

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/069533

発行日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(43) 国際公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00 CSPE	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	4C055
C07D 213/53 (2006.01)	C07D 213/53	4H050
C07D 213/79 (2006.01)	C07D 213/79	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)		

出願番号	特願2007-550152 (P2007-550152)	(71) 出願人	599011687 学校法人 中央大学 東京都八王子市東中野742-1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/324483	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 国際出願日	平成18年12月7日(2006.12.7)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(31) 優先権主張番号	60/750,378	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(32) 優先日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(72) 発明者	芳賀 正明 東京都文京区春日1丁目13番27号
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ヤン リー フェン 東京都文京区春日1丁目13番27号
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属錯体化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

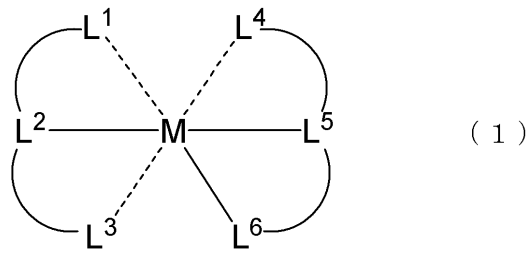
3座配位子を2つ有する部分構造を持つ特定構造の金属錯体化合物、並びに、一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、短波長の発光で、色純度の高い青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する金属錯体化合物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 座キレート配位子を 2 つ有する下記一般式 (1) で表される金属錯体化合物。

【化 1】



10

(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

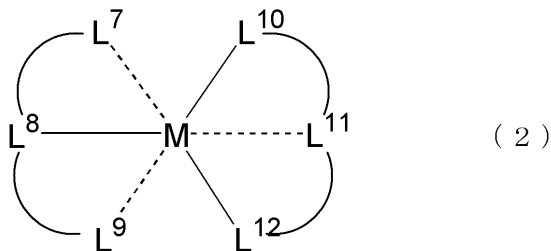
M は、周期律表第 9 族のいずれかの 3 価の金属原子である。

L¹ ~ L⁶ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数 5 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数 2 ~ 30 の複素環基、又は周期律表第 14 ~ 16 族のいずれかの原子を含有する基であり、L² 及び L⁵ はそれぞれ 3 価、L⁶ は 2 価、L¹、L³ 及び L⁴ はそれぞれ 1 価である。ただし、M と直接結合している L¹、L³ 及び L⁴ 中の元素は周期律表第 15 族原子である。)

【請求項 2】

3 座キレート配位子を 2 つ有する下記一般式 (2) で表される金属錯体化合物。

【化 2】



30

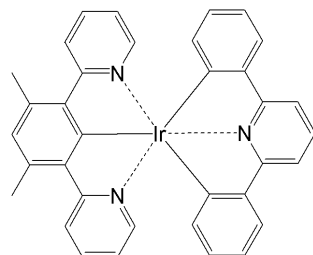
(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

M は、周期律表第 9 族のいずれかの 3 価の金属原子である。

L⁷ ~ L¹² は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数 5 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数 2 ~ 30 の複素環基、又は周期律表第 14 ~ 16 族のいずれかの原子を含有する基であり、L⁸ 及び L¹⁰ ~ L¹² はそれぞれ 2 価、L⁷ 及び L⁹ はそれぞれ 1 価である。ただし、M と直接結合している L⁷、L⁹ 及び L¹¹ 中の元素は周期律表第 15 族原子である。

また、一般式 (2) が下記構造となる場合はない。

【化 3】

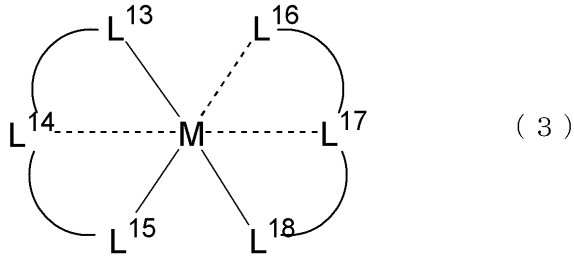


40

【請求項 3】

3 座キレート配位子を 2 つ有する下記一般式 (3) で表される金属錯体化合物。

【化4】



(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

10

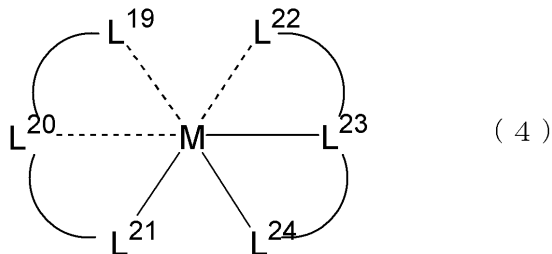
Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

L¹³ ~ L¹⁸は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5 ~ 30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 30の複素環基、又は周期律表第14 ~ 16族のいずれかの原子を含有する基であり、L¹³ ~ L¹⁵及びL¹⁷ ~ L¹⁸はそれぞれ2価、L¹⁶は1価である。ただし、Mと直接結合しているL¹⁴、L¹⁶及びL¹⁷中の元素は周期律表第15族原子である。)

【請求項4】

3座キレート配位子を2つ有する下記一般式(4)で表される金属錯体化合物。

【化5】



20

(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

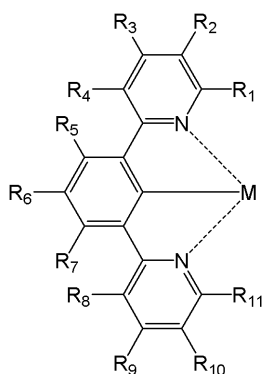
L¹⁹ ~ L²⁴は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5 ~ 30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 30の複素環基、又は周期律表第14 ~ 16族のいずれかの原子を含有する基であり、L²³は3価、L²⁰、L²¹及びL²⁴はそれぞれ2価、L¹⁹及びL²²はそれぞれ1価である。ただし、Mと直接結合しているL¹⁹、L²⁰及びL²²中の元素は周期律表第15族原子である。)

30

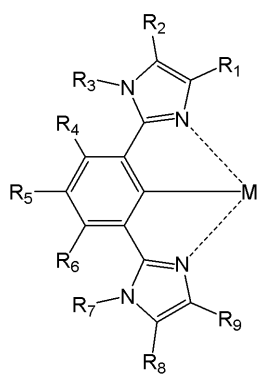
【請求項5】

一般式(1)のL¹L²L³M部が、下記一般式(5) ~ (8)のいずれかで表される構造である請求項1に記載の金属錯体化合物。

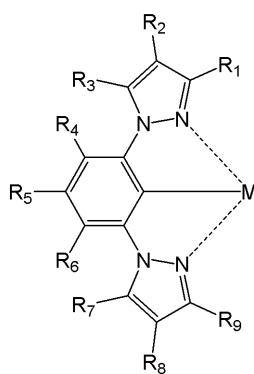
【化6】



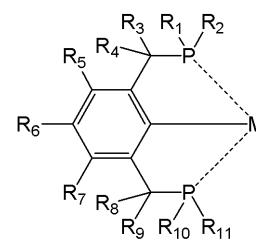
(5)



(6)



(7)



(8)

10

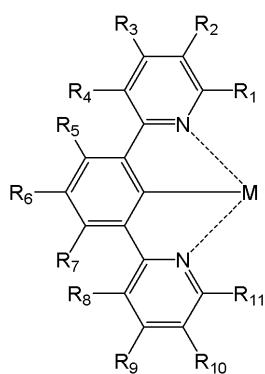
(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~20のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

20

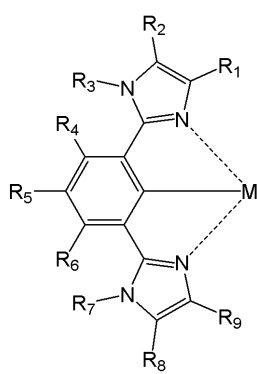
【請求項6】

一般式(2)の $L^7L^8L^9M$ 部が、下記一般式(5)~(8)のいずれかで表される構造である請求項2に記載の金属錯体化合物。

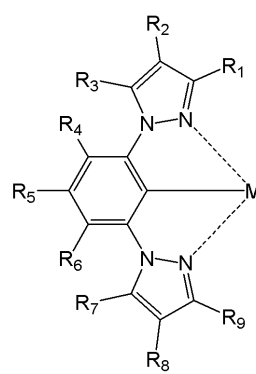
【化7】



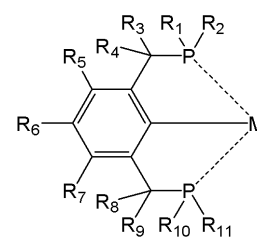
(5)



(6)



(7)



(8)

30

40

(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~20のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合

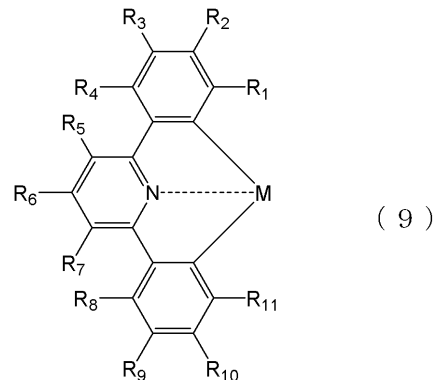
50

して環状構造を形成していてもよい。)

【請求項 7】

一般式(3)の $L^{13}L^{14}L^{15}M$ 部が、下記一般式(9)で表される構造である請求項3に記載の金属錯体化合物。

【化 8】



10

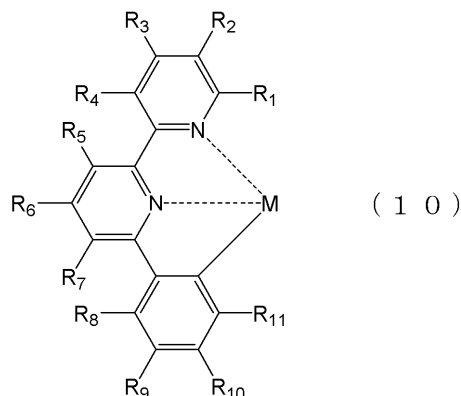
20

(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~20のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

【請求項 8】

一般式(4)の $L^{19}L^{20}L^{21}M$ 部が、下記一般式(10)で表される構造である請求項4に記載の金属錯体化合物。

【化 9】



30

40

(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~20のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合

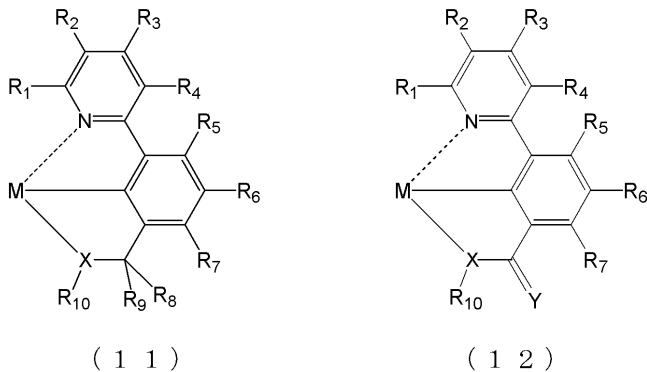
50

して環状構造を形成していてもよい。)

【請求項 9】

一般式(1)の $L^4 L^5 L^6 M$ 部が、下記一般式(11)又は(12)のいずれかで表される構造である請求項1に記載の金属錯体化合物。

【化10】



10

(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数2~12のアルキニル基、又は置換基を有していてもよい炭素数3~20のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

20

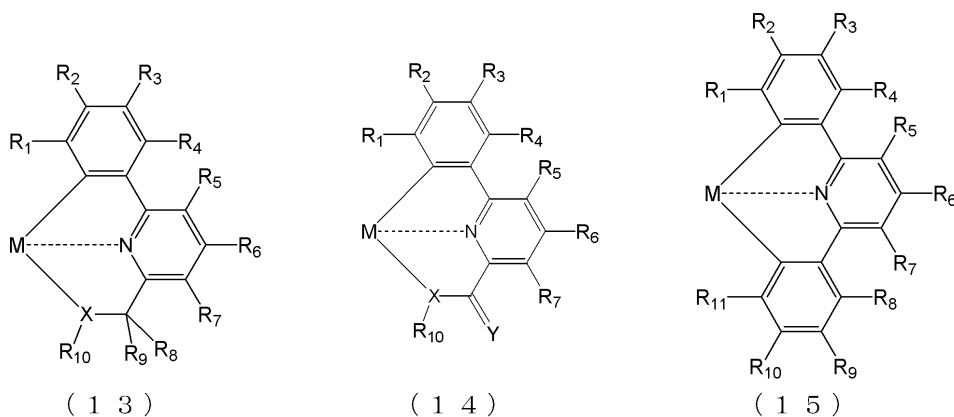
X及びYは、それぞれ独立に、周期律表第14~16族のいずれかの原子を含有する基である。ただし、Xが周期律表第16族の原子の場合には R_{10} は存在しない。)

【請求項10】

一般式(2)の $L^{10} L^{11} L^{12} M$ 部が、下記一般式(13)~(15)のいずれかで表される構造である請求項2に記載の金属錯体化合物。

30

【化11】



40

(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールアミノ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1~12のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数3~20の複素環基、置換

50

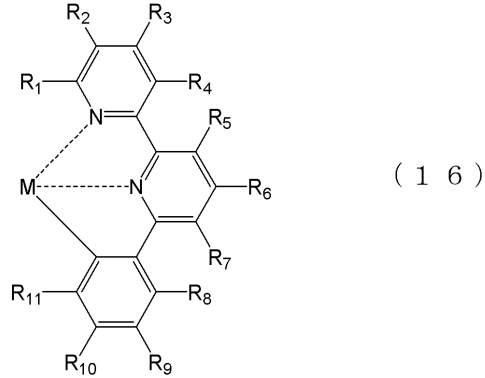
基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

X 及び Y は、それぞれ独立に、周期律表第 14 ~ 16 族のいずれかの原子を含有する基である。ただし、X が周期律表第 16 族の原子の場合には R₁₀ は存在しない。)

【請求項 1 1】

一般式 (3) の L¹⁶ L¹⁷ L¹⁸ M 部が、下記一般式 (16) で表される構造である請求項 3 に記載の金属錯体化合物。

【化 1 2】



10

20

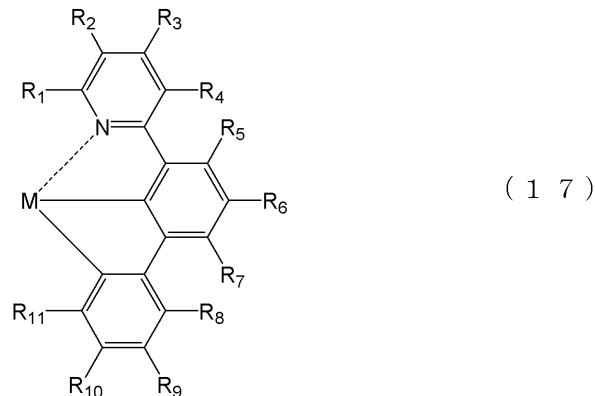
(式中、R₁ ~ R₁₁ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 20 の複素環基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

30

【請求項 1 2】

一般式 (4) の L²² L²³ L²⁴ M 部が、下記一般式 (17) で表される構造である請求項 4 に記載の金属錯体化合物。

【化 1 3】



40

(式中、R₁ ~ R₁₁ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 1

50

～ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーロキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ～ 20 の複素環基、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

【請求項 13】

一对の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 14】

前記発光層が、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属錯体化合物を含有する請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

青色系発光する請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 16】

前記金属錯体化合物を含有する層が、塗布により成膜されてなる請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な金属錯体化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、発光波長が短波長化されて青色発光が得られ、発光効率が高く、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する金属錯体化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を液晶に代わるカラーディスプレイ用表示装置として用いることが活発に検討されている。しかし、大画面化を実現するにはまだその発光素子性能は不足している。この有機EL素子の性能向上手段として、りん光発光材料としてオルソメタル化イリジウム錯体(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)を発光材料に用いた緑色発光素子が提案されている(非特許文献1; 非特許文献2)。

30

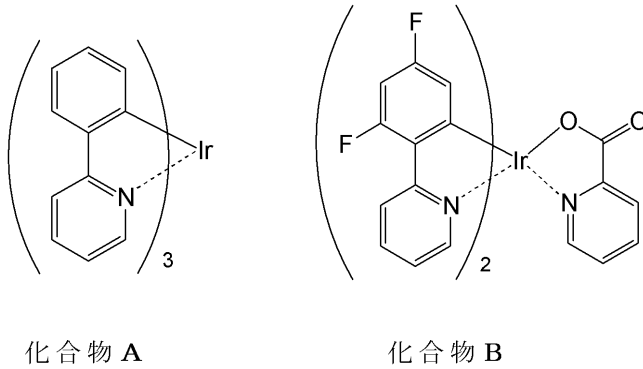
りん光発光を利用した有機EL素子は、現状では緑色発光に限られるために、カラーディスプレイとしての適用範囲は狭く、他の色についても発光特性が改善された素子の開発が望まれていた。特に青色発光素子については、外部量子収率5%を超えるものは報告されておらず、青色発光素子の改善ができればフルカラー化及び白色化が可能となり、りん光EL素子の実用化に向けて大きく前進する。

【0003】

40

現状、りん光発光錯体として、Irを含む化合物の開発が活発に行われており、緑色発光素子用としては下記化合物Aが知られている。一方、青色発光素子としては、下記化合物Bが知られているが、素子の寿命、効率の点で実用的でない。そこで、その他の青色発光素子用の錯体を開発する必要があるが、現状では、化合物B以外に青色化する因子が見出されていない。

【化 1】

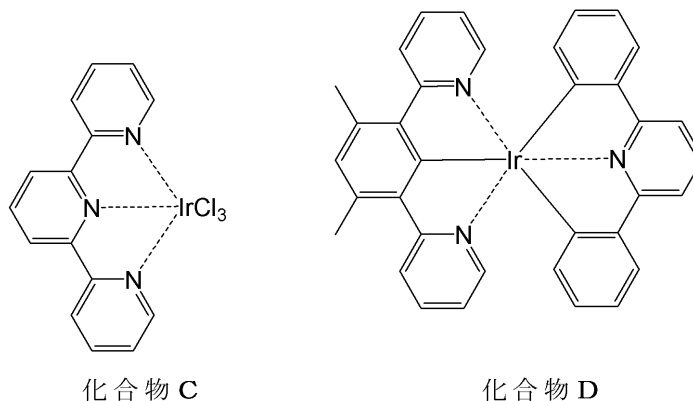


10

【 0 0 0 4 】

以上は 2 座キレート配位子を用いた錯体群であるが、類似の 3 座キレート配位子を用いた錯体は殆ど知られておらず、以下に示す化合物 C (非特許文献 3)、化合物 D (非特許文献 4) が知られている程度である。しかしながら、これらの発光波長は 585 ~ 600 nm の赤色領域であり、青色領域ではない。この新しい配位子群で青色領域発光の錯体の実現できれば、また新たな技術展開の可能性がある。

【化 2】



20

30

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】D.F.O'Brien and M.A.Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics Letters Vol.74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

【非特許文献 2】M.A.Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics Letters Vol. 75 No.1, pp4-6, July 5, 1999

【非特許文献 3】J-P. Collin et al., J.Am.Chem.Soc., 121,5009(1999)

【非特許文献 4】J.A.G. Williams, Inorg.Chem., 43, 6513(2004)

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光波長が短波長化されて青色発光が得られ、発光効率が高く、長寿命の有機 EL 素子及びそれを実現する金属錯体化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

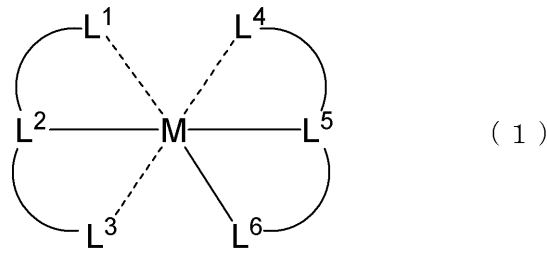
本発明者らは下記一般式 (1) ~ (4) のように 3 座キレート配位子を 2 つ有する部分構造を持つ金属錯体化合物を用いると、発光波長が短波長化され、青色発光が得られるという青色化の新たな構造因子を明らかにし、本発明を完成するに至った。

50

すなわち、本発明は、3座キレート配位子を有する下記一般式(1)~(4)のいずれかで表される部分構造を有する金属錯体化合物を提供するものである。

【0008】

【化3】



10

【0009】

(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

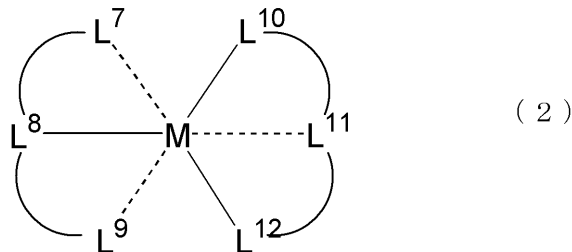
Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

L¹~L⁶は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5~30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2~30の複素環基、又は周期律表第14~16族のいずれかの原子を含有する基であり、L²及びL⁵はそれぞれ3価、L⁶は2価、L¹、L³及びL⁴はそれぞれ1価である。ただし、Mと直接結合しているL¹、L³及びL⁴中の元素は周期律表第15族原子である。)

20

【0010】

【化4】



30

【0011】

(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

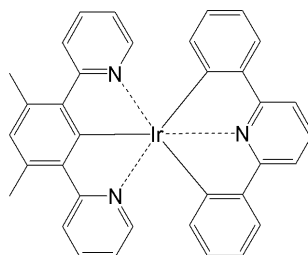
Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

L⁷~L¹²は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5~30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2~30の複素環基、又は周期律表第14~16族のいずれかの原子を含有する基であり、L⁸及びL¹⁰~L¹²はそれぞれ2価、L⁷及びL⁹はそれぞれ1価である。ただし、Mと直接結合しているL⁷、L⁹及びL¹¹中の元素は周期律表第15族原子である。

また、一般式(2)が下記構造となる場合はない。

【0012】

【化5】

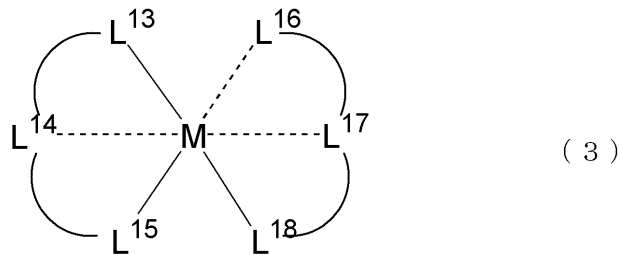


40

【0013】

50

【化6】



【0014】

10

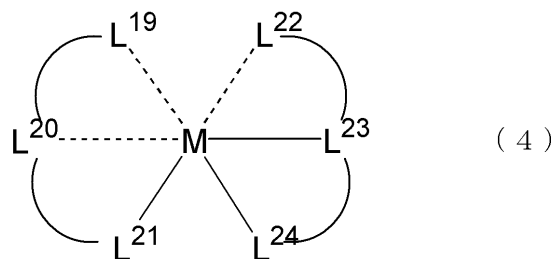
(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

L¹³ ~ L¹⁸は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5 ~ 30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 30の複素環基、又は周期律表第14 ~ 16族のいずれかの原子を含有する基であり、L¹³ ~ L¹⁵及びL¹⁷ ~ L¹⁸はそれぞれ2価、L¹⁶は1価である。ただし、Mと直接結合しているL¹⁴、L¹⁶及びL¹⁷中の元素は周期律表第15族原子である。)

【0015】

【化7】



20

【0016】

(式中、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

Mは、周期律表第9族のいずれかの3価の金属原子である。

L¹⁹ ~ L²⁴は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数5 ~ 30の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数2 ~ 30の複素環基、又は周期律表第14 ~ 16族のいずれかの原子を含有する基であり、L²³は3価、L²⁰、L²¹及びL²⁴はそれぞれ2価、L¹⁹及びL²²はそれぞれ1価である。ただし、Mと直接結合しているL¹⁹、L²⁰及びL²²中の元素は周期律表第15族原子である。)

30

【0017】

また、本発明は、一对の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機EL素子を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明の金属錯体化合物を有機EL素子用材料として用いると、発光波長が短波長化されて青色発光が得られ、発光効率が高く、長寿命の有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の金属錯体化合物DのUV-vis吸収・発光スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 0 】

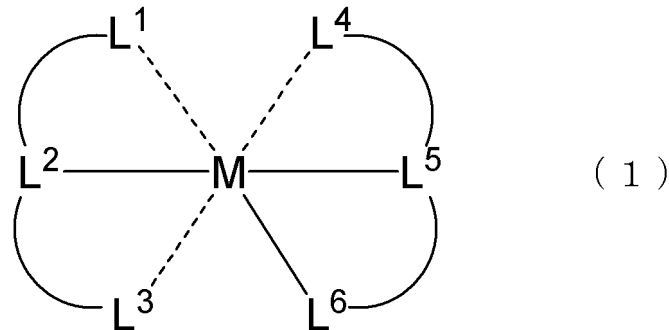
本発明の金属錯体化合物は、下記一般式（ 1 ）、（ 2 ）、（ 3 ）又は（ 4 ）で表される 3 座キレート配位子を有する金属錯体化合物である。

一般式（ 1 ）～（ 4 ）において、実線は共有結合を、点線は配位結合を示す。

以下、まず、一般式（ 1 ）の 3 座キレート配位子を 2 つ有する金属錯体化合物について説明する。

【 0 0 2 1 】

【 化 8 】



10

【 0 0 2 2 】

一般式（ 1 ）において、Mは、周期律表第 9 族のいずれかの 3 価の金属原子であり、例えば、C o（コバルト）、R h（ロジウム）、I r（イリジウム）原子等が挙げられ、I r が好ましい。

20

一般式（ 1 ）において、L¹～L⁶は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い炭素数 5～30 の芳香族炭化水素基、置換基を有しても良い炭素数 2～30 の複素環基、又は周期律表第 14～16 族のいずれかの原子を含有する基である。

前記芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ピフェニル、ターフェニル、フルオランテン等の残基が挙げられる。

前記複素環基としては、例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノリン、ピラロジン、イミダゾリジン、ピペリジン等の残基が挙げられる。

30

【 0 0 2 3 】

前記周期律表第 14～16 族の原子としては、C（炭素）、N（窒素）、O（酸素）、S i（ケイ素）、P（リン）、S（硫黄）、G e（ゲルマニウム）、A s（ヒ素）、S e（セレン）原子等が挙げられ、炭素、窒素、酸素原子が好ましい。

このような周期律表第 14～16 族の原子を含有する基としては、それぞれ独立に、その原子自体の他、シアノ基、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 6～20 のアリアルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6～20 のアリアルオキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3～20 の複素環基、置換基を有してもよい炭素数 1～12 のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2～12 のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数 2～12 のアルキニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 3～20 のシクロアルキル基等が挙げられる。

40

【 0 0 2 4 】

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられる。

50

前記芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ピフェニル、ターフェニル、フルオランテン等の残基が挙げられる。

前記複素環基としては、例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノン、ピラロジン、イミダゾリジン、ピペリジン等の残基が挙げられる。

前記アルキルアミノ基としては、アミノ基の水素原子が前記アルキル基で置換されたものが挙げられる。

前記アリールアミノ基としては、アミノ基の水素原子が前記芳香族炭化水素基で置換されたものが挙げられる。

前記アルコキシ基は - O Y ' と表され、Y ' としては、前記アルキル基で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ハロゲン化アルコキシ基としては、前記アルコキシ基の水素原子が前記ハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。

前記アリールオキシ基は - O Y '' と表され、Y '' としては、前記芳香族炭化水素基で挙げたものと同様のものが挙げられる。

前記ハロゲン化アルキル基としては、前記アルキル基の水素原子が前記ハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。

前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、2 - ブテニル基、3 - ペンテニル基等が挙げられる。

前記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、メチルエチニル基等が挙げられる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

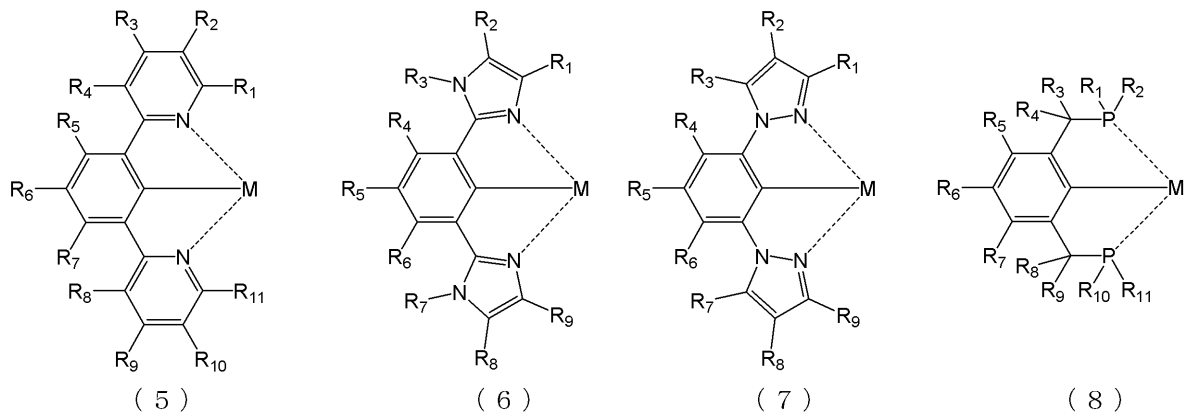
L² 及び L⁵ はそれぞれ上記具体例を 3 価とした残基、L⁶ は 2 価とした残基、L¹、L³ 及び L⁴ はそれぞれ 1 価とした残基が挙げられる。

ただし、M と直接結合している L¹、L³ 及び L⁴ 中の元素は周期律表第 15 族原子であり、N 又は P であると好ましい。

【 0 0 2 6 】

一般式 (1) において、L¹ L² L³ M 部が、下記一般式 (5) ~ (8) のいずれかで表される構造であると好ましい。

【 化 9 】



【 0 0 2 7 】

一般式 (5) ~ (8) において、R₁ ~ R₁₁ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリールアミノ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12

のハロゲン化アルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 20 の複素環基、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、置換基を有してもよい炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、又は置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基であり、隣接する基は互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0028】

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等が挙げられる。

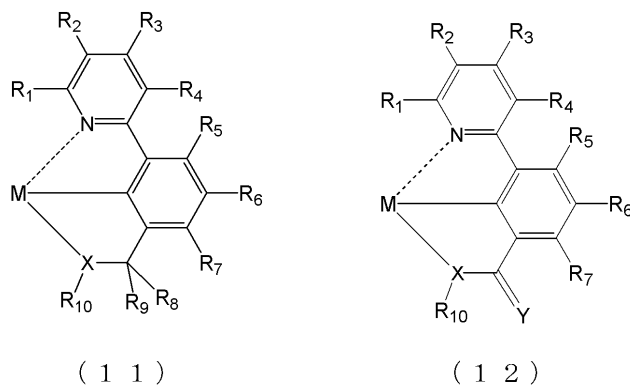
それ以外の各基の具体例としては、前記 $L^1 \sim L^6$ の周期律表第 14 ~ 16 族の原子を含有する基で説明したものと同様の例が挙げられる。

また、隣接する基が結合して形成する環状構造としては、例えば、シクロアルカン（例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等）、芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ピフェニル、ターフェニル、フルオランテン等）及び複素環（例えば、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、ジフェニルアントラセン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノリン、ピラロジン、イミダゾリジン、ペペリジン等）が挙げられる。

【0029】

一般式 (1) において、 $L^4 L^5 L^6 M$ 部が、下記一般式 (11) 又は (12) のいずれかで表される構造であると好ましい。

【化 10】



【0030】

一般式 (11) 及び (12) において、 $R_1 \sim R_{11}$ は、前記と同じであり、その具体例及び環状構造の例も同様のものが挙げられる。

一般式 (11) 及び (12) において、X 及び Y は、それぞれ独立に、周期律表第 14 ~ 16 族のいずれかの原子を含有する基であり、その具体例としては、一般式 (1) の $L^1 \sim L^6$ の周期律表第 14 ~ 16 族

のいずれかの原子を含有する基と同様のものが挙げられる。

ただし、X が周期律表第 16 族の原子の場合には R_{10} は存在しない。

【0031】

次に、一般式 (2) の 3 座キレート配位子を 2 つ有する金属錯体化合物について説明する。

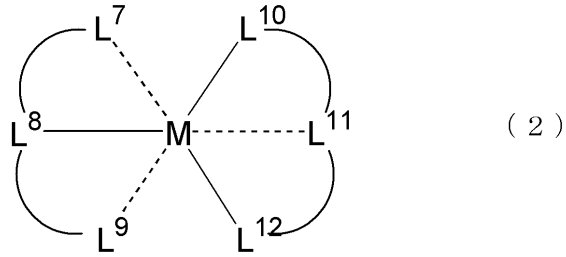
10

20

30

40

【化 1 1】



【 0 0 3 2】

10

一般式 (2) において、M は前記と同じであり、同様の具体例が挙げられる。

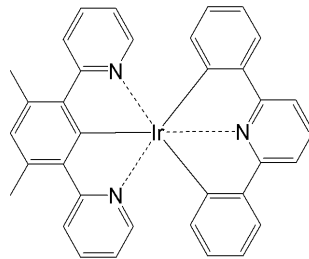
一般式 (2) において、 $L^7 \sim L^{12}$ は、それぞれ独立に、前記 $L^1 \sim L^6$ と同じ基を示し、同様の具体例が挙げられ、 L^8 及び $L^{10} \sim L^{12}$ はそれぞれ上記具体例を 2 価とした残基、 L^7 及び L^9 はそれぞれ上記具体例を 1 価とした残基が挙げられる。

ただし、M と直接結合している L^7 、 L^9 及び L^{11} 中の元素は周期律表第 15 族原子であり、N 又は P であると好ましい。

また、一般式 (2) が下記構造となる場合はない。

【 0 0 3 3】

【化 1 2】



20

【 0 0 3 4】

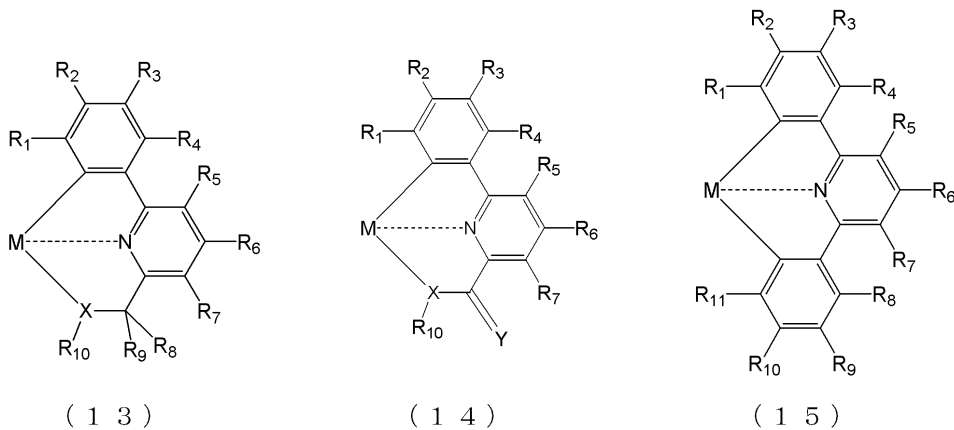
一般式 (2) において、 $L^7 L^8 L^9 M$ 部が、前記一般式 (5) ~ (8) のいずれかで表される構造であると好ましい。

30

一般式 (2) において、 $L^{10} L^{11} L^{12} M$ 部が、下記一般式 (13) ~ (15) のいずれかで表される構造であると好ましい。

【 0 0 3 5】

【化 1 3】



40

【 0 0 3 6】

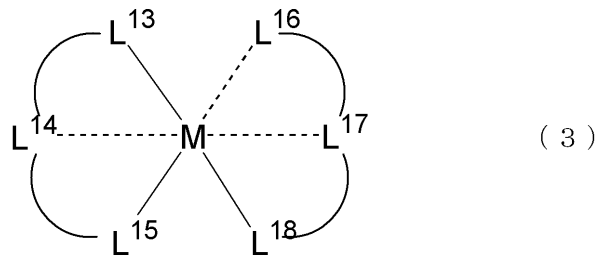
一般式 (13) ~ (15) において、 $R_1 \sim R_{11}$ 、X 及び Y は、それぞれ独立に、一般式 (11) 及び (12) と同じであり、その具体例及び環状構造の例も同様のものが挙げられる。

50

【 0 0 3 7 】

次に、一般式(3)の3座キレート配位子を2つ有する金属錯体化合物について説明する。

【 化 1 4 】



10

【 0 0 3 8 】

一般式(3)において、Mは前記と同じであり、同様の具体例が挙げられる。

一般式(3)において、L¹³~L¹⁸は、それぞれ独立に、前記L¹~L⁶と同じ基を示し、同様の具体例が挙げられ、L¹³~L¹⁵及びL¹⁷~L¹⁸はそれぞれ上記具体例を2価とした残基、L¹⁶は1価とした残基が挙げられる。

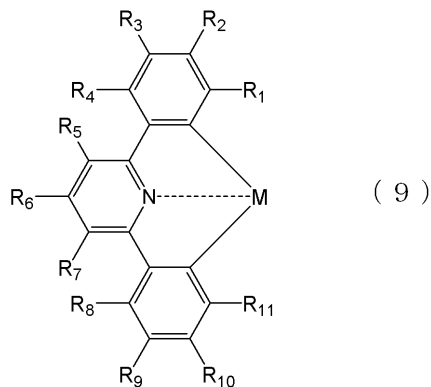
ただし、Mと直接結合しているL¹⁴、L¹⁶及びL¹⁷中の元素は周期律表第15族原子であり、N又はPであると好ましい。

【 0 0 3 9 】

一般式(3)において、L¹³L¹⁴L¹⁵M部が、下記一般式(9)で表される構造であると好ましい。

20

【 化 1 5 】



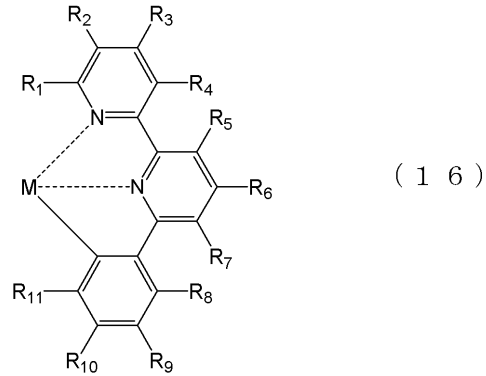
30

一般式(9)において、R₁~R₁₁は、前記と同じであり、その具体例及び環状構造の例も同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

一般式(3)において、L¹⁶L¹⁷L¹⁸M部が、下記一般式(16)で表される構造であると好ましい。

【化 1 6】



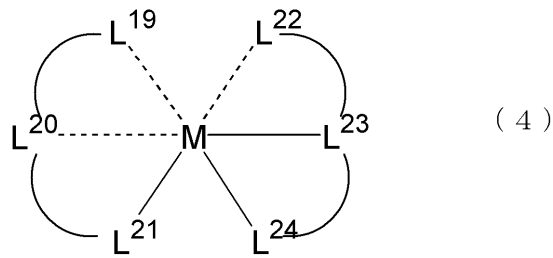
10

一般式 (1 6) において、 $R_1 \sim R_{11}$ は、前記と同じであり、その具体例及び環状構造の例も同様のものが挙げられる。

【 0 0 4 1】

次に、一般式 (4) の 3 座キレート配位子を 2 つ有する金属錯体化合物について説明する。

【化 1 7】



20

【 0 0 4 2】

一般式 (4) において、 M は前記と同じであり、同様の具体例が挙げられる。

一般式 (4) において、 $L^{19} \sim L^{24}$ は、それぞれ独立に、前記 $L^1 \sim L^6$ と同じ基を示し、同様の具体例が挙げられ、 L^{23} は上記具体例を 3 価とした残基、 L^{20} 、 L^{21} 及び L^{24} はそれぞれ上記具体例を 2 価とした残基、 L^{19} 及び L^{22} はそれぞれ上記具体例を 1 価とした残基が挙げられる。

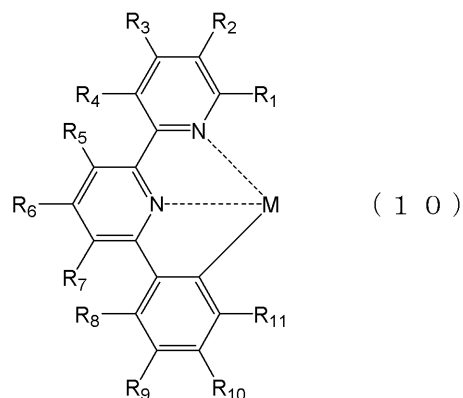
30

ただし、 M と直接結合している L^{19} 、 L^{20} 及び L^{22} 中の元素は周期律表第 15 族原子であり、 N 又は P であると好ましい。

【 0 0 4 3】

一般式 (4) において、 $L^{19} L^{20} L^{21} M$ 部が、下記一般式 (1 0) で表される構造であると好ましい。

【化 1 8】



40

一般式 (1 0) において、 $R_1 \sim R_{11}$ は、前記と同じであり、その具体例及び環状構造

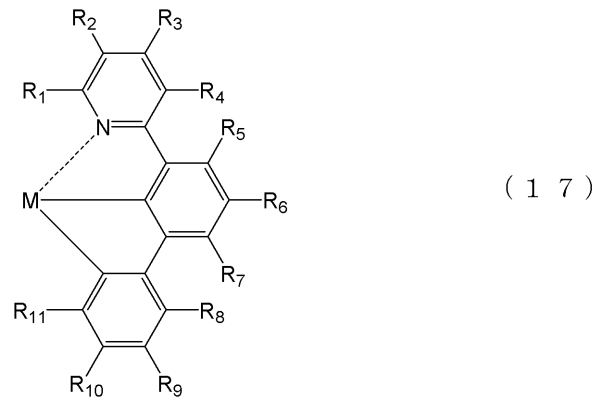
50

の例も同様のものが挙げられる。

【0044】

一般式(4)において、 $L^{22} L^{23} L^{24} M$ 部が、下記一般式(17)で表される構造であると好ましい。

【化19】



10

一般式(17)において、 $R_1 \sim R_{11}$ は、前記と同じであり、その具体例及び環状構造の例も同様のものが挙げられる。

【0045】

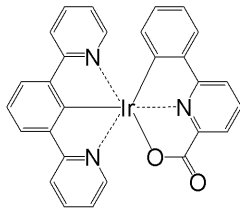
なお、前記一般式(1)～(17)の示す各基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換のアルキル基、フッ素置換アルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシル基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアリールアルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

20

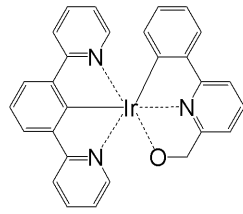
【0046】

本発明の金属錯体化合物の具体例を以下に例示するが、これら例示化合物に限定されるものではない。

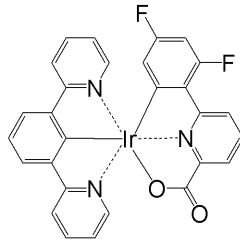
【化 2 0】



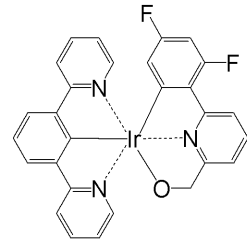
1



2

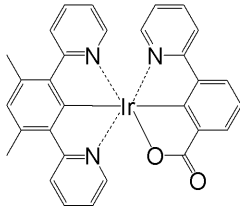


3

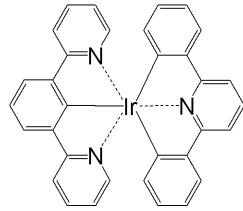


4

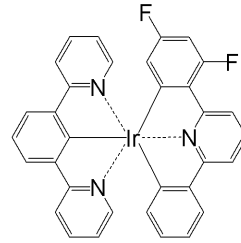
10



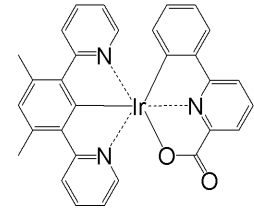
5



6

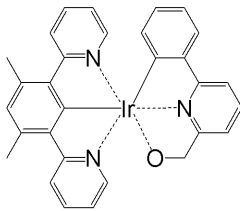


7

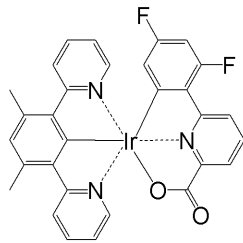


8

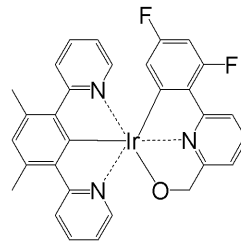
20



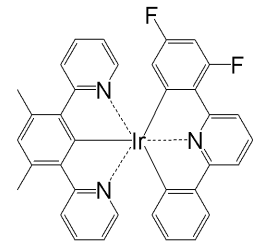
9



1 0



1 1

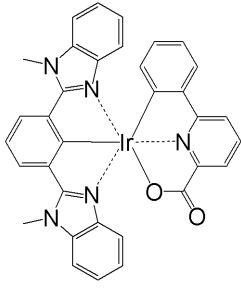


1 2

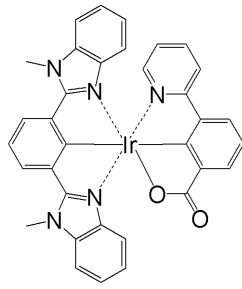
30

【 0 0 4 7 】

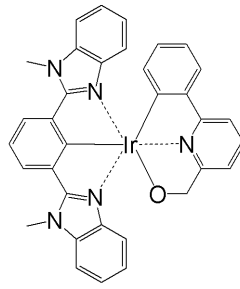
【化 2 1】



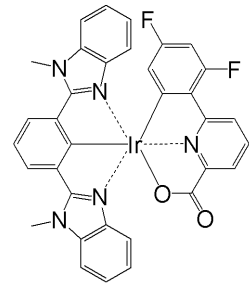
1 3



1 4

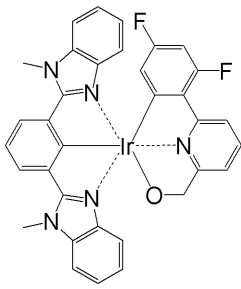


1 5

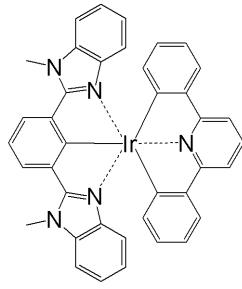


1 6

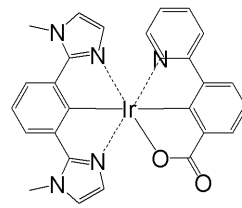
10



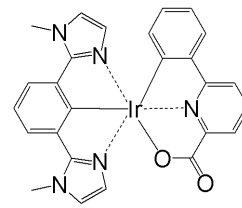
1 7



1 8

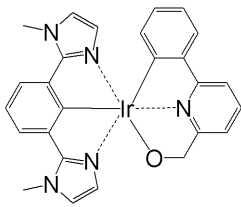


1 9

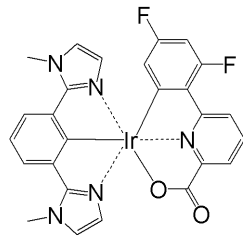


2 0

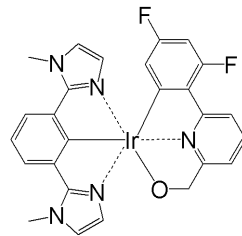
20



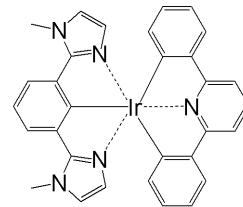
2 1



2 2

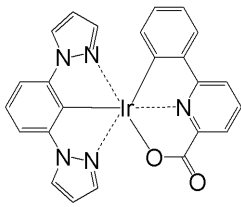


2 3

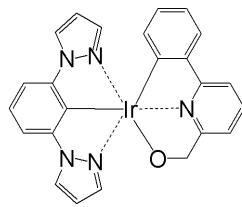


2 4

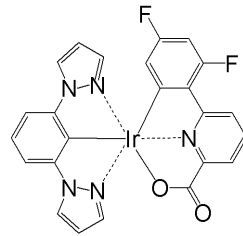
30



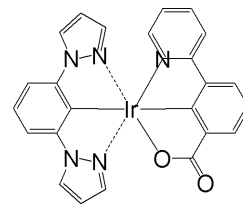
2 5



2 6



2 7

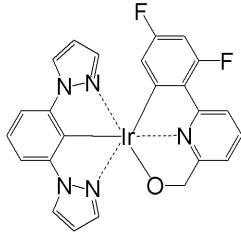


2 8

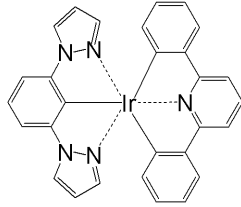
40

【 0 0 4 8 】

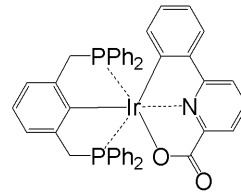
【化 2 2】



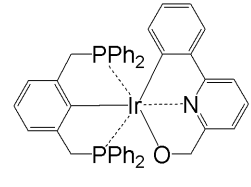
2 9



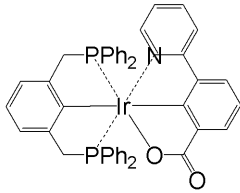
3 0



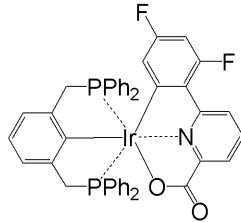
3 1



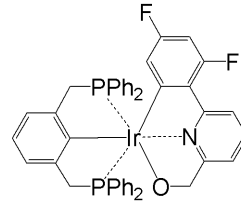
3 2



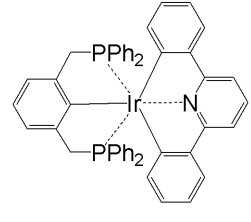
3 3



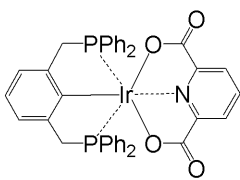
3 4



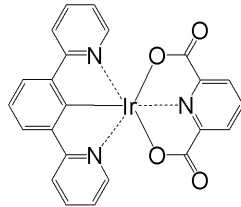
3 5



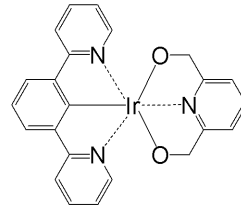
3 6



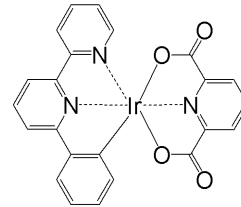
3 7



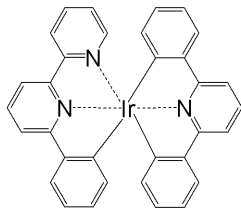
3 8



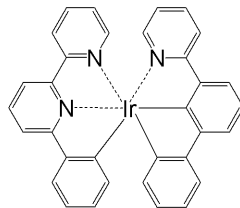
3 9



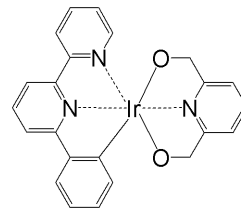
4 0



4 1



4 2



4 3

【 0 0 4 9】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極からなる一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、本発明の一般式(1)~(4)から選ばれる少なくとも一種で表される金属錯体化合物を含有するものである。

前記有機薄膜層中の本発明の金属錯体化合物の含有量としては、発光層全体の質量に対し、通常0.1~100重量%であり、1~30重量%であると好ましい。

本発明の有機EL素子は、前記発光層が、本発明の金属錯体化合物を発光材料又はドーパントとして含有すると好ましい。また、通常、前記発光層は真空蒸着又は塗布により薄膜化するが、塗布の方が製造プロセスが簡略化できることから、本発明の金属錯体化合物を含有する層が、塗布により成膜されてなると好ましい。

本発明の有機EL素子において、有機薄膜層が単層型のものとしては有機薄膜層が発光層であり、この発光層が本発明の金属錯体化合物を含有する。また、多層型の有機EL素

10

20

30

40

50

子としては、（陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極）、（陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極）等が挙げられる。

【0050】

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、4.5 eV以上の仕事関数を有することが効果的である。陽極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができる。陽極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、又は金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの導電性金属酸化物と金属との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOを用いることが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能である。

10

【0051】

本発明の有機EL素子の陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができる。陰極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、アルカリ土類金属（例えば、Mg、Ca等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金もしくはナトリウム-カリウム混合金属、リチウム-アルミニウム合金もしくはリチウム-アルミニウム混合金属、マグネシウム-銀合金もしくはマグネシウム-銀混合金属、又はインジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金もしくはリチウム-アルミニウム混合金属、マグネシウム-銀合金もしくはマグネシウム-銀混合金属等である。陰極は、前記材料の単層構造であってもよいし、前記材料を含む層の積層構造であってもよい。例えば、アルミニウム/フッ化リチウム、アルミニウム/酸化リチウムの積層構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能である。

20

【0052】

本発明の有機EL素子の正孔注入層及び正孔輸送層は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の金属錯体化合物等が挙げられる。また、前記正孔注入層及び前記正孔輸送層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

40

【0053】

本発明の有機EL素子の電子注入層及び電子輸送層は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフトレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノ

50

リノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の金属錯体化合物等が挙げられる。また、前記電子注入層及び前記電子輸送層は、前記材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0054】

本発明の有機EL素子において、該電子注入層及び/又は電子輸送層が電子欠乏性含窒素ヘテロ環誘導体を主成分として含有すると好ましい。

また、本発明の有機EL素子において、電子注入・輸送層を構成する物質として、絶縁体又は半導体の無機化合物を使用することが好ましい。電子注入・輸送層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入・輸送層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 等が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0055】

また、電子注入・輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0056】

また、本発明においては、陰極と有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントが添加されていると好ましく、界面領域に含有される有機層の少なくとも一部を還元しアニオン化する。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体の群から選ばれる少なくとも一つの化合物である。より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、 Na （仕事関数：2.36 eV）、 K （仕事関数：2.28 eV）、 Rb （仕事関数：2.16 eV）及び Cs （仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、 Ca （仕事関数：2.9 eV）、 Sr （仕事関数：2.0~2.5 eV）及び Ba （仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9 eVのものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、 K 、 Rb 及び Cs からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、 Rb 又は Cs であり、最も好ましくは、 Cs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0057】

前記アルカリ土類金属酸化物としては、例えば、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合した $Ba_xSr_{1-x}O$ ($0 < x < 1$) や、 $Ba_xCa_{1-x}O$ ($0 < x < 1$) を好ましいものとして挙げることができる。アルカリ酸化物又はアルカリフッ化物としては、LiF、 Li_2O 、NaF等が挙げられる。アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また配位子としては、例えば、キノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ピピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0058】

また、還元性ドーパントの好ましい形態としては、層状または島状に形成する。層状に用いる際の好ましい膜厚としては0.05~8nmである。

還元性ドーパントを含む電子注入・輸送層の形成手法としては、抵抗加熱蒸着法により還元性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料または電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、有機物中に還元性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度としてはモル比として100:1~1:100、好ましくは5:1~1:5である。還元性ドーパントを層状に形成する際は、界面の有機層である発光材料または電子注入材料を層状に形成した後に、還元性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは膜厚0.5nm~15nmで形成する。還元性ドーパントを島状に形成する際は、界面の有機層である発光材料又は電子注入材料を形成した後に、還元性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは膜厚0.05~1nmで形成する。

20

【0059】

本発明の有機EL素子の発光層は、電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能、注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有するものである。本発明の有機EL素子の発光層は、少なくとも本発明の金属錯体化合物を含有すると好ましく、この金属錯体化合物をゲスト材料とするホスト材料を含有させてもよい。前記ホスト材料としては、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリアルシラン骨格を有するもの等が挙げられる。前記ホスト材料のT1(最低三重項励起状態のエネルギーレベル)は、ゲスト材料のT1レベルより大きいことが好ましい。前記ホスト材料は低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。また、前記ホスト材料と前記金属錯体化合物等の発光材料とを共蒸着等することによって、前記発光材料が前記ホスト材料にドーブされた発光層を形成することができる。

30

40

【0060】

本発明の有機EL素子において、前記各層の形成方法としては、特に限定されるものではないが、真空蒸着法、LB法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェット法、印刷法などの種々の方法を利用することができ、本発明においては塗布法であるコーティング法が好ましい。

また、本発明の金属錯体化合物を含有する有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

50

塗布法で用いる溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒等が挙げられる。なかでも、ハロゲン系炭化水素系溶媒や炭化水素系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は単独で使用しても複数混合して用いてもよい。

10

【0061】

前記コーティング法では、本発明の金属錯体化合物を溶媒に溶解して塗布液を調製し、該塗布液を所望の層（あるいは電極）上に、塗布・乾燥することによって形成することができる。塗布液中には樹脂を含有させてもよく、樹脂は溶媒に溶解状態とすることも、分散状態とすることもできる。前記樹脂としては、非共役系高分子（例えば、ポリビニルカルバゾール）、共役系高分子（例えば、ポリオレフィン系高分子）を使用することができる。より具体的には、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

20

また、本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1μmの範囲が好ましい。

【実施例】

【0062】

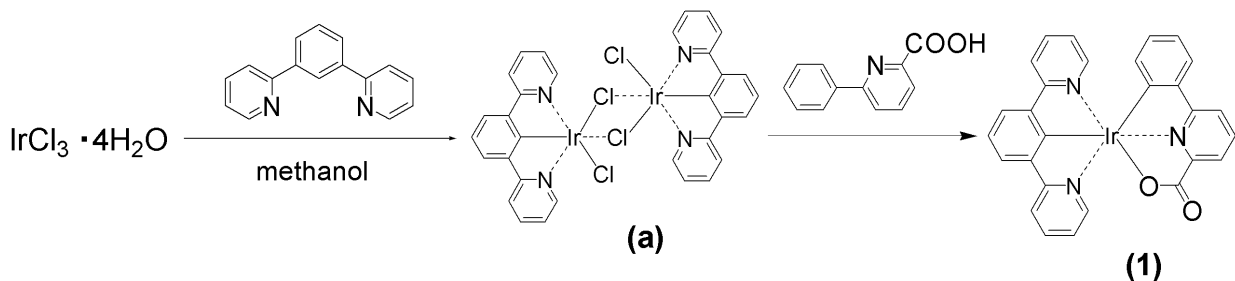
次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

合成実施例1（金属錯体化合物1の合成）

30

以下の経路により上記金属錯体化合物1を合成した。

【化23】



40

【0063】

(1) 化合物(a)の合成

100mlナス型フラスコに、塩化イリジウム0.92mmol(0.342g)、1,3-(2'-ピリジル)ベンゼン0.92mmol(0.21g)、メタノール20mlを入れ、窒素気流下、1日還流した。放冷後、ろ過、乾燥し、目的物の黄色結晶を0.25g得た(収率55%)。

(2) 金属錯体化合物(1)の合成

化合物(a)0.15mmol(0.14g)、6-フェニル-2-ピコリン酸0.375mmol(0.074g)、グリセリン20mlを100mlナス型フラスコに入れ

50

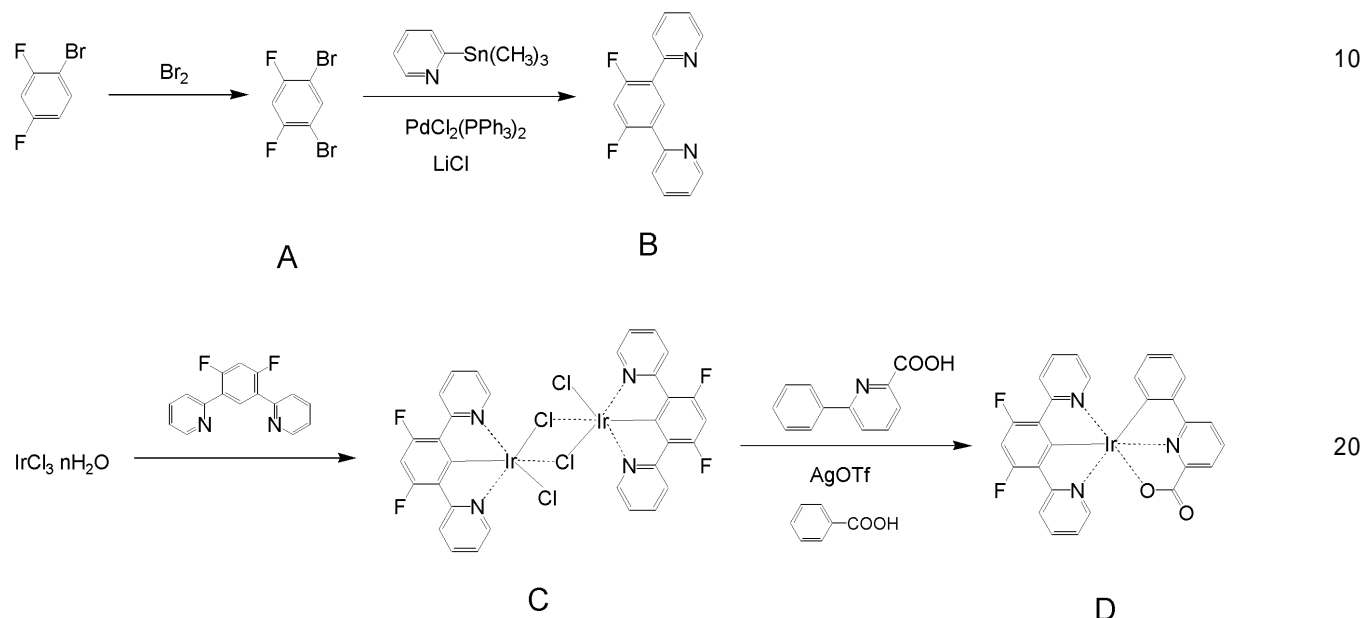
、650Wマイクロウェーブ照射装置(四国計測製ZMW-007型)にて、マイクロ波照射を10分行い、加熱還流した。室温まで放冷後、純水50mlを加え、生じた沈殿をろ過により回収し、ヘキサン、ジエチルエーテルにより洗浄後、塩化メチレンにより精製を行い、化合物(a)の黄色結晶を0.05g得た(収率27%)。

【0064】

合成実施例2(金属錯体化合物Dの合成)

以下の経路により上記金属錯体化合物Dを合成した。

【化24】



【0065】

(1) 化合物Aの合成

100mlフラスコに1-ブromo-2,4-ジフルオロベンゼン39mmol(7.52g)を入れ、60℃に加熱した。次いで鉄0.15gを加えた後、60℃のまま、臭素39mmol(6.23g)を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させた。

得られた反応液を室温まで冷却後、冷水酸化ナトリウム水溶液に投入し、ヘキサンで抽出し、有機層を純水及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶媒を除去した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン)により精製し、無色オイルとして化合物Aを8.81g得た(収率84%)。

(2) 化合物Bの合成

200ml三口フラスコを窒素置換し、塩化リチウム207mmol(8.78g)、ピストリフェニルホスフィンパラジウムジクロライド1.6mmol(1.13g)を加え、再度窒素置換した。次いでトルエン80ml、化合物A20.7mmol(5.62g)を加えた。更に、トリメチル-2-ピリジルスズ62.1mmol(15.0g)を滴下し、窒素気流下において、3日間加熱還流した。放冷後、飽和フッ化カリウム水溶液150mlを加え、30分間攪拌した。ろ過により固体を取り除き、塩化メチレン、5%炭酸水素ナトリウム水溶液にて抽出した後、有機層に硫酸ナトリウムを加え脱水した。溶媒を減圧除去し、茶色固体を得た。

得られた固体にエーテルを加え、ろ過により溶媒を除去し、化合物Bを4.35g得た(収率78.3%)。

(3) 化合物Cの合成

100ml二口フラスコに塩化イリジウム水和物1.3mmol(0.469g)、化合物B1.86mmol(0.5g)2-エトキシエタノール20mlを加え、窒素気流下110℃にて20時間加熱攪拌した。放冷後、ろ過により溶媒を除去し、化合物Cを黄色固体として0.513g得た(収率72.9%)。

10

20

30

40

50

(4) 金属錯体化合物Dの合成

すり鉢に化合物C 94 mmol (0.1 g)、6-フェニル-2-ピコリン酸 94 mmol (0.189 g)、銀トリフラート 560 mmol (0.145 g) 及び安息香酸 7.4 mol (0.91 g) (910 mg, 7.44 mol) をとり、すりつぶした。

これを100 ml ナスフラスコに入れ、窒素気流下150 で24時間加熱した。放冷後内容物を塩化メチレンに溶解させ、1M炭酸ナトリウム溶液により洗浄し、有機層をセライト濾過した。次いで溶媒を減圧除去し、残渣をエーテルで洗浄し、黄色固体として化合物Dを35 mg 得た(収率57%)。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d₆) : 8.52 (1H, d, J = 8.0), 8.27 (1H, t, J = 8.0), 8.14 (2H, d, J = 8.6), 8.03 (1H, t, J = 6.0), 7.91 (2H, t, J = 7.7), 7.83 (1H, d, J = 7.4), 7.38 (2H, t, J = 4.6), 7.24 (1H, t, J = 11.7), 7.13 (2H, t, J = 6.3), 6.74 (1H, q, J = 5.5), 6.55 (1H, t, J = 8.0), 5.57 (1H, d, 8.0)

10

本化合物の発光特性を調べたところ、室温(塩化メチレン溶液)にて、485 nm にピークを有するスペクトルが得られた。(図1参照)

UV吸収スペクトル (max / nm (/ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)) : 240 (49.8), 267 (43.1), 284 sh, 313 sh, 359 sh, 386 (10.1), 409 (10.5), 439 sh, 472 (2.2)

20

【0066】

実施例1(有機EL素子の製造)

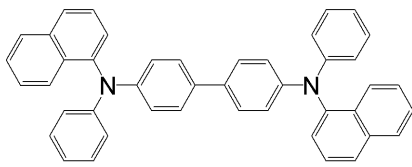
洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚10 nmの銅フタロシアン膜(CuPc膜)を成膜した。このCuPc膜は、正孔注入層として機能する。続けて、CuPc膜上に膜厚30 nmの下記NPDを成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この膜上に膜厚30 nmの下記ホスト材料(CBP)を蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとして金属錯体化合物(1)を添加した。発光層中における化合物(1)の濃度は6重量%とした。この発光層上に膜厚10 nmで下記BALqを成膜した。このBALq膜は正孔障壁層として機能する。さらに、この膜上に膜厚30 nmの下記Alqを成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。その後、ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.15 nmの厚さに蒸着し、次いで、アルミニウムを150 nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

30

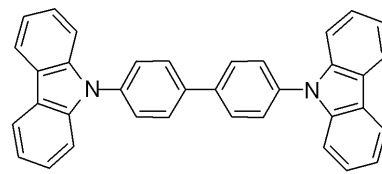
この素子について、電圧6.5 Vで通電試験を行なったところ、緑色発光することが確認された。

【0067】

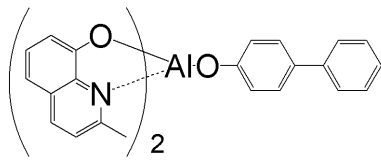
【化 2 5】



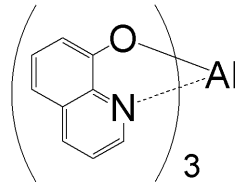
N P D



C B P



B A 1 q



A l q

10

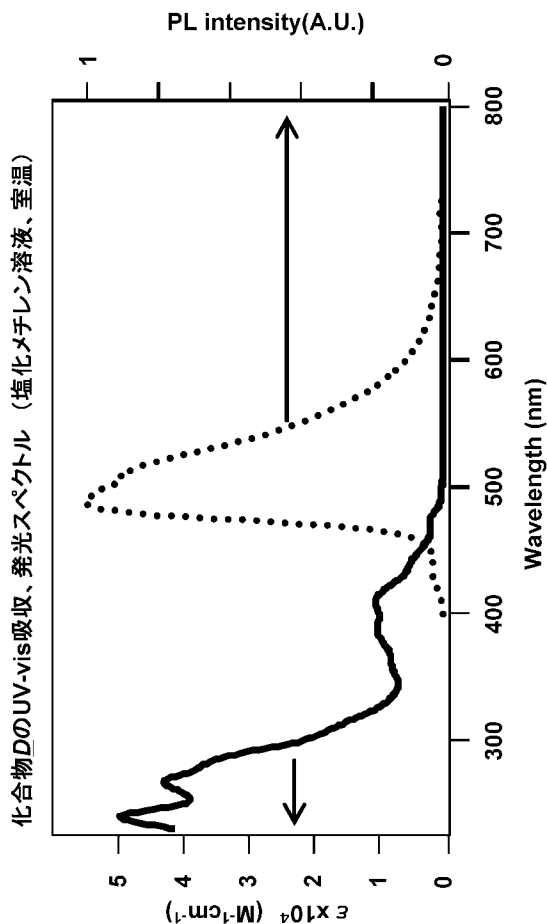
【産業上の利用可能性】

【0068】

20

以上詳細に説明したように、本発明の金属錯体化合物を有機EL素子用材料として用いると、発光波長が短波長化されて青色発光が得られ、発光効率が高く、長寿命の有機EL素子を提供することができる。このため、各種表示素子、ディスプレイ、バックライト、照明光源、標識、看板、インテリア等の分野に適用でき、特にカラーディスプレイの表示素子として適している。

【図 1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/324483
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F15/00(2006.01)i, C07D213/06(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F15/00, C07D213/06, C07D213/79, C09K11/06, H01L51/50, H05B33/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-310733 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims; Par. Nos. [0153] to [0161] (Family: none)	1-16
P,X	WILKINSON, Andrew J. et al., Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N,C, N-Coordinating Terdentate Ligands, Inorganic Chemistry, 2006, Vol.45, No.21, p.8685-8699, particularly, p.8691, Scheme 5, compounds 4, 7, 8	2, 6, 10, 13-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 February, 2007 (06.02.07)		Date of mailing of the international search report 13 February, 2007 (13.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 2 4 4 8 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C07D213/06(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F15/00, C07D213/06, C07D213/79, C09K11/06, H01L51/50, H05B33/10											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN) REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2005-310733 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.11.04, 特許請求の範囲, 【0153】～【0161】(ファミリーなし)	1-16									
P, X	WILKINSON, Andrew J. et al., Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N, C, N-Coordinating Terdentate Ligands, Inorganic Chemistry, 2006, Vol. 45, No. 21, p. 8685-8699, 特に, p. 8691 Scheme 5. の化合物 4, 7, 8	2, 6, 10, 13-16									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 06.02.2007		国際調査報告の発送日 13.02.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9045								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 板橋 真澄
東京都文京区春日1丁目13番27号

(72)発明者 芦澤 美佐
東京都文京区春日1丁目13番27号

(72)発明者 奥田 文雄
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC22 DD64 DD67 GG06
4C055 AA01 BA02 BA03 BA08 BA25 BA57 CA01 DA01 EA01 GA02
4H050 AA01 AB92 WB11 WB14 WB21

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。