著しく低い。

【0247】

これらに対し本発明の化合物を用いた有機EL素子は、発光輝度、量子効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。また発光色の点でも比較化合物1を用いた素子と同等またはそれ以上の好ましい色であることがわかった。

【0248】

また、上記有機EL素子OLED1-1の比較化合物1を比較化合物3に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-15を作製した。発光色はBluish Greenであった。さらに、比較化合物3を化合物120に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-15と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-16を作製した。発光色はBlue Greenであった。有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-15の発光輝度、外部取出し量子効率、半減寿命をそれぞれ100とした場合、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-16の発光輝度、外部取出し量子効率、半減寿命はそれぞれ146、152、147となった。以上の結果から、プラチナを用いた場合でも発光輝度、量子効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。また発光色の点でも比較化合物3を用いたよりもより青味が強く好ましい色であることがわかった。

【0249】

同様に上記有機EL素子OLED1-1の比較化合物1を比較化合物4に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-17を作製した。発光色はBluish Greenであった。

10

20

30

40

50

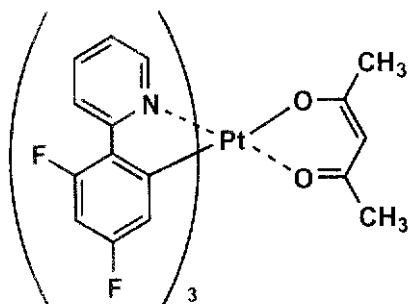
さらに、比較化合物4を化合物145に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-17と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-18を作製した。発光色はBlue Greenであった。有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-17の発光輝度、外部取り出し量子効率、半減寿命をそれぞれ100とした場合、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-18の発光輝度、外部取り出し量子効率、半減寿命はそれぞれ143、144、136となった。以上の結果から、オスミウムを用いた場合でも発光輝度、量子効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。また発光色の点でも比較化合物4を用いたよりも好ましい色であることがわかった。

【0250】

【化110】

10

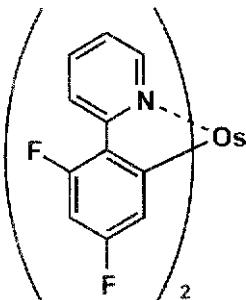
比較化合物3



$\theta = 3.7^\circ$
 σ_p の総和:0.12
 $E_s: -0.46$

20

比較化合物4



$\theta = 2.0^\circ$
 σ_p の総和:0.12
 $E_s: -0.46$

30

【0251】

実施例2

実施例1で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-10の陰極をA1に置き換え、電子輸送層と陰極の間にフッ化リチウムを膜厚0.5nm蒸着して陰極バッファー層を設けた以外は同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子OLED2-1を作製した。

40

【0252】

実施例1と同様に点灯開始時の発光輝度(L) [cd/m^2]、外部取り出し量子効率()および輝度の半減する時間()を測定した。また、点灯開始時の色度を測定し、CIE色度図上での色名を評価したところ、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1との相対比較で、発光輝度211、量子効率174、輝度の半減する時間244となつた。また、有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-3~9およびOLED1-11~14についても、同様に、陰極バッファー層を導入するとさらに効果的であった。

【0253】

50

実施例 3

実施例 1 で使用した ITO 透明電極付き透明支持基板を、実施例 1 と同条件で洗浄後、実施例 1 と同じ要領で、図 1 に示したものと同様の構成で、但し、正孔注入 / 輸送層に化合物 1 - 6 3 を、発光層にホスト材料として化合物 1 - 7、ドーパントとして比較化合物 5 を用いた他、電子輸送層に BC に代え化合物 8 - 1 7 を用いて、比較用有機 EL 素子 OLED 3 - 1 を作製した。なお、発光層は、ホスト材料 (1 - 7) とドーパント材料 (比較化合物 5) を質量比で 100 : 7 になるように共蒸着して形成した。

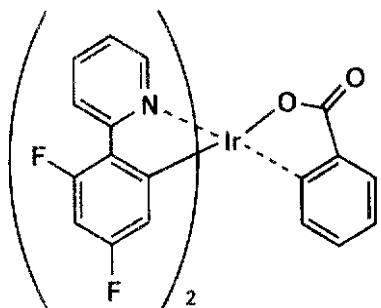
【0254】

上記有機 EL 素子 OLED 3 - 1 の比較化合物 5 を表 4 に記載の化合物に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3 - 1 と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3 - 2 ~ 6 を作製した。

【0255】

【化 111】

比較化合物5



$\theta = 2.4^\circ$
 $\epsilon \sigma_p$ の総和: -0.52
 $E_s: -0.46$

【0256】

これらの素子を温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 10 V 直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度 (L) [cd/m²]、外部取り出し量子効率 () および輝度の半減する時間 () を測定した。また、点灯開始時の色度を測定し、CIE 色度図上での色名を評価した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3 - 1 を 100 とした時の相対値で表し、外部取り出し量子効率は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3 - 1 を 100 とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3 - 1 の輝度が半減する時間を 100 とした相対値で表した。色名についてはそれぞれの素子の色度図上での色相を表した。結果を表 4 に示す。

【0257】

【表 4】

		発光 輝度	量子 効率	半減 寿命	色名	θ	$\sum \delta_p$	備 考
OLED3-1	比較化合物5	100	100	100	Blue Green	2.4	—	比較
OLED3-2	46	132	138	135	Greenish Blue	12.3	—	参考例
OLED3-3	53	129	134	142	Greenish Blue	13.0	—	参考例
OLED3-4	55	160	167	139	Greenish Blue	21.8	1.08	参考例
OLED3-5	66	149	155	184	Greenish Blue	12.3	—	参考例
OLED3-6	69	155	153	207	Blue	12.2	—	参考例

10

20

30

40

50

【0258】

本発明において望ましい発光色（色名）は次の序列である（望ましい）Blue > Greenish Blue > Blue Green > Bluish Green > Green（望ましくない）

表4より、参考例の化合物を用いた有機EL素子は、点灯開始時の発光輝度、発光効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。特に、輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。

【0259】

【発明の効果】

熒光性化合物をドーパントとして用い、青から青緑領域の優れた色調を有する発光輝度の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることが出来た。 10

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子OLED1-1の構成を示す模式図。

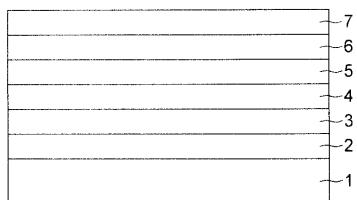
【符号の説明】

- 1 透明支持基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入／輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 陰極

10

20

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 07F 15/00

(72)発明者 押山 智寛
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開2003-146996 (JP, A)
特表2004-503059 (JP, A)
特開2003-073387 (JP, A)
特開2003-171659 (JP, A)
特開2001-247859 (JP, A)
特開2003-073665 (JP, A)
特開2001-357977 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/14
C09K 11/06
C07D213/06
C07F 15/00