

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955403号
(P4955403)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.	F I		
C07F 15/00 (2006.01)	C O 7 F 15/00	C S P E	
C07D 207/333 (2006.01)	C O 7 D 207/333		
C09K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06	6 6 0	
H01L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	B	
H05B 33/26 (2006.01)	H O 5 B 33/22	B	
請求項の数 8 (全 44 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2006-550847 (P2006-550847)	(73) 特許権者	000183646
(86) (22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)		出光興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/024079		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02006/073112	(74) 代理人	100078732
(87) 国際公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)		弁理士 大谷 保
審査請求日	平成20年8月29日(2008.8.29)	(74) 代理人	100081765
(31) 優先権主張番号	特願2005-2480 (P2005-2480)		弁理士 東平 正道
(32) 優先日	平成17年1月7日(2005.1.7)	(72) 発明者	齊藤 雅俊
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	池田 秀嗣
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	福島 芳隆

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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

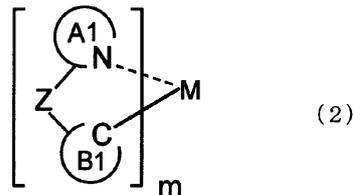
下記一般式(1)で表される金属錯体化合物。



【一般式(1)において、Mは、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)の金属原子であり、L₁及びL₂は、互いに異なる2座配位子であり、部分構造(L₁)_mMは下記一般式(2)で表され、部分構造M(L₂)_nは下記一般式(7)で表される。

m及びnは、それぞれ1又は2の整数であり、m+nは2又は3の整数である。

【化1】

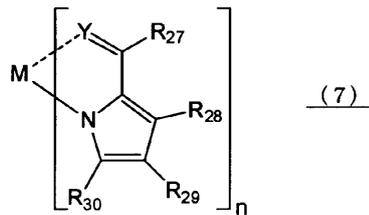


【一般式(2)において、N及びCはそれぞれ窒素原子及び炭素原子であり、A1環は、窒素原子を含有する核原子数3~50の芳香族複素環基であり、B1環は、核炭素数6~50のアリール基であり、A1環とB1環はZを介して共有結合により結合している。

Zは、単結合、-O-、-S-、-CO-、-(CR'R'')_a-、-(SiR'R'')_a-又は-NR'-を示す。

(R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、核炭素数 6 ~ 50 のアリール基、核原子数 3 ~ 50 の芳香族複素環基又は炭素数 1 ~ 50 のアルキル基である。 a は 1 ~ 10 の整数であり、 R' 及び R'' は同一でも異なってもよい。) }

【化 2】



10

(式中、 M 及び n は前記と同じである。 Y は、酸素原子又は硫黄原子で表される基である。 R₂₇ ~ R₃₀ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、核原子数 3 ~ 20 の複素環基、核炭素数 6 ~ 40 のアリール基、核炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、核炭素数 6 ~ 80 のアリールアミノ基、炭素数 1 ~ 60 のアルキルアミノ基、炭素数 7 ~ 80 のアラルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルシリル基、炭素数 6 ~ 40 のアリールシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 - S (R) O₂、又は - S (R) O [R は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基] である。 R₂₈ と R₂₉ 及び R₂₉ と R₃₀ はそれぞれ互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

20

【請求項 2】

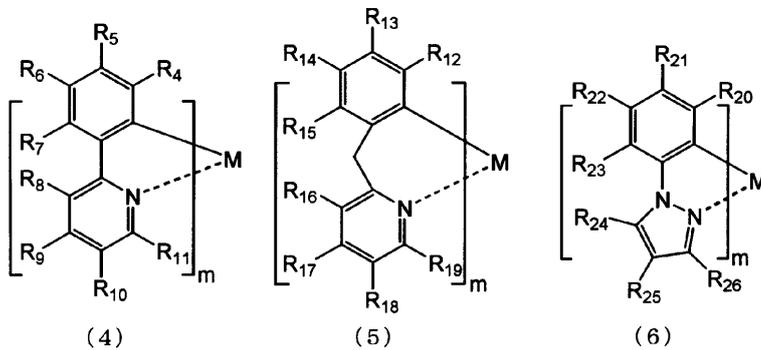
下記一般式 (1) で表される金属錯体化合物。



[一般式 (1) において、 M は、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) の金属原子であり、 L₁ 及び L₂ は、互いに異なる 2 座配位子であり、部分構造 (L₁)_m M が下記一般式 (4)、(5) 又は (6) で表され、部分構造 M (L₂)_n は下記一般式 (7) で表される。

m 及び n は、それぞれ 1 又は 2 の整数であり、 m + n は 2 又は 3 の整数である。

【化 3】



30

{ 式中、 M 及び m は前記と同じである。

R₄ ~ R₂₆ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、核原子数 3 ~ 20 の複素環基、核炭素数 6 ~ 40 のアリール基、核炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、核炭素数 6 ~ 80 のアリールアミノ基、炭素数 1 ~ 60 のアルキルアミノ基、炭素数 7 ~ 80 のアラルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルシリル基、炭素数 6 ~ 40 のアリールシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 - S (R) O₂、又は - S (R) O [R は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基] である。

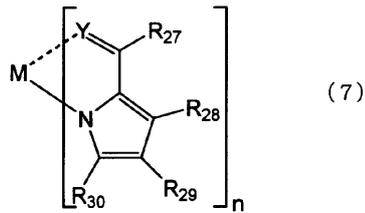
R₄ ~ R₁₁、R₁₂ ~ R₁₉ 及び R₂₀ ~ R₂₆ のうち隣接するものは、互いに結合し飽和もし

40

50

くは不飽和の環状構造を形成していてもよい。}

【化 4】



(式中、M、Y 及び n は前記と同じである。R₂₇ ~ R₃₀ はそれぞれ独立に、前記 R₄ ~ R₂₆ の定義と同じである。R₂₈ と R₂₉ 及び R₂₉ と R₃₀ はそれぞれ互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

10

【請求項 3】

下記一般式 (1) で表される金属錯体化合物。

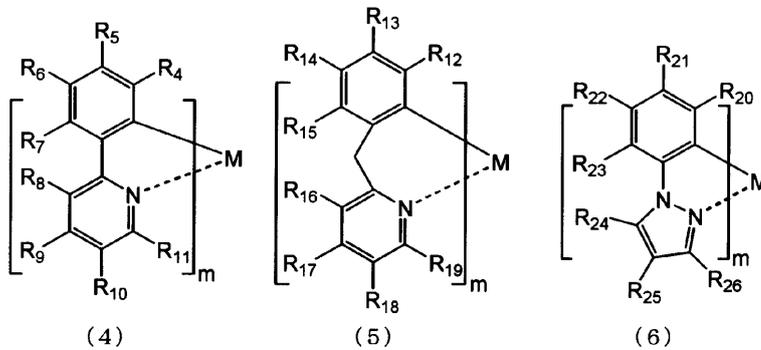


【一般式 (1) において、M は、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) の金属原子であり、L₁ 及び L₂ は、互いに異なる 2 座配位子であり、部分構造 (L₁)_m M が下記一般式 (4)、(5) 又は (6) で表され、部分構造 M (L₂)_n は下記一般式 (8) で表される。

m 及び n は、それぞれ 1 又は 2 の整数であり、m + n は 2 又は 3 の整数である。

20

【化 5】



30

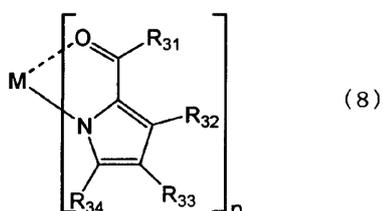
{ 式中、M 及び m は前記と同じである。

R₄ ~ R₂₆ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、核原子数 3 ~ 20 の複素環基、核炭素数 6 ~ 40 のアリール基、核炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 40 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 30 のアルケニル基、核炭素数 6 ~ 80 のアリールアミノ基、炭素数 1 ~ 60 のアルキルアミノ基、炭素数 7 ~ 80 のアラルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 のアルキルシリル基、炭素数 6 ~ 40 のアリールシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、-S(R)O₂、又は -S(R)O [R は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基] である。

40

R₄ ~ R₁₁、R₁₂ ~ R₁₉ 及び R₂₀ ~ R₂₆ のうち隣接するものは、互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。}

【化 6】



50

(式中、 $R_{31} \sim R_{34}$ はそれぞれ独立に、前記 $R_4 \sim R_{26}$ の定義と同じである。 R_{32} と R_{33} 及び R_{33} と R_{34} はそれぞれ互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

【請求項4】

陽極と陰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1～3のいずれかに記載の金属錯体化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

前記発光層が、請求項1～3のいずれかに記載の金属錯体化合物を発光材料として含有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項6】

前記発光層が、請求項1～3のいずれかに記載の金属錯体化合物をドーパントとして含有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

前記発光層と陰極との間に電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、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請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

陰極と前記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請求項4～7のいずれか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、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、発光効率が高く、寿命が長い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新規な金属錯体化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告(C. W. Tang, S. A. Van Slyke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters), 51巻, 913頁, 1987年等)がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

30

40

有機EL素子の発光材料としてはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、ジスチリルアアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている(例えば、特許文献1, 特許文献2, 特許文献3等参照)。

【0003】

50

また、近年、有機EL素子の発光層に蛍光材料の他に、りん光材料を利用することも提案されている（例えば、非特許文献1，非特許文献2参照）。このように有機EL素子の発光層においてりん光材料の励起状態の一重項状態と三重項状態とを利用し、高い発光効率が達成されている。有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際にはスピン多重度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1：3の割合で生成すると考えられているので、りん光性の発光材料を用いれば蛍光のみを使った素子に比べて3～4倍の発光効率の達成が考えられる。

このような有機EL素子においては、3重項の励起状態又は3重項の励起子が消光しないように順次、陽極，正孔輸送層，有機発光層，電子輸送層（正孔阻止層），電子輸送層，陰極のように層を積層する構成が用いられ、有機発光層にホスト化合物とりん光発光性の化合物が用いられてきた（例えば、特許文献4，特許文献5参照）。これらの特許文献は赤～緑色に発光するりん光材料に関する技術である。また、青色系発光色を有する発光材料に関する技術も公開されている（例えば、特許文献6，特許文献7，特許文献8参照）。しかし、これらは素子寿命が非常に短く、特に特許文献7及び8ではIr金属とリン原子が結合した配位子骨格が記載されており、これらは発光色が青色化するものの結合が弱く、耐熱性が著しく乏しい。また、特許文献9には、同様に酸素原子と窒素原子が中心金属に結合した錯体に関して記載されているが、酸素原子に結合する基の具体的な効果について何ら記載が無く不明である。さらに、特許文献10では異なる環構造に含まれる窒素原子が1つずつ中心金属に結合した錯体が開示されており、それを利用した素子は青色発光を示すものの、外部量子効率5%前後と低いものとなっている。

【0004】

【特許文献1】特開平8-239655号公報

【特許文献2】特開平7-183561号公報

【特許文献3】特開平3-200289号公報

【特許文献4】米国特許第6,097,147号明細書

【特許文献5】国際公開WO01/41512号公報

【特許文献6】US2001/0025108号公開公報

【特許文献7】US2002/0182441号公開公報

【特許文献8】特開2002-170684号公報

【特許文献9】特開2003-123982号公報

【特許文献10】特開2003-133074号公報

【非特許文献1】D. F. O'Brien and M. A. Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Vol. 74 No. 3, pp 442-444, 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, pp 4-6, July 5, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、寿命が長い有機EL素子及びそれを実現する新規な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】

【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される金属錯体化合物を用いると、発光効率が高く、長寿命の有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

すなわち、本発明は、

(a) 下記一般式(1)で表される金属錯体化合物、

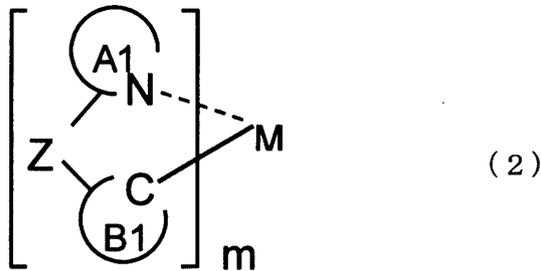


[一般式(1)において、Mは、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)の金属原子であり、 L_1 及び L_2 は、互いに異なる2座配位子であり、部分構造 $(L_1)_m M$ は下記一般式(2)で表され、部分構造 $M(L_2)_n$ は下記一般式(3)で表される。

m及びnは、それぞれ1又は2の整数であり、 $m+n$ は2又は3の整数である。

【0007】

【化1】



10

【0008】

{一般式(2)において、N及びCはそれぞれ窒素原子及び炭素原子であり、A1環は、置換基を有してもよい窒素原子を含有する核原子数3~50の芳香族複素環基であり、B1環は、置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基であり、A1環とB1環はZを介して共有結合により結合している。

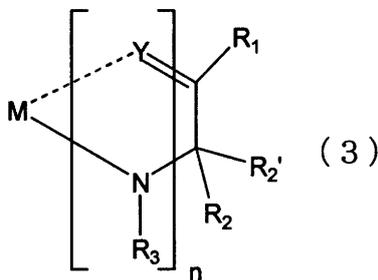
20

Zは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CR'R'')_a-$ 、 $-(SiR'R'')_a-$ 又は $-NR'-$ を示す。

(R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基、置換基を有してもよい核原子数3~50の芳香族複素環基又は置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基である。aは1~10の整数であり、 R' 及び R'' は同一でも異なっていてもよい。)

【0009】

【化2】



30

【0010】

{一般式(3)において、Nは窒素原子であり、 R_1 、 R_2 、 R_2' 及び R_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2~50のアルケニル基又は置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基である。 R_2' は水素原子であってもよい。 R_1 と R_2 、 R_1 と R_2' 、 R_2 と R_2' 、 R_2 と R_3 及び R_2' と R_3 は互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

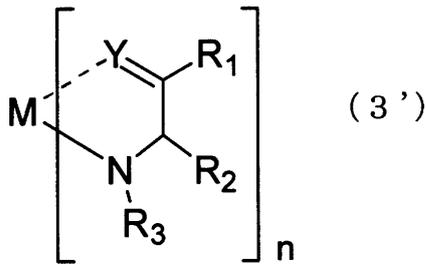
40

Yは、酸素原子又は硫黄原子で表される基である。}

【0011】

(b) 前記一般式(1)の部分構造 $M(L_2)_n$ が下記一般式(3')で表される(a)の金属錯体化合物。

【化3】



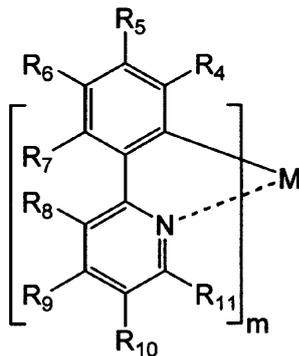
(一般式(3')において、Nは窒素原子であり、M、Y、R₁、R₂及びR₃は、前記と同じである。R₁とR₂及びR₂とR₃は互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

10

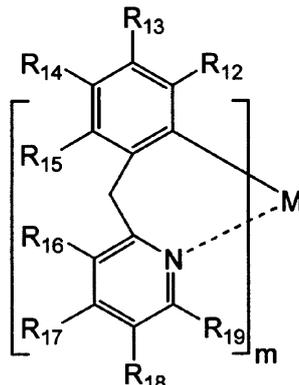
【0012】

(c)前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される部分構造である(a)の金属錯体化合物、

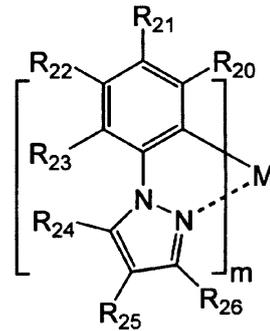
【化4】



(4)



(5)



(6)

20

【0013】

(式中、M及びmは前記と同じである。R₄~R₂₆は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~30のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~30のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数1~30のアルコキシ基、置換基を有してもよい核原子数3~20の複素環基、置換基を有してもよい核炭素数6~40のアリール基、置換基を有してもよい核炭素数6~40のアリールオキシ基、置換基を有してもよい炭素数7~40のアラルキル基、置換基を有してもよい炭素数2~30のアルケニル基、置換基を有してもよい核炭素数6~80のアリールアミノ基、置換基を有してもよい炭素数1~60のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数7~80のアラルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数1~30のアルキルシリル基、置換基を有してもよい炭素数6~40のアリールシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、-S(R)O₂、又は-S(R)O[Rは置換基]であり、R₄~R₁₁、R₁₂~R₁₉及びR₂₀~R₂₆のうち隣接するものは、互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

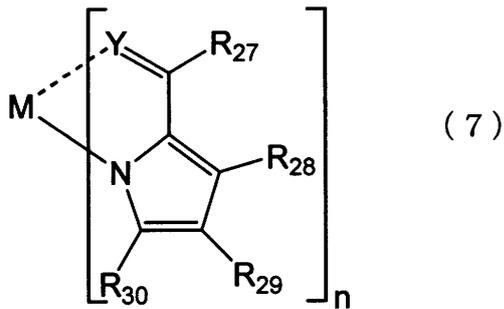
30

40

【0014】

(d)前記一般式(3)で表される部分構造M(L₂)_nが下記一般式(7)で表される部分構造である(a)の金属錯体化合物、

【化5】



10

(式中、M、Y及びnは前記と同じである。R₂₇～R₃₀はそれぞれ独立に、前記一般式(4)～(6)におけるR₄～R₂₆と同じである。R₂₇とR₂₈、R₂₈とR₂₉及びR₂₉とR₃₀はそれぞれ互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。)

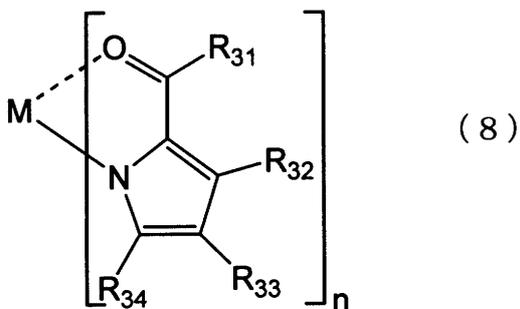
【0015】

(e) 前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが前記一般式(4)、(5)又は(6)で表される部分構造であり、前記一般式(3)で表される部分構造M(L₂)_nが前記一般式(7)で表される部分構造である(a)の金属錯体化合物、

(f) 前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが前記一般式(4)、(5)又は(6)で表される部分構造であり、前記一般式(3)で表される部分構造M(L₂)_nが下記一般式(8)で表される部分構造であり、mが2、nが1、かつMがIrである(a)の金属錯体化合物、

20

【化6】



30

(式中、R₃₁～R₃₄はそれぞれ独立に、前記一般式(7)におけるR₂₇～R₃₀と同じである。)

【0016】

(g) 陽極と陰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、(a)～(f)のいずれかの金属錯体化合物を含有する有機EL素子、

(h) 前記発光層が、(a)～(f)のいずれかの金属錯体化合物を発光材料として含有する(g)に記載の有機EL素子、

40

(i) 前記発光層が、(a)～(f)のいずれかの金属錯体化合物をドーパントとして含有する(g)の有機EL素子、

(j) 前記発光層と陰極との間に電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、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(g)の有機EL素子、及び

(k) 陰極と前記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(g)の有機EL素子

を提供するものである。

【発明の効果】

50

【0017】

本発明は、発光効率が高く、寿命が長い有機EL素子及びそれを実現する新規な金属錯体化合物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

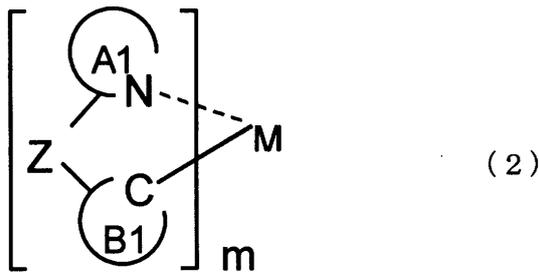
本発明の金属錯体化合物は、下記一般式(1)で表されるものである。



一般式(1)において、Mは、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)の金属原子であり、 L_1 及び L_2 は、互いに異なる2座配位子であり、部分構造 $(L_1)_m M$ は下記一般式(2)で表され、部分構造 $M(L_2)_n$ は下記一般式(3)で表される。m及びnは、それぞれ1又は2の整数であり、m+nは2又は3の整数である。

【0019】

【化7】



【0020】

一般式(2)において、N及びCはそれぞれ窒素原子及び炭素原子である。

一般式(2)において、A1環は、置換基を有してもよい窒素原子を含有する核原子数3~50の芳香族複素環基であり、B1環は、置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基である。

【0021】

前記A1環の含窒素芳香族複素環基としては、核原子数3~20のものが好ましく、核原子数3~10のものがさらに好ましい。含窒素芳香族複素環基の例としては、ピラジニル基、ピリジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリジニル基、イミダゾピリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基等が挙げられる。

【0022】

これらの中で好ましくは、ピラジニル基、ピリジニル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基である。

【0023】

前記B1環のアリール基としては核炭素数6~50のものが好ましく、核原子数6~24のものがさらに好ましい。アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-テルフェニル-4-イル基、p-テルフェニル-3-イル基、p-テルフェニル-2-イル基、m-テルフェニル-4-イル基、m-テルフェニル-3-イル基、m-テルフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-プチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-t-プチル-p-テルフェニル-4-イル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、2,3-キシリル基、3,4-

10

20

30

40

50

キシリル基，2，5 - キシリル基，メシチル基等が挙げられる。

これらの中で好ましくはフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、9 - フェナントリル基、2 - ビフェニルイル基、3 - ビフェニルイル基、4 - ビフェニルイル基、p - トリル基、3，4 - キシリル基である。

【0024】

一般式(2)において、A1環とB1環はZを介して共有結合により結合している。Zは、単結合、-O-、-S-、-CO-、-(CR'R'')_a-、-(SiR'R'')_a-又は-NR'-を示す。ここで、R'及びR''は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基、置換基を有してもよい核原子数3~50の芳香族複素環基又は置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基である。aは1~10の整数であり、R'及びR''は同一でも異なっていてもよい。

10

R'及びR''の示すアリール基の例としては前記B1環で説明したものと同様の例が挙げられ、芳香族複素環基の例としては前記A1環で説明したものと同様の例が挙げられる。

【0025】

置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、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、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、ネオペンチル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、1 - ペンチルヘキシル基、1 - ブチルペンチル基、1 - ヘプチルオクチル基、3 - メチルペンチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシイソブチル基、1，2 - ジヒドロキシエチル基、1，3 - ジヒドロキシイソプロピル基、2，3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、1，2，3 - トリヒドロキシプロピル基、アミノメチル基、1 - アミノエチル基、2 - アミノエチル基、2 - アミノイソブチル基、1，2 - ジアミノエチル基、1，3 - ジアミノイソプロピル基、2，3 - ジアミノ - t - ブチル基、1，2，3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル基、2 - シアノイソブチル基、1，2 - ジシアノエチル基、1，3 - ジシアノイソプロピル基、2，3 - ジシアノ - t - ブチル基、1，2，3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基、2 - ニトロエチル基、1，2 - ジニトロエチル基、2，3 - ジニトロ - t - ブチル基、1，2，3 - トリニトロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、3，5 - ジメチルシクロヘキシル基、3，3，5，5 - テトラメチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

20

30

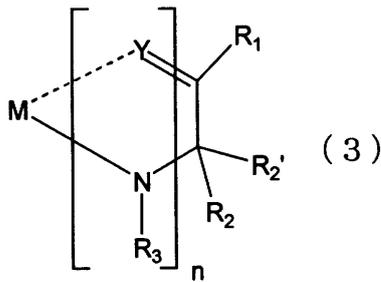
【0026】

これらの中で好ましくは、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、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、n - トリデシル基、n - テトラデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、ネオペンチル基、1 - メチルペンチル基、1 - ペンチルヘキシル基、1 - ブチルペンチル基、1 - ヘプチルオクチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、3，5 - ジメチルシクロヘキシル基、3，3，5，5 - テトラメチルシクロヘキシル基である。

40

【0027】

【化 8】

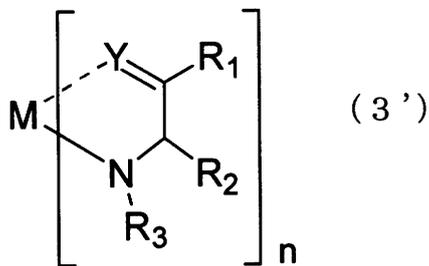


一般式(3)において、Nは窒素原子であり、 R_1 、 R_2 、 R_2' 及び R_3 は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数2~50のアルケニル基又は置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基である。 R_2' は水素原子であってもよい。 R_1 と R_2 、 R_1 と R_2' 、 R_2 と R_2' 、 R_2 と R_3 及び R_2' と R_3 は互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。Yは、酸素原子又は硫黄原子で表される基である。

【0028】

本発明の金属錯体化合物は、前記一般式(1)の部分構造 $M(L_2)_n$ が下記一般式(3')で表される。

【化 9】



一般式(3')において、Nは窒素原子であり、M、Y、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、前記と同じである。 R_1 と R_2 及び R_2 と R_3 は互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

【0029】

R_1 、 R_2 、 R_2' 及び R_3 の置換基を有してもよい炭素数1~50のアルキル基の例としては前記Zにおける R' 及び R'' で説明したものと同様の例が挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_2' 及び R_3 の置換基を有してもよい核炭素数6~50のアリール基としては前記B1環で説明したものの他にペルフルオロフェニルも挙げられるが、好ましい例は同様である。

【0030】

R_1 、 R_2 、 R_2' 及び R_3 炭素数2~50のアルケニル基としては、炭素数2~16のものが好ましく、アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1,1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3,3-ジフェニルアリル基、1,2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられ、好ましくはスチリル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2-ジフェニルビニル基である。

【0031】

一般式(3)における R_1 と R_2 、 R_1 と R_2' 、 R_2 と R_2' 、 R_2 と R_3 及び R_2' と R_3 、また一般式(3')における R_1 と R_2 及び R_2 と R_3 は、互いに結合し飽和もしくは不飽和

10

20

30

40

50

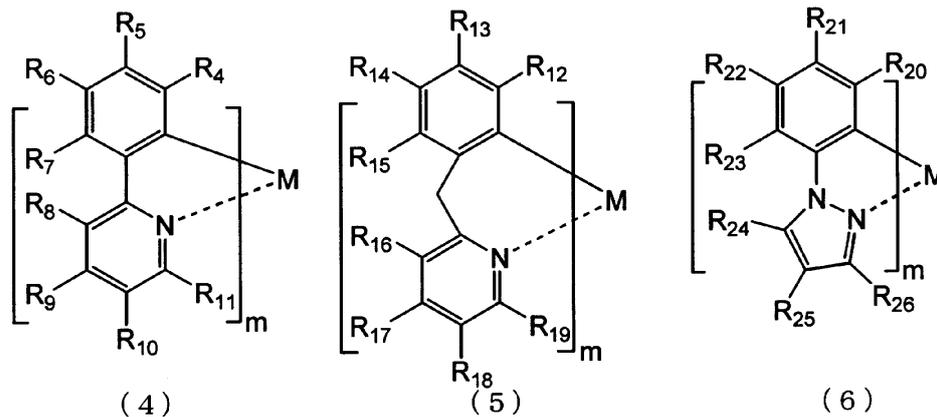
の環状構造を形成していてもよい。

互いに結合して形成していてもよい飽和もしくは不飽和の環状構造としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ノルボルナン等の炭素数4～12のシクロアルカン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の炭素数4～12のシクロアルケン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン等の炭素数6～12のシクロアルカジエン、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン、アセナフチレン等の炭素数6～50の芳香族環などが挙げられる。

【0032】

本発明の一般式(1)の金属錯体化合物は、前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される。

【化10】



【0033】

一般式(4)、(5)及び(6)中、M及びmは前記と同じである。R₄～R₂₆は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～30のハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルコキシ基、置換基を有してもよい核原子数3～20の複素環基、置換基を有してもよい核炭素数6～40のアリール基、置換基を有してもよい核炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有してもよい炭素数7～40のアラルキル基、置換基を有してもよい炭素数2～30のアルケニル基、置換基を有してもよい核炭素数6～80のアリールアミノ基、置換基を有してもよい炭素数1～60のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数7～80のアラルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数1～30のアルキルシリル基、置換基を有してもよい炭素数6～40のアリールシリル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、-S(R)O₂、又は-S(R)O[Rは置換基]である。

【0034】

置換基を有してもよい炭素数1～30のアルキル基、置換基を有してもよい核炭素数6～40のアリール基、及び置換基を有してもよい炭素数2～30のアルケニル基の例としては、前記と同様なものが挙げられる。

【0035】

置換基を有してもよい炭素数1～30のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～10のものが好ましく、ハロゲン化アルキル基の例としては、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ-t-ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエ

10

20

30

40

50

チル基、1, 3 - ジョードイソプロピル基、2, 3 - ジョード - t - ブチル基、1, 2, 3 - トリョードプロピル基、フルオロメチル基、1 - フルオロメチル基、2 - フルオロメチル基、2 - フルオロイソブチル基、1, 2 - ジフロロエチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0036】

これらの中で好ましくは、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロシクロヘキシル基である。

【0037】

置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基は - OX₁ で表される基であり、X₁ の例としては、前記アルキル基及びハロゲン化アルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

【0038】

置換基を有してもよい核原子数 3 ~ 20 の複素環基としては、核原子数 3 ~ 10 のものが好ましく、複素環基の例としては、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラジニル基、2 - ピリジニル基、1 - イミダゾリル基、2 - イミダゾリル基、1 - ピラゾリル基、1 - インドリジニル基、2 - インドリジニル基、3 - インドリジニル基、5 - インドリジニル基、6 - インドリジニル基、7 - インドリジニル基、8 - インドリジニル基、2 - イミダゾピリジニル基、3 - イミダゾピリジニル基、5 - イミダゾピリジニル基、6 - イミダゾピリジニル基、7 - イミダゾピリジニル基、8 - イミダゾピリジニル基、3 - ピリジニル基、4 - ピリジニル基、1 - インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基、4 - インドリル基、5 - インドリル基、6 - インドリル基、7 - インドリル基、1 - イソインドリル基、2 - イソインドリル基、3 - イソインドリル基、4 - イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、5 - ベンゾフラニル基、6 - ベンゾフラニル基、7 - ベンゾフラニル基、1 - イソベンゾフラニル基、3 - イソベンゾフラニル基、4 - イソベンゾフラニル基、5 - イソベンゾフラニル基、6 - イソベンゾフラニル基、7 - イソベンゾフラニル基、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基、4 - イソキノリル基、5 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基、8 - イソキノリル基、2 - キノキサリニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、1 - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、9 - カルバゾリル基、- カルボリン - 1 - イル、- カルボリン - 3 - イル、- カルボリン - 4 - イル、- カルボリン - 5 - イル、- カルボリン - 6 - イル、- カルボリン - 7 - イル、- カルボリン - 6 - イル、- カルボリン - 9 - イル、1 - フェナントリジニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基

10

20

30

40

50

、 1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、 1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、 1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、 2, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、 1 - フェナジニル基、 2 - フェナジニル基、 1 - フェノチアジニル基、 2 - フェノチアジニル基、 3 - フェノチアジニル基、 4 - フェノチアジニル基、 10 - フェノチアジニル基、 1 - フェノキサジニル基、 2 - フェノキサジニル基、 3 - フェノキサジニル基、 4 - フェノキサジニル基、 10 - フェノキサジニル基、 2 - オキサゾリル基、 4 - オキサゾリル基、 5 - オキサゾリル基、 2 - オキサジアゾリル基、 5 - オキサジアゾリル基、 3 - フラザニル基、 2 - チエニル基、 3 - チエニル基、 2 - メチルピロール - 1 - イル基、 2 - メチルピロール - 3 - イル基、 2 - メチルピロール - 4 - イル基、 2 - メチルピロール - 5 - イル基、 3 - メチルピロール - 1 - イル基、 3 - メチルピロール - 2 - イル基、 3 - メチルピロール - 4 - イル基、 3 - メチルピロール - 5 - イル基、 2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、 3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、 2 - メチル - 1 - インドリル基、 4 - メチル - 1 - インドリル基、 2 - メチル - 3 - インドリル基、 4 - メチル - 3 - インドリル基、 2 - t - ブチル 1 - インドリル基、 4 - t - ブチル 1 - インドリル基、 2 - t - ブチル 3 - インドリル基、 4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられる。

10

20

【0039】

これらの中で好ましくは、 2 - ピリジニル基、 1 - インドリジニル基、 2 - インドリジニル基、 3 - インドリジニル基、 5 - インドリジニル基、 6 - インドリジニル基、 7 - インドリジニル基、 8 - インドリジニル基、 2 - イミダゾピリジニル基、 3 - イミダゾピリジニル基、 5 - イミダゾピリジニル基、 6 - イミダゾピリジニル基、 7 - イミダゾピリジニル基、 8 - イミダゾピリジニル基、 3 - ピリジニル基、 4 - ピリジニル基、 1 - インドリル基、 2 - インドリル基、 3 - インドリル基、 4 - インドリル基、 5 - インドリル基、 6 - インドリル基、 7 - インドリル基、 1 - イソインドリル基、 2 - イソインドリル基、 3 - イソインドリル基、 4 - イソインドリル基、 5 - イソインドリル基、 6 - イソインドリル基、 7 - イソインドリル基、 1 - カルバゾリル基、 2 - カルバゾリル基、 3 - カルバゾリル基、 4 - カルバゾリル基、 9 - カルバゾリル基である。

30

40

【0040】

置換もしくは無置換の核原子数 6 ~ 40 のアリアルオキシ基は - OAr と表され、 Ar の例としては前記アリアル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

【0041】

置換基を有してもよい炭素数 7 ~ 40 のアラルキル基としては、炭素数 7 ~ 18 のものが好ましく、アラルキル基の例としては、ベンジル基、 1 - フェニルエチル基、 2 - フェニルエチル基、 1 - フェニルイソプロピル基、 2 - フェニルイソプロピル基、 フェニル - t - ブチル基、 - ナフチルメチル基、 1 - - ナフチルエチル基、 2 - - ナフチルエチル基、 1 - - ナフチルイソプロピル基、 2 - - ナフチルイソプロピル基、 - ナフチルメチル基、 1 - - ナフチルエチル基、 2 - - ナフチルエチル基、 1 - - ナフチ

50

ルイソプロピル基、2 - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル)エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - ブロモベンジル基、m - ブロモベンジル基、o - ブロモベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、1 - クロロ - 2 - フェニルイソプロピル基等が挙げられ、好ましくは、ベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基である。

10

【0042】

置換基を有してもよい核炭素数6~80のアリールアミノ基、置換基を有してもよい炭素数1~60のアルキルアミノ基、置換基を有してもよい炭素数7~80のアラルキルアミノ基は、 $-NQ_1Q_2$ と表され、 Q_1 及び Q_2 の例としては、それぞれ独立に炭素数1~20のものが好ましく、水素原子、前記アリール基、前記アルキル基及び前記アラルキル基で説明したものと同様の例が挙げられる。

【0043】

置換基を有してもよい炭素数1~30のアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t - ブチルジメチルシリル基、ピニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基等が挙げられる。

20

置換基を有してもよい炭素数6~40のアリールシリル基としては、トリフェニルシリル基、フェニルジメチルシリル基、t - ブチルジフェニルシリル基等が挙げられる。

【0044】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

$-S(R)O_2$ 、 $-S(R)O$ における置換基Rとしては、前記 $R_4 \sim R_{26}$ に示すものと同様の基が挙げられる。

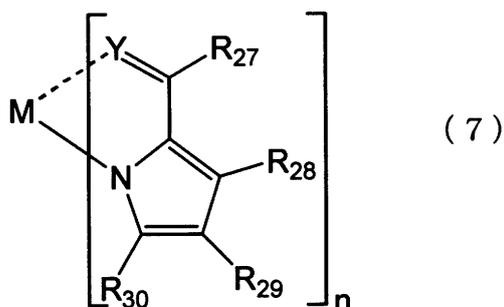
一般式(4)、(5)及び(6)中、 $R_4 \sim R_{11}$ 、 $R_{12} \sim R_{19}$ 及び $R_{20} \sim R_{26}$ のうち隣接するものは、互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。この環状構造としては前記と同様の構造が挙げられる。

30

【0045】

本発明の一般式(1)の金属錯体化合物は、前記一般式(3)で表される部分構造 $M(L_2)_n$ が下記一般式(7)で表されるものである。

【化11】



40

一般式(7)中、M、Y及びnは前記と同じである。 $R_{27} \sim R_{30}$ はそれぞれ独立に、前記一般式(4)~(6)における $R_4 \sim R_{26}$ と同じである。 R_{27} と R_{28} 、 R_{28} と R_{29} 及び R_{29} と R_{30} はそれぞれ互いに結合し飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

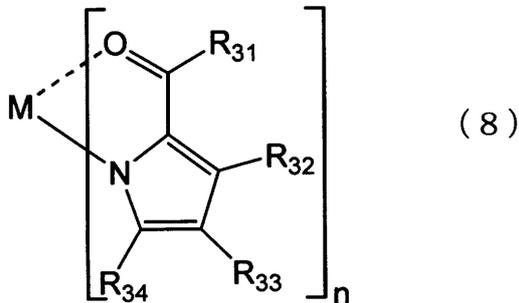
【0046】

50

本発明の一般式(1)の金属錯体化合物は、前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが前記一般式(4)、(5)又は(6)で表される部分構造であり、前記一般式(3)で表される部分構造M(L₂)_nが前記一般式(7)で表されるものである。

本発明の一般式(1)の金属錯体化合物は、前記一般式(2)で表される部分構造(L₁)_mMが前記一般式(4)、(5)又は(6)で表される部分構造であり、前記一般式(3)で表される部分構造M(L₂)_nが下記一般式(8)で表される部分構造であり、mが2、nが1、かつMがIrである。

【化12】



10

一般式(8)中、R₃₁~R₃₄はそれぞれ独立に、前記一般式(7)におけるR₂₇~R₃₀と同じである。

20

【0047】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰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、一般式(1)~(8)のいずれかの化学構造又は部分構造を有する金属錯体化合物を含有する、

本発明の有機EL素子は、前記発光層が、前記のいずれかの金属錯体化合物を発光材料として含有する。

本発明の有機EL素子は、前記発光層が、前記のいずれかの金属錯体化合物をドーパントとして含有する。

本発明の有機EL素子は、前記発光層と陰極との間に電子注入層及び/又は電子輸送層を有し、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。

30

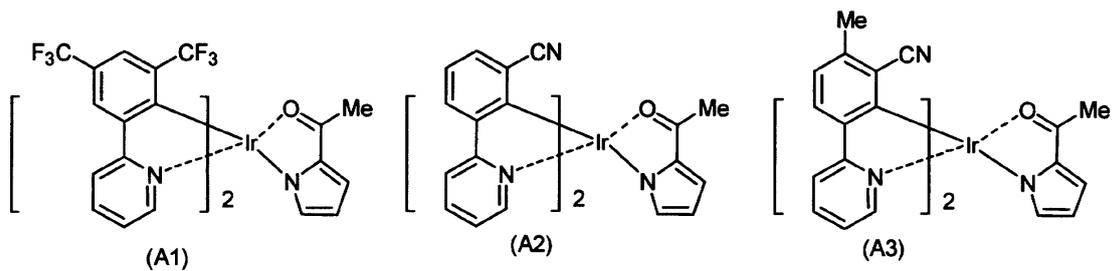
本発明の有機EL素子は、陰極と前記有機薄膜層との界面領域に、還元性ドーパントが添加されている。

【0048】

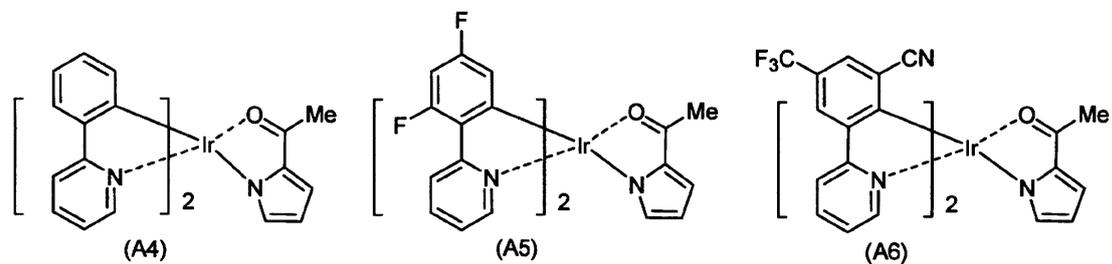
本発明の一般式(1)で表される金属錯体化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Meはメチル基を示す。

【0049】

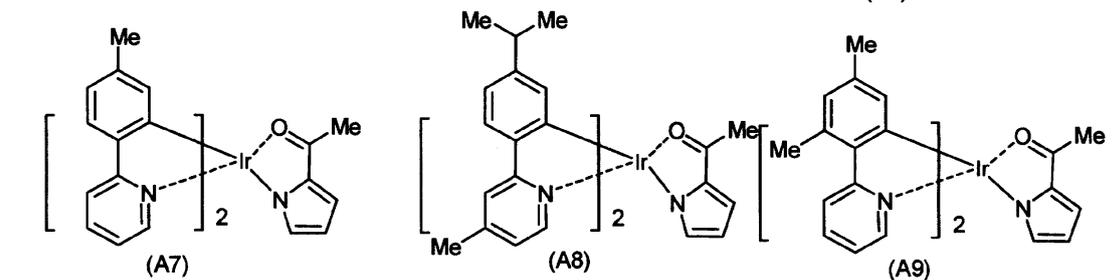
【化 1 3】



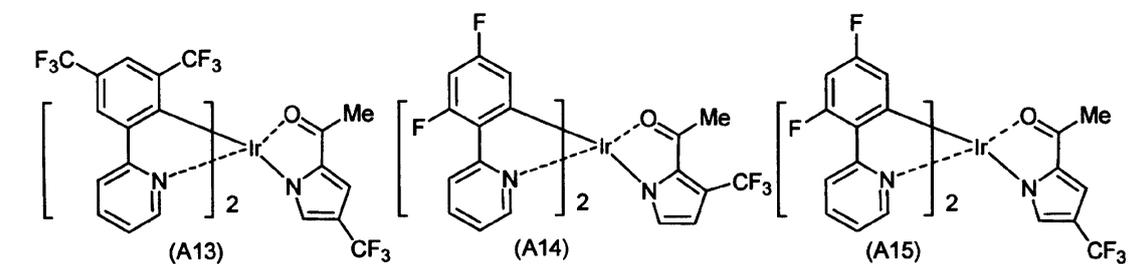
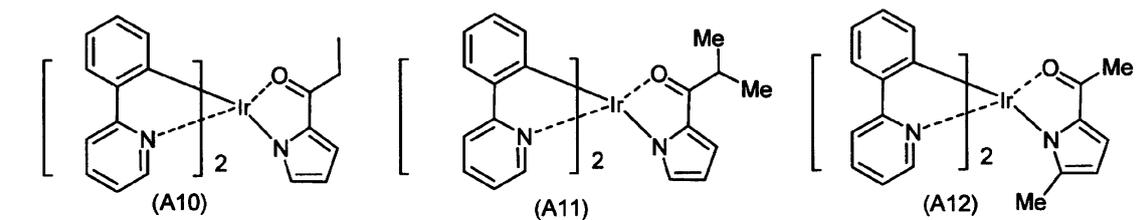
10



20



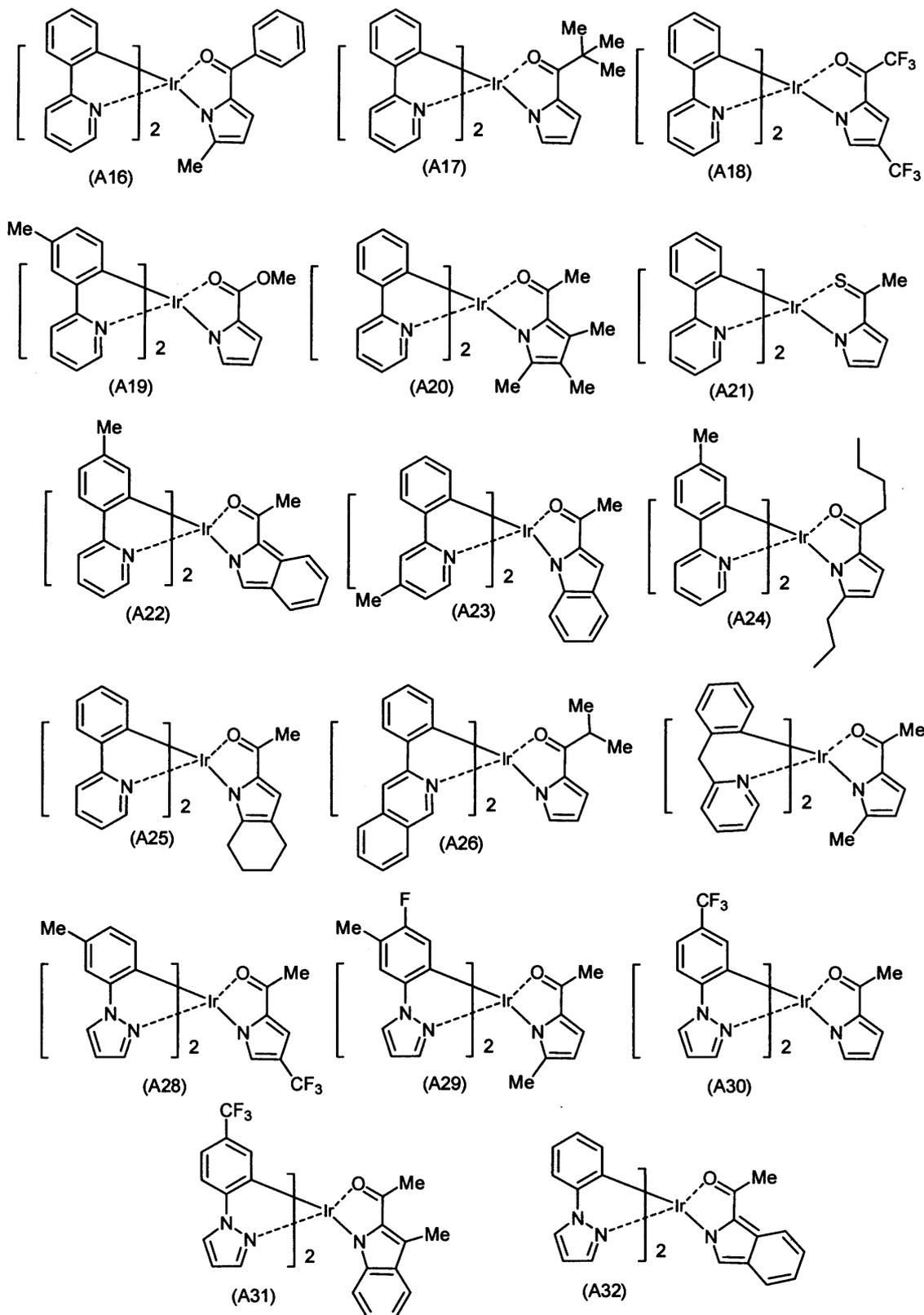
30



40

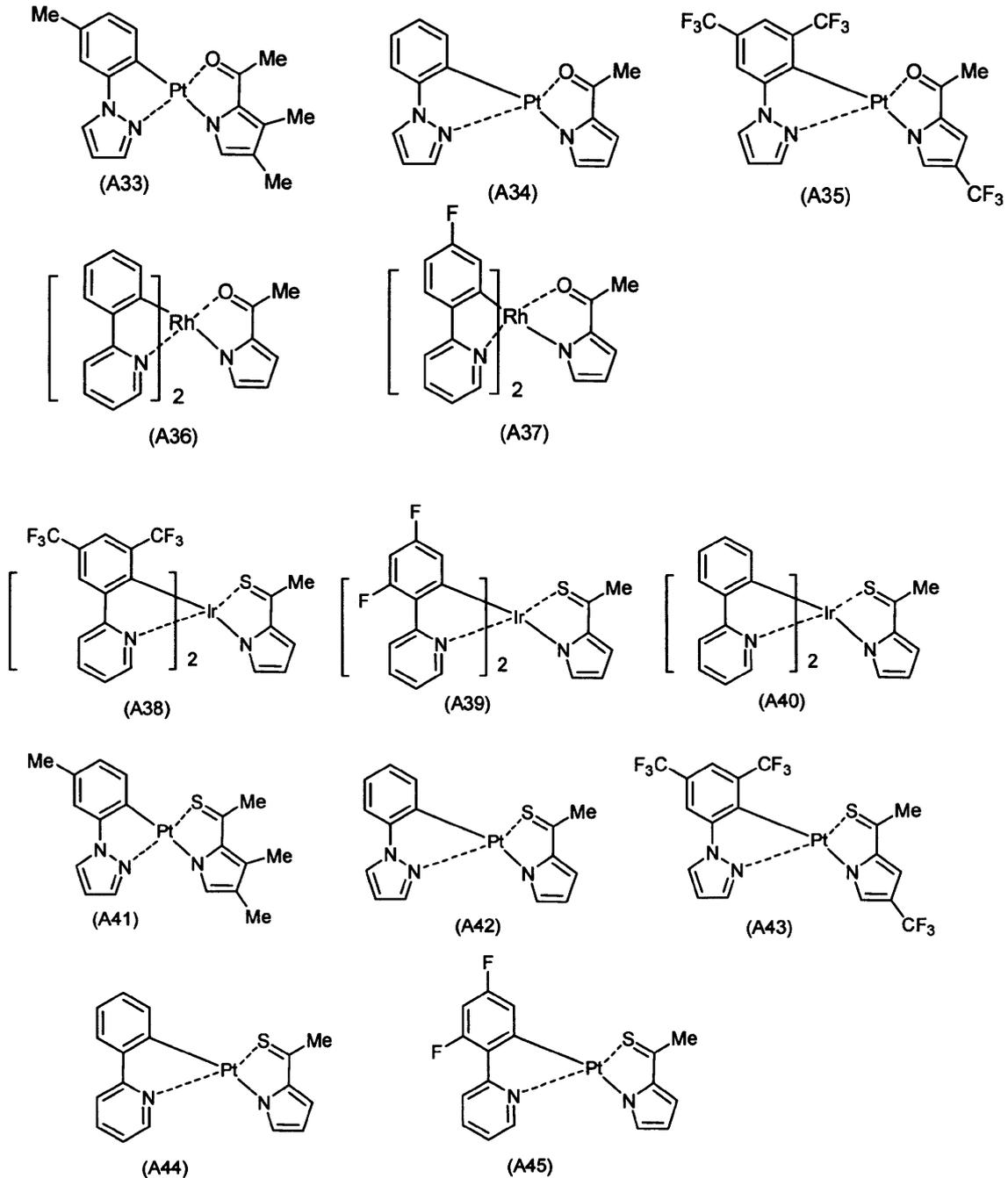
【 0 0 5 0 】

【化 1 4】



【 0 0 5 1 】

【化15】



10

20

30

【0052】

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、本発明の金属錯体化合物を含有するものである。

40

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。

【0053】

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を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。

【0054】

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

50

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。

【0055】

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

【0056】

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

【0057】

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、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、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、芳香族ジメチリジン系化合物、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

【0058】

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、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソド誘導体、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

50

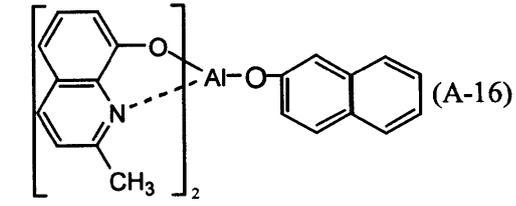
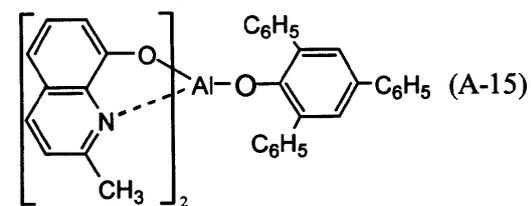
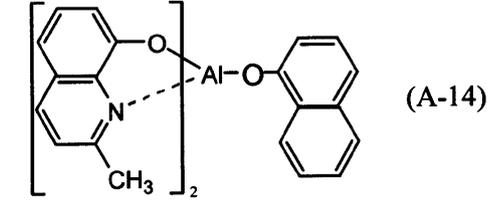
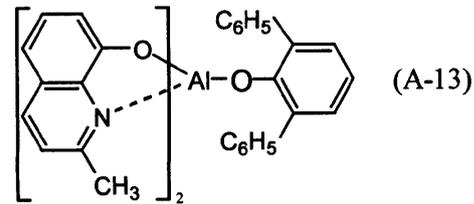
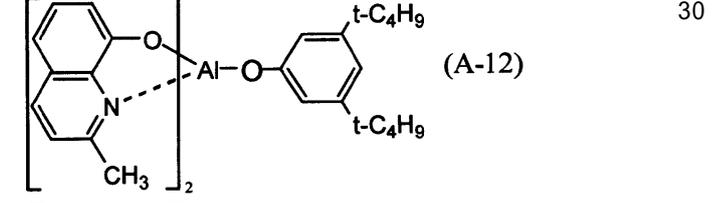
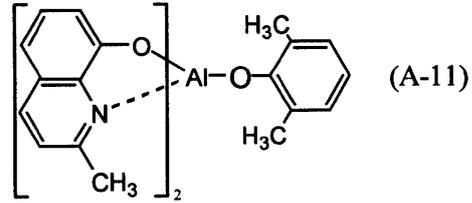
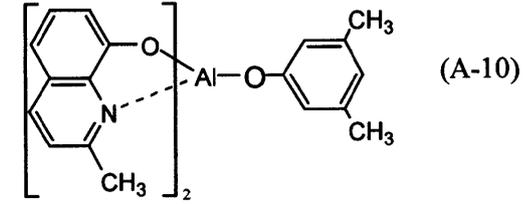
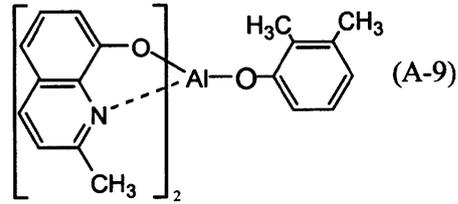
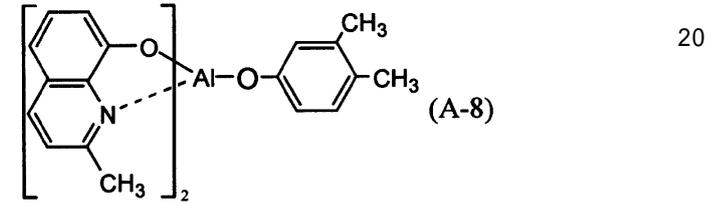
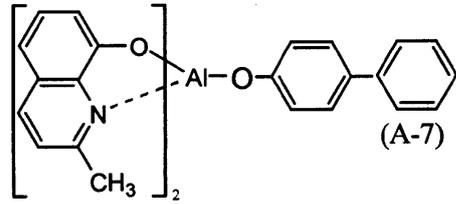
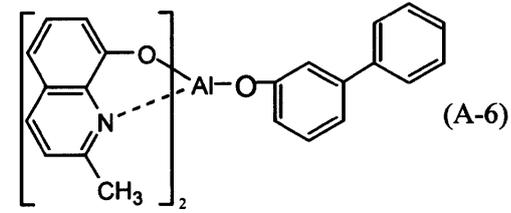
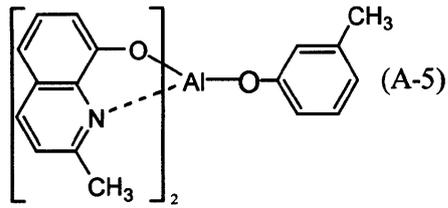
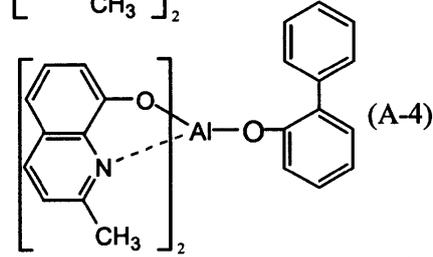
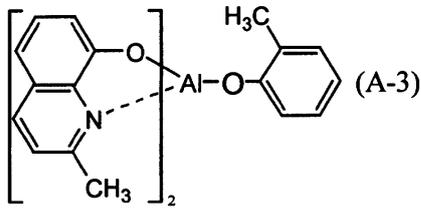
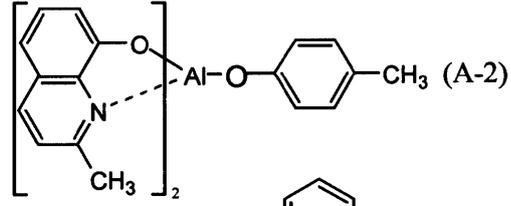
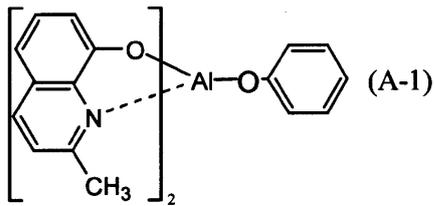
タレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の金属錯体化合物等が挙げられる。また、前記電子注入層及び前記電子輸送層は、前記材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0059】

さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、下記化合物が挙げられる。

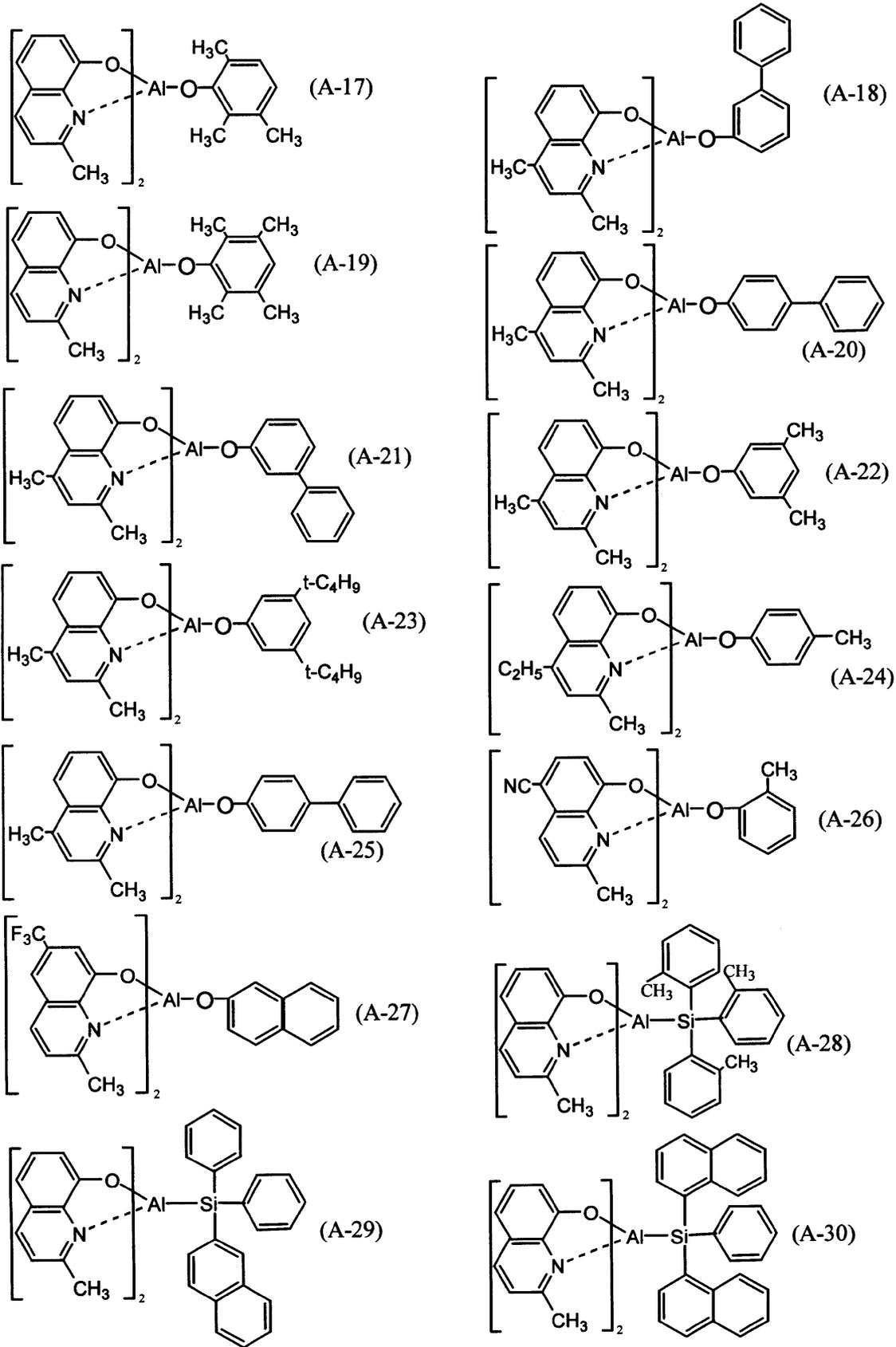
【0060】

【化 1 6】



【 0 0 6 1 】

【化 17】



10

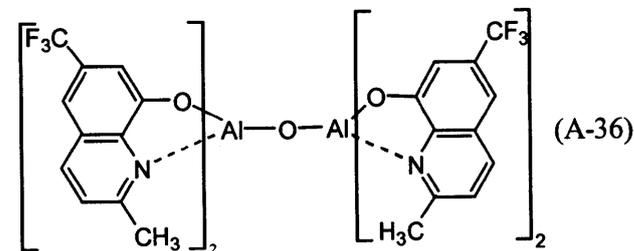
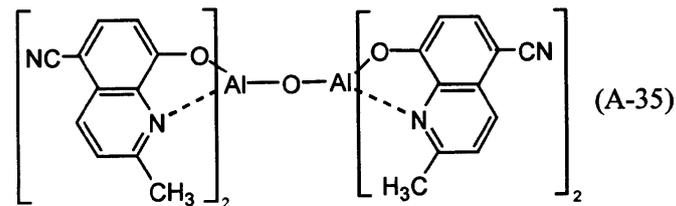
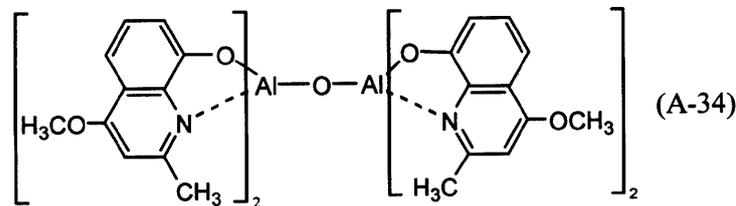
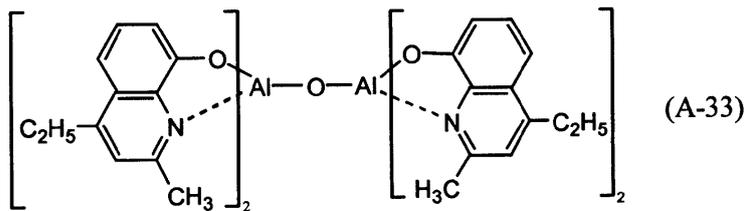
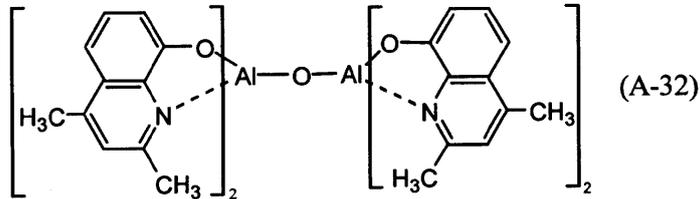
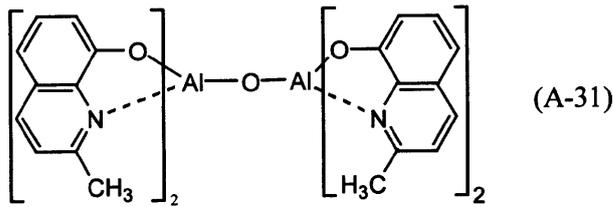
20

30

40

【 0 0 6 2 】

【化 1 8】



【 0 0 6 3】

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。

電子欠乏性含窒素ヘテロ環誘導体としては、ベンツイミダゾール環、ベンズトリアゾール環、ピリジノイミダゾール環、ピリミジノイミダゾール環、ピリダジノイミダゾール環から選ばれた含窒素5員環の誘導体や、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環で構成される含窒素6員環誘導体が好ましい例として挙げられ、含窒素5員環誘導体として下記一般式B-I式で表される構造が好ましく挙げられ、含窒素6員環誘導体としては、下記一般式C-I、C-II、C-III、C-IV、C-V及びC-VIで表される構造が好ましく挙げられ、特に好ましくは、一般式C-I及びC-IIで表される構造である。

10

20

30

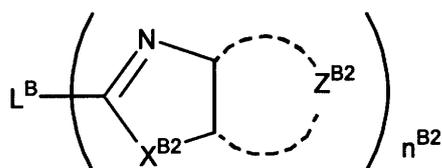
40

50

【 0 0 6 4 】

【 化 1 9 】

(B-I)



一般式 (B - I) において、 L^B は二価以上の連結基を表し、好ましくは、炭素、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、硫黄、金属、金属イオンなどで形成される連結基であり、より好ましくは炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、酸素原子、硫黄原子、芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環であり、さらに好ましくは炭素原子、ケイ素原子、芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環である。

10

【 0 0 6 5 】

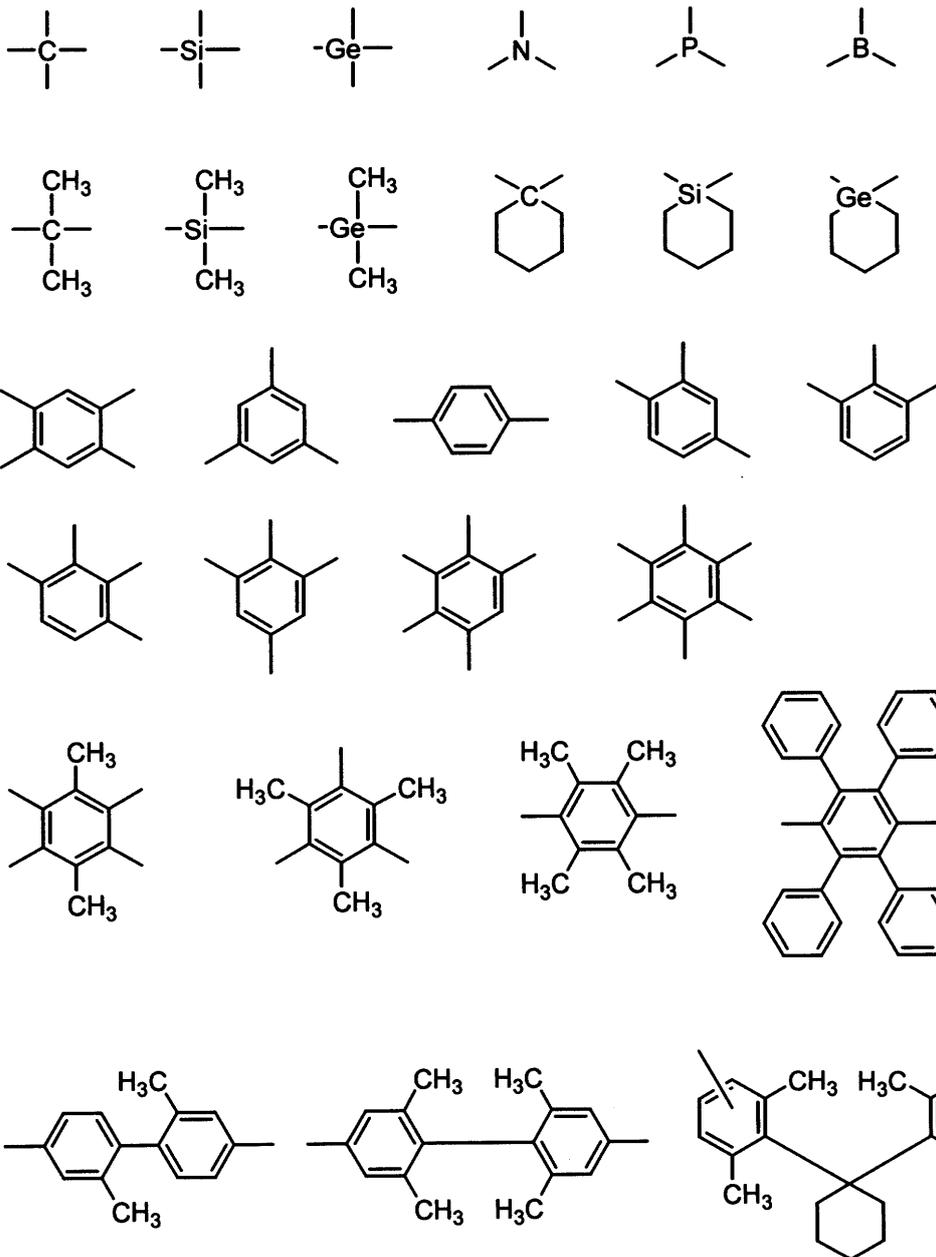
L^B は置換基を有していてもよく、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族複素環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族複素環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族複素環基である。

20

【 0 0 6 6 】

L^B で表される連結基の具体例としては以下のものが挙げられる。

【化 2 0】



10

20

30

【 0 0 6 7】

一般式 (B - I) において、 X^{B2} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $=N-R^{B2}$ を表す。 R^{B2} は、水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

R^{B2} の表す脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基 (好ましくは、炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは、炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基であり、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。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 のアルキニル基であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。) であり、より好ましくはアルキル基である。

R^{B2} の表すアリール基は、単環又は縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数 6 ~

40

50

30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えば、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等が挙げられる。

【0068】

R^{B2}の表すヘテロ環基は、単環又は縮合環のヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数2～10のヘテロ環基）であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基であり、例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、セレノフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾール、アゼピン等が挙げられ、好ましくは、フラン、チオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリンであり、さらに好ましくはキノリンである。

R^{B2}の表す脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基は置換基を有していてもよく、前記L^Bと同様のものが挙げられる。

R^{B2}として好ましくは、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリール基である。

【0069】

X^{B2}として好ましくは、-O-、=N-R^{B2}であり、より好ましくは=N-R^{B2}であり、特に好ましくは=N-Ar^{B2}（Ar^{B2}は、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、更に好ましくは炭素数6～12のアリール基）、芳香族ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数2～10の芳香族ヘテロ環基）であり、好ましくはアリール基である。）である。

【0070】

Z^{B2}は芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Z^{B2}で形成される芳香族環は芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環のいずれでもよく、具体例としては、例えばベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、テルロフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、テルラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ピラゾール環などが挙げられ、好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環であり、より好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環であり、さらに好ましくはベンゼン環、ピリジン環であり、特に好ましくはピリジン環である。Z^{B2}で形成される芳香族環はさらに他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有していてもよい。置換基として、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基である。

n^{B2}は、1～4の整数であり、2～3であると好ましい。

【0071】

10

20

30

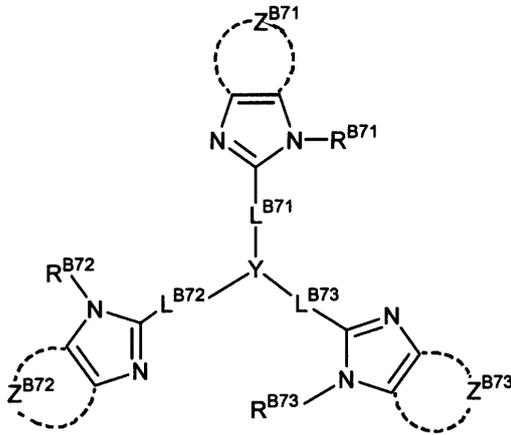
40

50

前記一般式 (B - I) で表される化合物のうち、さらに好ましくは下記一般式 (B - II) で表される化合物である。

【化 2 1】

(B - II)



10

【 0 0 7 2】

一般式 (B - II) 中、 R^{B71} 、 R^{B72} 及び R^{B73} は、それぞれ一般式 (B - I) における R^{B72} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

20

Z^{B71} 、 Z^{B72} 及び Z^{B73} は、それぞれ一般式 (B - I) における Z^{B2} と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

L^{B71} 、 L^{B72} 及び L^{B73} は、それぞれ連結基を表し、一般式 (B - I) における L^B の例を二価としたものが挙げられ、好ましくは、単結合、二価の芳香族炭化水素環基、二価の芳香族ヘテロ環基、およびこれらの組み合わせからなる連結基であり、より好ましくは単結合である。 L^{B71} 、 L^{B72} 及び L^{B73} は置換基を有していてもよく、置換基としては一般式 (B - I) の L^B と同様のものが挙げられる。

Y は、窒素原子、1, 3, 5 - ベンゼントリイル基又は 2, 4, 6 - トリアジントリイル基を表す。1, 3, 5 - ベンゼントリイル基は 2, 4, 6 - 位に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばアルキル基、芳香族炭化水素環基、ハロゲン原子などが挙げられる。

30

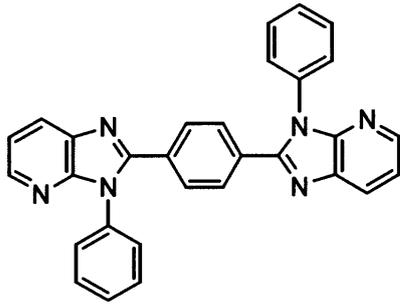
【 0 0 7 3】

一般式 (B - I) 又は (B - II) で表される含窒素 5 員環誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

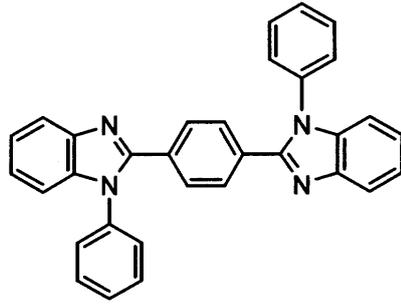
【 0 0 7 4】

【化 2 2】

(B-1)

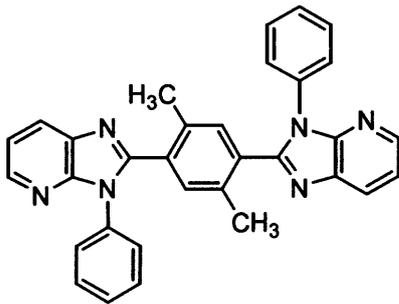


(B-5)

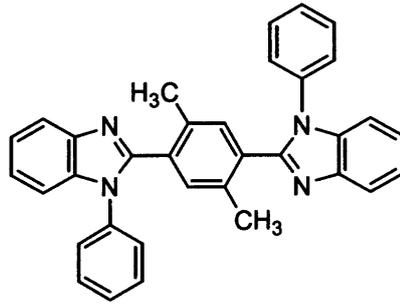


10

(B-2)

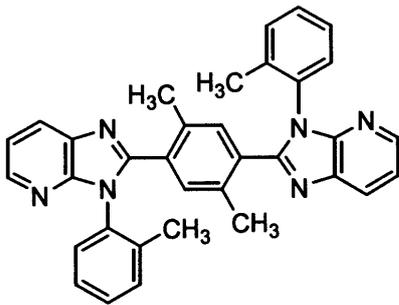


(B-6)

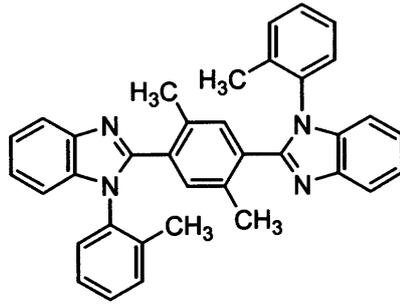


20

(B-3)

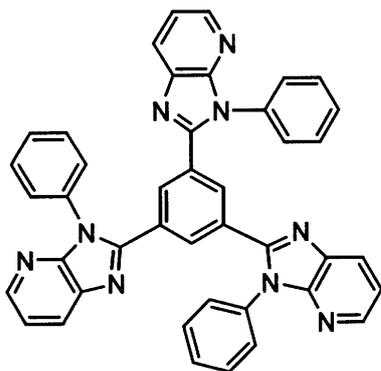


(B-7)

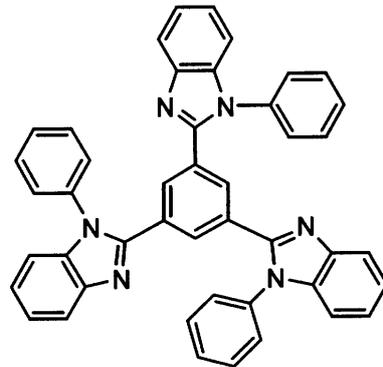


30

(B-4)



(B-8)

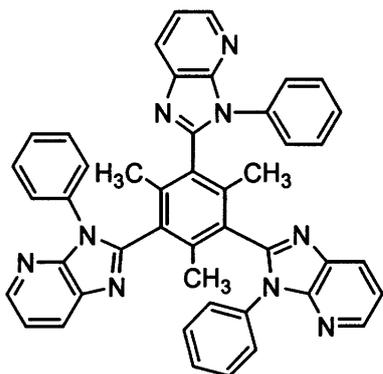


40

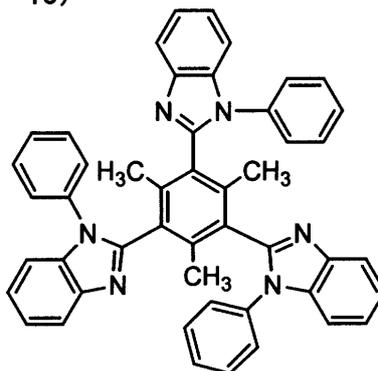
【 0 0 7 5 】

【化 2 3】

(B-9)

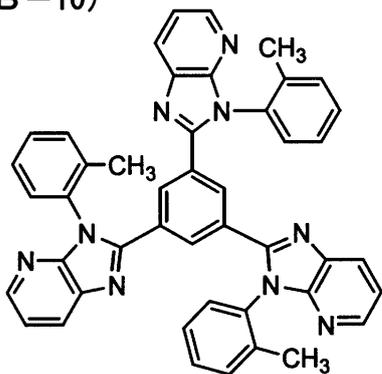


(B-13)

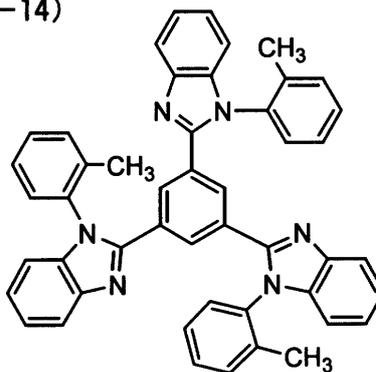


10

(B-10)

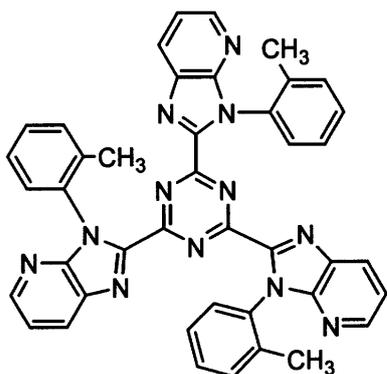


(B-14)

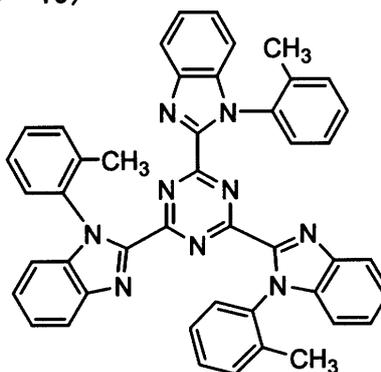


20

(B-11)

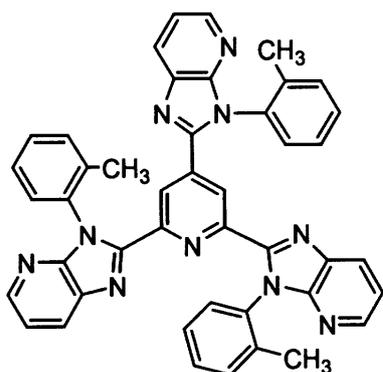


(B-15)

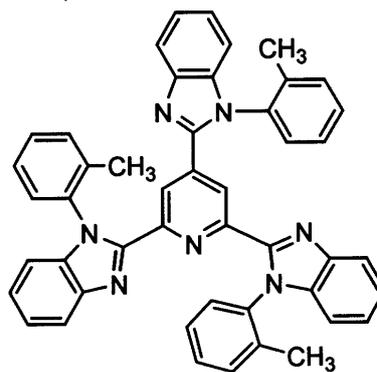


30

(B-12)



(B-16)

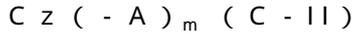


40

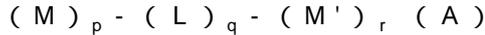
【 0 0 7 6 】

(C z -)_n A (C - I)

50



[式中、Czは置換もしくは無置換のカルbazリル基、アリアルカルbazリル基又はカルbazリルアルキレン基、Aは下記一般式(A)で表される部位より形成される基である。n, mはそれぞれ1~3の整数である。]



(M及びM'は、それぞれ独立に、環を形成する炭素数が2~40の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、環に置換基を有していても有していなくても良い。またMおよびM'は、同一でも異なっても良い。Lは単結合、炭素数6~30のアリーレン基、炭素数5~30のシクロアルキレン基又は炭素数2~30のヘテロ芳香族環であり、環に結合する置換基を有していても有していなくても良い。pは0~2、qは1~2、rは0~2の整数である。ただし、p+rは1以上である。)

10

【0077】

前記一般式(C-I)及び(C-II)の結合様式はパラメータn, mの数により、具体的には以下の表中記載のように表される。

【表1】

n = m = 1	n = 2	n = 3	m = 2	m = 3
Cz—A	Cz—A—Cz	$\begin{array}{c} \text{Cz—A—Cz} \\ \\ \text{Cz} \end{array}$	A—Cz—A	$\begin{array}{c} \text{A—Cz—A} \\ \\ \text{A} \end{array}$

20

【0078】

また、一般式(A)で表される基の結合様式は、パラメータp, q, rの数により、具体的には以下の表中(1)から(16)に記載された形である。

【表2】

No	p	q	r	結合様式
(1)	0	1	1	L—M'
(2)	0	1	2	L—M'—M', M'—L—M'
(3)	0	2	1	L—L—M', L—M'—L
(4)	0	2	2	$\begin{array}{c} \text{L—M'—M'—L} \\ \quad \\ \text{L} \quad \text{L} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{M'—L—M'} \\ \\ \text{L} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{L—M'—L} \\ \\ \text{M'} \end{array}$
(5)	1	1	0	(1)に同じ (M' をMと読み替える)
(6)	1	1	1	M—L—M'
(7)	1	1	2	$\text{M—L—M'—M'}, \quad \begin{array}{c} \text{M—L—M'} \\ \\ \text{M'} \end{array}$
(8)	1	2	0	(3)に同じ (M' をMと読み替える)
(9)	1	2	1	M—L—L—M', L—M—L—M', M—L—M'—L

30

40

【0079】

【表 3】

(10)	1	2	2	$M-L-L-M'-M', M'-L-M-L-M',$ $M'-M'-L-M-L,$ $M-L-L-M-L-M', L-L-M-M', L-M-L-M', M-L-L-M'$
(11)	2	1	0	(2)に同じ (M' をMと読み替える)
(12)	2	1	1	(7)に同じ (M' をMと読み替える)
(13)	2	1	2	$M-M-L-M'-M',$
(14)	2	2	0	(4)に同じ (M' をMと読み替える)
(15)	2	2	1	(10)に同じ (M' をMと読み替える)
(16)	2	2	2	$M-M-L-L-M'-M',$

10

20

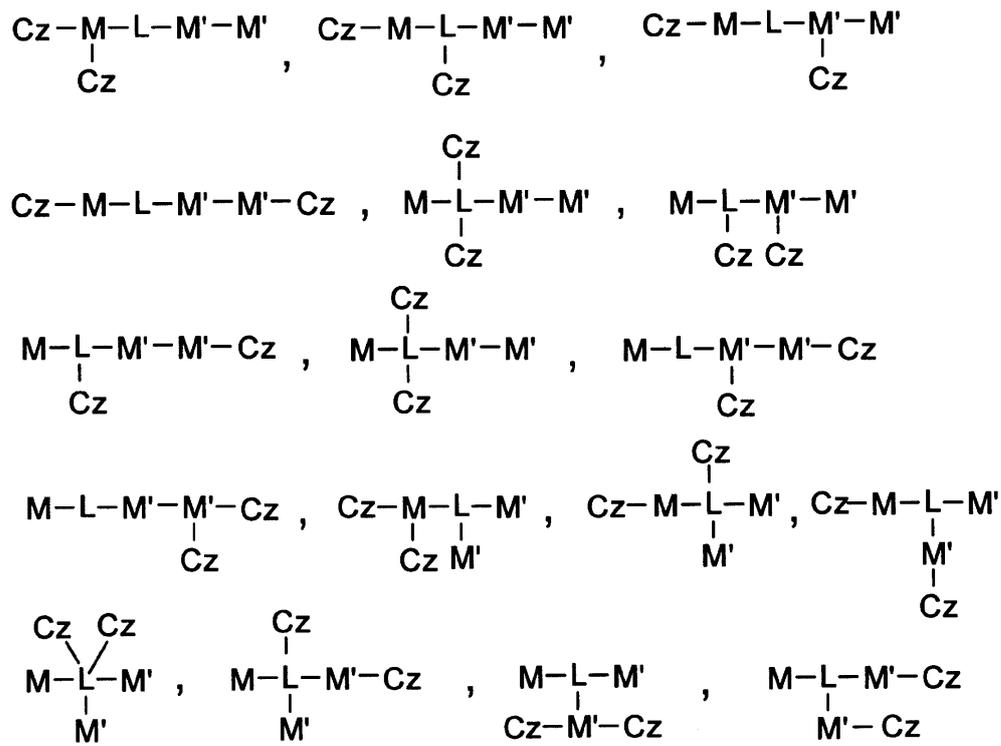
【0080】

前記一般式 (C - I) 及び (C - II) において、Cz が、A と結合している場合、A を表す M, L, M' のどの部分に結合してもよい。例えば、m = n = 1 である Cz - A では p = q = r = 1 (表中(6)) の場合、A は M - L - M' となり Cz - M - L - M', M - L (- Cz) - M', M - L - M' - Cz の3つの結合様式として表される。また同様に、例えば一般式 (C - I) において n = 2 である Cz - A - Cz では、p = q = 1, r = 2 (表中(7)) の場合 A は M - L - M' - M' もしくは M - L (- M') - M' となり、下記の結合様式として表される。

30

【0081】

【化 2 4】



10

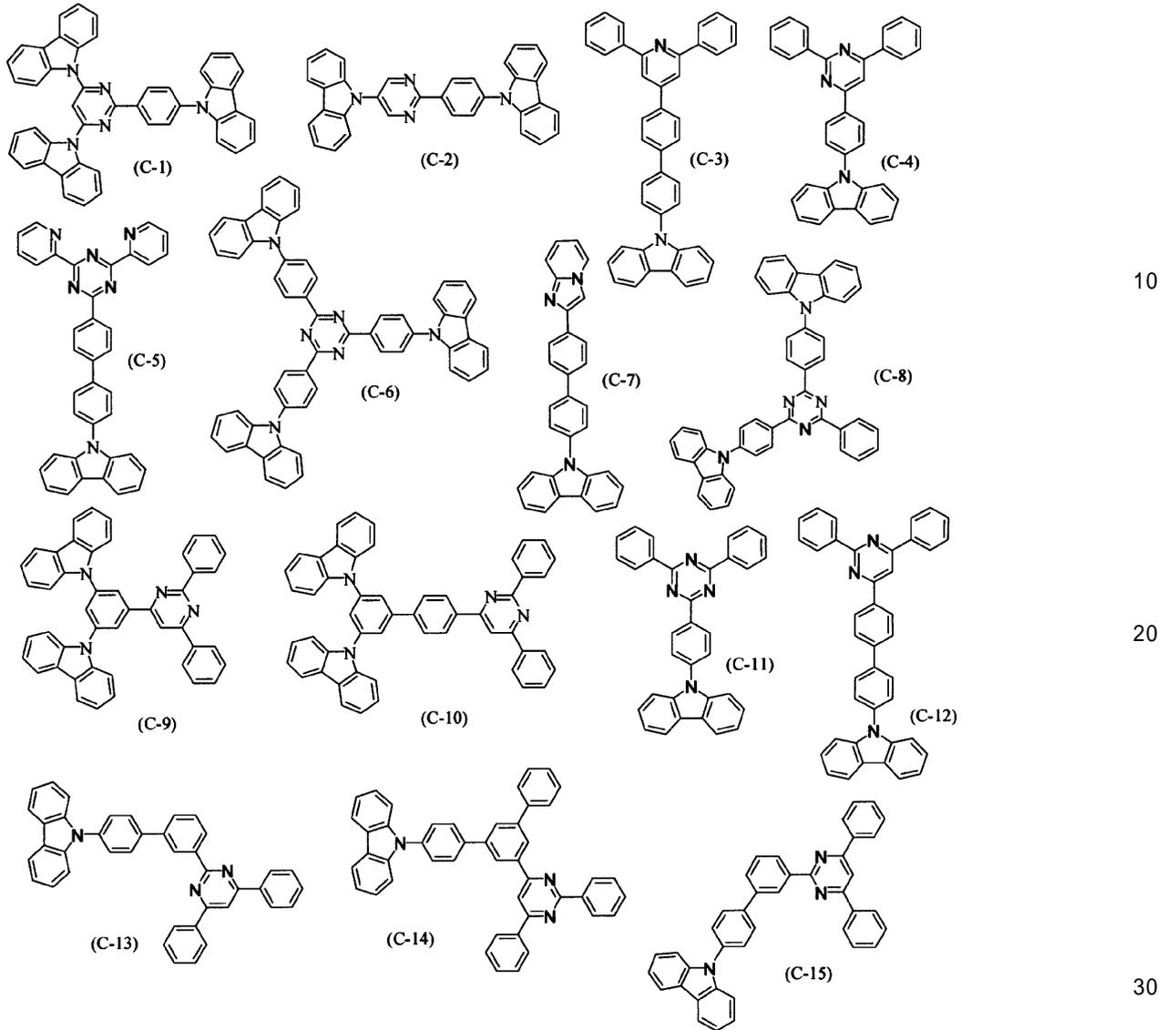
20

【0082】

前記一般式(C-I)及び(C-II)で表される具体例としては下記のような構造が挙げられるが、この例に限定されるものではない。

【0083】

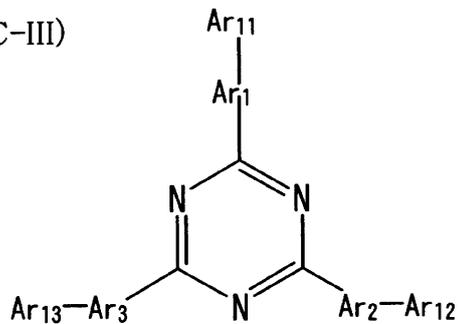
【化25】



【0084】

【化26】

(C-III)

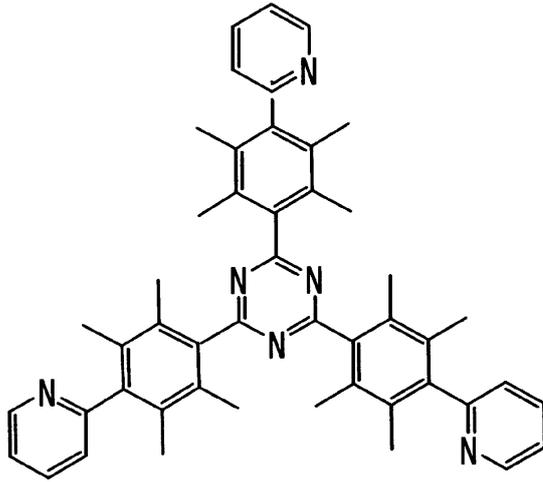


40

(式中、Ar₁₁ ~ Ar₁₃は、それぞれ一般式(B-I)のR^{B2}と同様の基を示し、具体例も同様であり、Ar₁ ~ Ar₃は、一般式(B-I)のR^{B2}と同様の基を2価にしたものを示し、具体例も同様である。)

一般式(C-III)の具体例を以下に示すが、これに限定されない。

【化27】

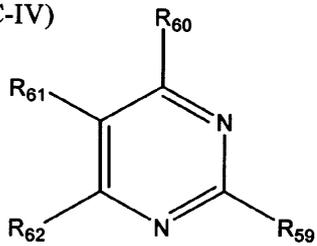


10

【0085】

【化28】

(C-IV)

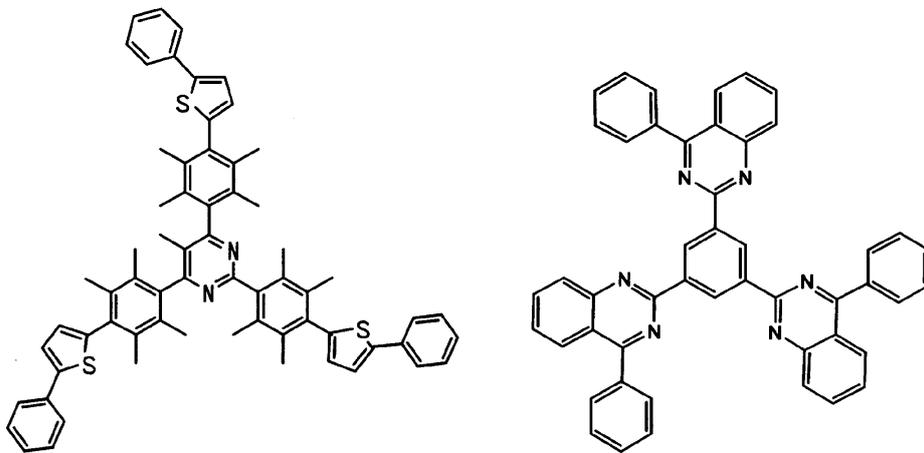


20

(式中、 $R_{59} \sim R_{62}$ は、それぞれ一般式(B-I)の R^{B2} と同様の基を示し、具体例も同様である。)

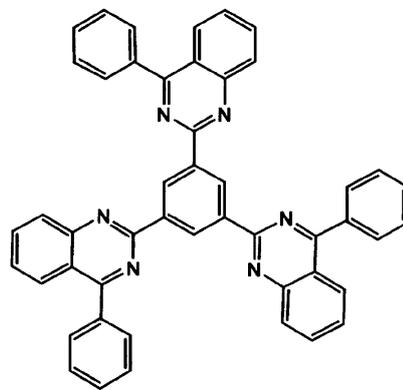
一般式(C-IV)の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

【化29】



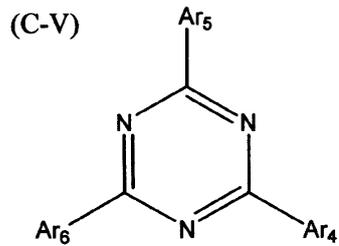
30

【0086】



40

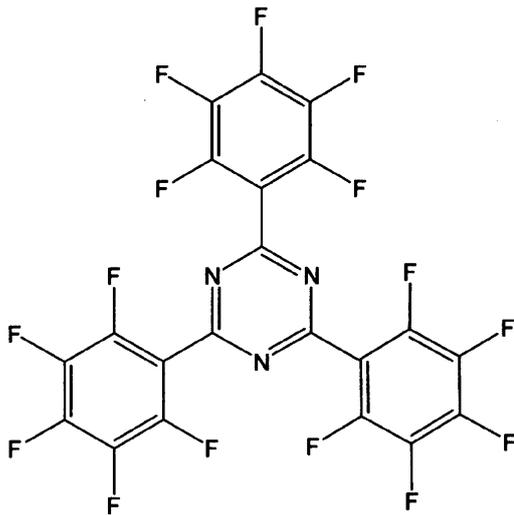
【化 3 0】



(式中、 $Ar_5 \sim Ar_7$ は、それぞれ一般式(B-I)の R^{B2} と同様の基を示し、具体例も同様である。)

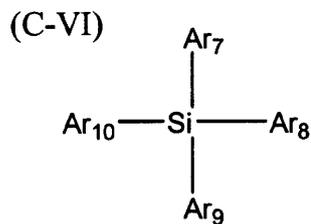
一般式(C-V)の具体例を以下に示すが、これに限定されない。

【化 3 1】



【0087】

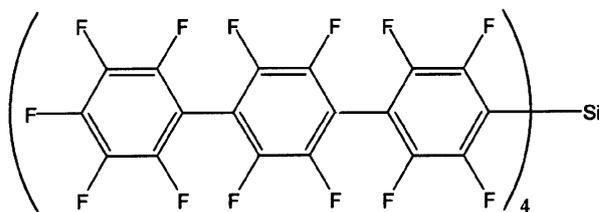
【化 3 2】



(式中、 $Ar_7 \sim Ar_{10}$ は、それぞれ一般式(B-I)の R^{B2} と同様の基を示し、具体例も同様である。)

一般式(C-VI)の具体例を以下に示すが、これに限定されない。

【化 3 3】



【0088】

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

10

20

30

40

50

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。

【0089】

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。

さらに、本発明の有機EL素子において、電子注入層及び/又は電子輸送層は、仕事関数が 2.9 eV 以下の還元性ドーパントを含有していてもよい。本発明において、還元性ドーパントは電子注入効率を上昇させる化合物である。

【0090】

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酸化物、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： $2.0\sim 2.5\text{ eV}$ ）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。

【0091】

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 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ （ $0 < x < 1$ ）や、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ （ $0 < x < 1$ ）を好ましいものとして挙げるができる。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

10

20

30

40

50

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、 α -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。

【0092】

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

【0093】

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ールシラン骨格を有するもの等

【0094】

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。

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

10

20

30

40

50

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。

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。

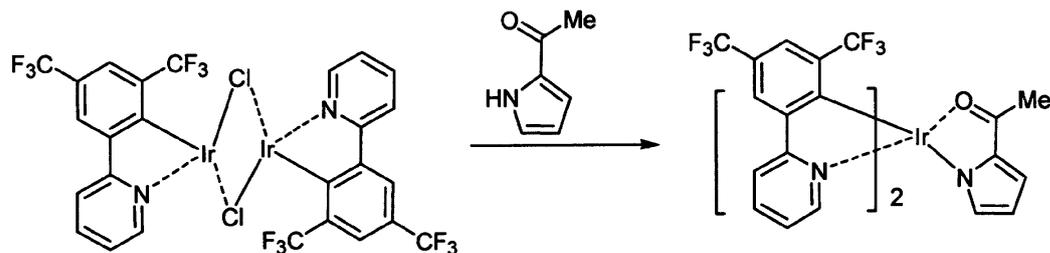
【実施例】

【0095】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

合成実施例1

【化34】



イリジウムクロロブリッジダイマーA

(A1)

【0096】

化合物(A1)の合成

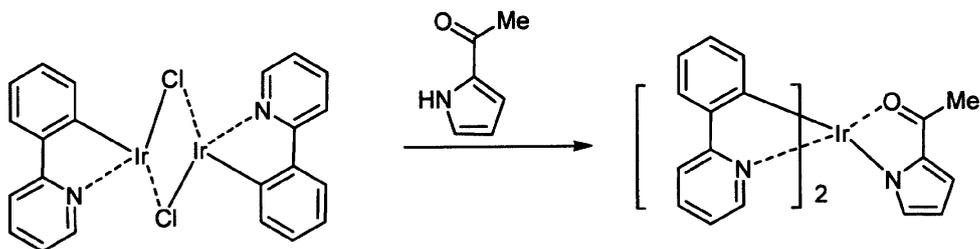
イリジウムクロロブリッジダイマーA 2.00 g、2-アセチルピロール0.34 g、炭酸ナトリウム1.57 g、2-エトキシエタノール50 mlを200 mlの3つ口フラスコに入れ、アルゴン置換し、攪拌しながら10時間加熱還流した。室温に冷却後、固体をろ別し、得られた固体にジクロロメタンと水を加え、ジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、濃縮し、100 gのシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して2.00 gの薄黄色の固体を得た。さらに真空度 5.0×10^{-6} Torr、温度250にて昇華精製を施し、1.93 gの化合物(A1)を得た。FD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)により構造を確認した。その測定結果を以下に示す。

FD-MS : calcd. for $\text{IrC}_{32}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}$ =881, found, m/z =881 (100)

合成実施例2

【0097】

【化35】



イリジウムクロロブリッジダイマーB

(A4)

【0098】

10

20

30

40

50

化合物(A4)の合成

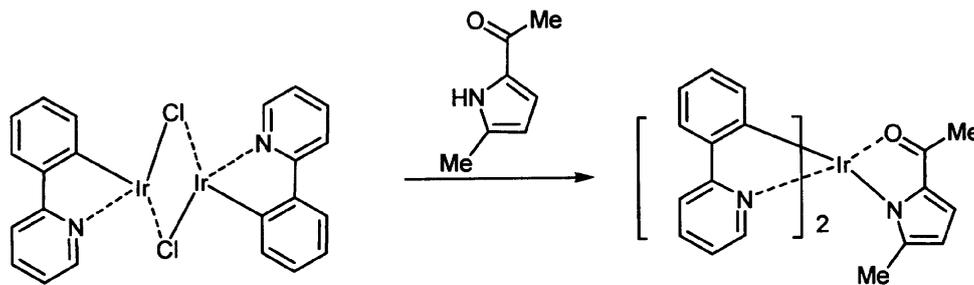
イリジウムクロロブリッジダイマーB 2.40 g、2-アセチルピロール 0.36 g、炭酸ナトリウム 1.60 g、2-エトキシエタノール 50 ml を 200 ml の 3 つ口フラスコに入れ、アルゴン置換し、攪拌しながら 9 時間加熱還流した。室温に冷却後、固体をろ別し、得られた固体にジクロロメタンと水を加え、ジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、濃縮し、100 g のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して 1.75 g の薄黄色の固体を得た。さらに真空度 4.0×10^{-6} Torr、温度 280 にて昇華精製を施し、1.41 g の化合物(A4)を得た。FD-MS により構造を確認した。その測定結果を以下に示す。

FD-MS : calcd. for $\text{IrC}_{28}\text{H}_{22}\text{IrN}_{3}\text{O} = 609$, found, $m/z = 609$ (100)

合成実施例 3

【0099】

【化36】



イリジウムクロロブリッジダイマーB

(A12)

【0100】

化合物(A12)の合成

イリジウムクロロブリッジダイマーB 2.20 g、2-アセチル-5-メチルピロール 0.42 g、炭酸ナトリウム 1.60 g、2-エトキシエタノール 50 ml を 200 ml の 3 つ口フラスコに入れ、アルゴン置換し、攪拌しながら 16 時間加熱還流した。室温に冷却後、固体をろ別し、得られた固体にジクロロメタンと水を加え、ジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、濃縮し、100 g のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して 1.60 g の薄黄色の固体を得た。さらに真空度 3.6×10^{-6} Torr、温度 260 にて昇華精製を施し、1.38 g の化合物(A12)を得た。FD-MS により構造を確認した。その測定結果を以下に示す。

FD-MS : calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{IrN}_{3}\text{O} = 623$, found, $m/z = 623$ (100)

【0101】

実施例 1

素子作製例 1

25 mm x 75 mm x 0.7 mm 厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。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 85 nm で下記TPD232を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に、膜厚 10 nm で下記4,4',4''-トリス(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン(TCTA)を成膜した。このTCTA膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このTCTA膜上に膜厚 30 nm の下記化合物(H)をホスト材料として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上記金属錯体化合物(A1)を添加した。発光層中における金属錯体化合物(A1)の濃度は7.5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 25 nm の下記BALqを成膜

10

20

30

40

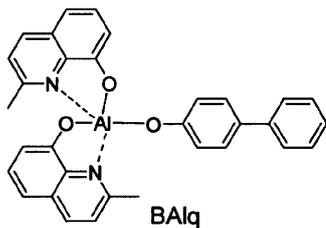
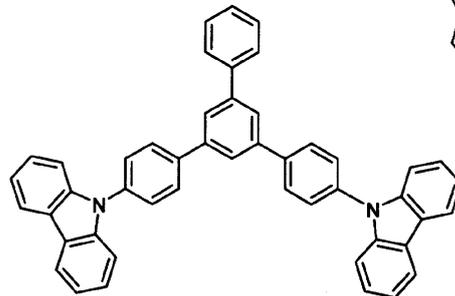
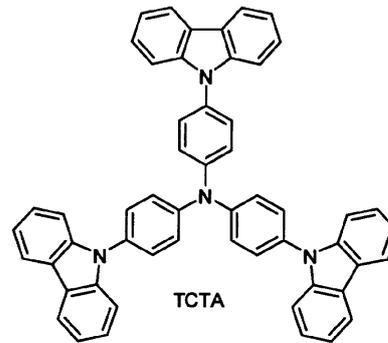
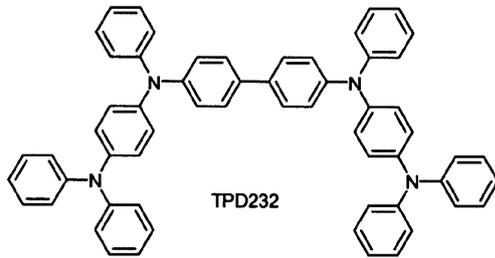
50

した。このBAIq膜は電子輸送層として機能する。次いでこの膜上に膜厚5nm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。この後フッ化リチウムを0.1nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nm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。

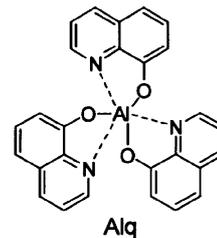
得られた素子を封止後、通電試験を行なったところ、電圧6.8V、電流密度0.59mA/cm²にて、発光輝度102cd/m²でCIE色度(0.17, 0.36)の青緑色発光が得られ、発光効率は17.3cd/Aであった。

【0102】

【化37】



(化合物H)



【0103】

比較例1

ドーパントとして(A1)の代わりに化合物Dを用いた以外は実施例1と同様に素子を作製した。この素子について、通電試験を行なったところ、電圧7.5V、電流密度0.80mA/cm²にて、発光輝度102cd/m²、CIE色度(0.18, 0.38)の青緑色発光が得られ、発光効率は12.8cd/Aであった。

【0104】

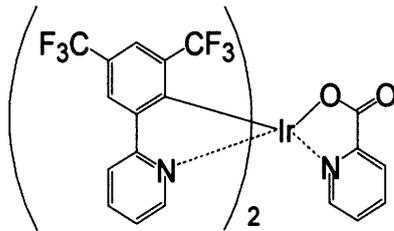
10

20

30

40

【化38】



(化合物D)

10

【0105】

実施例2

素子作製例2

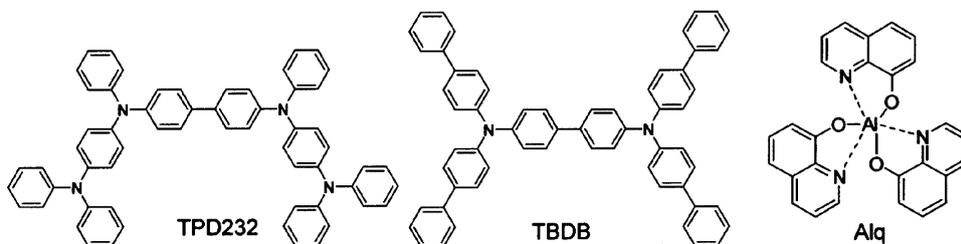
25 mm × 75 mm × 0.7 mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60 nmでTPD232を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。TPD232膜の成膜に続けて、この膜上に膜厚30 nmでTBDBを成膜した。このTBDB膜は正孔輸送層として機能する。さらに、TBDB膜の成膜に続けてこのTBDB膜上に膜厚30 nmの(化合物H)をホスト材料として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上記金属錯体化合物(A4)を添加した。発光層中における上記金属錯体化合物(A4)の濃度は5 wt%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10 nmの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40 nmのAlqを成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。この後ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2 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は陰極として働く。このようにして有機EL発光素子を作製した。この素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.4 V、電流密度0.30 mA/cm²にて、発光輝度105 cd/m²の緑色発光が得られ、色度座標は(0.30, 0.60)、発光効率は35 cd/Aであった。

20

30

【0106】

【化39】



40

【0107】

実施例3

素子作製例3

発光層のIr金属錯体ドーパントとして金属錯体化合物(A4)に代えて、上記金属錯体化合物(A12)を使用する以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.6 V、電流密度0.27 mA/cm²にて、発光輝度101 cd/m²の緑色発光が得られ、色度座標は(0.30, 0.5

50

9)、発光効率は37cd/Aであった。

【0108】

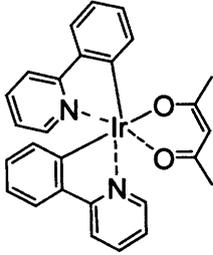
比較例2

発光層のIr金属錯体ドーパントとして金属錯体化合物(A4)に代えて、下記化合物D2を使用する以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。この素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.7V、電流密度0.33mA/cm²にて、発光輝度102cd/m²の緑色発光が得られ、色度座標は(0.30, 0.63)、発光効率は31cd/Aであった。

【0109】

【化40】

10



(化合物D2)

20

【0110】

以上のように、ドーパントの配位子としてピロール骨格を導入した金属錯体化合物を用いることにより、高効率でかつ耐熱性のある有機EL素子が作製できる。

【産業上の利用可能性】

【0111】

以上詳細に説明したように、本発明の金属錯体化合物を用いた有機EL素子は、発光効率高く、有機EL素子用材料として使用可能であり、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。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 5 B 33/26

Z

(56)参考文献 特開2003-081989(JP,A)

特表2003-515897(JP,A)

特開2004-259529(JP,A)

特表2008-504342(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00

C09K 11/06

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)