

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5547476号
(P5547476)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/14	B
CO 7 F 15/00 (2006.01)	CO 7 F 15/00	E
CO 9 K 11/06 (2006.01)	CO 9 K 11/06	6 6 O
	CO 9 K 11/06	6 9 O
	HO 5 B 33/22	B

請求項の数 11 (全 77 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-514161 (P2009-514161)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月12日(2008.5.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/058710
 (87) 国際公開番号 W02008/140069
 (87) 国際公開日 平成20年11月20日(2008.11.20)
 審査請求日 平成22年11月12日(2010.11.12)
 審査番号 不服2013-15655 (P2013-15655/J1)
 審査請求日 平成25年8月13日(2013.8.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-130329 (P2007-130329)
 (32) 優先日 平成19年5月16日(2007.5.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-283242 (P2007-283242)
 (32) 優先日 平成19年10月31日(2007.10.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 大津 信也
 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
 ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 池水 大
 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
 ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 加藤 栄作
 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
 ミノルタテクノロジーセンター株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

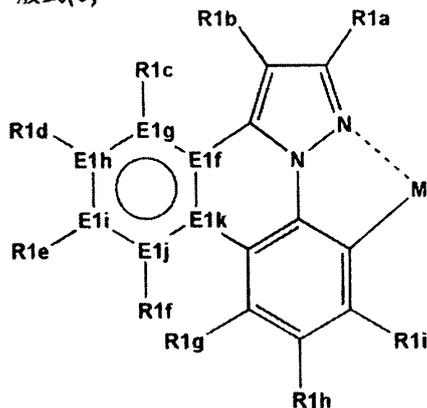
【請求項1】

陽極と陰極により挟まれた少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

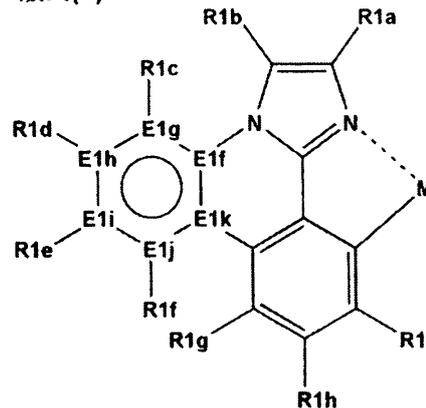
該発光層が下記一般式(5)または(6)で表される部分構造を含む化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

一般式(5)



一般式(6)



〔式中、E 1 f及びE 1 kは、各々炭素原子を表し、E 1 g ~ E 1 jは、各々炭素原子または窒素原子を表し、E 1 f ~ E 1 kで構成される環は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。R 1 aは、置換基を有してもよいフェニル基、シアノ基、ピリジル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、チエニル基、フリル基またはオキサゾリル基を表し、R 1 bは水素原子、アルキル基または芳香族炭化水素基を表し、R 1 c ~ R 1 iは、各々水素原子または置換基を表し、当該置換基が、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基またはシアノ基を表す。Mはイリジウムを表す。〕

【請求項 2】

構成層として第一電荷輸送層を有し、第一電荷輸送層が発光層より陽極側に設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 3】

前記第一電荷輸送層が、前記一般式 (5) または (6) で表される部分構造を含む化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

構成層として第二電荷輸送層を有し、第二電荷輸送層が発光層より陰極側に設けられていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

20

前記第二電荷輸送層が、前記一般式 (5) または (6) で表される部分構造を含む化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記発光層がホスト化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記一般式 (5) または (6) で各々表される部分構造を有する化合物の R 1 b が水素原子を表すことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 8】

構成層として、一般式 (5) または (6) からなる部分構造群から選択される部分構造を含む少なくとも 1 種の化合物を含有する有機層を有し、該有機層の少なくとも一層がウェットプロセスを用いて形成されたことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子材料であって、前記一般式 (5) または (6) からなる部分構造群から選択される部分構造を含む少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子材

50

料、表示装置及び照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

10

【0004】

一方、有機EL素子は発光する化合物を含有する発光層を陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0005】

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

20

【0006】

特許第3093796号公報では、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体またはトリスチルルアリーレン誘導体に微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

【0007】

また、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開昭63-264692号公報）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特開平3-255190号公報）等が知られている。

30

【0008】

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1：3であるため発光性励起種の生成確率が25%であり、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率（ η_{ext} ）の限界は5%とされている。

【0009】

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

【0010】

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

40

【0011】

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

【0012】

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

50

【0013】

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

【0014】

その他、M. E. Tompson等は、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとして $L_2 Ir(acac)$ 、例えば、 $(ppy)_2 Ir(acac)$ を、またMoon-Jae Youn, Og, Tetsuo Tsutsui等は、やはりThe 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)において、ドーパントとしてトリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($Ir(ppy)_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($Ir(bzq)_3$)等を用いた検討を行っている(なおこれらの金属錯体は一般にオルトメタル化イリジウム錯体と呼ばれている。)

10

【0015】

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

20

【0016】

また、高い発光効率を得るためにThe 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00、浜松)では、Ikai等はホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Tompson等は各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーピングして用いている。

【0017】

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

30

【0018】

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

【0019】

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

【0020】

また、波長の短波化に関してはこれまでフェニルピリジンにフッ素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基等の電子吸引基を置換基として導入すること、配位子としてピコリン酸やピラザロール系の配位子を導入することが知られている。

40

【0021】

しかしながら、これらの配位子では発光材料の発光波長が短波化して青色を達成し、高効率の素子を達成できる一方、素子の発光寿命は大幅に劣化するため、そのトレードオフの改善が求められていた。

【0022】

配位子としてフェニルピラゾールを有する金属錯体は発光波長が短波な発光材料であることが開示されている(例えば、特許文献1、2参照。)。さらに、フェニルピラゾールの5員環に6員環が縮合した部分構造を有する配位子から形成される金属錯体が開示されている(例えば、特許文献3、4参照。)

50

【特許文献1】国際公開第2004/085450号パンフレット

【特許文献2】特開2005-53912号公報

【特許文献3】特開2006-28101号公報

【特許文献4】米国特許第7147937号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、特異的に短波な発光が見られ、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子材料、それを用いた有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することである。

10

【0024】

特に、青色～青緑色の短波な発光で、高い発光効率を示し、且つ発光寿命の長い有機EL素子材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明の上記目的は、下記構成1～11により達成された。

【0026】

1. 陽極と陰極により挟まれた少なくとも発光層を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

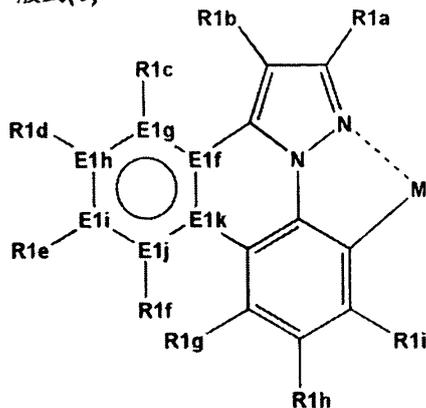
該発光層が下記一般式(5)または(6)で表される部分構造を含む化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

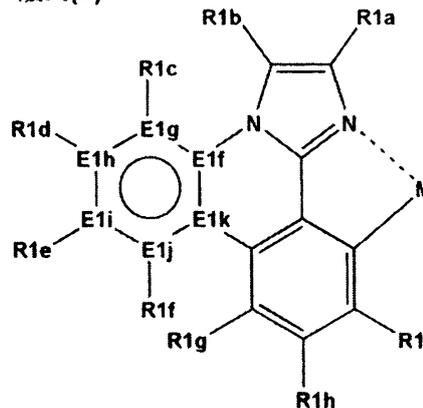
【0027】

【化2】

一般式(5)



一般式(6)



30

【0028】

〔式中、E1f及びE1kは、各々炭素原子を表し、E1g～E1jは、各々炭素原子または窒素原子を表し、E1f～E1kで構成される環は、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。R1aは、置換基を有してもよいフェニル基、シアノ基、ピリジル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、チエニル基、フリル基またはオキサゾリル基を表し、R1bは水素原子、アルキル基または芳香族炭化水素基を表し、R1c～R1iは、各々水素原子または置換基を表し、当該置換基が、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基またはシアノ基を表す。Mはイリジウムを表す。〕

40

【0030】

2. 構成層として第一電荷輸送層を有し、第一電荷輸送層が発光層より陽極側に設けられていることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0031】

3. 前記第一電荷輸送層が、前記一般式(5)または(6)で表される部分構造を含む

50

化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする前記2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0032】

4. 構成層として第二電荷輸送層を有し、第二電荷輸送層が発光層より陰極側に設けられていることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0033】

5. 前記第二電荷輸送層が、前記一般式(5)または(6)で表される部分構造を含む化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする前記4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【0034】

6. 前記発光層がホスト化合物を含有することを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0044】

7. 前記一般式(5)または(6)で各々表される部分構造を有する化合物のR1bが水素原子を表すことを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0047】

8. 構成層として、一般式(5)または(6)からなる部分構造群から選択される部分構造を含む少なくとも1種の化合物を含有する有機層を有し、該有機層の少なくとも一層がウェットプロセスを用いて形成されたことを特徴とする前記1~7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【0049】

9. 前記1~8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子材料であって、前記一般式(5)または(6)からなる部分構造群から選択される部分構造を含む少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【0051】

10. 前記1~8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする表示装置。

30

【0052】

11. 前記1~8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備えたことを特徴とする照明装置。

【発明の効果】

【0053】

本発明により、有機EL素子用に有用な有機EL素子材料が得られ、該素子材料を用いることにより、特異的に短波な発光が見られ、高い発光効率を示し、且つ発光寿命の長い有機EL素子、及び該素子を用いた照明装置、表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

40

【図2】表示部の模式図である。

【図3】照明装置の概略図である。

【図4】照明装置の断面図である。

【符号の説明】

【0055】

1 ディスプレイ

3 画素

5 走査線

6 データ線

50

- A 表示部
- B 制御部
- 107 透明電極付きガラス基板
- 106 有機EL層
- 105 陰極
- 102 ガラスカバー
- 108 窒素ガス
- 109 捕水剤

【発明を実施するための最良の形態】

【0056】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、請求の範囲1～15のいずれか1項に規定される構成により、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子、該素子を用いた照明装置及び表示装置を提供することができた。

【0057】

また、該素子用に有用な有機EL素子材料を分子設計することができた。

【0058】

以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

【0059】

《金属錯体（金属錯体化合物ともいう）》

本発明に係る金属錯体（金属錯体化合物ともいう）について説明する。

【0060】

本発明者等は、有機EL素子の発光層に用いる有機EL素子材料に着目、特に発光ドーパントとして用いる金属錯体化合物について種々検討した。

【0061】

その中で、従来公知の金属錯体化合物の配位子においては、金属錯体の基本骨格に電子吸引力の置換基を導入して得られた発光材料は、素子の発光寿命が大幅に劣化しやすくなるという問題点があることがわかったが、一方において、発光材料の発光波長が短波化して青色が達成され、且つ、高効率の素子を達成できるという効果が得られることが判ってきた。

【0062】

そこで、本発明者らは、金属錯体の基本骨格に置換基を導入することで、波長のコントロールや寿命の改善を図るという、従来公知のアプローチではなく、置換基の導入と同様の効果が期待できる縮合環に着目した。

【0063】

その結果、幾つかの構造で寿命の改善傾向が見出された。しかしながら、これまで知られているような縮合環を導入した場合には、発光波長のレッドシフトが著しく、緑、赤色発光となってしまっていた。

【0064】

本発明者等は更に検討を進め、本発明に係る一般式(1)または(2)で表される部分構造を含む化合物(金属錯体)や、一般式(3)または(4)で表される部分構造を含む化合物(金属錯体)に示されているような縮合環を導入した場合、発光材料の発光波長シフトが小さく、且つ、所望の発光波長で、長寿命化を実現した発光ドーパントの開発に成功した。

【0065】

さらに、これらの一般式(1)または(2)で表される部分構造を含む化合物(金属錯体)や、一般式(3)または(4)で表される部分構造を含む化合物で示されるフェナンスリジン骨格の置換している原子の大きさと電子効果を組み合わせることにより短波化と長寿命化の両立を共に可能にする効果を見出し、本発明を完結させるに至った。

【0066】

10

20

30

40

50

また、本発明に係る母核を有する配位子であっても、組み合わせる補助配位子や置換基自身が長波なものを置換基として導入することにより、金属錯体の発光波長を所望の領域に制御できる。

【0067】

従って、金属錯体の発光波長を長波な領域（緑～赤）に制御する機能を付与するための分子設計は、本発明に係る一般式（1）または（2）で表される部分構造、及び、一般式（3）または（4）で表される部分構造を金属錯体の基本骨格設計の出発点とすることにより可能である。

【0068】

本発明に係る一般式（1）または（2）で表される部分構造を有する化合物（金属錯体）または、一般式（3）または（4）で表される部分構造を有する化合物（金属錯体）は、各々Mで表される遷移金属元素の価数により、複数の配位子を有することができるが、前記配位子は全て同一でもよく、また、各々異なる構造を有する配位子を有していてもよい。

10

【0069】

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

【0070】

本発明に係る金属錯体としては、一般式（1）または（2）で表される部分構造から遷移金属元素Mを除いた部分（配位子）のみから構成された化合物、または、一般式（3）または（4）で表される部分構造から遷移金属元素Mを除いた部分（配位子）から構成された化合物が最も好ましく用いられる。

20

【0071】

ここで、配位子とは、一般式（1）または（2）で表される部分構造から遷移金属元素Mを除いた部分、一般式（3）または（4）で表される部分構造から遷移金属元素Mを除いた部分が、各々配位子である。また、本発明に係る金属錯体の形成に用いることのできる、従来公知の配位子については、後に詳細に説明する。

【0072】

また、一般式（1）または（2）で表される部分構造を有する化合物（金属錯体）の中でも、上記一般式（5）～（8）のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物（金属錯体）が好ましい。

30

【0073】

更に、上記一般式（1）または（2）で表される部分構造を有する化合物（金属錯体）や上記一般式（5）～（8）のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物（金属錯体）の置換基である、R1aとしては、上記一般式（9）で表される基が好ましく、更にこのましくは、一般式（10）で表される基であり、特に好ましくは、一般式（11）で表される基である。

【0074】

一方、一般式（3）または（4）で表される部分構造を有する化合物（金属錯体）の中では、上記一般式（12）～（15）のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物（金属錯体）が好ましく用いられる。

40

【0075】

このような金属錯体を有機EL素子材料として用いることにより、高い発光効率を示し、且つ、発光寿命の長い有機EL素子、照明装置及び表示装置を提供することができた。

【0076】

（電荷輸送層）

本発明に係る電荷輸送層について説明する。

【0077】

更に、本発明に係る前記一般式（1）～（8）、一般式（12）～（15）のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物（金属錯体）の含有層としては、電荷を輸送す

50

る層（電荷輸送層）であれば特に制限はなく、また、電荷輸送層は、発光層よりも陽極側に設けられる場合（第一電荷輸送層という）、発光層よりも陰極側に設けられている場合（第二電荷輸送層ともいう）のどちらの態様もとりうる。

【0078】

電荷輸送層が発光層よりも陽極側に設けられる場合（第一電荷輸送層ともいう）は、該電荷輸送層が電子阻止層または発光層であることが好ましく、電荷輸送層が発光層よりも陰極側に設けられる場合（第二電荷輸送層ともいう）は、該電荷輸送層が発光層または正孔阻止層であるが好ましく、より好ましくは、該電荷輸送層が発光層または正孔阻止層である場合であり、特に好ましいのは、発光層である。

【0079】

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

【0080】

尚、本発明の有機EL素子の構成層については後に詳細に説明する。

【0081】

（Mで表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素）

また、本発明に係る、一般式（1）～（8）のいずれかひとつで表される部分構造を有する金属錯体、一般式（12）～（15）のいずれかひとつで表される部分構造を有する金属錯体の形成に用いられる金属としては、元素周期表の8～10族の遷移金属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム、白金が好ましい遷移金属元素として挙げられる。

【0082】

以下、本発明に係る金属錯体が有する部分構造について説明する。

【0083】

（一般式（1）または（2）で表される部分構造）

本発明に係る、一般式（1）または（2）で表される部分構造について説明する。

【0084】

まずは、合計で18電子を有する、E1a～E1qで構成される骨格について説明する。

【0085】

一般式（1）または（2）で表される部分構造において、E1a～E1eにより形成される環は、5員の芳香族複素環を表し、例えば、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

【0086】

上記の中でも、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環が好ましい。これらの各環は各々更に、後述する置換基を有していても良い。

【0087】

一般式（1）または（2）で表される部分構造において、E1f～E1kにより形成される環は、6員の芳香族炭化水素環もしくは5員または6員の芳香族複素環を表す。

【0088】

E1f～E1kにより形成される6員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。更に、後述する置換基を有していても良い。

【0089】

E1f～E1kにより形成される5員または6員の芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環等が挙げられる。

【0090】

10

20

30

40

50

これらの各環は各々更に、後述する置換基を有していても良い。

【0091】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E11~E1qにより形成される環は、6員の芳香族炭化水素環または6員の芳香族複素環を表す。

【0092】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E11~E1qにより形成される6員の芳香族炭化水素環は、ベンゼン環を表す。該ベンゼン環は更に後述する置換基を有していても良い。

【0093】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E11~E1qにより形成される6員の芳香族複素環としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環等が挙げられる。これらの環は、更に後述する置換基を有していても良い。

【0094】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基としてはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリーロチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、

10

20

30

40

50

ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリー 20
ルスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭 30
化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成して 30
いてもよい。

【0095】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1aで表される、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アルキル基としては、各々、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基の一態様として挙げられている、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アルキル基と各々同義である。

【0096】

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1aで表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも、上記の置換基を有していてもよい。

【0097】

また、芳香族炭化水素環基(芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう)としては、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でも、R1b~R1iにより各々表される置換基を有していてもよい。

【0098】

10

20

30

40

50

一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1aで表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキソラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 β -カプロラクトン環、 β -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキササン環、1,4-ジオキササン環、トリオキササン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1,1-ジオキソド環、ピラノース環、ジアザピシクロ[2,2,2]-オクタン環等から導出される基が挙げられ、これらの基は、R1b~R1iにより各々表される置換基を有していても良い。

10

【0099】

芳香族複素環基としては、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

20

【0100】

これらの基は、R1b~R1iにより各々表される置換基を有していても良い。

【0101】

本発明に係る金属錯体の好ましい態様の一例として、上記一般式(3)または(4)で表される部分構造を含む化合物(金属錯体)が挙げられる。

【0102】

《一般式(3)または(4)で表される部分構造》

本発明に係る一般式(3)または(4)で表される部分構造について説明する。

【0103】

まずは、合計で18電子を有する、E1a~E1qで構成される骨格について説明する。

30

【0104】

一般式(3)または(4)で表される部分構造において、E1a~E1eにより形成される環は、5員の芳香族複素環を表し、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E1a~E1eにより形成される5員の芳香族複素環と同義である。

【0105】

一般式(3)または(4)で表される部分構造において、E1f~E1kにより形成される環は、6員の芳香族炭化水素環もしくは、5員または6員の芳香族複素環を表し、これらの環は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E1f~E1kにより形成される環の記載と同義である。

40

【0106】

一般式(3)または(4)で表される部分構造において、E1l~E1qにより形成される環は、6員の芳香族炭化水素環もしくは6員の芳香族複素環を表すが、これらの環は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E1l~E1qにより形成される、6員の芳香族炭化水素環または6員の芳香族複素環と同義である。

【0107】

一般式(3)または(4)で表される部分構造において、R1a、R1c~R1iで各々表される置換基としては、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基と同義である。

50

【0108】

一般式(3)または(4)で表される部分構造において、R1bで表される基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1aで表される基と同義である。

【0109】

本発明においては、上記一般式(1)または(2)で表される部分構造の中でも、上記一般式(5)~(8)のいずれかで表される部分構造が好ましい。

【0110】

《一般式(5)~(8)で表される部分構造》

本発明に係る一般式(5)~(8)で表される部分構造について説明する。

【0111】

一般式(5)~(8)で表される部分構造において、E1f~E1kにより形成される環は、6員の芳香族炭化水素環もしくは、5員または6員の芳香族複素環を表し、これらの環は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E1f~E1kにより形成される環の記載と同義である。

【0112】

一般式(5)~(8)で表される部分構造において、R1b~R1iで各々表される置換基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基と同義である。中でも、好ましい態様としては、一般式(5)~(8)で表される部分構造において、R1bは水素原子であることが好ましい。

【0113】

一般式(5)~(8)で表される部分構造において、R1aで表される基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1aで表される基と同義である。

【0114】

中でも、R1aとしては、アルキル基、炭化水素環基または複素環基が好ましく、炭化水素環基、複素環基として更に好ましい形態は、上記一般式(9)で表される基であり、より好ましくは、上記一般式(10)で表される基であり、特に好ましくは、上記一般式(11)で表される基である。

【0115】

以下、一般式(9)~一般式(11)で各々表される基について説明する。

【0116】

《一般式(9)で表される基》

一般式(9)において、Zで表される、6員の芳香族炭化水素環または5員~6員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、E1f~E1kにより形成される6員の芳香族炭化水素環もしくは、5員または6員の芳香族複素環と各々同義である。

【0117】

一般式(9)において、Rbで表される置換基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基と同義である。

【0118】

一般式(9)において、Raで表される立体パラメータ値(Es値)が-0.5以下の置換基については下記で詳細に説明する。また、該置換基は、該Zにより形成される、6員の芳香族炭化水素環または5員~6員の芳香族複素環を構成するAの隣接位の原子に結合していることが好ましく、更にこのましくは、これも下記で詳細に説明する、電子供与性基であることが好ましい。

【0119】

以下、立体パラメータ値(Es値)について説明する。

【0120】

(立体パラメータ値(Es値))

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

10

20

30

40

50

【0121】

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

【0122】

置換基 X の E_s 値は、次の化学反応式



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



(RX は RY と同一) で表される、上記の 1 位モノ置換酢酸エステルに対応する酢酸エステルを酸性条件下で加水分解する際の反応速度定数 k_H から次の式で求められる。

【0123】

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

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

【0124】

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

【0125】

10

20

【表 1】

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

10

20

30

【0126】

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

【0127】

本発明に係るEs値は-0.5以下である。好ましくは-7.0~-0.6である。最も好ましくは-7.0~-1.0である。

【0128】

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

40

【0129】

(電子供与性基(電子供与性の置換基))

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

【0130】

50

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

【0131】

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

10

【0132】

本発明においては、上記一般式(9)で表される基の中でも、上記一般式(10)で表される基が好ましい。

【0133】

《一般式(10)》

一般式(10)において、 R_a で表される、立体パラメータ値(E_s 値)が -0.5 以下の置換基は、一般式(9)において、 R_a で表される立体パラメータ値(E_s 値)が -0.5 以下の置換基と同義である。

20

【0134】

一般式(10)において、 R_b で表される置換基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、 $R_{1b} \sim R_{1i}$ により各々表される置換基と同義である。

【0135】

《一般式(11)》

一般式(11)において、 R_a 、 R_c で各々表される、立体パラメータ値(E_s 値)が -0.5 以下の置換基は、一般式(9)において、 R_a で表される立体パラメータ値(E_s 値)が -0.5 以下の置換基と同義である。

30

【0136】

一般式(11)において、 R_b で表される置換基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、 $R_{1b} \sim R_{1i}$ により各々表される置換基と同義である。

【0137】

また、本発明においては、上記一般式(3)または(4)で表される部分構造の中でも、上記一般式(12)～(15)のいずれかで表される部分構造が好ましい。

【0138】

《一般式(12)から(15)で表される部分構造》

本発明に係る一般式(12)～(15)で表される部分構造について説明する。

【0139】

一般式(12)～(15)において、 $E_{1f} \sim E_{1k}$ により形成される環は、6員の芳香族炭化水素環もしくは、5員または6員の芳香族複素環を表し、これらの環は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、 $E_{1f} \sim E_{1k}$ により形成される環の記載と同義である。

40

【0140】

一般式(12)～(15)において、 $R_{1c} \sim R_{1i}$ で各々表される置換基は、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、 $R_{1b} \sim R_{1i}$ により各々表される置換基と同義である。

【0141】

一般式(12)～(15)において、 R_{1b} で表される、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルキル基とし

50

ては、各々、一般式(1)または(2)で表される部分構造において、R1b~R1iにより各々表される置換基の一態様として挙げられている、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アルキル基と各々同義である。

【0142】

(本発明に係る金属錯体の形成に適用可能な配位子)

本発明に係る金属錯体(金属錯体化合物)の形成には、後述する従来公知の配位子を必要に応じて併用することが可能である。また、所謂配位子としては、当該業者が周知の配位子(配位化合物ともいう)を必要に応じて配位子として併用することができる。

【0143】

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

【0144】

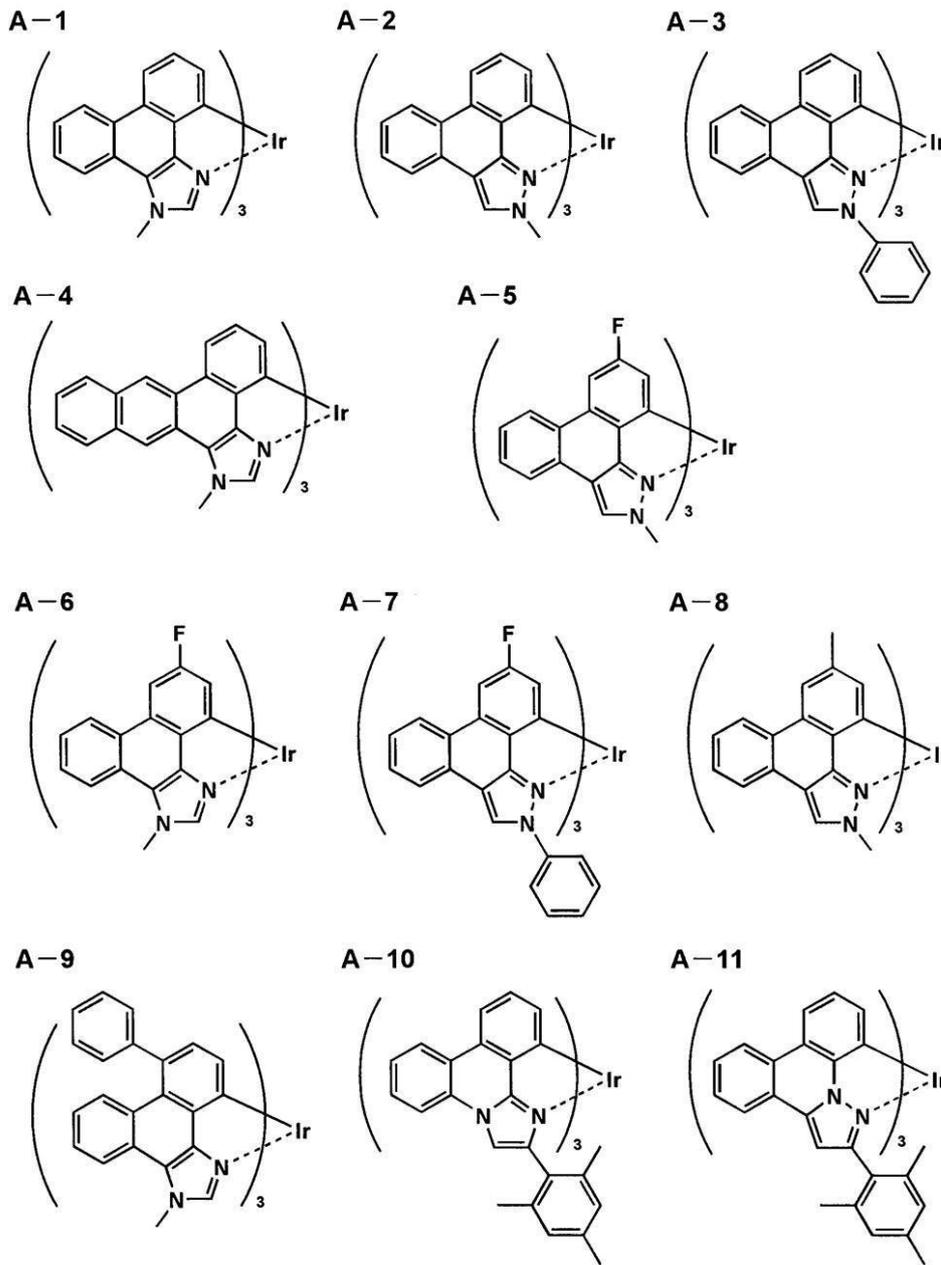
以下、本発明に係る前記一般式(1)または(2)で表される部分構造、一般式(3)または(4)で表される部分構造、一般式(5)~(8)のいずれかひとつで表される部分構造または一般式(12)~(15)のいずれかひとつで表される部分構造を含む(有するともいう)化合物(金属錯体、金属錯体化合物ともいう)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0145】

10

20

【化 8】



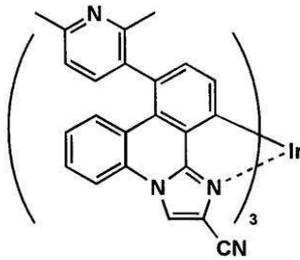
10

20

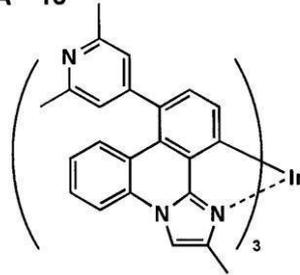
30

【化9】

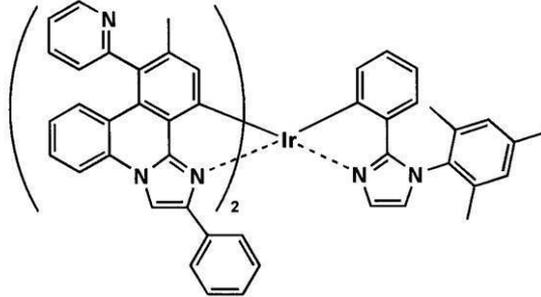
A-12



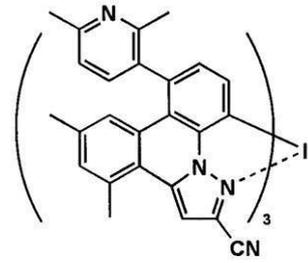
A-13



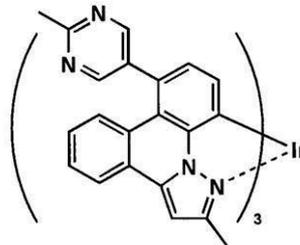
A-14



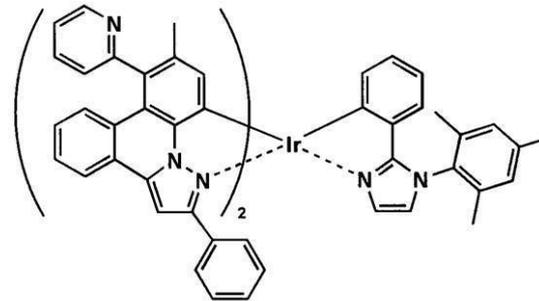
A-15



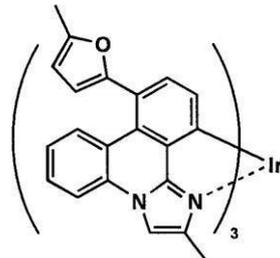
A-16



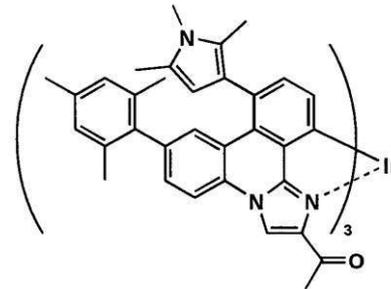
A-17



A-18



A-19



【0147】

10

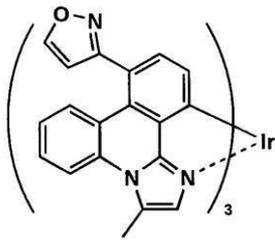
20

30

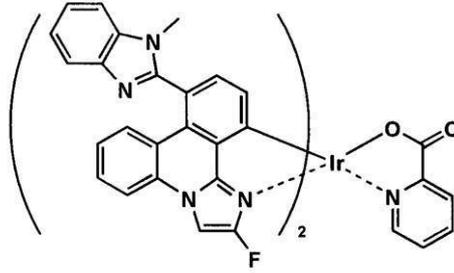
40

【化 1 0】

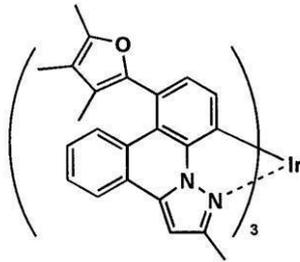
A-20



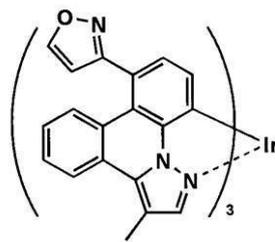
A-21



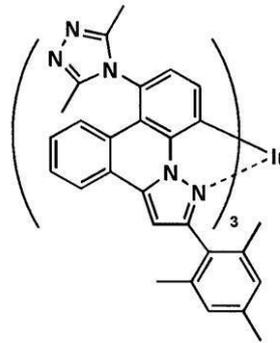
A-22



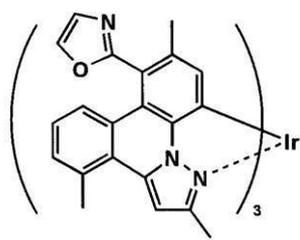
A-23



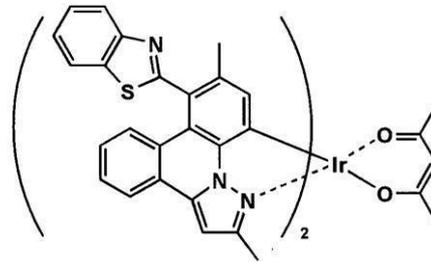
A-24



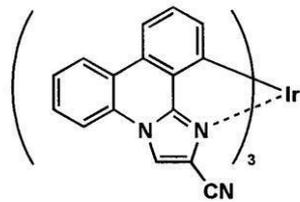
A-25



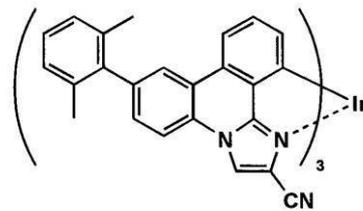
A-26



A-27



A-28



【 0 1 4 8 】

10

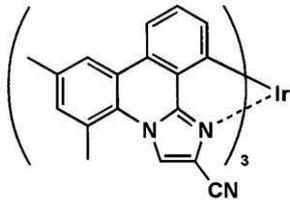
20

30

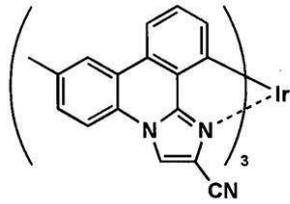
40

【化 1 1】

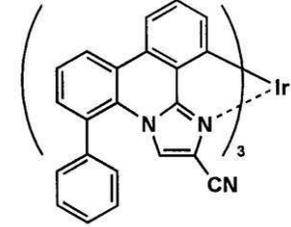
A-29



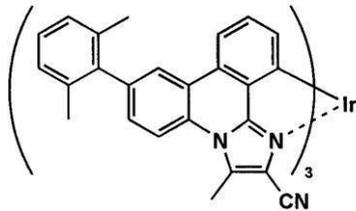
A-30



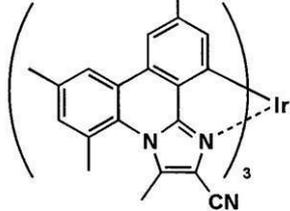
A-31



A-32

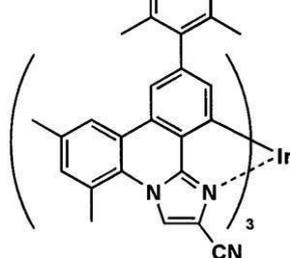


A-33

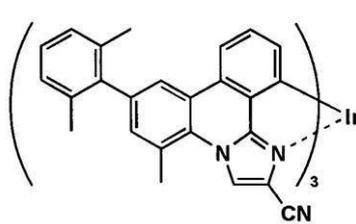


10

A-34

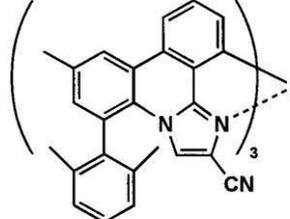


A-35

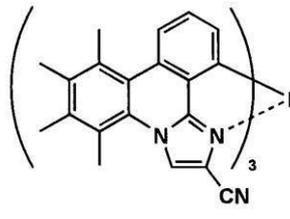


20

A-36

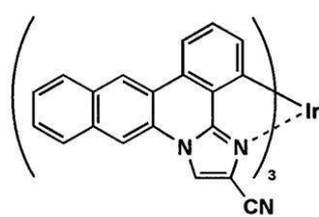


A-37

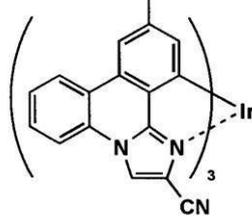


30

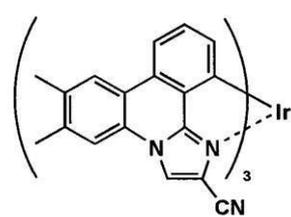
A-38



A-39



A-40

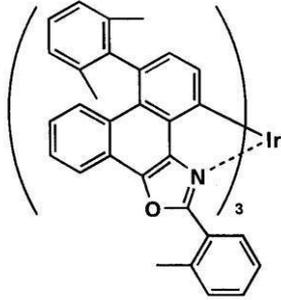


【 0 1 4 9 】

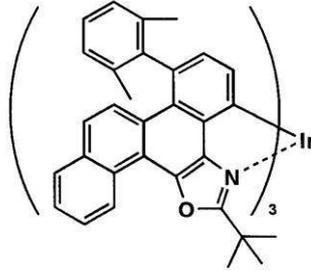
40

【化 1 2】

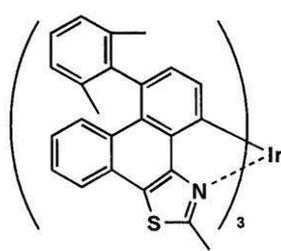
A-41



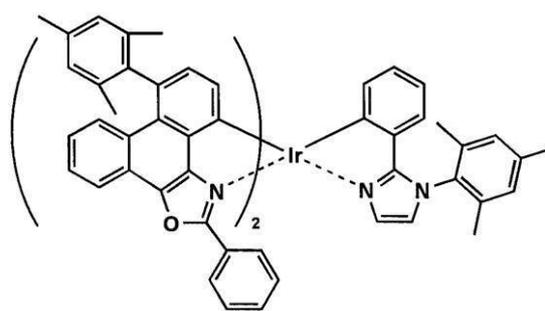
A-42



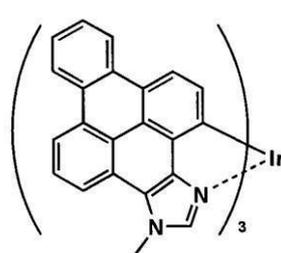
A-43



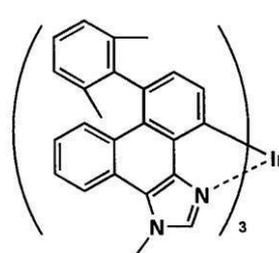
A-44



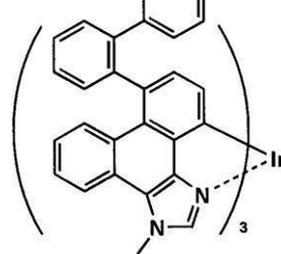
A-45



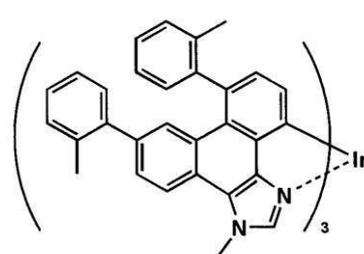
A-46



A-47



A-48



10

20

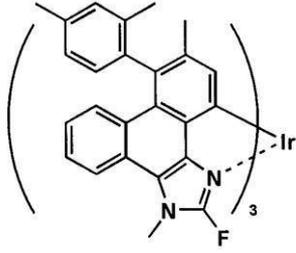
30

【 0 1 5 0】

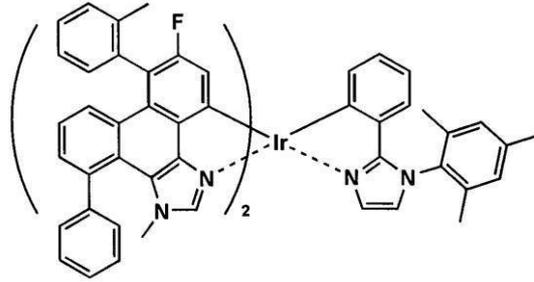
40

【化 1 3】

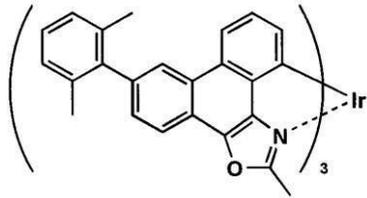
A-49



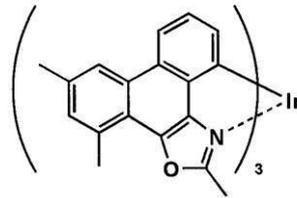
A-50



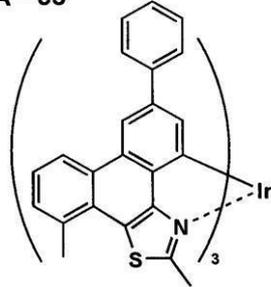
A-51



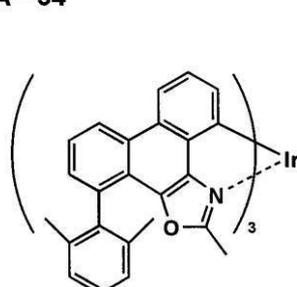
A-52



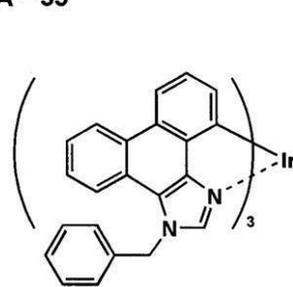
A-53



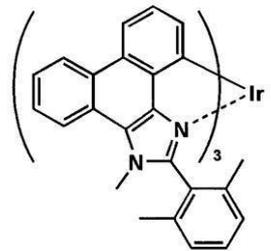
A-54



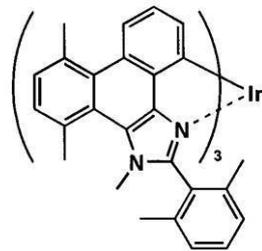
A-55



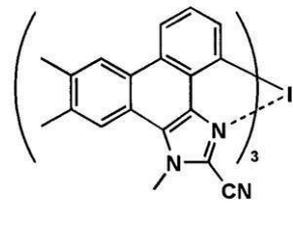
A-56



A-57



A-58



【 0 1 5 1】

10

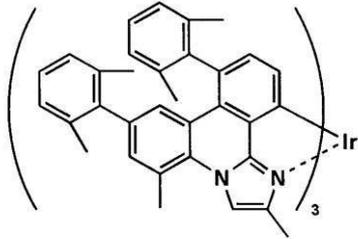
20

30

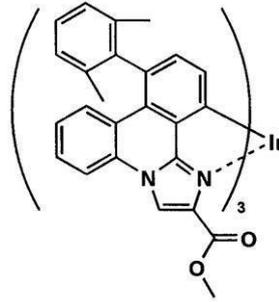
40

【化 1 4】

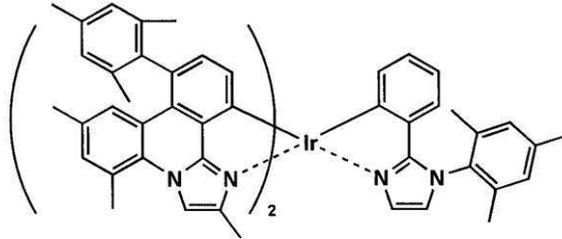
A-59



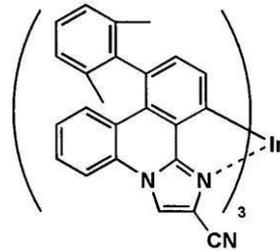
A-60



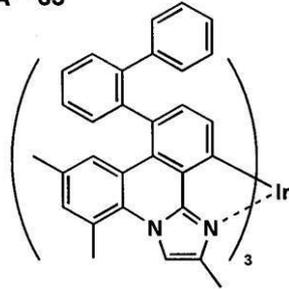
A-61



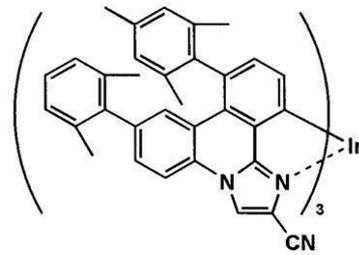
A-62



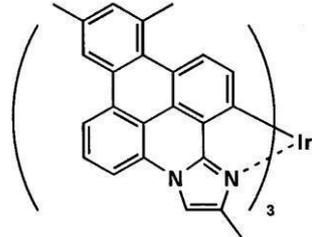
A-63



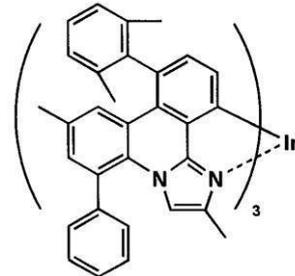
A-64



A-65



A-66



10

20

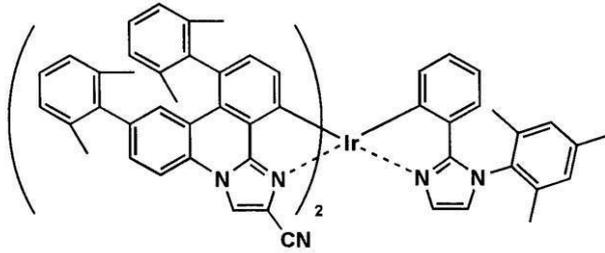
30

【 0 1 5 2】

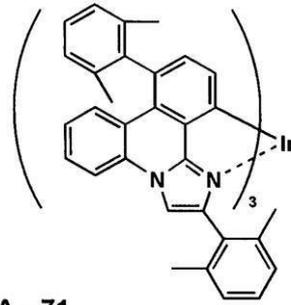
40

【化 1 5】

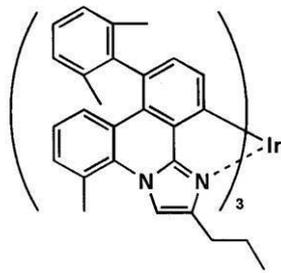
A-67



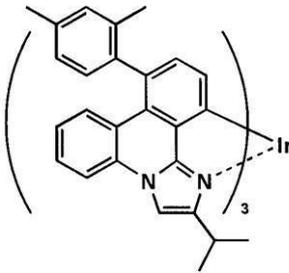
A-68



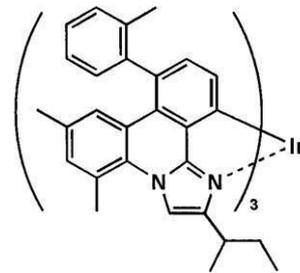
A-69



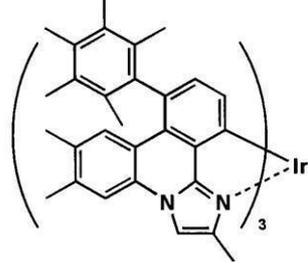
A-70



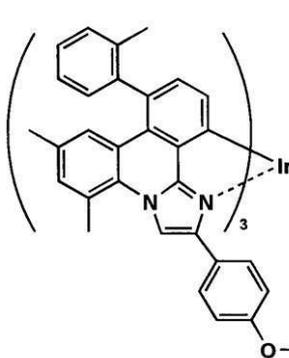
A-71



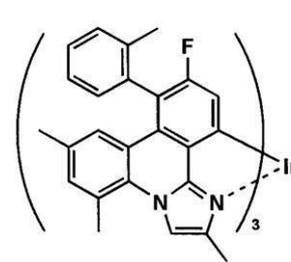
A-72



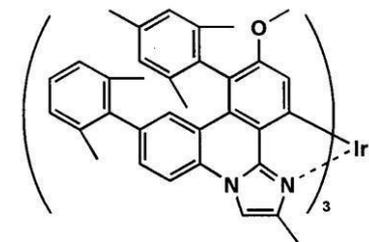
A-73



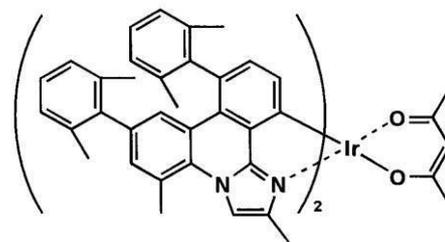
A-74



A-75



A-76



【 0 1 5 3】

10

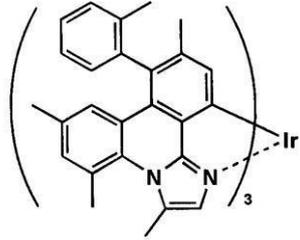
20

30

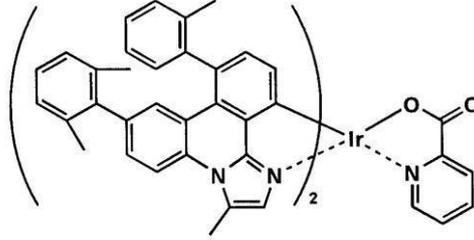
40

【化 1 6】

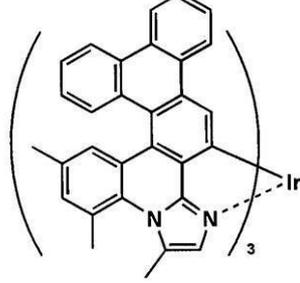
A-77



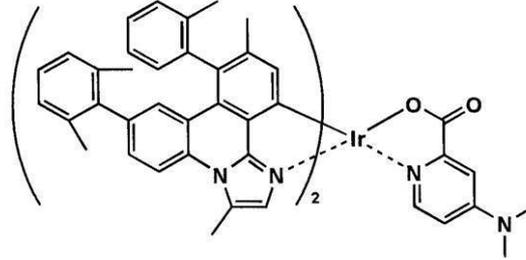
A-78



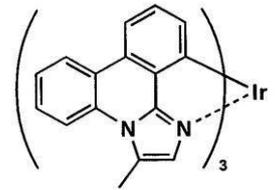
A-79



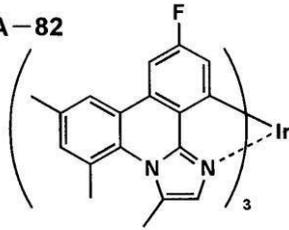
A-80



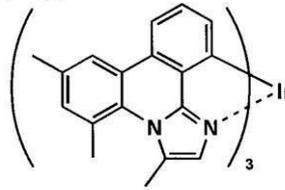
A-81



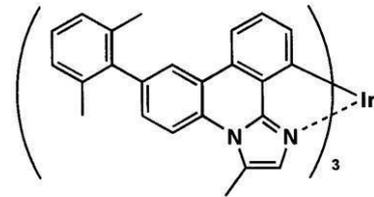
A-82



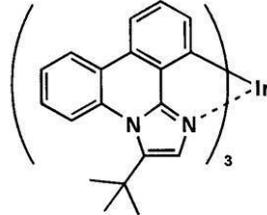
A-83



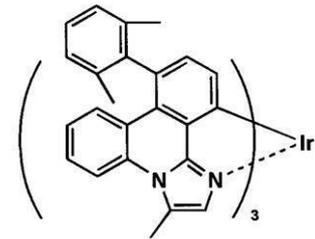
A-84



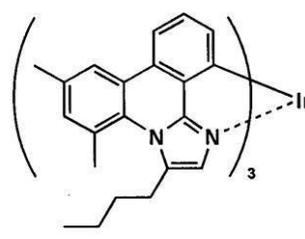
A-85



A-86



A-87



【 0 1 5 4】

10

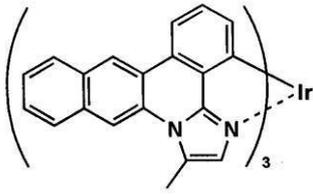
20

30

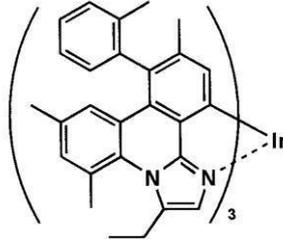
40

【化 1 7】

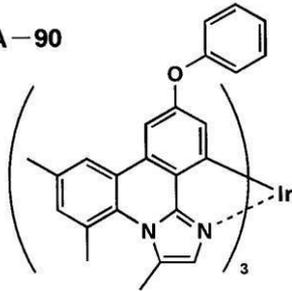
A-88



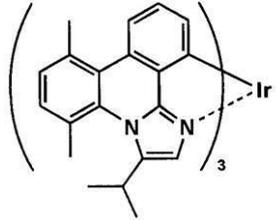
A-89



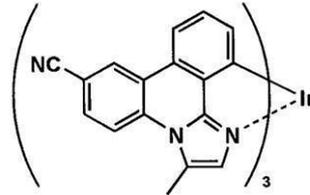
A-90



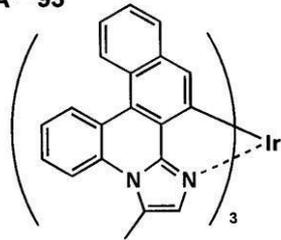
A-91



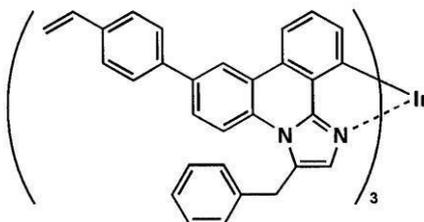
A-92



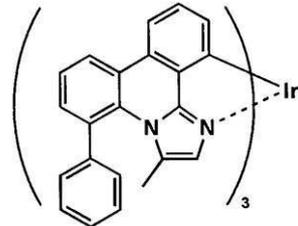
A-93



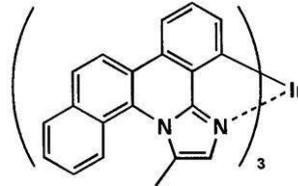
A-94



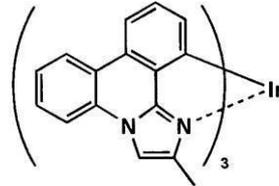
A-95



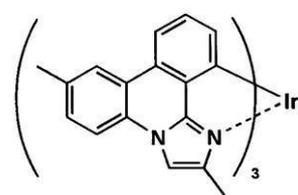
A-96



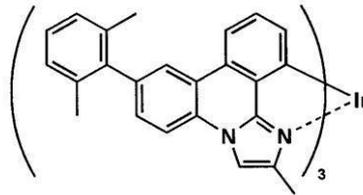
A-97



A-98



A-99



【 0 1 5 5 】

10

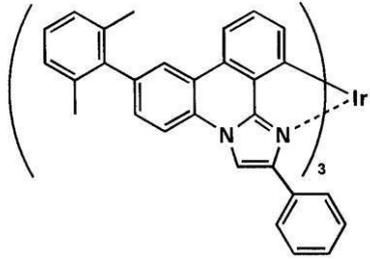
20

30

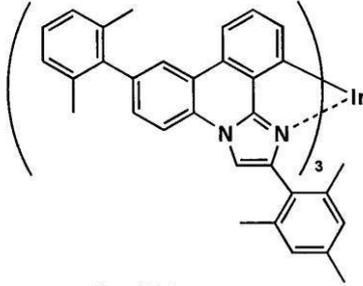
40

【化 1 8】

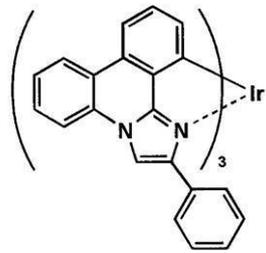
A-100



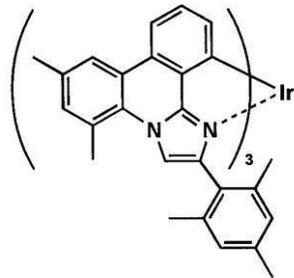
A-101



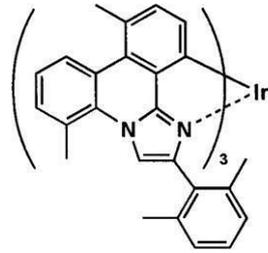
A-102



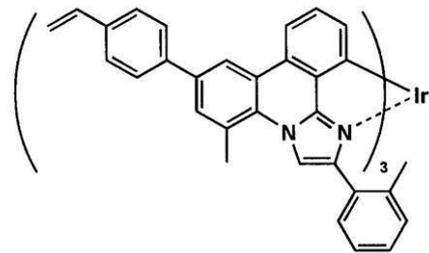
A-103



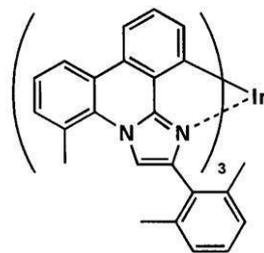
A-104



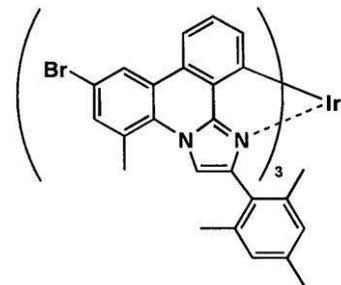
A-105



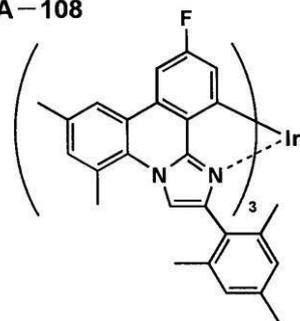
A-106



A-107



A-108



【 0 1 5 6】

10

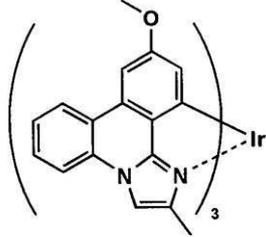
20

30

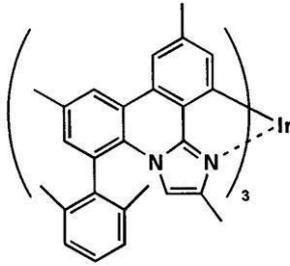
40

【化 1 9】

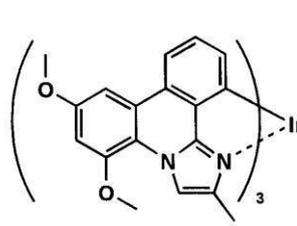
A-109



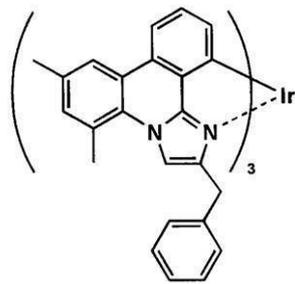
A-110



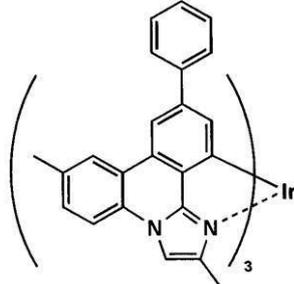
A-111



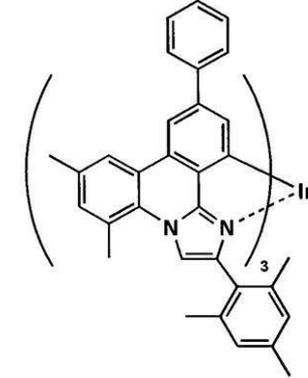
A-112



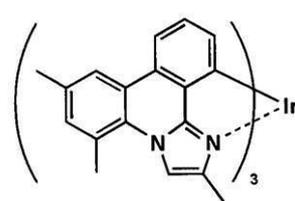
A-113



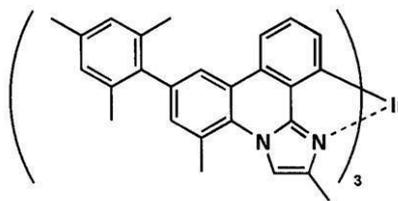
A-114



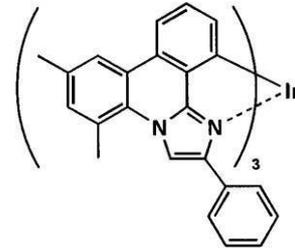
A-115



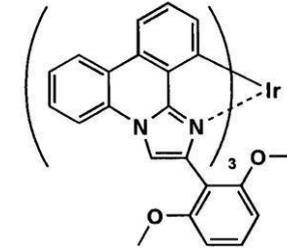
A-116



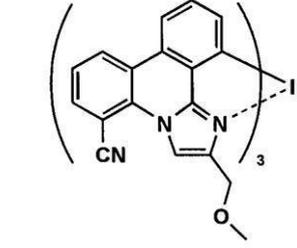
A-117



A-118



A-119



【 0 1 5 7】

10

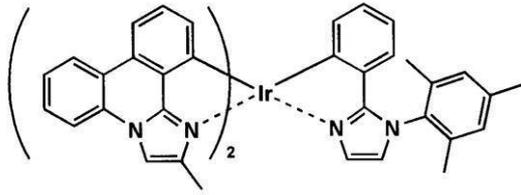
20

30

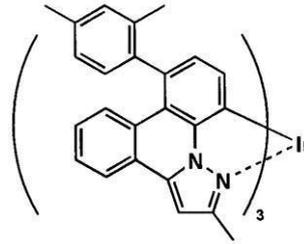
40

【化 2 0】

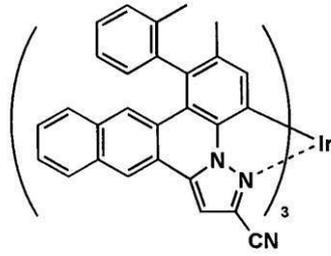
A-120



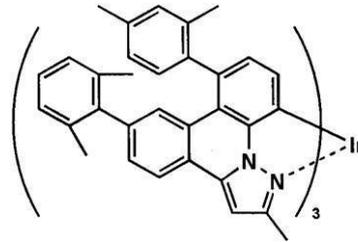
A-121



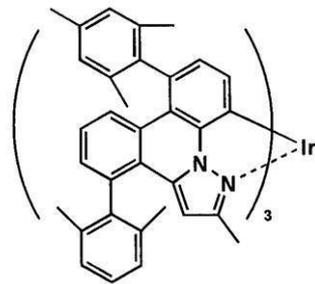
A-122



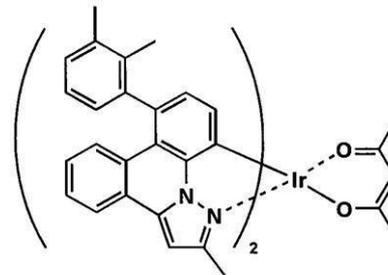
A-123



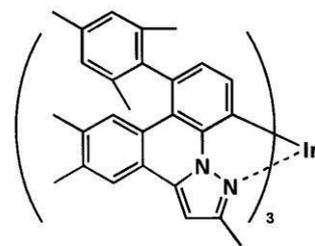
A-124



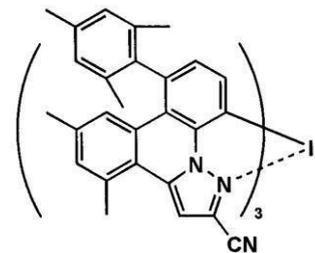
A-125



A-126



A-127



【 0 1 5 8】

10

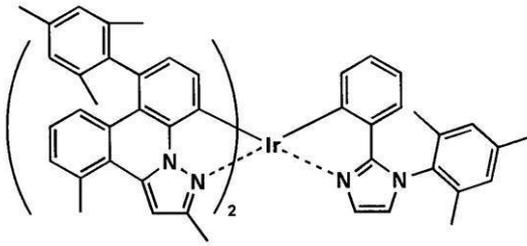
20

30

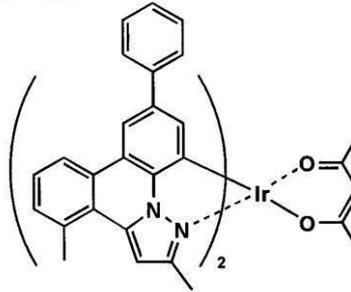
40

【化 2 1】

A-128

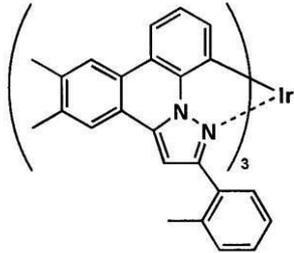


A-129

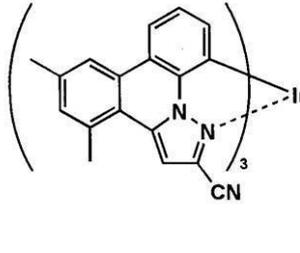


10

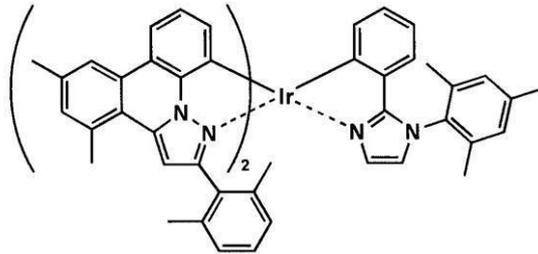
A-130



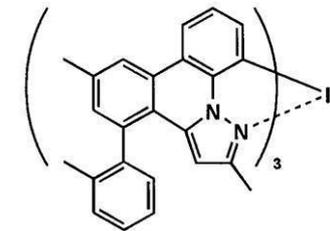
A-131



A-132

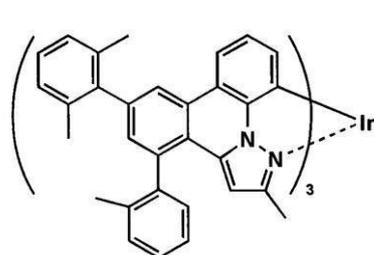


A-133

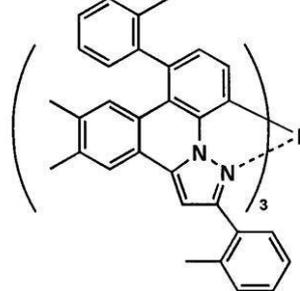


20

A-134



A-135



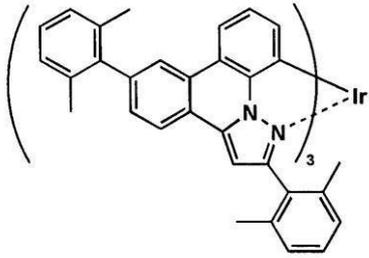
30

【 0 1 5 9 】

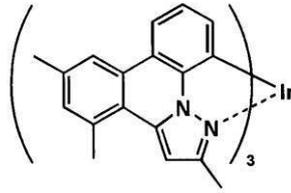
40

【化 2 2】

A-136

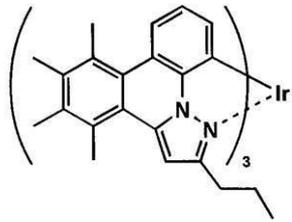


A-137

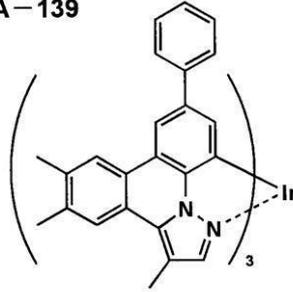


10

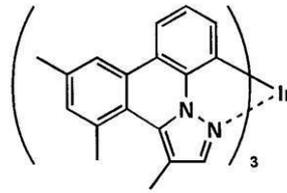
A-138



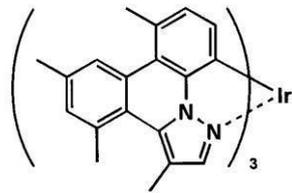
A-139



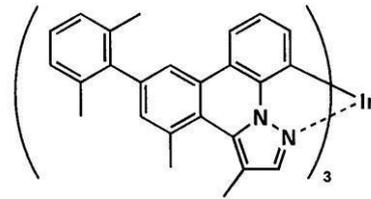
A-140



A-141

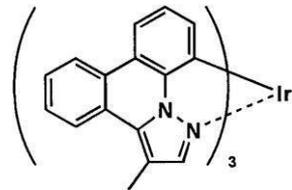


A-142

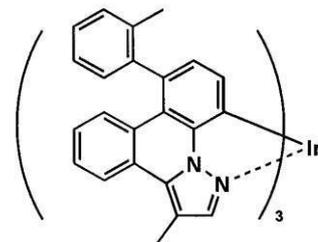


20

A-143



A-144



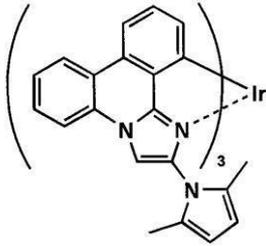
30

【 0 1 6 0】

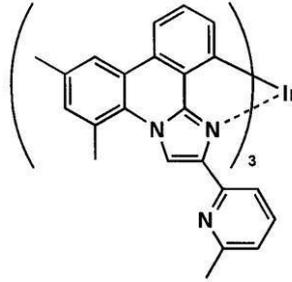
40

【化 2 3】

A-145

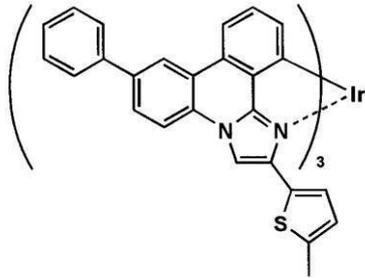


A-146

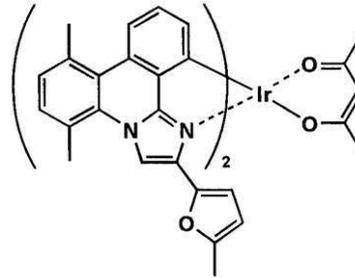


10

A-147

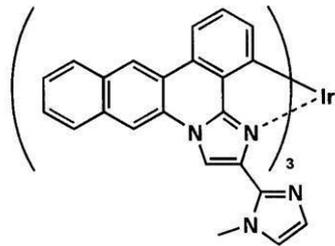


A-148

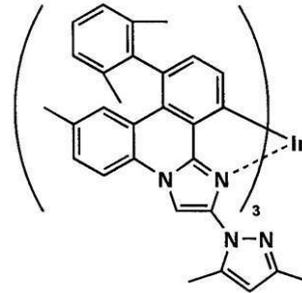


20

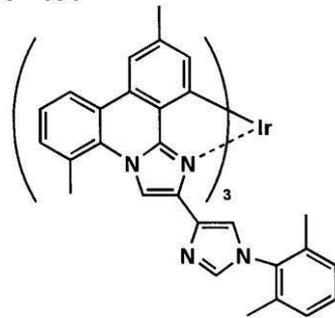
A-149



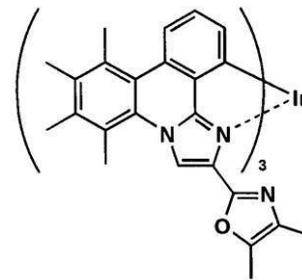
A-150



A-151



A-152



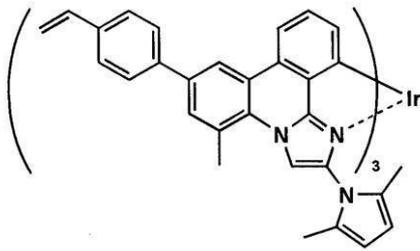
30

【 0 1 6 1】

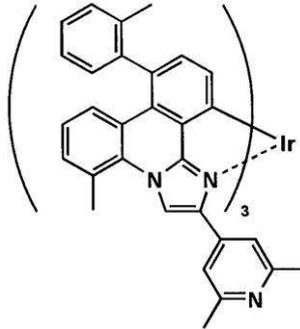
40

【化 2 4】

A-153

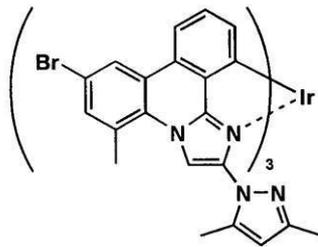


A-154

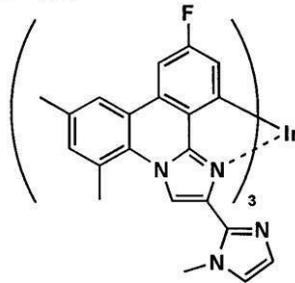


10

A-155

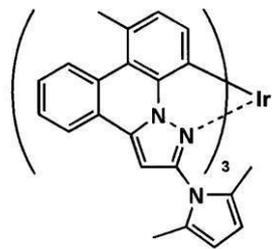


A-156

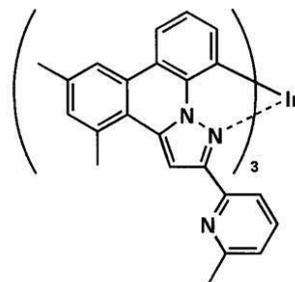


20

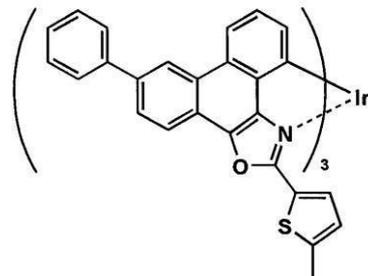
A-157



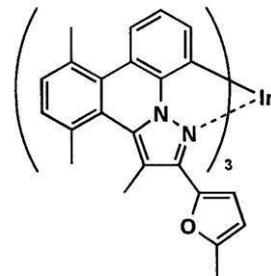
A-158



A-159



A-160



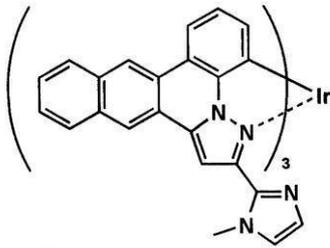
30

【 0 1 6 2 】

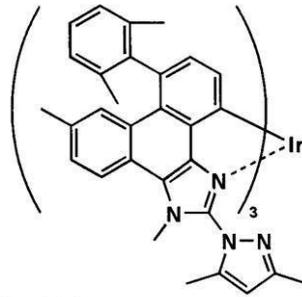
40

【化 2 5】

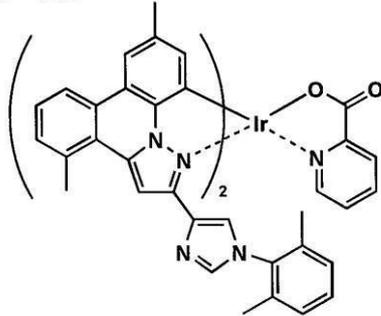
A-161



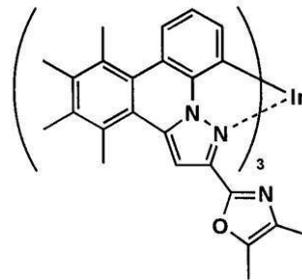
A-162



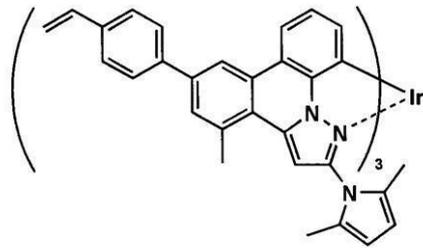
A-163



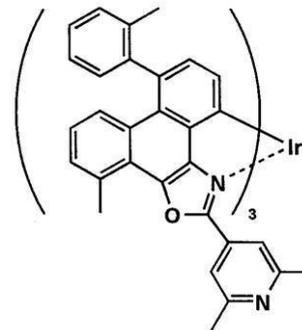
A-164



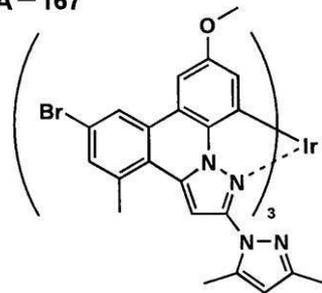
A-165



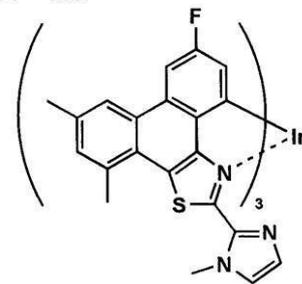
A-166



A-167



A-168



【 0 1 6 3】

10

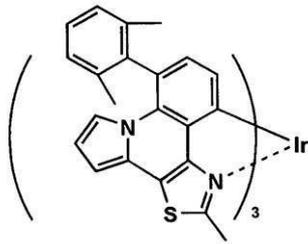
20

30

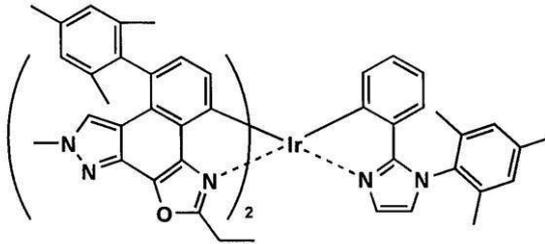
40

【化 2 6】

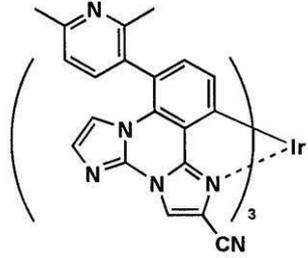
A-169



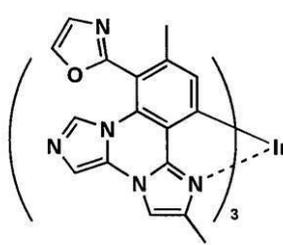
A-170



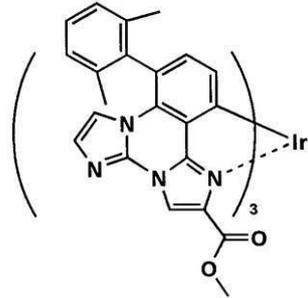
A-171



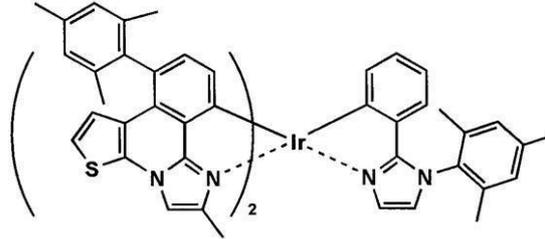
A-172



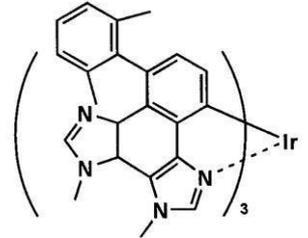
A-173



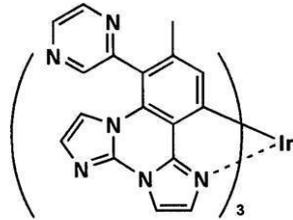
A-174



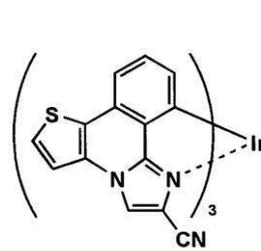
A-175



A-176



A-177



【 0 1 6 4】

10

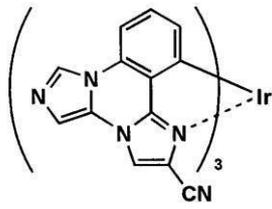
20

30

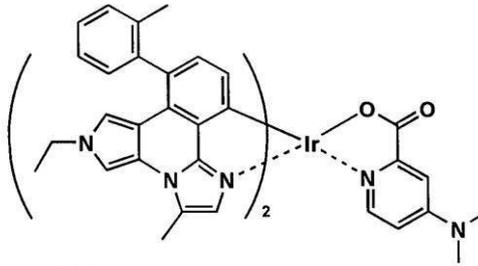
40

【化 27】

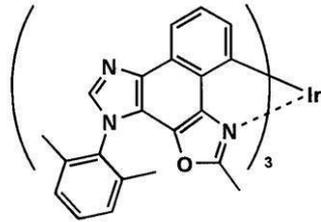
A-178



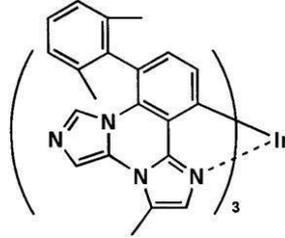
A-179



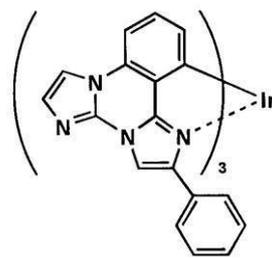
A-180



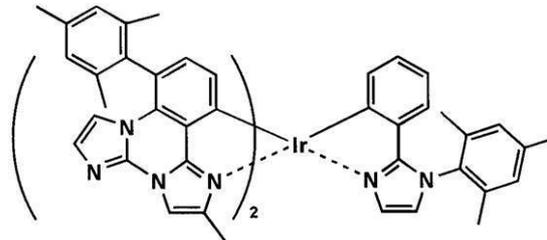
A-181



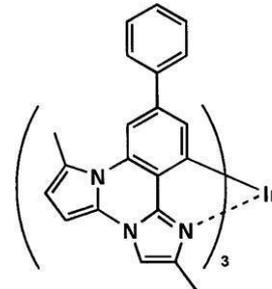
A-182



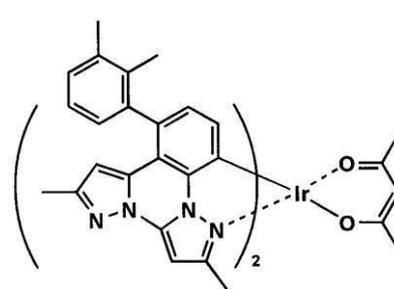
A-183



A-184



A-185



【 0 1 6 5 】

10

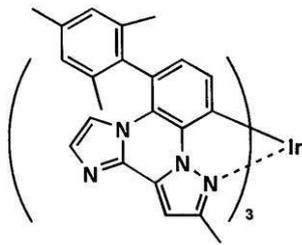
20

30

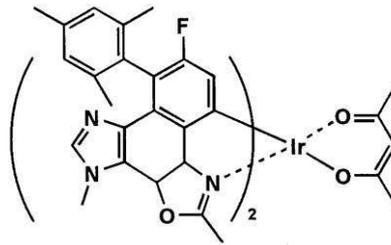
40

【化 2 8】

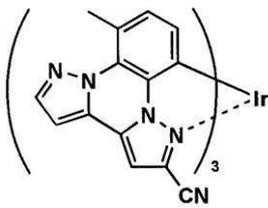
A-186



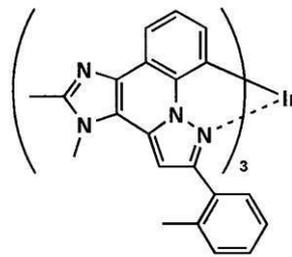
A-187



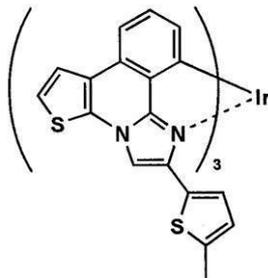
A-188



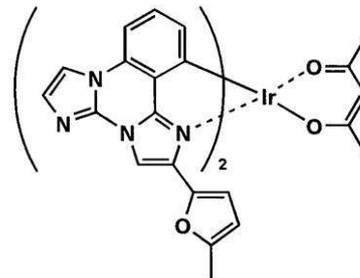
A-189



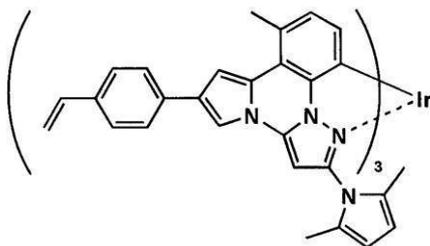
A-190



A-191



A-192



【 0 1 6 6 】

10

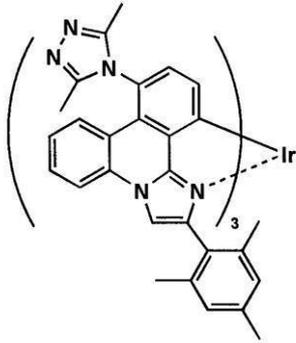
20

30

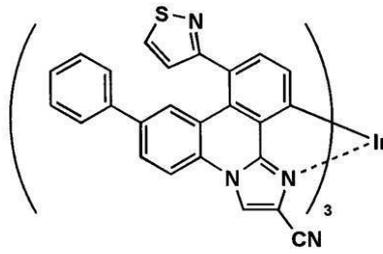
40

【化 2 9】

A-193

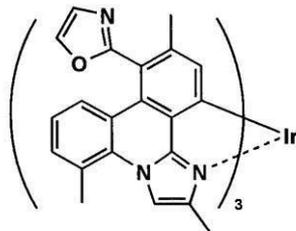


A-194

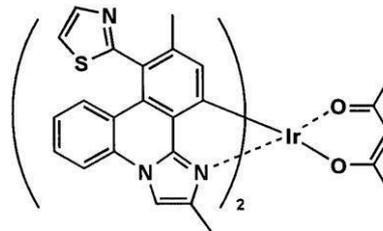


10

A-195

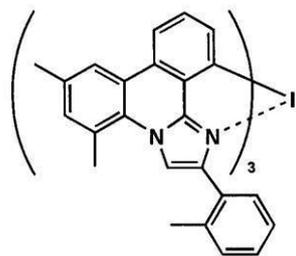


A-196

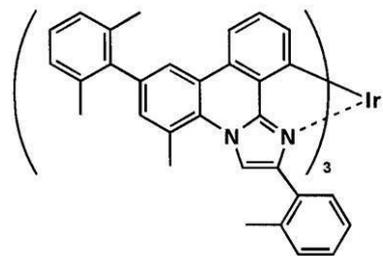


20

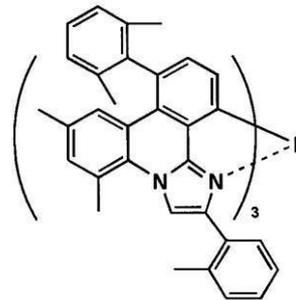
A-197



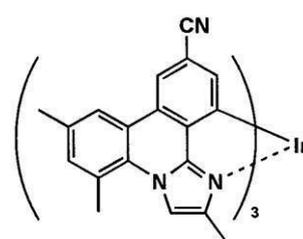
A-198



A-199



A-200



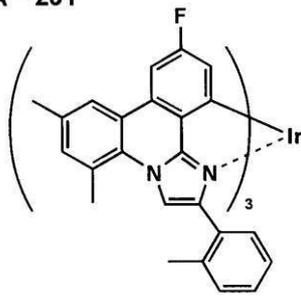
30

【 0 1 6 7】

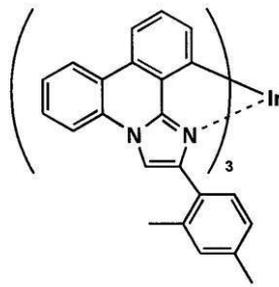
40

【化 3 0】

A-201

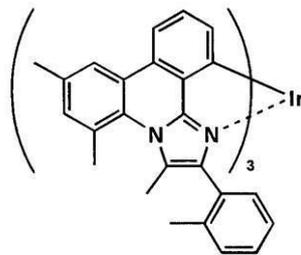


A-202

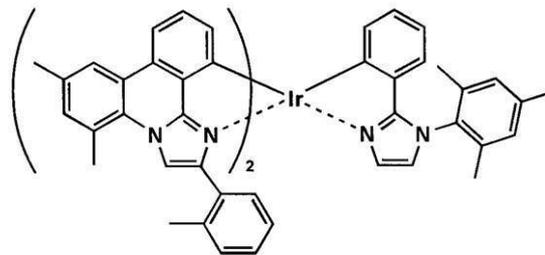


10

A-203



A-204

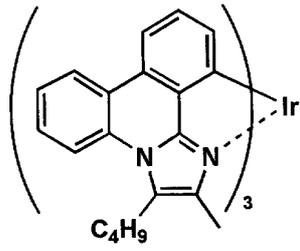


20

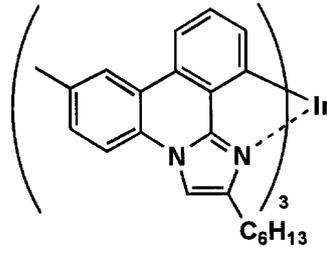
【 0 1 6 8】

【化 3 1】

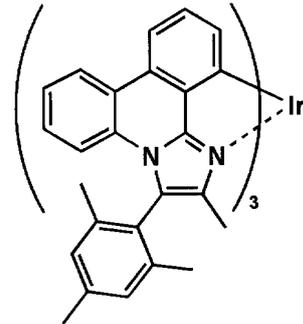
D-1



D-2

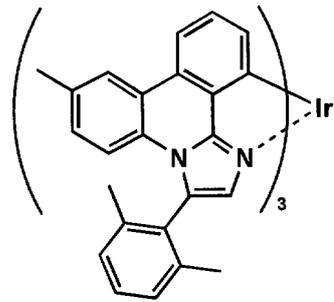


D-3

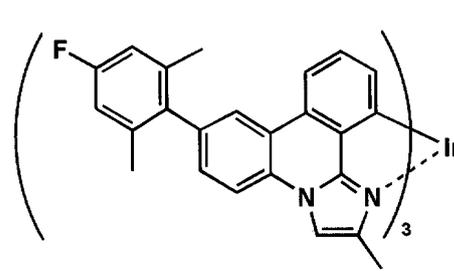


10

D-4

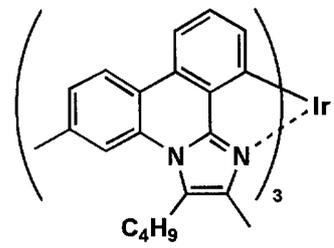


D-5

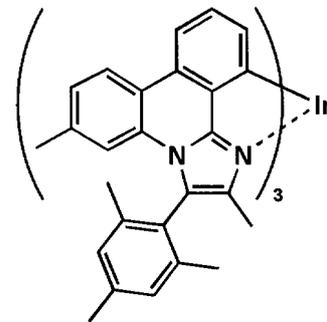


20

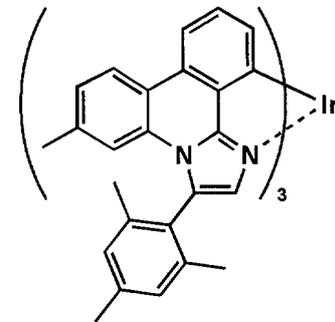
D-6



D-7

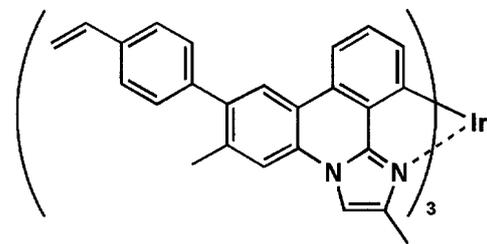


D-8

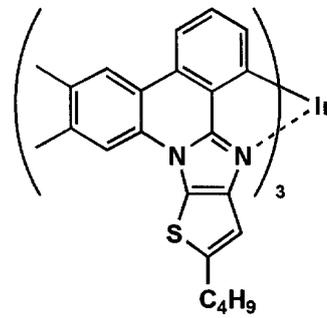


30

D-9



D-10

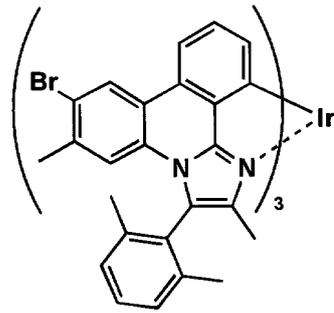


40

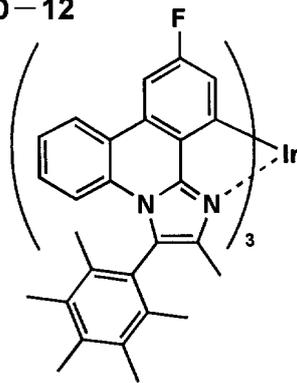
【 0 1 6 9 】

【化 3 2】

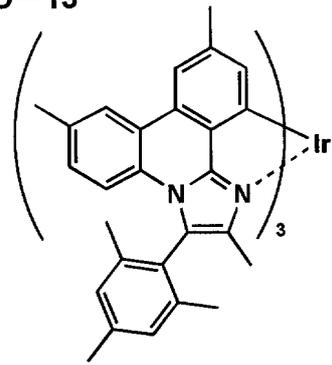
D-11



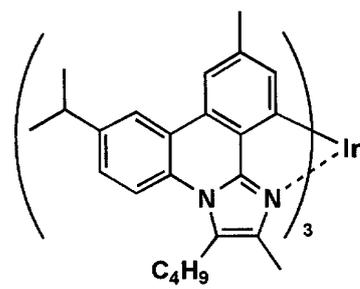
D-12



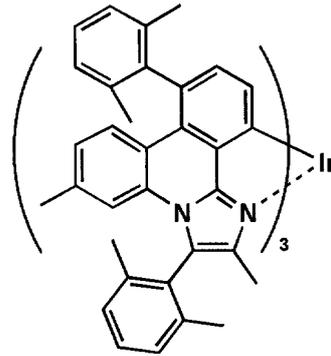
D-13



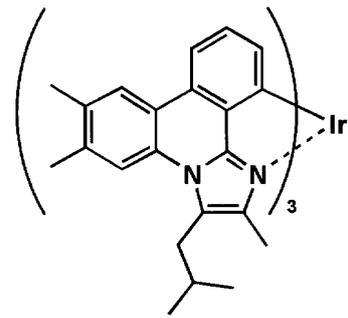
D-14



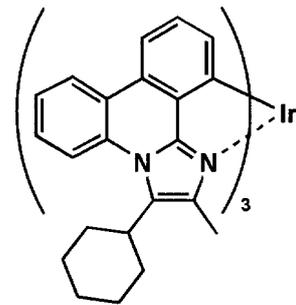
D-15



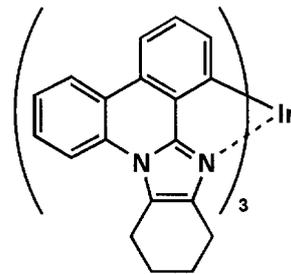
D-16



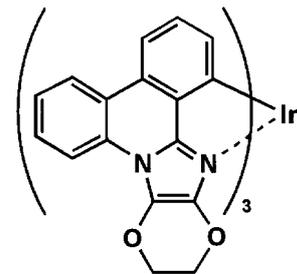
D-17



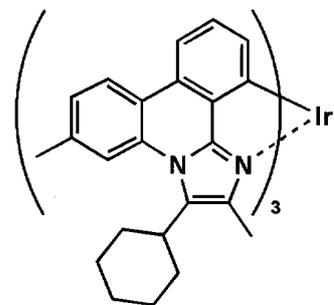
D-18



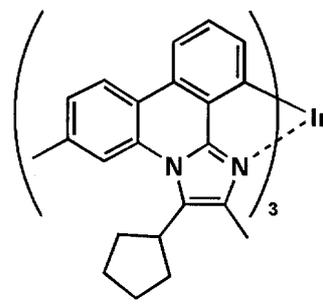
D-19



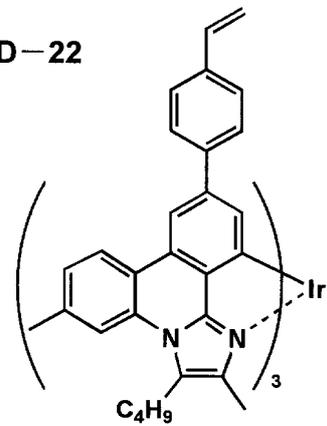
D-20



D-21



D-22



【 0 1 7 0 】

10

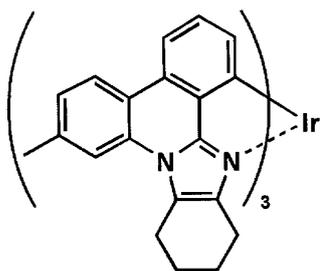
20

30

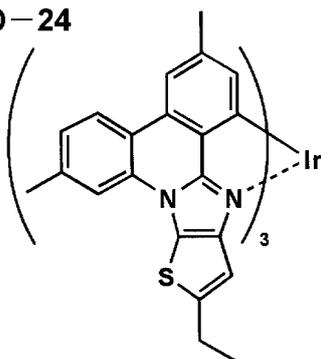
40

【化 3 3】

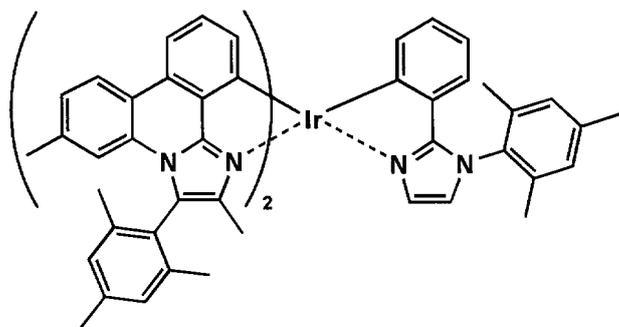
D-23



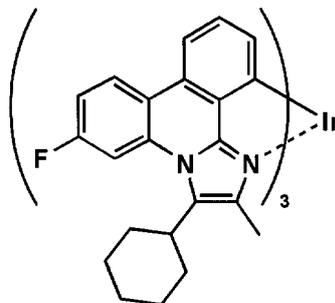
D-24



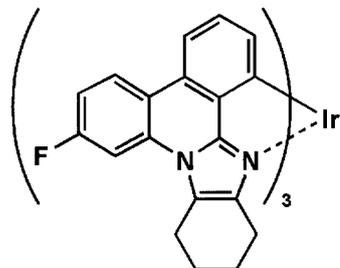
D-25



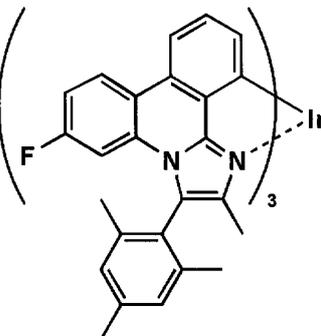
D-26



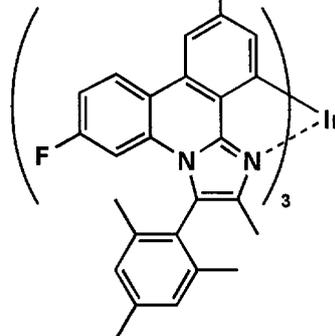
D-27



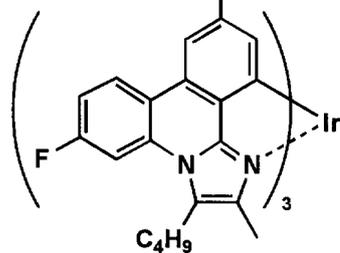
D-28



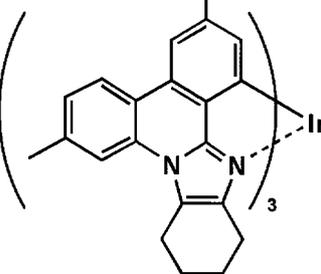
D-29



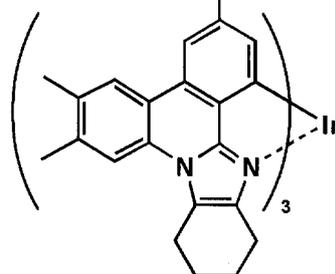
D-30



D-31



D-32



【 0 1 7 1 】

10

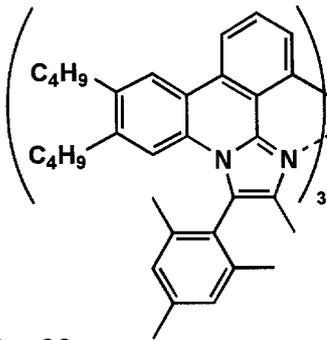
20

30

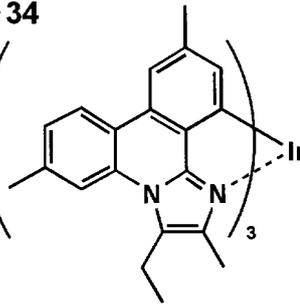
40

【化 3 4】

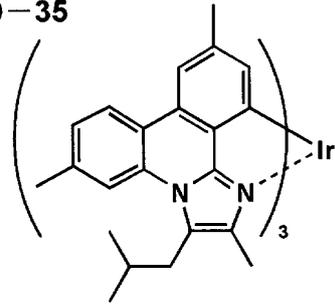
D-33



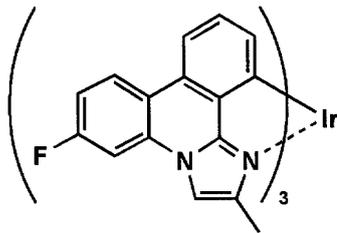
D-34



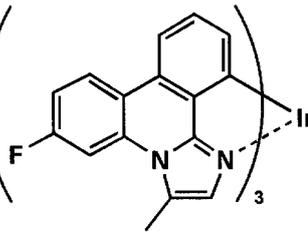
D-35



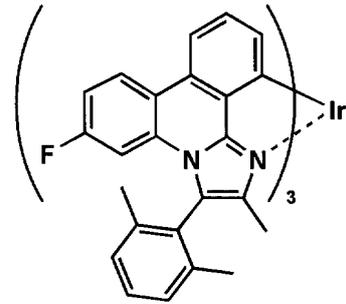
D-36



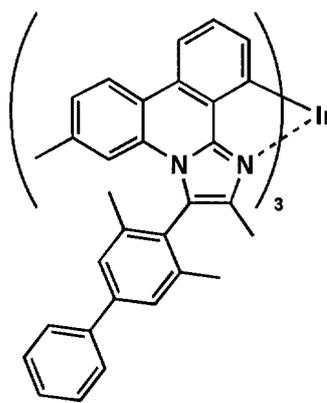
D-37



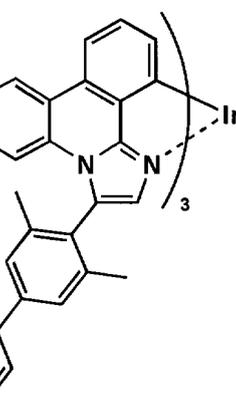
D-38



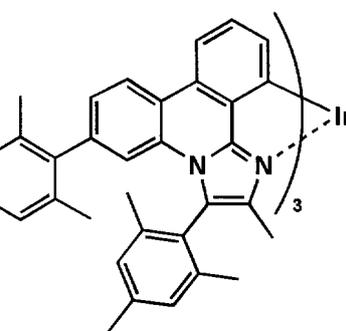
D-39



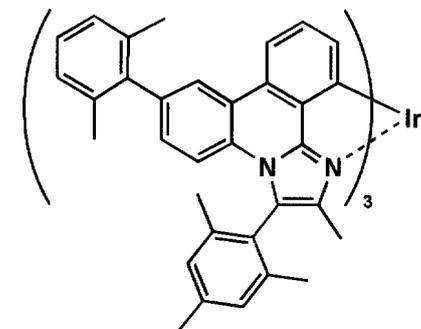
D-40



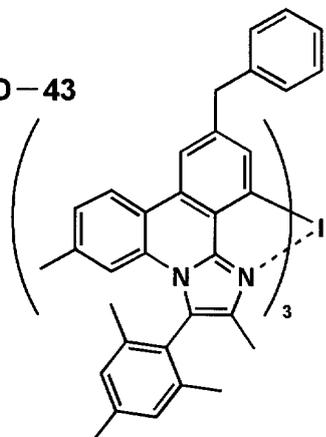
D-41



D-42



D-43



【 0 1 7 2 】

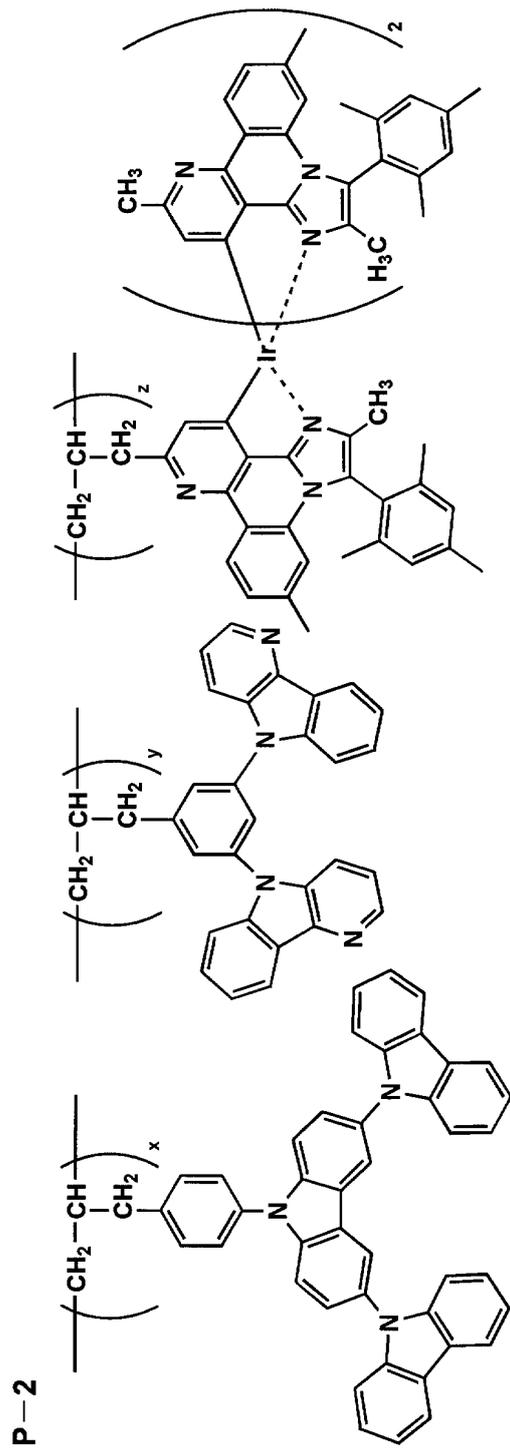
10

20

30

40

【化 3 6】



10

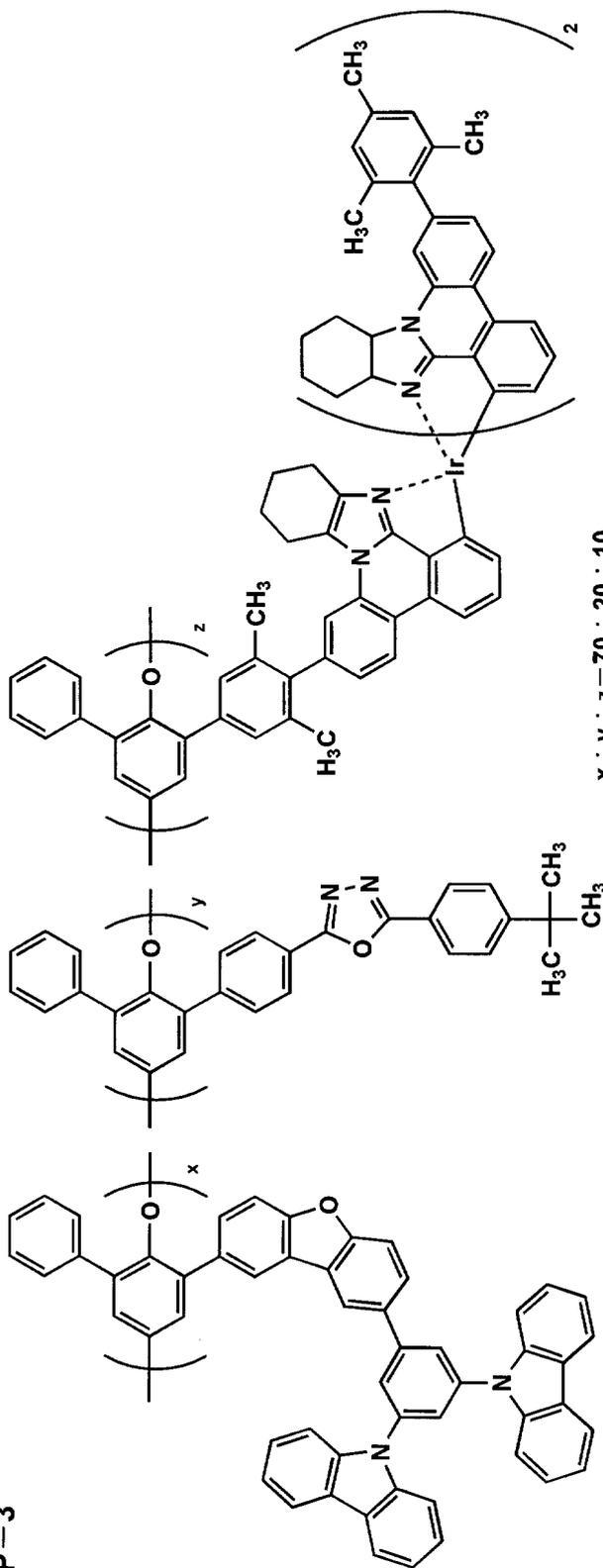
20

30

40

【 0 1 7 4 】

【化 3 7】



10

20

30

40

P-3

【0175】

これらの金属錯体は、例えば、Organic Letter 誌、vol 13、No. 1
6、2579~2581頁(2001)、Inorganic Chemistry, 第
30巻、第8号、1685~1687頁(1991年)、J. Am. Chem. Soc.
、123巻、4304頁(2001年)、Inorganic Chemistry, 第

50

40巻、第7号、1704～1711頁(2001年)、*Inorganic Chemistry*、第41巻、第12号、3055～3066頁(2002年)、*New Journal of Chemistry*、第26巻、1171頁(2002年)、*Organic Letter*誌、vol8、No.3、415～418頁(2006)、更にこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

【0176】

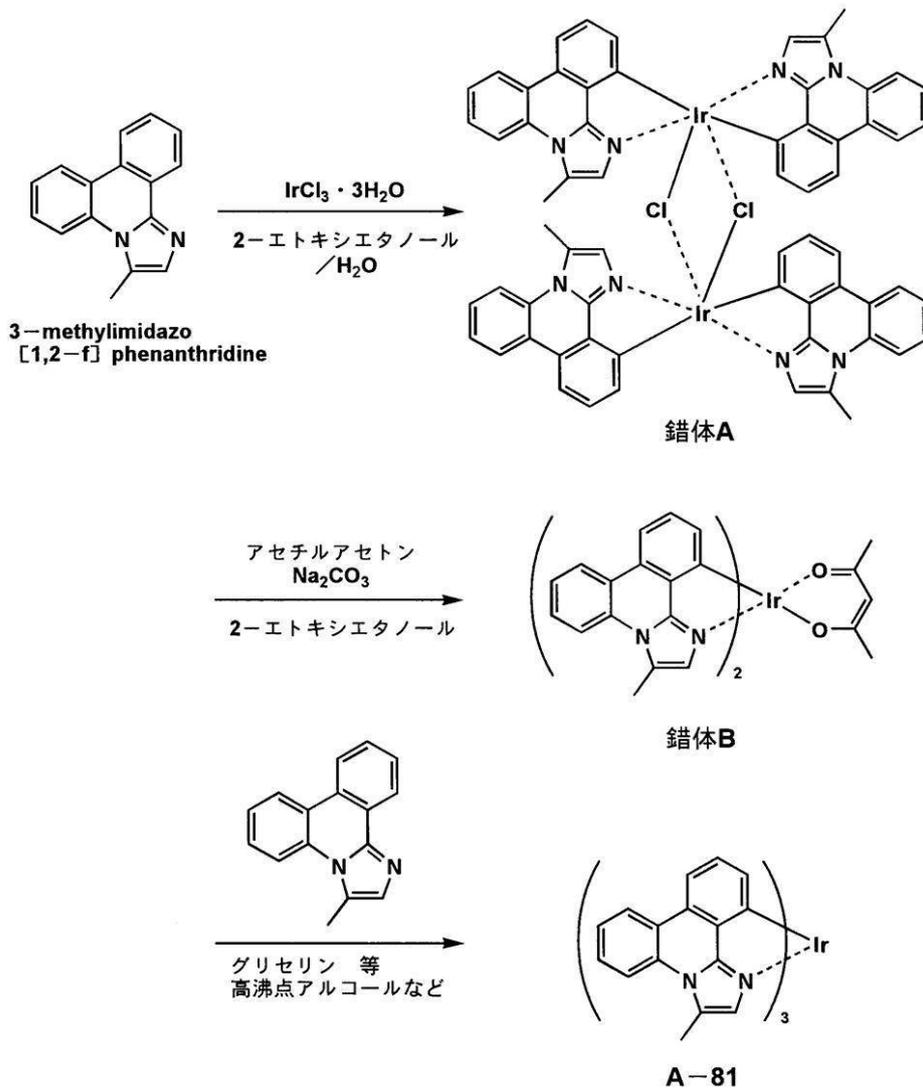
以下に、本発明に係る金属錯体の合成例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0177】

《合成例1：例示化合物A-81の合成》

【0178】

【化38】



【0179】

工程1：錯体Aの合成

100ml四つ口フラスコに3-メチルイミダゾ[1,2-f]フェナンスリジン0.9g(0.003875モル)、2-エトキシエタノール13ml、水3mlを入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーをつけて油浴スターラー上にセットした。

【0180】

これに、0.55g(0.001560モル)の $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、および0.16

10

20

30

40

50

g (0 . 0 0 1 5 6 0 モル) のトリエチルアミンを添加し、内温 1 0 0 付近で 6 時間煮沸還流して反応終了とした。

【 0 1 8 1 】

反応終了後室温まで冷却したのちメタノールを加え、析出した固体を濾取した。得られた個体をメタノールで良く洗浄して乾燥し、錯体 A を 1 . 0 5 g (9 8 . 1 %) 得た。

【 0 1 8 2 】

工程 2 : 錯体 B の合成

5 0 m l 四つ口フラスコに、1 . 0 g (0 . 0 0 0 7 2 4 4 モル) の錯体 A、0 . 2 9 g のアセチルアセトン、1 . 0 g の炭酸ナトリウム、2 - エトキシエタノール 2 4 m l を入れ、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーをつけて油浴スターラー上にセットした。

10

【 0 1 8 3 】

窒素気流化内温 8 0 付近で 1 . 5 時間加熱攪拌した。

【 0 1 8 4 】

反応終了後室温まで冷却し、反応液にメタノールを加え、析出した結晶を濾過した。この結晶を水 3 0 m l、MeOH 1 0 m l で洗浄して乾燥し、0 . 7 3 g の錯体 B (6 7 . 0 %) を得た。

【 0 1 8 5 】

工程 3 : 例示化合物 A - 8 1 の合成

5 0 m l 四つ口フラスコに、0 . 4 g (0 . 0 0 0 5 3 0 6 モル) の錯体 B、0 . 3 7 g の 3 - メチルイミダゾ [1 , 2 - f] フェナンスリジン、グリセリン 2 0 m l およびプロピレングリコール 2 0 m l を入れ、窒素吹き込み管、温度計、空冷管をつけて油浴スターラー上にセットした。窒素気流化内温 1 7 0 から 1 8 0 付近で 2 0 時間加熱攪拌して反応終了とした。

20

【 0 1 8 6 】

反応終了後、室温まで冷却し、メタノールを加え分散後結晶を濾取し、0 . 3 7 g の粗結晶が得られた。

【 0 1 8 7 】

結晶をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒ジクロロメタン) で精製後、得られた結晶をテトラヒドロフランおよび酢酸エチルの混合溶媒で加熱懸濁精製し、例示化合物 A - 8 1 を 0 . 2 g (4 2 . 6 %) 得た。

30

【 0 1 8 8 】

得られた例示化合物 A - 8 1 の構造は ^1H - NMR (核磁気共鳴スペクトル) を用いた構造を確認した。尚、測定条件及び得られたスペクトルの各ピークのケミカルシフト、プロトン数等を以下に示す。

【 0 1 8 9 】

^1H - NMR (4 0 0 M H z , CD_2Cl_2)

測定装置 : JEOL JNM - AL 4 0 0 (4 0 0 M H z) : 日本電子製 スペクトルの帰属 (ケミカルシフト、プロトン数、ピーク形状)

8 . 4 9 (1 H , d) , 8 . 2 7 (1 H , d) , 7 . 5 7 (4 H , m) , 7 . 0 7 (1 H , t) , 6 . 8 0 (1 H , s) , 2 . 8 9 (3 H , s)

40

尚、例示化合物 A - 8 1 の溶液における発光波長は 4 6 5 n m であった (発光波長は、ジクロロメタン中で測定したものである。)

本発明では、例示化合物の発光波長を以下のように測定した。まず、例示化合物の吸収スペクトルを測定し、3 0 0 n m - 3 5 0 n m の範囲の吸収最大波長を励起光として設定する。

【 0 1 9 0 】

設定した励起光を用いて、窒素バブリングを行いながら蛍光光度計 F - 4 5 0 0 (日立製作所製) にて発光波長を測定する。

【 0 1 9 1 】

尚、使用できる溶媒に制限はないが、化合物の溶解性の観点から 2 - メチルテトラヒド

50

ロフラン、ジクロロメタン等が好ましく用いられる。

【0192】

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

【0193】

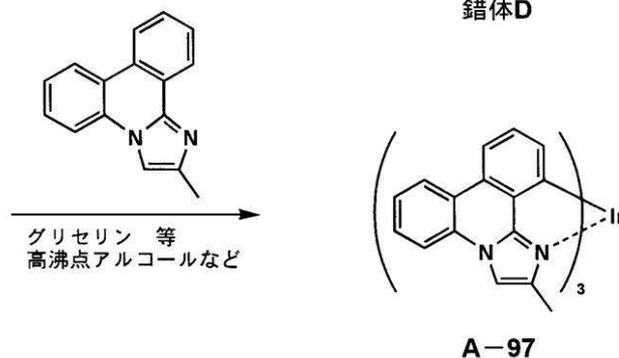
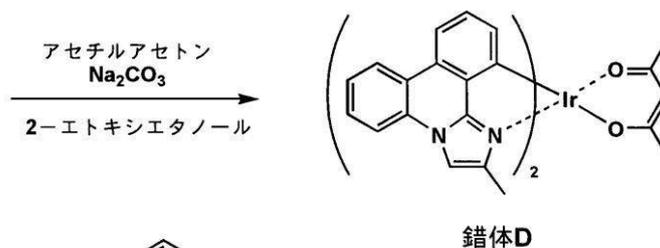
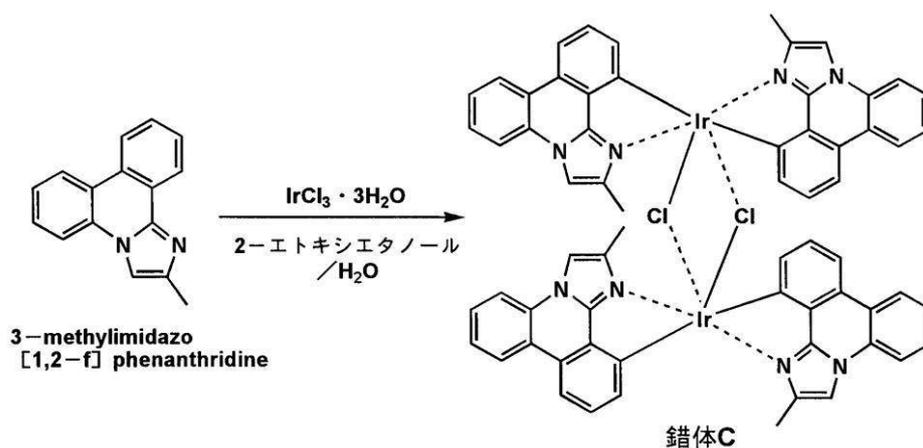
また、測定時の温度としては、特に制限はないが、一般的には室温～77Kの範囲の温度設定が行われることが好ましい。

【0194】

《合成例2：例示化合物A-97の合成》

【0195】

【化39】



【0196】

工程1：錯体Cの合成

出発原料として、3-メチルイミダゾ[1,2-f]フェナンスリジンのかわりに2-メチルイミダゾ[1,2-f]フェナンスリジンを1.5g用いた以外は合成例1の工程1と同様に反応、及び後処理を行い、錯体Cを1.37g(77.0%)得た。

【0197】

工程2：錯体Dの合成

10

20

30

40

50

錯体Cを1.0g(0.0007244モル)用いた以外は、合成例1の工程2と同様に反応、後処理を行い、錯体Dを0.42g(38.5%)得た。

【0198】

工程3：例示化合物A-97の合成

50ml四つ口フラスコに、0.386g(0.0005120モル)の錯体D、0.357gの2-メチルイミダゾ[1,2-f]フェナンスリジン、グリセリン20mlを入れ、窒素吹き込み管、温度計、空冷管をつけて油浴スターラー上にセットした。窒素気流内温150℃付近で4.5時間加熱攪拌して反応終了とした。

【0199】

反応終了後、室温まで冷却し、メタノールを加え分散後結晶を濾取し、0.38gの粗結晶が得られた。

【0200】

結晶をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒トルエン/酢酸エチル)で精製後、得られた結晶をテトラヒドロフランおよび酢酸エチルの混合溶媒で加熱懸濁精製し、例示化合物A-97を0.3g(66.6%)得た。

【0201】

得られた例示化合物A-97の構造は¹H-NMR(核磁気共鳴スペクトル)を用いた構造を確認した。尚、測定条件及び得られたスペクトルの各ピークのケミカルシフト、プロトン数等を以下に示す。

【0202】

¹H-NMR(400MHz,テトラヒドロフラン-d₈)

測定装置:JEOL JNM-AL400(400MHz):日本電子製

スペクトルの帰属(ケミカルシフト、プロトン数、ピーク形状)

8.48(1H,d),7.93(1H,d),7.75(1H,s),7.64(1H,d),7.54(1H,t),7.46(1H,t),6.95(1H,t),6.83(1H,d),1.85(3H,s)

尚、例示化合物A-81の溶液における発光波長は455nmであった(発光波長は、2-メチルテトラヒドロフラン中で測定したものである。)

《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0203】

(i)陽極/発光層/電子輸送層/陰極

(ii)陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(iii)陽極/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

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

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

(vi)陽極/正孔輸送層/電子阻止層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極

本発明の有機EL素子においては、青色発光層の発光極大波長は430nm~480nmにあるものが好ましく、緑色発光層は発光極大波長が510nm~550nm、赤色発光層は発光極大波長が600nm~640nmの範囲にある単色発光層であることが好ましく、これらを用いた表示装置であることが好ましい。また、これらの少なくとも3層の発光層を積層して白色発光層としたものであってもよい。更に、発光層間には非発光性の中層を有していてもよい。本発明の有機EL素子としては白色発光層であることが好ましく、これらを用いた照明装置であることが好ましい。

【0204】

本発明の有機EL素子を構成する各層について説明する。

【0205】

《発光層》

10

20

30

40

50

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

【0206】

発光層の膜厚の総和は特に制限はないが、膜の均質性や、発光時に不必要な高電圧を印加するのを防止し、かつ、駆動電流に対する発光色の安定性向上の観点から、2 nm ~ 5 μmの範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは2 nm ~ 200 nmの範囲に調整され、特に好ましくは、10 nm ~ 20 nmの範囲である。

【0207】

発光層の作製には、後述する発光ドーパントやホスト化合物を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により成膜して形成することができる。

【0208】

本発明の有機EL素子の発光層には、発光ホスト化合物と、発光ドーパント（リン光ドーパント（リン光発光性ドーパントともいう）や蛍光ドーパント等）の少なくとも1種類とを含有することが好ましい。

【0209】

（ホスト化合物（発光ホスト等ともいう））

本発明に用いられるホスト化合物について説明する。

【0210】

ここで、本発明においてホスト化合物とは、発光層に含有される化合物の中でその層中での質量比が20%以上であり、且つ室温（25℃）においてリン光発光のリン光量子収率が、0.1未満の化合物と定義される。好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での質量比が20%以上であることが好ましい。

【0211】

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、有機EL素子を高効率化することができる。また、後述する発光ドーパントを複数種用いることで、異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0212】

また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をもつ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもよく、前記材料Cのような化合物を1種または複数種用いても良い。

【0213】

以下に、本発明に好ましく用いられるホスト化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0214】

10

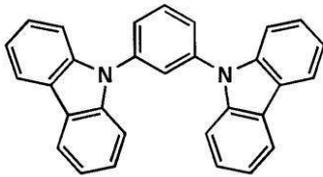
20

30

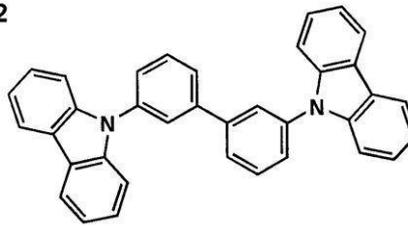
40

【化40】

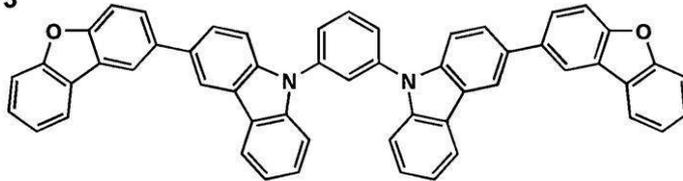
H-1



H-2

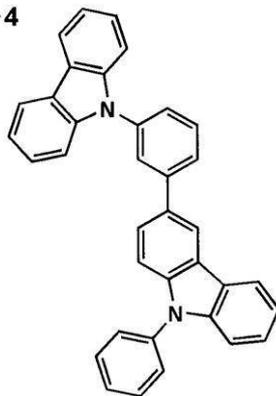


H-3

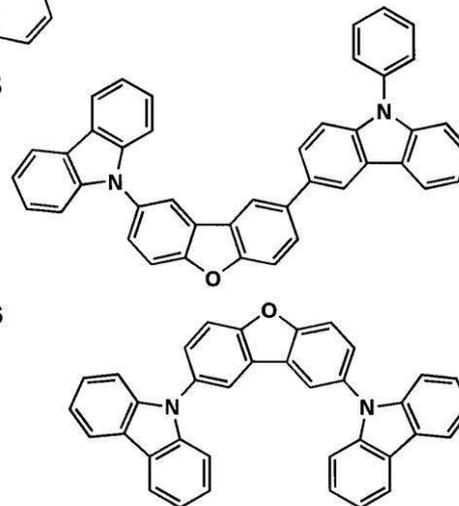


10

H-4

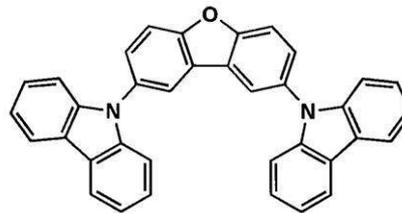


H-5

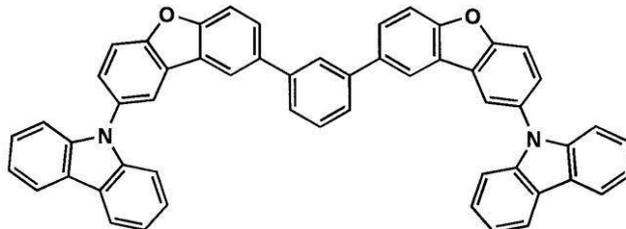


20

H-6

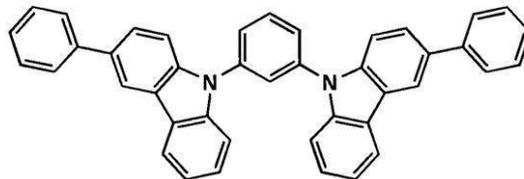


H-7



30

H-8



【0215】

40

併用してもよい公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、且つ発光の長波長化を防ぎ、なお且つ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0216】

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0217】

特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同

50

2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等。

【0218】

(発光ドーパント)

本発明に係る発光ドーパントについて説明する。

【0219】

本発明に係る発光ドーパントとしては、蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう)、リン光ドーパント(リン光発光体、リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう)を用いることができるが、より発光効率の高い有機EL素子を得る観点からは、本発明の有機EL素子の発光層や発光ユニットに使用される発光ドーパント(単に、発光材料ということもある)としては、上記のホスト化合物を含有すると同時に、リン光ドーパントを含有することが好ましい。

【0220】

尚、本発明に係る前記一般式(1)または(2)で表される部分構造、一般式(3)または(4)で表される部分構造、一般式(5)~(8)のいずれかひとつで表される部分構造または一般式(12)~(15)のいずれかひとつで表される部分構造を含む(有するともいう)化合物(金属錯体、金属錯体化合物ともいう)は、本発明の有機EL素子の構成層において、特に発光層で用いられることが好ましく、該発光層においては、発光ドーパントとして用いられることが好ましく、更に好ましくは、リン光ドーパントとして用いられることである。

【0221】

(リン光ドーパント)

本発明に係るリン光ドーパントについて説明する。

【0222】

本発明に係るリン光ドーパントは、励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には、室温(25)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が、25において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

【0223】

上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係るリン光ドーパントは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

【0224】

リン光ドーパントの発光は原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光ドーパントに移動させることでリン光ドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光ドーパントがキャリアトラップとなり、リン光ドーパント上でキャリアの再結合が起こりリン光ドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光ドーパントの励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【0225】

リン光ドーパントは、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択

10

20

30

40

50

して用いることができる。

【0226】

リン光ドーパントは、好ましくは元素の周期表で8～10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

【0227】

また、本発明に係る前記一般式(1)または(2)で表される部分構造、一般式(3)または(4)で表される部分構造、一般式(5)～(8)のいずれかひとつで表される部分構造または一般式(12)～(15)のいずれかひとつで表される部分構造を含む金属錯体と併用することができる化合物としては、以下の特許公報に記載されている化合物が挙げられる。

10

【0228】

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

20

30

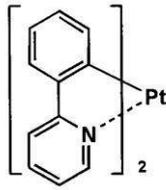
【0229】

以下に、具体例の一部を示す。

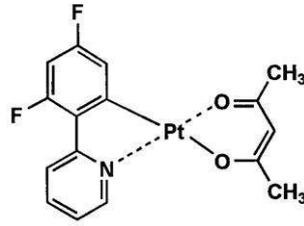
【0230】

【化 4 1】

Pt-1

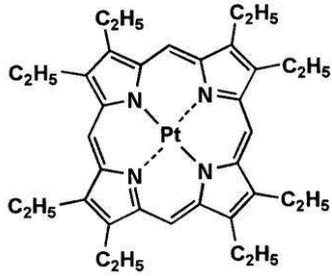


Pt-2



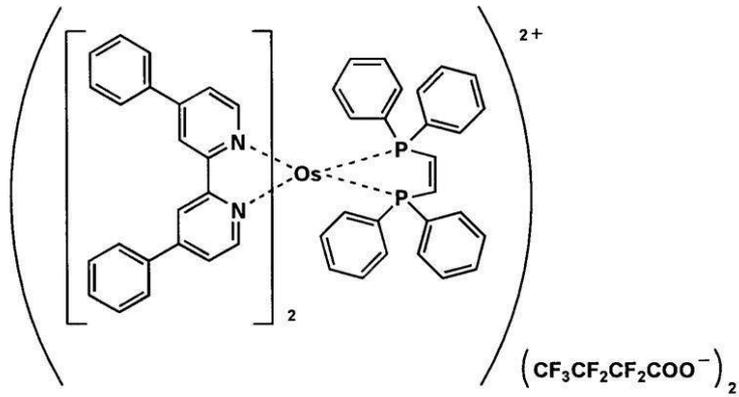
10

Pt-3



20

A-1



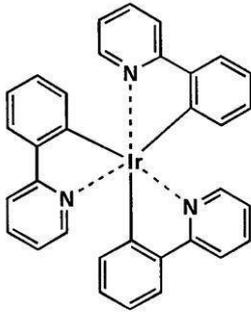
30

【 0 2 3 1】

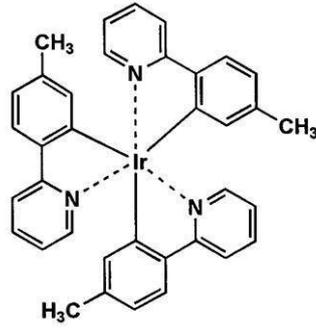
40

【化 4 2】

Ir-1

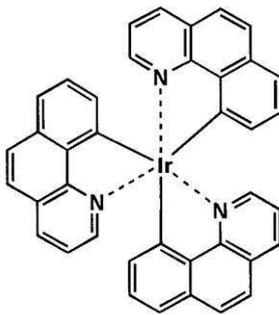


Ir-2

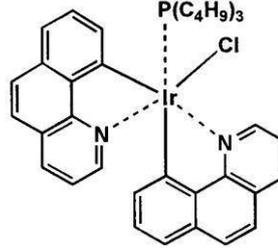


10

Ir-3

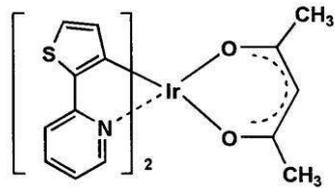


Ir-4

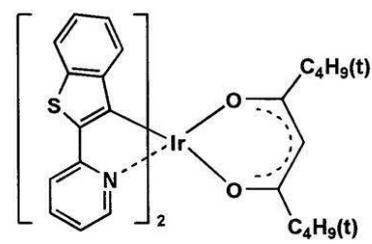


20

Ir-5



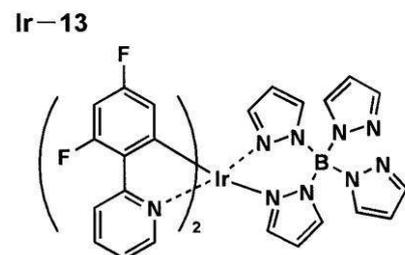
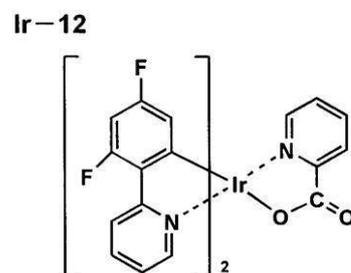
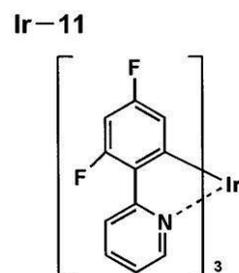
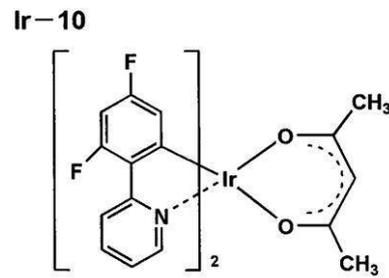
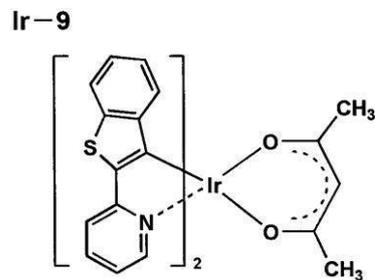
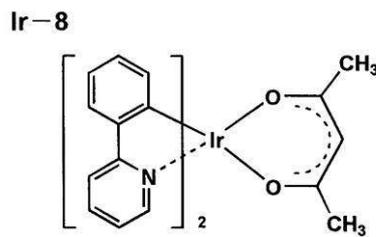
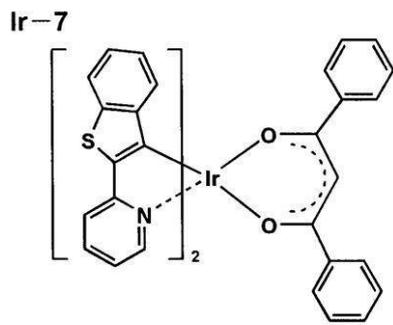
Ir-6



30

【 0 2 3 2 】

【化43】



【0233】

(蛍光ドーパント(蛍光性化合物ともいう))

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

【0234】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる電荷輸送層、すなわち、注入層、阻止層、電子輸送層等について説明する。

【0235】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

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

10

20

30

40

50

【0236】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0237】

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

10

【0238】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は0.1nm～5μmの範囲が好ましい。

【0239】

《阻止層：正孔阻止層、電子阻止層》

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

20

【0240】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0241】

また、後述する電子輸送層の構成を必要に応じて、本発明に係わる正孔阻止層として用いることができる。

30

【0242】

本発明の有機EL素子の正孔阻止層は、発光層に隣接して設けられていることが好ましい。

【0243】

正孔阻止層には、前述のホスト化合物として挙げたカルバゾール誘導体、カルボリン誘導体、ジアザカルバゾール誘導体（カルボリン誘導体のカルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わったものを示す。）を含有することが好ましい。

【0244】

また、本発明においては、複数の発光色の異なる複数の発光層を有する場合、その発光極大波長が最も短波にある発光層が、全発光層中、最も陽極に近いことが好ましいが、このような場合、該最短波層と該層の次に陽極に近い発光層との間に正孔阻止層を追加して設けることが好ましい。更には、該位置に設けられる正孔阻止層に含有される化合物の50質量%以上が、前記最短波発光層のホスト化合物に対しそのイオン化ポテンシャルが0.3eV以上大きいことが好ましい。

40

【0245】

イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、例えば下記に示すような方法により求めることができる。

50

【0246】

(1) 米国 Gaussian 社製の分子軌道計算用ソフトウェアである Gaussian 98 (Gaussian 98, Revision A.11.4, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.) を用い、キーワードとして B3LYP/6-31G* を用いて構造最適化を行うことにより算出した値 (eV 単位換算値) の小数点第 2 位を四捨五入した値としてイオン化ポテンシャルを求めることができる。この計算値が有効な背景には、この手法で求めた計算値と実験値の相関が高いためである。

【0247】

(2) イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定する方法により求めることもできる。例えば、理研計器社製の低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」を用いて、あるいは紫外光電子分光として知られている方法を好適に用いることができる。

10

【0248】

尚、本発明に係る前記一般式 (1) または (2) で表される部分構造、一般式 (3) または (4) で表される部分構造、一般式 (5) ~ (8) のいずれかひとつで表される部分構造または一般式 (12) ~ (15) のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物を正孔阻止層に含有することも可能である。

【0249】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層の機能を有し、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

20

【0250】

また、後述する正孔輸送層の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層、電子輸送層の膜厚としては、好ましくは 3 nm ~ 100 nm であり、更に好ましくは 5 nm ~ 30 nm である。

【0251】

なお、本発明に係る前記一般式 (1) または (2) で表される部分構造、一般式 (3) または (4) で表される部分構造、一般式 (5) ~ (8) のいずれかひとつで表される部分構造または一般式 (12) ~ (15) のいずれかひとつで表される部分構造を有する化合物を電子阻止層に含有することも可能である。

30

【0252】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0253】

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられる。

40

【0254】

正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0255】

芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; N, N - ジフェニル - N, N

50

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

10

【0256】

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

20

【0257】

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al. 著文献(Applied Physics Letters 80(2002), p. 139)に記載されているような、所謂p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることからこれらの材料を用いることが好ましい。

【0258】

正孔輸送層は上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5nm~200nmである。この正孔輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

30

【0259】

また、不純物をドーブしたp性の高い正孔輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報の各公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0260】

本発明においては、このようなp性の高い正孔輸送層を用いることが、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

40

【0261】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層または複数層設けることができる。

【0262】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導

50

体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

【0263】

更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0264】

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

【0265】

その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0266】

電子輸送層は上記電子輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5nm~200nmである。電子輸送層は上記材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよい。

【0267】

また、不純物をドーブしたn性の高い電子輸送層を用いることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0268】

本発明においては、このようなn性の高い電子輸送層を用いることがより低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0269】

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

【0270】

また、IDIXO(In₂O₃-ZnO)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。

【0271】

10

20

30

40

50

あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1000nm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0272】

《陰極》

一方、陰極としては仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。

【0273】

陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~5 μ m、好ましくは50nm~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光した光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0274】

また、陰極に上記金属を1nm~20nmの膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0275】

《支持基板》

本発明の有機EL素子に用いることのできる支持基板(以下、基体、基板、基材、支持体等とも言う)としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また透明であっても不透明であってもよい。支持基板側から光を取り出す場合には、支持基板は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な支持基板としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい支持基板は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【0276】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートフタレート(TAC)、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シジジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニルスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アトロン(商品名JSR社製)あるいはアペル(商品名三井化学社製)といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

10

20

30

40

50

【0277】

樹脂フィルムの表面には、無機物、有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよく、JIS K 7129 - 1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 (90 ± 2) % RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のバリア性フィルムであることが好ましく、更には、JIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0278】

バリア膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

10

【0279】

バリア膜の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスタ-イオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004 - 68143号公報に記載されているような大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

20

【0280】

不透明な支持基板としては、例えば、アルミ、ステンレス等の金属板、フィルムや不透明樹脂基板、セラミック製の基板等が挙げられる。

【0281】

本発明の有機EL素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは5%以上である。

【0282】

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

30

【0283】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用しても、有機EL素子からの発光色を蛍光体を用いて多色へ変換する色変換フィルターを併用してもよい。色変換フィルターを用いる場合においては、有機EL素子の発光の max は 480 nm 以下が好ましい。

【0284】

《封止》

本発明に用いられる封止手段としては、例えば、封止部材と電極、支持基板とを接着剤で接着する方法を挙げることができる。

【0285】

封止部材としては、有機EL素子の表示領域を覆うように配置されておればよく、凹板状でも平板状でもよい。また透明性、電気絶縁性は特に問わない。

40

【0286】

具体的には、ガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から

50

選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

【0287】

本発明においては、素子を薄膜化できるということからポリマーフィルム、金属フィルムを好ましく使用することができる。

【0288】

更には、ポリマーフィルムは、JIS K 7126 - 1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129 - 1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度(25 ± 0.5 、相対湿度(90 ± 2)%RH)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

10

【0289】

封止部材を凹状に加工するのは、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等が使われる。

【0290】

接着剤として具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。また、エポキシ系等の熱及び化学硬化型(二液混合)を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

20

【0291】

なお、有機EL素子が熱処理により劣化する場合があるので、室温から80℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、前記接着剤中に乾燥剤を分散させておいてもよい。封止部分への接着剤の塗布は市販のディスペンサーを使ってもよいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

【0292】

また、有機層を挟み支持基板と対向する側の電極の外側に該電極と有機層を被覆し、支持基板と接する形で無機物、有機物の層を形成し封止膜とすることも好適にできる。この場合、該膜を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であればよく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。更に該膜の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることが好ましい。これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスター・イオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

30

【0293】

封止部材と有機EL素子の表示領域との間隙には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

40

【0294】

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物(例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等)、硫酸塩(例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等)、金属ハロゲン化物(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、沃化バリウム、沃化マグネシウム等)、過塩素酸類(例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等)等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

【0295】

50

《保護膜、保護板》

有機層を挟み支持基板と対向する側の前記封止膜、あるいは前記封止用フィルムの外側に、素子の機械的強度を高めるために保護膜、あるいは保護板を設けてもよい。特に封止が前記封止膜により行われている場合には、その機械的強度は必ずしも高くないため、このような保護膜、保護板を設けることが好ましい。これに使用することができる材料としては、前記封止に用いたのと同様なガラス板、ポリマー板・フィルム、金属板・フィルム等を用いることができるが、軽量且つ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

【0296】

《光取り出し》

有機EL素子は空気よりも屈折率の高い（屈折率が1.7～2.1程度）層の内部で発光し、発光層で発生した光のうち15%から20%程度の光しか取り出せないことが一般的に言われている。これは、臨界角以上の角度で界面（透明基板と空気との界面）に入射する光は、全反射を起こし素子外部に取り出すことができないことや、透明電極ないし発光層と透明基板との間で光が全反射を起こし、光が透明電極ないし発光層を導波し、結果として光が素子側面方向に逃げるためである。

【0297】

この光の取り出しの効率を向上させる手法としては、例えば、透明基板表面に凹凸を形成し、透明基板と空気界面での全反射を防ぐ方法（米国特許第4,774,435号明細書）、基板に集光性を持たせることにより効率を向上させる方法（特開昭63-314795号公報）、素子の側面等に反射面を形成する方法（特開平1-220394号公報）、基板と発光体の間に中間の屈折率を持つ平坦層を導入し、反射防止膜を形成する方法（特開昭62-172691号公報）、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法（特開2001-202827号公報）、基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法（特開平11-283751号公報）等がある。

【0298】

本発明においては、これらの方法を本発明の有機EL素子と組み合わせて用いることができるが、基板と発光体の間に基板よりも低屈折率を持つ平坦層を導入する方法、あるいは基板、透明電極層や発光層のいずれかの層間（含む、基板と外界間）に回折格子を形成する方法を好適に用いることができる。

【0299】

本発明はこれらの手段を組み合わせることにより、更に高輝度あるいは耐久性に優れた素子を得ることができる。

【0300】

透明電極と透明基板の間に低屈折率の媒質を光の波長よりも長い厚みで形成すると、透明電極から出てきた光は、媒質の屈折率が低いほど外部への取り出し効率が高くなる。

【0301】

低屈折率層としては、例えば、エアロゲル、多孔質シリカ、フッ化マグネシウム、フッ素系ポリマー等が挙げられる。透明基板の屈折率は一般に1.5～1.7程度であるので、低屈折率層は屈折率がおよそ1.5以下であることが好ましい。また、更に1.35以下であることが好ましい。

【0302】

また、低屈折率媒質の厚みは媒質中の波長の2倍以上となるのが望ましい。これは低屈折率媒質の厚みが、光の波長程度になってエバネッセントで染み出した電磁波が基板内に入り込む膜厚になると、低屈折率層の効果が薄れるからである。

【0303】

全反射を起こす界面もしくはいずれかの媒質中に回折格子を導入する方法は、光取り出し効率の向上効果が高いという特徴がある。

【0304】

10

20

30

40

50

この方法は回折格子が1次の回折や2次の回折といった所謂ブラッグ回折により、光の向きを屈折とは異なる特定の向きに変えることができる性質を利用して、発光層から発生した光のうち層間での全反射等により外に出ることができない光を、いずれかの層間もしくは、媒質中（透明基板内や透明電極内）に回折格子を導入することで光を回折させ、光を外に取り出そうとするものである。

【0305】

導入する回折格子は、二次元的な周期屈折率を持っていることが望ましい。これは発光層で発光する光はあらゆる方向にランダムに発生するので、ある方向にのみ周期的な屈折率分布を持っている一般的な1次元回折格子では、特定の方向に進む光しか回折されず、光の取り出し効率がさほど上がらない。

10

【0306】

しかしながら、屈折率分布を二次元的な分布にすることにより、あらゆる方向に進む光が回折され、光の取り出し効率が上がる。

【0307】

回折格子を導入する位置としては前述の通り、いずれかの層間もしくは媒質中（透明基板内や透明電極内）でもよいが、光が発生する場所である有機発光層の近傍が望ましい。

【0308】

このとき、回折格子の周期は媒質中の光の波長の約 $1/2 \sim 3$ 倍程度が好ましい。

【0309】

回折格子の配列は正方形のラチス状、三角形のラチス状、八ニカムラチス状等、2次元的に配列が繰り返されることが好ましい。

20

【0310】

《集光シート》

本発明の有機EL素子は基板の光取り出し側に、例えば、マイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせることにより、特定方向、例えば、素子発光面に対し正面方向に集光することにより、特定方向上の輝度を高めることができる。

【0311】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が $30 \mu\text{m}$ でその頂角が 90 度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付く、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

30

【0312】

集光シートとしては、例えば、液晶表示装置のLEDバックライトで実用化されているものを用いることが可能である。このようなシートとして、例えば、住友スリーエム社製輝度上昇フィルム（BEF）等を用いることができる。プリズムシートの形状としては、例えば、基材に頂角 90 度、ピッチ $50 \mu\text{m}$ の状のストライプが形成されたものであってもよいし、頂角が丸みを帯びた形状、ピッチをランダムに変化させた形状、その他の形状であってもよい。

【0313】

また、発光素子からの光放射角を制御するために、光拡散板・フィルムを集光シートと併用してもよい。例えば、（株）きもと製拡散フィルム（ライトアップ）等を用いることができる。

40

【0314】

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層/陰極からなる有機EL素子の作製法を説明する。

【0315】

まず適当な基体上に所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \text{nm} \sim 200 \text{nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法に

50

より形成させ陽極を作製する。

【0316】

次に、この上に有機EL素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層等の有機化合物薄膜を形成させる。

【0317】

これら各層の形成方法としては、前記の如く蒸着法、ウェットプロセス（スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、印刷法）等があるが、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにくい等の点から、本発明においてはスピンコート法、インクジェット法、印刷法等の塗布法による成膜が好ましい。

【0318】

有機EL材料を溶解または分散する液媒体としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル等の脂肪酸エステル類、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、デカリン、ドデカン等の脂肪族炭化水素類、DMF、DMSO等の有機溶媒を用いることができる。また分散方法としては、超音波、高剪断力分散やメディア分散等の分散方法により分散することができる。

【0319】

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

【0320】

また、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた多色の表示装置に、直流電圧を印加する場合には陽極を+、陰極を-の極性として電圧2V～40V程度を印加すると発光が観測できる。また交流電圧を印加してもよい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0321】

《用途》

本発明の有機EL素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。発光光源として、例えば、照明装置（家庭用照明、車内照明）、時計や液晶用バックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではないが、特に液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

【0322】

本発明の有機EL素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターニングを施してもよい。パターニングする場合は、電極のみをパターニングしてもよいし、電極と発光層をパターニングしてもよいし、素子全層をパターニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【0323】

本発明の有機EL素子や本発明に係る化合物の発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」（日本色彩学会編、東京大学出版会、1985）の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング社製）で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

【0324】

また、本発明の有機EL素子が白色素子の場合には、白色とは、2度視野角正面輝度を上記方法により測定した際に、1000cd/m²でのCIE1931表色系における色度がX=0.33±0.07、Y=0.33±0.1の領域内にあることを言う。

【実施例】

【0325】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。また

10

20

30

40

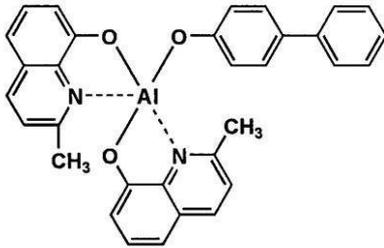
50

、以下の実施例において用いられる化合物の構造を下記に示す。

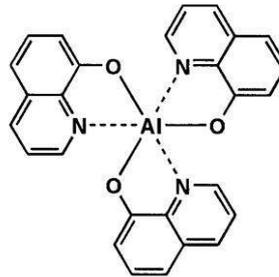
【 0 3 2 6 】

【 化 4 4 】

BAlq

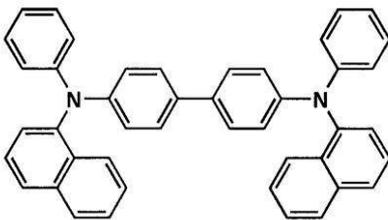


Alq₃

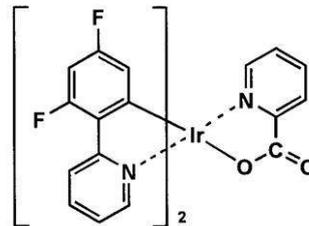


10

α -NPD



Flrpic

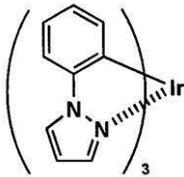


20

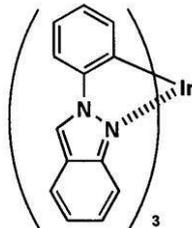
【 0 3 2 7 】

【 化 4 5 】

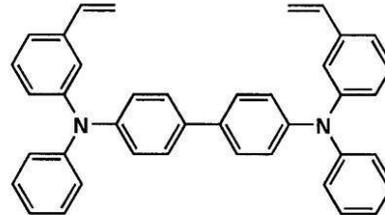
比較D-1



比較D-2



化合物A

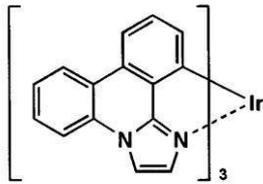


30

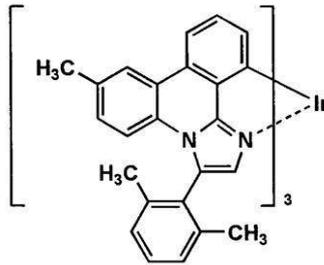
【 0 3 2 8 】

【化46】

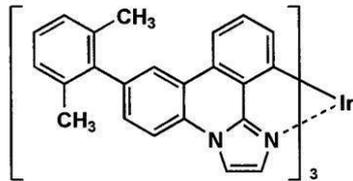
比較A



比較B



比較C



10

【0329】

実施例1

《有機EL素子1-1の作製》

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキド）を100nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

20

【0330】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに-NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにホスト化合物としてH-1を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBA1qを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに例示化合物A-1を100mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ポートにAlq₃を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

30

【0331】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、-NPDの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚40nmの正孔輸送層を設けた。

【0332】

更に、H-1と例示化合物A-1の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.2nm/秒、0.012nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着して、膜厚40nmの発光層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

40

【0333】

更に、BA1qの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止層を設けた。

【0334】

その上に、更に、Alq₃の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で前記正孔阻止層の上に蒸着して更に膜厚40nmの電子輸送層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0335】

引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子1-1を作製した。

50

【0336】

作製後の各有機EL素子の非発光面をガラスケースで覆い、厚み300 μ mのガラス基板を封止用基板として用いて、周囲にシール材として、エポキシ系光硬化型接着剤（東亜合成社製ラックストラックLC0629B）を適用し、これを上記陰極上に重ねて前記透明支持基板と密着させ、ガラス基板側からUV光を照射して、硬化させて、封止して、図3、図4に示すような照明装置を形成して評価した。

【0337】

図3は、照明装置の概略図を示し、有機EL素子101は、ガラスカバー102で覆われている（尚、ガラスカバーでの封止作業は、有機EL素子101を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度99.999%以上の高純度窒素ガスの雰囲気下）で行った）。

10

【0338】

図4は、照明装置の断面図を示し、図2において、105は陰極、106は有機EL層、107は透明電極付きガラス基板を示す。尚、ガラスカバー102内には窒素ガス108が充填され、捕水剤109が設けられている。

【0339】

《有機EL素子1-2~1-43の作製》

有機EL素子1-1の作製において、表2に記載のように発光ホスト、発光ドーパント材料を変更した以外は同様にして、有機EL素子1-2~1-43を作製した。

【0340】

《有機EL素子1-1~1-43の評価》

以下のようにして作製した有機EL素子1-1~1-43の評価を行い、その結果を表1に示す。

20

【0341】

（外部取りだし量子効率）

作製した有機EL素子について、23、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²の一定電流を印加した時の外部取り出し量子効率（%）を測定した。なお測定には同様に分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング社製）を用いた。

【0342】

表2の外部取りだし量子効率の測定結果は、有機EL素子1-38の測定値を100とした時の相対値で表した。

30

【0343】

（寿命）

2.5mA/cm²の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度（初期輝度）の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間（ $t_{0.5}$ ）として寿命の指標とした。測定には分光放射輝度計CS-1000（コニカミノルタセンシング社製）を用いた。

【0344】

（発光色）

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

40

【0345】

得られた結果を表2に示す。尚、表2の寿命の測定結果は、有機EL素子1-38を100とした時の相対値で表した。

【0346】

【表 2】

有機EL素子No.	発光ドーパント	発光ホスト	外部取り出し量子効率	発光寿命	発光色	備 考
1-1	A-1	H-1	120	410	青緑	参考例
1-2	A-2	H-1	110	422	青緑	参考例
1-3	A-10	H-1	123	441	青	本発明
1-4	A-10	H-2	137	478	青	本発明
1-5	A-10	H-3	135	489	青	本発明
1-6	A-10	H-4	132	501	青	本発明
1-7	A-10	H-5	134	532	青	本発明
1-8	A-10	H-6	136	526	青	本発明
1-9	A-10	H-7	138	561	青	本発明
1-10	A-10	H-8	131	513	青	本発明
1-11	A-13	H-1	127	428	純青	参考例
1-12	A-29	H-1	132	466	純青	本発明
1-13	A-29	H-5	140	522	純青	本発明
1-14	A-52	H-1	121	405	青	参考例
1-15	A-61	H-1	138	506	青	参考例
1-16	A-61	H-4	144	538	青	参考例
1-17	A-61	H-5	147	579	青	参考例
1-18	A-68	H-1	136	484	青	本発明
1-19	A-81	H-1	137	502	青	参考例
1-20	A-81	H-4	142	528	青	参考例
1-21	A-81	H-7	148	548	青	参考例
1-22	A-82	H-1	129	421	純青	参考例
1-23	A-90	H-1	132	386	純青	参考例
1-24	A-97	H-1	136	511	青	参考例
1-25	A-97	H-4	141	531	青	参考例
1-26	A-97	H-5	146	546	青	参考例
1-27	A-103	H-1	134	478	青	本発明
1-28	A-103	H-7	146	536	青	本発明
1-29	A-115	H-1	138	498	青	参考例
1-30	A-115	H-5	145	531	青	参考例
1-31	A-128	H-1	135	415	青	参考例
1-32	A-142	H-1	128	391	青	参考例
1-33	A-146	H-1	132	431	青	本発明
1-34	A-164	H-1	132	411	青	本発明
1-35	A-183	H-1	141	468	純青	参考例
1-36	A-187	H-1	126	458	青	参考例
1-37	A-195	H-1	134	401	純青	参考例
1-38	Firpic	H-1	100	100	青緑	比較例
1-39	比較D-1	H-1	2	—	—	比較例
1-40	比較D-2	H-1	70	211	青	比較例
1-41	比較A	H-1	111	342	青	比較例
1-42	比較B	H-1	114	325	青	比較例
1-43	比較C	H-1	113	308	青	比較例

・試料1-39の発光寿命、発光色は確認できなかった。

【0347】

表2から、比較の素子に比べて、本発明の有機EL素子は、外部取り出し量子効率が高く、且つ、寿命が長いことが明らかである。

【0348】

また、素子1-1の正孔輸送層と発光層の間にホストH-1と例示化合物A-97を蒸

10

20

30

40

50

着速度 0.2 nm/秒、0.018 nm/秒で前記正孔輸送層上に共蒸着して、膜厚 20 nm の中間層を設けた素子を作成した場合、素子 1-1 と比較し、外部取り出し量子効率は 1.4 倍、半減寿命時間は 1.5 倍になることがわかった。

【0349】

さらに、発光層と電子輸送層の間に同様の中間層を設けても同様の効果が見られることがわかった。

【0350】

実施例 2

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光素子の作製)

実施例 1 の有機 EL 素子 1-26 を青色発光素子として用いた。

【0351】

(緑色発光素子の作製)

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

【0352】

(赤色発光素子の作製)

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

【0353】

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

【0354】

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

【0355】

前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されるとデータ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。このように赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

【0356】

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

【0357】

実施例 3

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

実施例 1 の透明電極基板の電極を 20 mm x 20 mm にパターンニングし、その上に実施例 1 と同様に正孔注入/輸送層として -NPD を 25 nm の厚さで成膜し、更に、H-1 の入った前記加熱ポートと化合物 A-197 の入ったポート及び Ir-9 の入ったポートをそれぞれ独立に通電して、発光ホストである H-1 と発光ドーパントとして例示化合物 A-10、及び Ir-9 の蒸着速度が 100:5:0.6 になるように調節し、膜厚 30 nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0358】

次いで、BA1q を 10 nm 成膜して正孔阻止層を設けた。更に、Alq₃ を 40 nm で成膜し電子輸送層を設けた。

【0359】

10

20

30

40

50

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

【0360】

この素子を実施例 1 と同様な方法及び同様な構造の封止缶を具備させ、図 3、図 4 に示すような平面ランプを作製した。この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることが分かった。

【0361】

実施例 4

《白色発光素子及び白色照明装置の作製》

10

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

【0362】

この透明支持基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS、Bayer 社製、Baytron P A1 4083) を純水で 70% に希釈した溶液を 3000 rpm、30 秒でスピンコート法により成膜した後、200 °C にて 1 時間乾燥し、膜厚 30 nm の第 1 正孔輸送層を設けた。

【0363】

20

この基板を窒素雰囲気下に移し、第 1 正孔輸送層上に、50 mg の化合物 A を 10 ml のトルエンに溶解した溶液を 1000 rpm、30 秒の条件下、スピンコート法により成膜した。180 秒間紫外光を照射し、光重合・架橋を行った後、60 °C で 1 時間真空乾燥し第 2 正孔輸送層 (電子阻止層) とした。

【0364】

次に、H-5 (60 mg)、例示化合物 A-115 (3.0 mg)、Ir-9 (3.0 mg) をトルエン 6 ml に溶解した溶液を用い、1000 rpm、30 秒の条件下、スピンコート法により成膜し、発光層を形成した。

【0365】

続いて、この基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに BA1q を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

30

【0366】

真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、BA1q の入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 nm/秒で前記発光層の上に蒸着して、更に膜厚 40 nm の電子輸送層を設けた。

【0367】

なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0368】

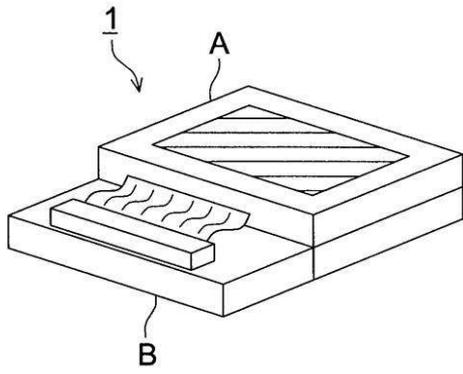
引き続き、フッ化リチウム 0.5 nm 及びアルミニウム 110 nm を蒸着して陰極を形成し、白色発光有機 EL 素子を作製した。

40

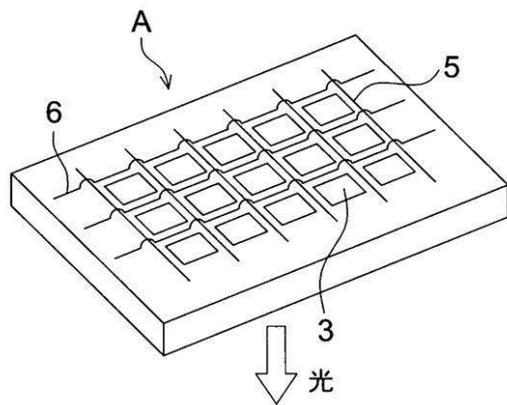
【0369】

この素子に通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用出来ることが判った。

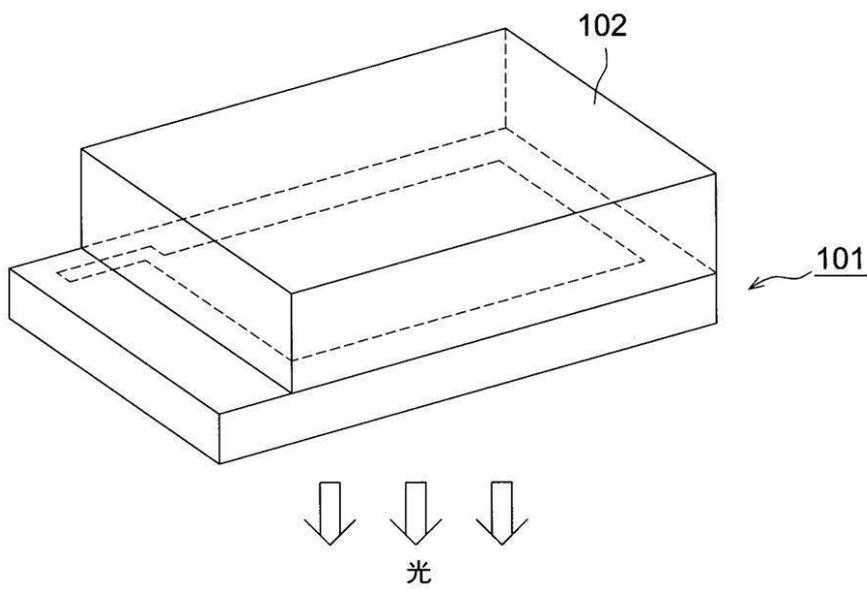
【図1】



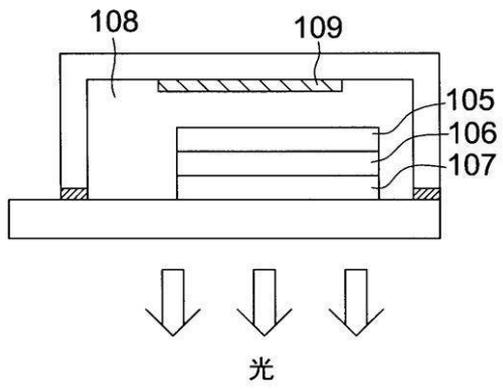
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/22 D

(72)発明者 押山 智寛
日本国東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

(72)発明者 西関 雅人
日本国東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 橋本 栄和

審判官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開2004-131463(JP,A)
特開2005-255992(JP,A)
特開2007-91718(JP,A)
特開2003-109758(JP,A)
国際公開第2008/72538(WO,A1)
米国特許出願公開第2007/0190359(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89

H05B33/14