

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4313308号
(P4313308)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/12 (2006.01)

H O 5 B 33/12 E

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 7 D 213/30 (2006.01)

C O 7 D 213/30

C O 7 D 213/16 (2006.01)

C O 7 D 213/16

請求項の数 5 (全 88 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-532728 (P2004-532728)
 (86) (22) 出願日 平成15年8月27日(2003.8.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2003/010847
 (87) 国際公開番号 W02004/020549
 (87) 国際公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年3月8日(2005.3.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-247816 (P2002-247816)
 (32) 優先日 平成14年8月27日(2002.8.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-247815 (P2002-247815)
 (32) 優先日 平成14年8月27日(2002.8.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-37329 (P2003-37329)
 (32) 優先日 平成15年2月14日(2003.2.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目2番30号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100107733
 弁理士 流 良広
 (74) 代理人 100115347
 弁理士 松田 奈緒子
 (72) 発明者 佐藤 祐
 日本国 211-8588 神奈川県川崎
 市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通
 株式会社内

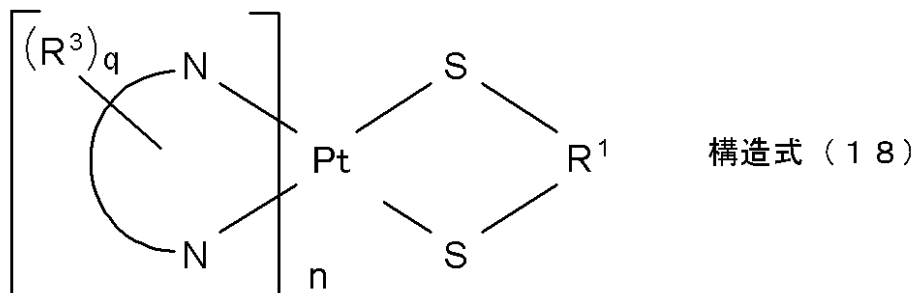
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属錯体、有機EL素子及び有機ELディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、Pt（白金）原子と、 π 共役部分を少なくとも1つ有し、前記Pt原子に配位する一の配位子と、該Pt原子に配位するヘテロ芳香族系ジチオレート配位子とを有する有機金属錯体を含有することを特徴とする有機EL素子であって、前記有機金属錯体が下記構造式(18)で表されることを特徴とする有機EL素子。



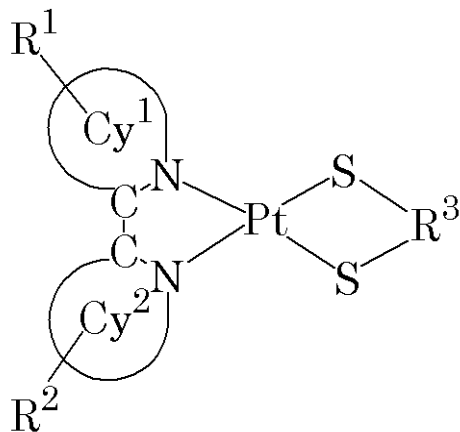
前記構造式(18)中、Ptは、白金原子を表す。前記Pt原子と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子を表し、前記Ptと単座及び二座以上のいずれかで配位結合する。該 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキ

ルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、 $0 \sim 8$ の整数を表す。 n は、 $1 \sim 4$ の整数を表す。

前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子を表し、 R^1 は、2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

【請求項 2】

前記有機金属錯体が下記構造式 (19) で表される請求項 1 に記載の有機 EL 素子。

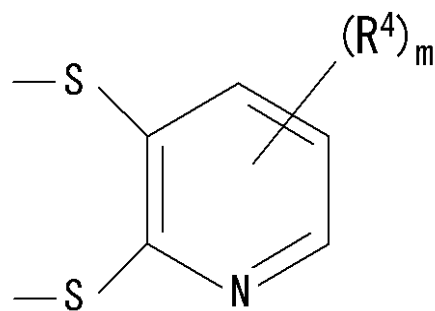


構造式 (19)

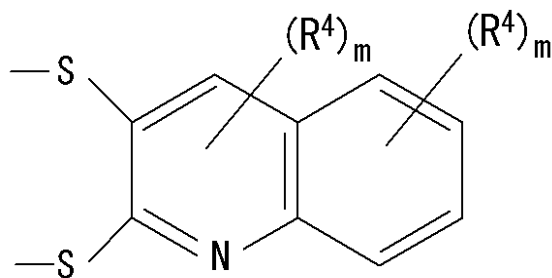
前記構造式 (19) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 Cy^1 は、白金 (Pt) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 における C 原子と結合する C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、白金 (Pt) 原子に結合している N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^1 における C 原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子を表し、 R^3 は、2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

【請求項 3】

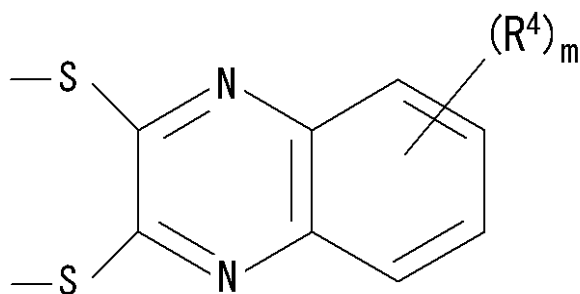
前記ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子が、下記構造式 (20) から (23) のいずれかで表される芳香族系ジチオレート配位子である請求項 1 又は 2 に記載の有機 EL 素子。



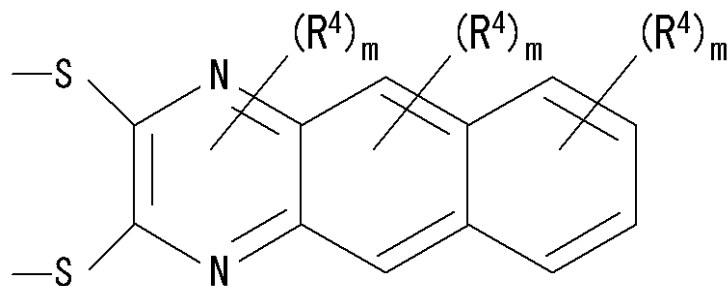
構造式 (20)



構造式 (21)



構造式 (22)

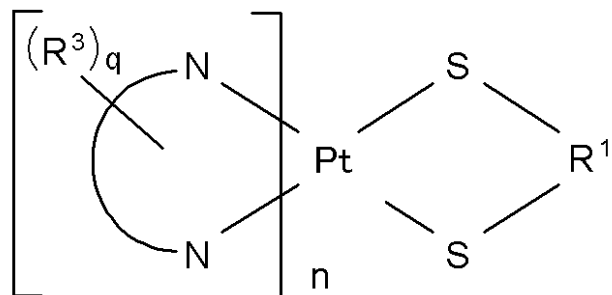


構造式 (23)

前記構造式 (20) ~ (23) 中、 R^4 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 m は、0 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 4】

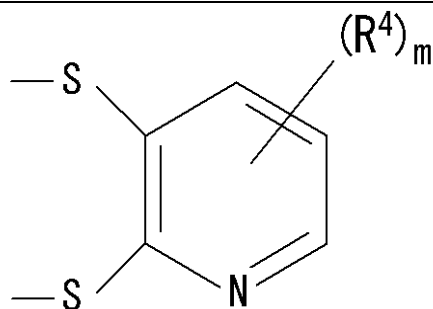
下記構造式 (18) であることを特徴とする有機 EL 素子に用いられる有機金属錯体。



構造式 (18)

前記構造式 (18) 中、 Pt は、白金原子を表す。前記 Pt 原子と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子を表し、前記 Pt と単座及び二座以上のいずれかで配位結合する。該 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、0 ~ 8 の整数を表す。 n は、1 ~ 4 の整数を表す。

前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、下記構造式 (20) から (23) のいずれかで表されるヘテロ芳香族系ジチオレート配位子を表す。



構造式 (20)

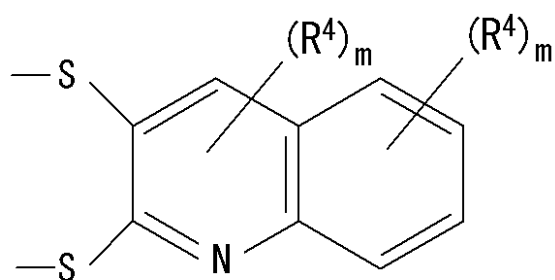
10

20

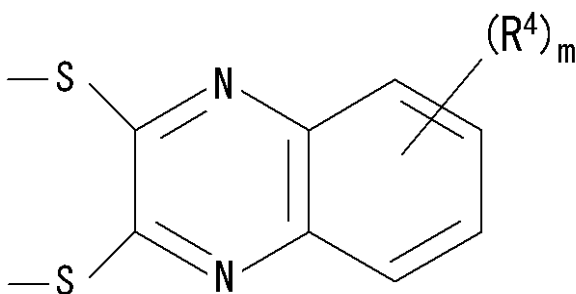
30

40

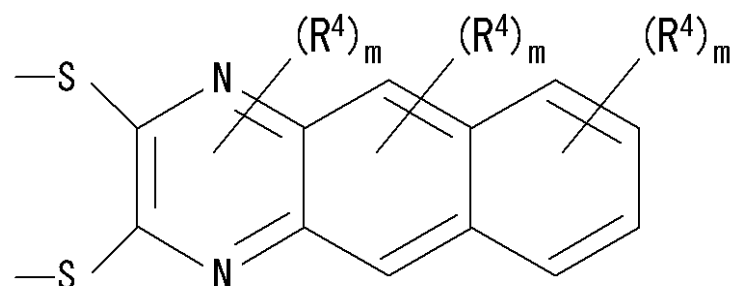
50



構造式 (21)



構造式 (22)

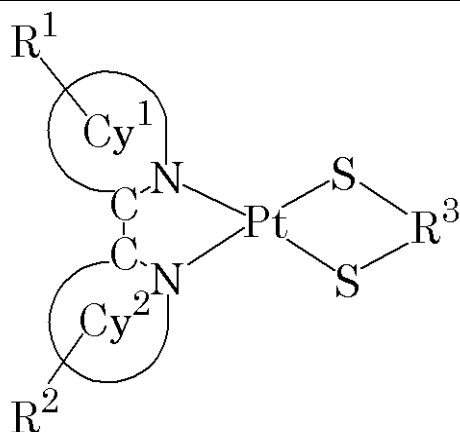


構造式 (23)

前記構造式 (20) ~ (23) 中、 R^4 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 m は、0 ~ 5 の整数を表す。

【請求項 5】

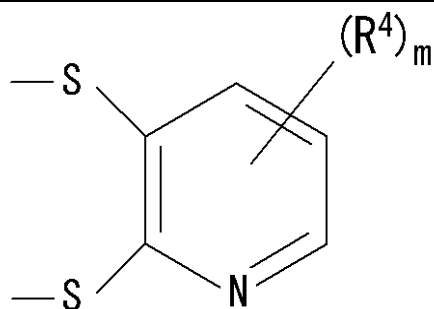
請求項 4 において、前記構造式 (18) が、下記構造式 (19) であることを特徴とする有機 EL 素子に用いられる有機金属錯体。



構造式 (19)

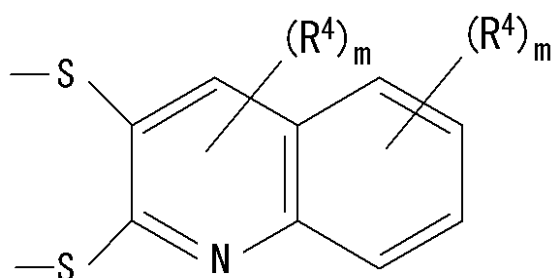
前記構造式 (19) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 Cy^1 は、白金 (Pt) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 における C 原子と結合する C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、白金 (Pt) 原子に結合している N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^1 における C 原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、下記構造式 (20) から (23) のいずれかで表されるヘテロ芳香

族系ジチオレート配位子を表す。

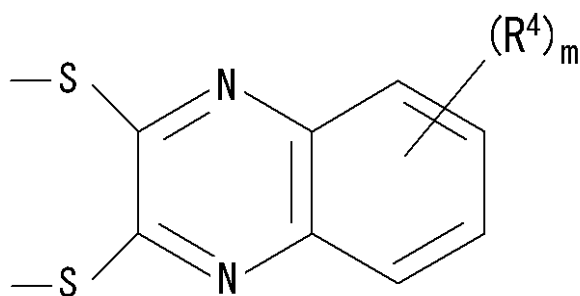


構造式 (20)

10

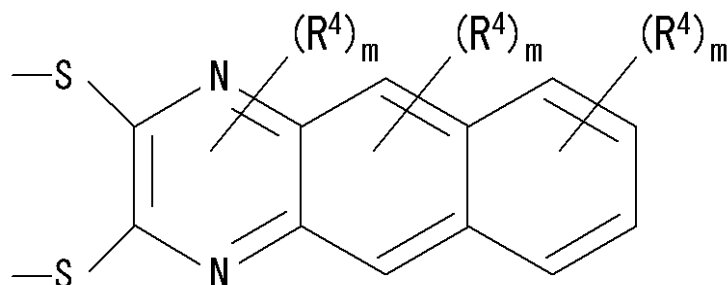


構造式 (21)



構造式 (22)

20



構造式 (23)

30

前記構造式 (20) ~ (23) 中、 R^4 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 m は、0 ~ 5 の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

本発明は、りん光発光を示し、有機 EL 素子における発光材料、色変換材料等として好適な有機金属錯体、該有機金属錯体を用いた有機 EL 素子、及び前記有機金属錯体又は前記有機 EL 素子を用いた有機 EL ディスプレイに関する。

【背景技術】

有機 EL 素子は、一層乃至複数層の薄い有機物層を負極と正極とで挟み込んだ構造を有し、前記有機物層に対し、前記正極から正孔を、前記負極から電子を、それぞれ注入し、該正孔と該電子とが前記有機物層で再結合する際の再結合エネルギーにより、前記有機物層中の発光材料の発光中心を励起させ、該発光材料が励起状態から基底状態に失活する際に放出される光を利用した発光素子である。該有機 EL 素子は、自発光、高速応答などの

50

特徴を持ち、視認性が良好であり、超薄型、軽量であり、高速応答性、動画表示性に優れることから、フルカラーディスプレイ等のフラットパネルディスプレイへの適用が期待されている。特に、正孔輸送性の有機薄膜（正孔輸送層）と電子輸送性の有機薄膜（電子輸送層）とを積層した2層型（積層型）の有機EL素子が報告されて以来（C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Applied Physics Letters vol. 51, 913 (1987)）、該有機EL素子は、10V以下の低電圧で発光可能な大面積発光素子として注目されている。

前記フルカラーディスプレイにおいては、青（B）、緑（G）、赤（R）の3原色の発光を示す画素をパネル上に配列する必要があり、第一の方式として、例えば、青（B）、緑（G）、赤（R）の各発光を示す3種類の有機EL素子を配列する方法が知られており（例えば、特開平3-214593号公報参照）、第二の方式として、例えば、白色発光（青（B）、緑（G）、赤（R）の光の混色）を示す有機EL素子からの発光をカラーフィルタで3原色に分離する方法が知られている（例えば、特開平3-19485号公報参照）。しかしながら、前記第一の方式の場合、三色の発光を示す3種類の有機EL素子を基板上の所定の位置に順次形成しなければならないため、ディスプレイの作製に時間とコストとを要する上、ディスプレイの高精細化が困難であり、また、前記3種類の有機EL素子の寿命が各々異なっているため、ディスプレイの色合いに経時変化が生じてしまう等の解決困難な問題がある。また、前記第二の方式の場合、カラーフィルタを用いて白色光（青（B）、緑（G）、赤（R）の光の混色）を青（B）、緑（G）、赤（R）に分離するため、原理的に発光効率が低いという根本的な問題があり、現在のところ、発光効率が高く、長寿命なものは知られていない。

一方、第三の方式として、例えば、青色発光を示す有機EL素子からの発光を、蛍光発光を利用する色変換層で緑（G）、赤（R）の発光に変換する方法が知られている（例えば、特開平3-152897号公報参照）。この第三の方式の場合、青色の有機EL素子を基板の全面に形成しておき、画素の青色部分はそのまま発光を取り出し、画素の緑色部分及び赤色部分は、色変換層により前記青色の有機EL素子の発光光の波長を変換して取り出すため、ディスプレイの製造性に優れており、発光効率も理論上は高い値が期待でき、また、発光材料としては、前記青色の有機EL素子における発光材料のみを用いるため、ディスプレイの色合いに経時変化が生ずることがない点で有利である。ところが、該第三の方式の場合、前記色変換層における色変換効率が低いため、ディスプレイにおける色バランスがとれないという問題がある。従来においては、有機EL素子に流す電流値を発光色によって調節することにより、色バランスを調節していたが、この場合、特定の発光色の画素のみ有機EL素子の劣化が加速され、使用時間によりディスプレイ全体の色合いが変化してしまうという問題がある。また、各色画素の発光面積を調節することにより、色バランスを調節する方法も提案されているが（例えば、特開平10-39791号公報）、この場合、変換効率が低い発光色の画素発光面積を大きくするため、ディスプレイ全体の発光効率、輝度が低下し、製造コストが増加する等の問題がある。

したがって、前記第三の方式によるフルカラーディスプレイであって、平均駆動電流を発光画素によらず一定にし、発光面積を変えことなく色バランスの良好なものは、未だ提供されていないのが現状であり、かかるフルカラーディスプレイの提供が強く望まれている。

そこで、かかるフルカラーディスプレイを得るためには、前記色変換層における色変換効率を向上させることが必要になる。前記色変換層には、蛍光発光材料が一般に使用されており、例えば、青色の有機EL素子による青色発光光を色変換層により赤色光に変換する場合、前記色変換層に含まれる前記蛍光発光材料が前記青色の有機EL素子から生じる青色発光を効率よく吸収し、かつ高い量子効率で赤色光に色変換することが必要となる。ところが、赤色波長領域（600～650nm）に発光ピークを持つ赤色の蛍光発光材料の吸収ピークは、通常、緑色波長領域（500～600nm）にあるため、前記青色の有機EL素子による青色発光光を効率よく吸収することができない。このため、通常、青色発光光を赤色光に色変換させる色変換層においては、前記赤色の蛍光発光材料とともに、青

10

20

30

40

50

色光を効率よく吸収するホスト材料を併用される。該赤色の蛍光発光材料と前記ホスト材料とを併用した前記色変換層においては、前記ホスト材料が前記青色光を吸収して励起状態となり、該励起状態から基底状態に戻る際に放出するエネルギーを、前記赤色の蛍光発光材料が吸収して励起状態となり、該励起状態から基底状態に戻る際に赤色光を放出する結果、青色光が赤色光に色変換される。

しかしながら、前記赤色の蛍光発光材料と前記ホスト材料とを併用した前記色変換層の場合、該赤色の蛍光発光材料の多くは、高濃度で前記ホスト材料に分散するとエキシマーと呼ばれる会合状態を形成し、発光が顕著に弱められたり（濃度消光）、本来の発光とは異なる波長の発光が生じたりするため、本来の発光を得るには、前記赤色の蛍光発光材料を、低濃度で前記ホスト材料に分散させることが必要となる一方、前記ホスト材料からのエネルギー移動の効率の観点からは、ある程度の高濃度で前記ホスト材料に分散させることも必要となる。前記エキシマーを形成させない濃度で前記赤色の蛍光発光材料を前記ホスト材料中に分散させて、前記ホスト材料から前記赤色の蛍光発光材料へと効率的にエネルギーを移動させるのは非常に困難であるという問題がある。この問題を克服し、色変換効率に優れた色変換層及びその材料は、未だ提供されていないのが現状である。

また、前記有機EL素子における発光効率を向上させるための提案もなされてきており、例えば、高発光効率の有機EL素子を得る観点から、主材料であるホスト材料に対し、蛍光発光性の高い色素分子をゲスト材料として少量ドープさせて、高い発光効率を示す発光層を形成することが提案されている（C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, Journal of Applied Physics vol. 65, 3610 (1989)）。発光効率の向上に関する提案はされてきているものの、前記有機EL素子にとって重要な性能である安定性、寿命等については、十分に検討されてきているとは言えない。前記有機EL素子は、様々な要因、例えば、熱的要因、電気化学的要因、界面の現象に起因する要因などによって劣化することが、次第に明らかになってきている。従来より、各種の前記有機EL素子が提案されてきているが（例えば、特開2002-334787号公報）、発光効率、寿命・安定性等を同時にかつ高度に満足するものは、未だ提供されていないのが現状である。

また、有機EL素子における発光材料として、りん光発光を示す材料の使用も試みられてきている（特開2002-334787号公報）。しかし、この材料では、アロマトニックジチオールを配位子として用いており、該配位子を発光材料として用いると、PL量子効率が低くなるとともに、光に対する耐性が悪化するため、発光効率が低下し、輝度半減寿命が非常に短くなるという問題がある。

【非特許文献1】 C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Applied Physics Letters vol. 51, 913 (1987)

【非特許文献2】 C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, Journal of Applied Physics vol. 65, 3610 (1989)

【特許文献1】 特開平3-19485号公報

【特許文献2】 特開平3-19485号公報

【特許文献3】 特開平3-152897号公報

【特許文献4】 特開平10-39791号公報

【特許文献5】 特開2002-334787号公報

本発明は、前記現状に鑑みてなされたものであり、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。本発明は、りん光発光を示し、有機EL素子における発光材料、色変換材料等として好適な有機金属錯体、該有機金属錯体を用い、寿命・発光効率、熱的・電氣的な安定性、色変換効率等に優れ、照明装置、ディスプレイ装置等に好適な有機EL素子、及び、前記有機金属錯体又は前記有機EL素子を用い、高性能で長寿命であり、平均駆動電流を発光画素によらず一定にすることができ、発光面積を変えることなく色バランスが良好なフルカラーディスプレイ等に好適な有機ELディスプレイを提供することを目的とする。

【発明の開示】

前記課題を解決するために発明者らが鋭意検討した結果、以下の知見を得た。即ち、りん光発光を示す特定の有機金属錯体は、有機EL素子における発光材料、色変換材料等として好適であり、該有機金属錯体を例えば発光材料、色変換材料等として用いた有機EL素子及び有機ELディスプレイは、寿命・発光効率、熱的・電氣的な安定性等に優れ、高性能である、という知見である。

本発明における第一の有機金属錯体は、有機レニウム錯体であり、レニウム（Re）原子と、該レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子及び酸素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも1つ有してなる一の配位子と、前記レニウム（Re）原子に、該レニウム（Re）原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する。

10

本発明における第二の有機金属錯体は、有機レニウム錯体であり、レニウム（Re）原子と、該レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子及び炭素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも1つ有してなる一の配位子と、前記レニウム（Re）原子に、該レニウム（Re）原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する。

本発明における第三の有機金属錯体は、8族金属元素から選択される少なくとも1種の8族金属原子と、 π 共役部分を少なくとも1つ有し、前記8族金属原子に配位する一の配位子と、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択され、該8族金属原子に配位するジチオレート配位子とを有する。

20

ところで、有機物からの発光は、発光を生ずる励起状態の性質により蛍光とりん光とに分類されるが、従来、有機物は一般的にりん光を生じないという理由から、有機EL素子における発光材料、色変換材料等としては、蛍光発光材料が利用されてきた。しかし、EL発光メカニズムからは、蛍光発光状態の4倍の確率でりん光発光状態が生成することが予想されるため、室温でりん光発光を生ずる重金属錯体の発光材料への適用がEL素子の高効率化には有効であり、近年注目されてきている。本発明の前記第一から第三の有機金属錯体においては、前記りん光発光が生ずるため、蛍光発光材料を用いたEL素子の内部量子効率が最大25%であるのに対して、理論上、最大100%という高い発光効率が達成可能である。このため、該有機金属錯体は、有機EL素子等における発光材料、色変換材料等として好適である。なお、該第一から第三の有機金属錯体を前記有機EL素子等の色変換層の色変換材料として用いた場合には、該色変換層にホスト材料を併用する必要がなく、該有機金属錯体のみで例えば、紫外光乃至青色光を赤色光に直接変換可能である。

30

本発明の前記第一から第三の各有機金属錯体においては、前記一の配位子又は前記他の配位子若しくは前記ジチオレート配位子における骨格構造、置換基等の種類や数などを変えることにより、発光色を変えることができ、また、その中心金属が、融点・沸点が非常に高い重金属であるレニウム（Re）あるいは前記8族金属元素であるので、前記有機金属錯体全体における熱的・電氣的な安定性に優れる。また、前記第三の有機金属錯体において、前記ジチオレート配位子が、脂肪族系ジチオレート配位子又はヘテロ芳香族系ジチオレート配位子である場合には、芳香族ジチオレート配位子である場合に比し、光に対する安定性、発光量子効率に優れ、色強度が強く、塗布溶液中での保存性が良好であり、これを有機EL素子に用いると、高発光効率、長寿命、高色変換効率である。

40

また、前記一の配位子は、二座配位子である。前記第一の有機金属錯体においては、該二座配位子における窒素原子及び酸素原子と、前記レニウム（Re）原子とが直接結合し、前記第二の有機金属錯体においては、該二座配位子における窒素原子及び炭素原子と、前記レニウム（Re）原子とが直接結合し、前記第三の有機金属錯体においては、該二座配位子における2つの配位原子と、前記8族金属原子とが直接結合する。いずれの場合にも、前記一の配位子（前記二座配位子）は、前記レニウム（Re）原子又は前記8族金属原子との間で大きな相互作用を示す。このため、該第一から第三の各有機金属錯体を発光材料、色変換材料等として有機EL素子等に用いると、該有機EL素子等に電界が印加された際に、前記一の配位子と、前記レニウム（Re）原子又は前記8族金属原子との間の

50

大きな相互作用によって、前記有機金属錯体において生成される一重項励起子及び三重項励起子が無輻射のまま熱エネルギーや回転エネルギー等として失活するのが効果的に抑制され、蛍光及びりん光としての光エネルギーに効率的に変換される。このため、該有機金属錯体を例えば有機EL素子における発光材料、色変換材料等として用いると、寿命・発光効率、色変換効率等に優れた発光が得られる。

本発明の第一の有機EL素子は、正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を少なくとも発光材料として含有する。該第一の有機EL素子は、本発明の有機金属錯体を発光材料として含有するため、寿命・発光効率、耐久性等に優れる。

本発明の第二の有機EL素子は、色変換層を有してなり、該色変換層が、前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を色変換材料として含有する。該第二の有機EL素子は、前記色変換層が、本発明の有機金属錯体を色変換材料として含有するため、寿命・色変換効率等に優れ、ホスト材料を併用せずに該有機金属錯体のみで、例えば、紫外光乃至青色光を赤色光に直接変換可能である。

本発明のこれらの有機EL素子は、例えば、照明装置、ディスプレイ装置等に特に好適である。

本発明の有機ELディスプレイは、本発明の前記第一から第二の少なくともいずれかの有機EL素子を用いてなる。該有機ELディスプレイは、本発明の有機EL素子を用いているので、寿命・発光効率、色変換効率等に優れる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の有機EL素子における層構成の一例を説明するための概略説明図である。

図2は、パッシブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。

図3は、図2に示すパッシブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（パッシブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。

図4は、アクティブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）の一構造例を説明するための概略説明図である。

図5は、図4に示すアクティブマトリクス方式の有機ELディスプレイ（アクティブマトリクスパネル）における回路を説明するための概略説明図である。

図6は、有機ELディスプレイの一構造例を説明するための概略説明図である。

図7は、有機ELディスプレイの一構造例を説明するための概略説明図である。

図8は、有機ELディスプレイの一構造例を説明するための概略説明図である。

図9は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図10は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図11は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図12は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図13は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図14は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図15は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図16は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図17は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフで

10

20

30

40

50

ある。

図 18 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 19 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 20 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 21 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 22 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。 10

図 23 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 24 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 25 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 26 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 27 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。 20

図 28 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 29 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 30 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 31 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 32 は、本発明の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。 30

図 33 は、比較の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

図 34 は、比較の有機金属錯体（有機白金錯体）の一例の発光スペクトルのグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

<有機金属錯体>

本発明の有機金属錯体としては、以下の第一から第三の各態様が好適に挙げられる。

前記第一の有機金属錯体は、有機レニウム錯体であり、レニウム（Re）原子と、該レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子及び酸素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有してなる一の配位子と、前記レニウム（Re）原子に、該レニウム（Re）原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する。 40

前記第二の有機金属錯体は、有機レニウム錯体であり、レニウム（Re）原子と、該レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子及び炭素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有してなる一の配位子と、前記レニウム（Re）原子に、該レニウム（Re）原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する。

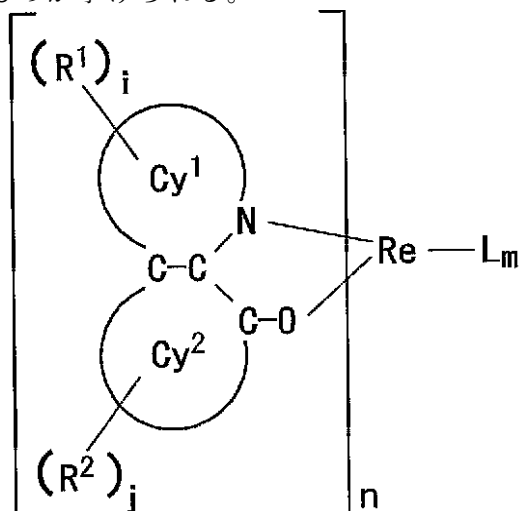
前記第三の有機金属錯体は、8 族金属元素から選択される少なくとも 1 種の 8 族金属原子と、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有し、前記 8 族金属原子に配位する一の配位子と、脂 50

肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択され、該 8 族金属原子に配位するジチオレート配位子とを有する。

— 第一の有機金属錯体（有機レニウム錯体） —

前記第一の有機金属錯体（有機レニウム錯体）としては、レニウム（Re）原子と、該レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子及び酸素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有してなる一の配位子と、前記レニウム（Re）原子に、該レニウム（Re）原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する限り、特に制限はなく、目的に応じて選択することができるが、前記一の配位子と前記レニウム（Re）原子との間で電子軌道の重なりがあり、相互に電子の受け渡しが可能であるものが好ましい。その中でも、前記一の配位子が少なくとも 2 つの環状構造を有してなり、その内の一つの環状構造が前記レニウム（Re）原子に配位結合する窒素原子を有し、他の一つの環状構造が前記レニウム（Re）原子に配位結合する酸素原子を有しているものが好ましく、更には、該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造が 5 員環及び 6 員環のいずれかであり、かつ該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造における炭素原子どうしが互いに結合した構造又はそれぞれにおける炭素原子の一部を共有した構造が特に好ましい。

前記第一の有機レニウム錯体の好ましい具体例としては、下記構造式（1）～（4）で表されるものが挙げられる。



構造式（1）

ただし、前記構造式（1）中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子や硫黄原子を含んでもよいアリール基、窒素原子や硫黄原子を含んでもよいアリールオキシ基を表し、これらは更に置換されていてもよい。

なお、 R^1 及び R^2 は、互いに隣接するものどうしで結合して、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでもよい芳香族環を形成してもよく、該芳香族環が更に公知の置換基で置換されていてもよい。

前記構造式（1）中、 i 及び j は、整数を表す。

前記構造式（1）中、 Cy^1 は、レニウム（Re）原子に配位する窒素原子（N 原子）と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 と共有される 2 個の炭素原子（C 原子）とを含む環状構造を表す。

前記構造式（1）中、 Cy^2 は、レニウム（Re）原子に結合している酸素原子（O 原子）と結合すると共に、 Cy^1 と共有される前記 2 個の C 原子を含む環状構造を表す。

前記 Cy^1 又は Cy^2 で表される環状構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、5 員環、6 員環などが好適に挙げられ、これらは、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを含んでなる。

前記構造式(1)中、 n は、 Cy^1 及び Cy^2 を含み、かつレニウム(Re)原子に二座配位する前記一の配位子のレニウム(Re)原子に配位する配位数1～3のいずれかを表す。

なお、 n が2以上の場合、前記一の配位子は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

前記構造式(1)中、 L は、該レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。この L を適宜変更させることにより、前記有機レニウム錯体の発光波長を任意に変化させ、調整することができ、赤色発光材料、緑色発光材料、青色発光材料等とすることができる。

該他の配位子としては、前記レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つことができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、以下に示すハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基、ヒドロキシアリール基、フェニルイソシアニド基、ピロジル基、アセチルセトナト基、2,2'-ビピリジル基、1,10-フェナントロリン基、シクロメタレート・リガンド基、及びトリフェニルホスフィン基から選択される基が好適に挙げられる。なお、これらは、公知の置換基等で更に置換されていてもよい。



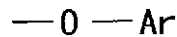
ハロゲン



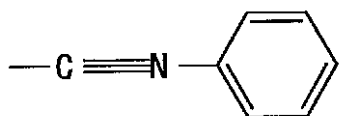
カルボニル



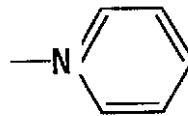
シアノ



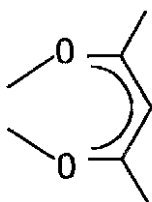
ヒドロキシアリール



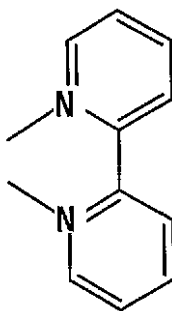
フェニルイソシアニド



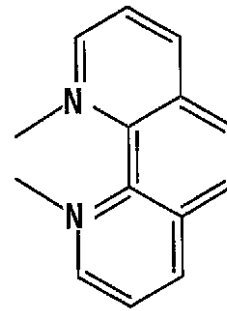
ピリジン



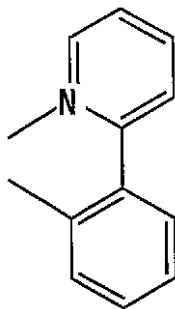
アセチルアセトナト



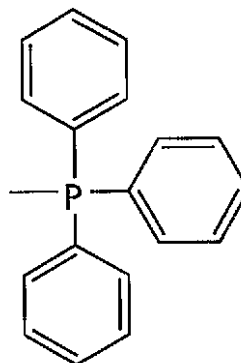
2,2'-ビピリジル



1,10-フェナントロリン



シクロメタレート



トリフェニルホスフィン

10

20

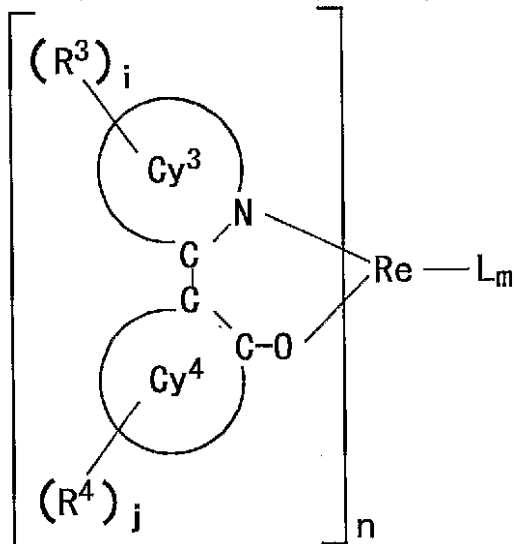
30

40

50

ただし、上記構造式中、Arは、芳香族環又は芳香族複素環を表し、これらは更に置換基で置換されていてもよい。

前記構造式(1)中、mは、0～4の整数を表し、前記有機レニウム錯体においてレニウム(Re)原子が、その安定配位数である6配位になるような数が選択されるのが安定性の点で好ましく、nが1の時は4であるのが好ましく、nが2の時は2であるのが好ましく、nが3の時は0であるのが好ましい。



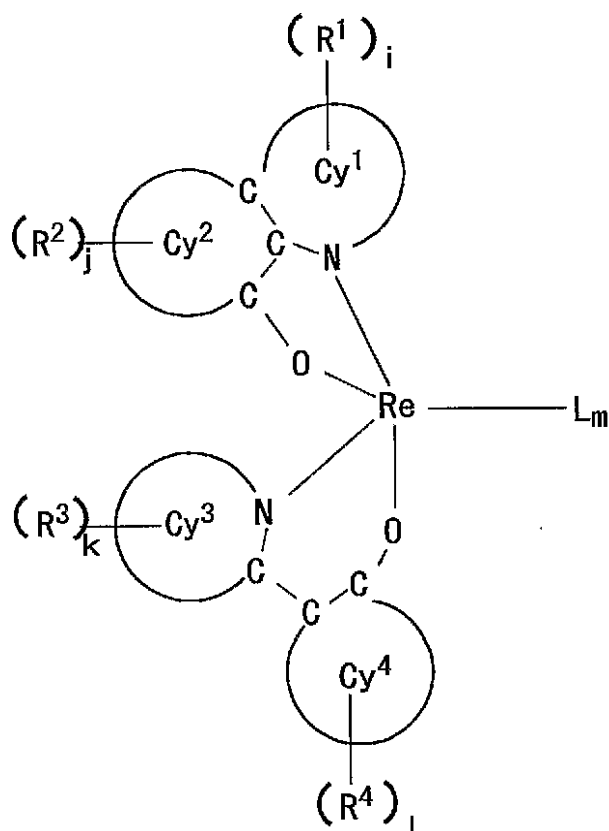
構造式(2)

ただし、前記構造式(2)中、R³及びR⁴は、前記構造式(1)におけるR¹及びR²と同様である。また、i及びj、n、並びに、L及びmは、前記構造式(1)におけるものと同様である。

前記Cy³は、レニウム(Re)原子に配位する窒素原子(N原子)と、該N原子と結合しかつCy⁴におけるC原子と結合する炭素原子とを含む環状構造を表す。

前記Cy⁴は、レニウム(Re)原子に結合している酸素原子(O原子)と結合する炭素原子と、Cy³における炭素原子と結合するC原子とを含む環状構造を表す。

前記Cy³及びCy⁴で表される環状構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、5員環、6員環などが好適に挙げられ、これらは、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを含んでなる。



構造式 (3)

10

20

ただし、前記構造式 (3) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、前記構造式 (1) における $R^1 \sim R^2$ と同様である。

i 、 j 、 k 及び l は、整数を表し、前記構造式 (1) における i 及び j と同様である。

Cy^1 は、レニウム (Re) 原子に配位する窒素原子 (N 原子) と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 と共有される 2 個の C 原子とを含む環状構造を表し、前記構造式 (1) における Cy^1 と同様である。

Cy^2 は、レニウム (Re) 原子に結合している酸素原子 (O 原子) と結合すると共に、 Cy^1 と共有される前記 2 個の C 原子を含む環状構造を表し、前記構造式 (1) における Cy^2 と同様である。

30

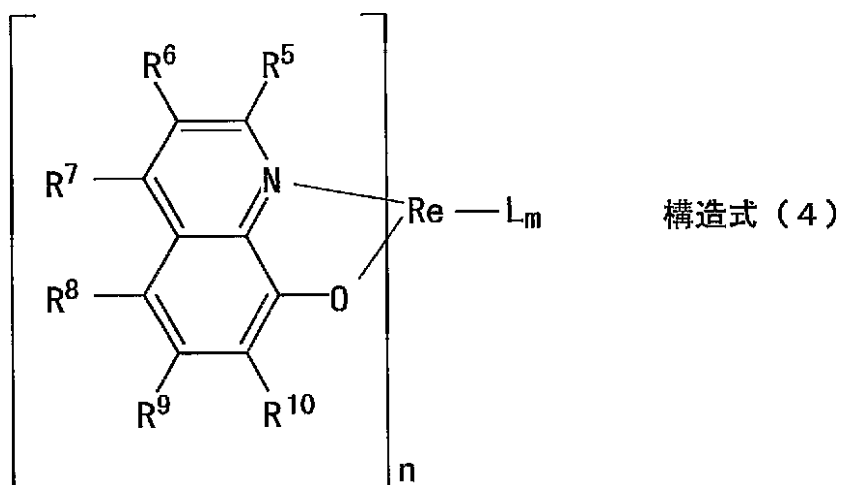
Cy^3 は、レニウム (Re) 原子に配位する窒素原子 (N 原子) と、該 N 原子と結合しかつ Cy^4 における C 原子と結合する炭素原子とを含む環状構造を表し、前記構造式 (2) における Cy^3 と同様である。

Cy^4 は、レニウム (Re) 原子に結合している酸素原子 (O 原子) と結合する炭素原子と、 Cy^3 における炭素原子と結合する C 原子とを含む環状構造を表し、前記構造式 (2) における Cy^4 と同様である。

L は、該レニウム (Re) 原子の配位を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表し、前記構造式 (1) における L と同様である。

40

m は、1 ~ 2 を表す。

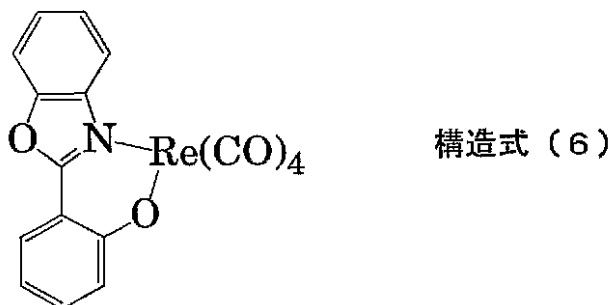
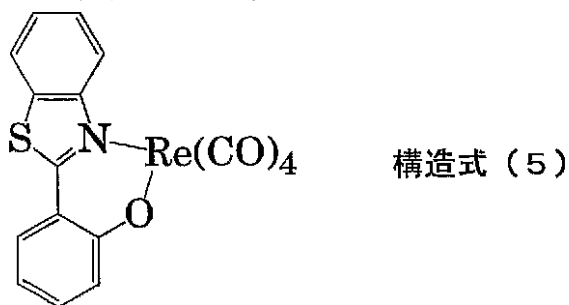


10

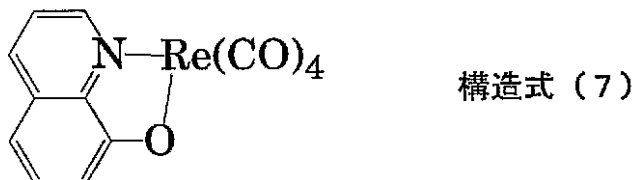
ただし、前記構造式 (4) 中、 $R^5 \sim R^{10}$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。前記置換基としては、前記構造式 (1) におけるものと同様である。 n は、配位子の数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、 $0 \sim 4$ の整数を表す。

なお、前記第一の有機レニウム錯体としては、以下の構造式 (5) から (7) のいずれかで表されるものも好適に挙げられる。

20



30



40

前記第一の有機レニウム錯体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、*Inorg. Chem.* 1993, 1, 32, 398-401 に記載の方法などが好適に挙げられる。例えば、 $Re(CO)_4$ (8-キノリネート) の合成では、 $Re(CO)_5Cl$ と 8-キノリネートとをトルエン中で、 HCl ガスの発生が止まるまで攪拌、還流させて反応させる。該トルエンをエバポレートして濃縮し、ジエチルエーテルを加えて放冷する。析出した黄色析出物をろ過し、ジエチルエーテルで洗浄する。そして、アセトン/ジエチルエーテル混合溶媒を用いて 2

50

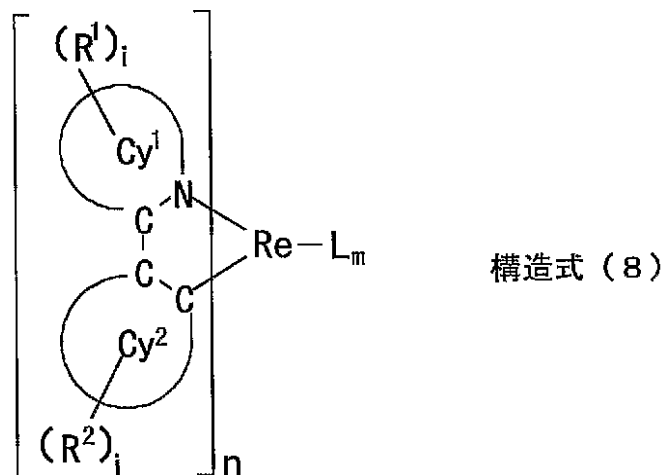
回再結晶することにより、目的の $\text{Re}(\text{CO})_4$ (8-キノリネート) を合成することができる。

なお、前記一の配位子(二座配位子)の数は、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ を使用した場合には2つに、 ReCl_3 を使用した場合には3つにすることができる。

ー第二の有機金属錯体(有機レニウム錯体)ー

前記第二の有機錯体錯体(有機レニウム錯体)としては、レニウム(Re)原子と、該レニウム(Re)原子に配位結合する窒素原子及び炭素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも1つ有してなる一の配位子と、前記レニウム(Re)原子に、該レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、かつ該有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有する限り、特に制限はなく、目的に応じて選択することができるが、前記一の配位子と前記レニウム(Re)原子との間で電子軌道の重なりがあり、相互に電子の受け渡しが可能であるものが好ましい。その中でも、前記一の配位子が少なくとも2つの環状構造を有してなり、その内の一つの環状構造が前記レニウム(Re)原子に配位結合する窒素原子を有し、他の一つの環状構造が前記レニウム(Re)原子に配位結合する炭素原子を有しているものが好ましく、更には、該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造が5員環及び6員環のいずれかであり、かつ該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造における炭素原子どうしが互いに結合した構造、又は、該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造が5員環及び6員環のいずれかであり、かつそれぞれの環状構造が第三の環状構造により連結された構造が特に好ましい。

前記第二の有機レニウム錯体の好ましい具体例としては、下記構造式(8)で表されるものが挙げられる。



ただし、前記構造式(8)中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子や硫黄原子を含んでもよいアリール基、窒素原子や硫黄原子を含んでもよいアリールオキシ基を表し、これらは更に置換されていてもよい。

なお、 R^1 及び R^2 は、互いに隣接するものどうしで結合して、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでもよい芳香族環を形成してもよく、該芳香族環が更に公知の置換基で置換されていてもよい。

前記構造式(8)中、 i 及び j は、整数を表す。

前記構造式(8)中、 Cy^1 は、レニウム(Re)原子に配位する窒素原子(N原子)と、該N原子と結合しかつ Cy^2 におけるC原子と結合する炭素原子(C原子)とを含む一の環状構造を表す。

前記構造式(8)中、 Cy^2 は、レニウム(Re)原子に結合している炭素原子(C原子)と、該C原子と結合しかつ Cy^1 におけるC原子と結合する炭素原子(C原子)とを含む他の環状構造を表す。

前記 Cy^1 又は Cy^2 で表される環状構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、5員環、6員環などが好適に挙げられ、これらは、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などを含んでなる。

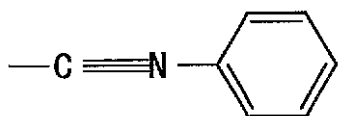
前記構造式(8)中、 n は、 Cy^1 及び Cy^2 を含み、かつレニウム (Re) 原子に二座配位する前記一の配位子のレニウム (Re) 原子に配位する配位数1～3のいずれかを表す。

なお、 n が2以上の場合、前記一の配位子は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

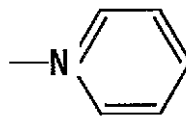
前記構造式(8)中、 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。この L を適宜変更させることにより、前記有機レニウム錯体の発光波長を任意に変化させ、調整することができ、赤色発光材料、緑色発光材料、青色発光材料等とすることができる。

該他の配位子としては、前記レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つことができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、以下に示すハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基、ヒドロキシアリール基、フェニルイソシアニド基、ピロジル基、アセチルセトナト基、2, 2'-ビピリジル基、1, 10-フェナントロリン基、シクロメタレート・リガンド基、及びトリフェニルホスフィン基から選択される基が好適に挙げられる。なお、これらは、公知の置換基等で更に置換されていてもよい。

—X	—CO	—CN	—O—Ar
ハロゲン	カルボニル	シアノ	ヒドロキシアリール

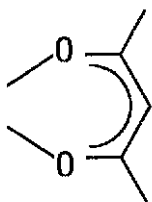


フェニルイソシアニド

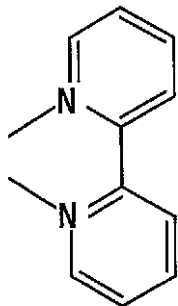


ピリジン

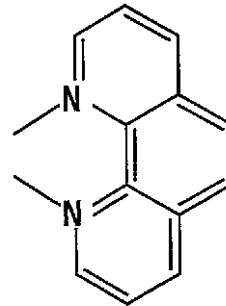
10



アセチルアセトナト

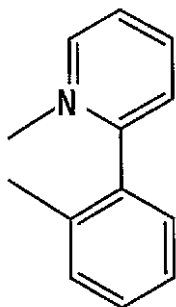


2,2'-ビピリジル

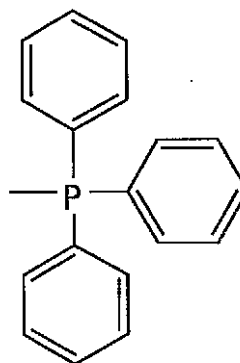


1,10-フェナントロリン

20



シクロメタレート



トリフェニルホスフィン

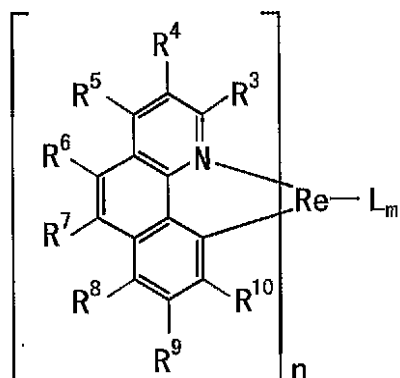
30

ただし、上記構造式中、Arは、芳香族環又は芳香族複素環を表し、これらは更に置換基で置換されていてもよい。

前記構造式(8)中、mは、0～4の整数を表し、前記有機レニウム錯体においてレニウム(Re)原子が、その安定配位数である6配位になるような数が選択されるのが安定性の点で好ましい。

前記構造式(8)で表される有機レニウム錯体の中でも、下記構造式(9)で表され、前記一の配位子が7, 8-ベンゾキノリン骨格を含むもの、下記構造式(10)で表され、前記一の配位子が2-フェニルピリジン骨格を含むもの、下記構造式(11)で表され、前記一の配位子が2-フェニルオキサゾリン骨格を含むもの、下記構造式(12)で表され、前記一の配位子が2-フェニルチオゾリン骨格を含むもの、下記構造式(13)で表され、前記一の配位子が2-(2'-チエニル)ピリジン骨格を含むもの、下記構造式(14)で表され、前記一の配位子が2-(2'-チエニル)チオゾリン骨格を含むもの、下記構造式(15)で表され、前記一の配位子が3-(2'-チオゾリル)-2H-ピラン-2-オン骨格を含むもの、下記構造式(16)で表されるRe(CO)₄(7, 8-ベンゾキノリン)錯体、などが好適に挙げられる。

40

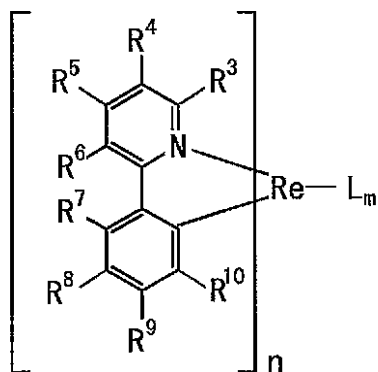


構造式 (9)

10

ただし、前記構造式 (9) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



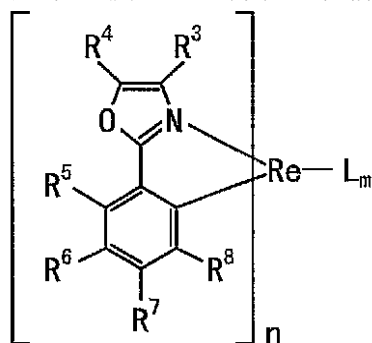
構造式 (10)

20

ただし、前記構造式 (10) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

30

なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



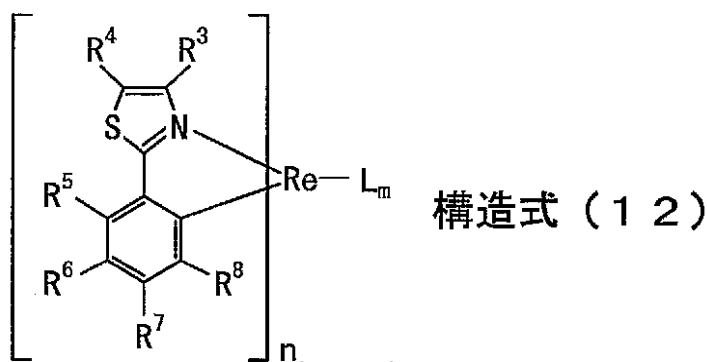
構造式 (11)

40

ただし、前記構造式 (11) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

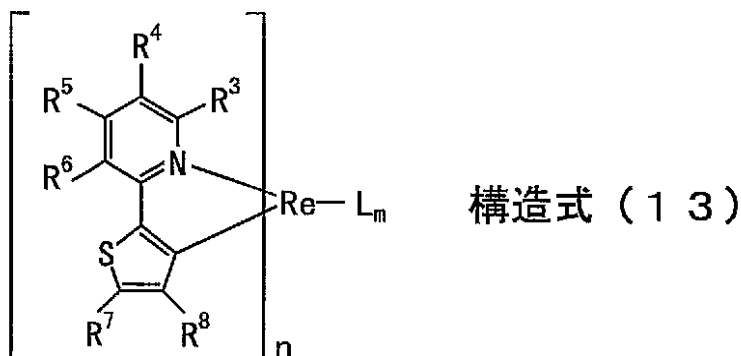
なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。

50



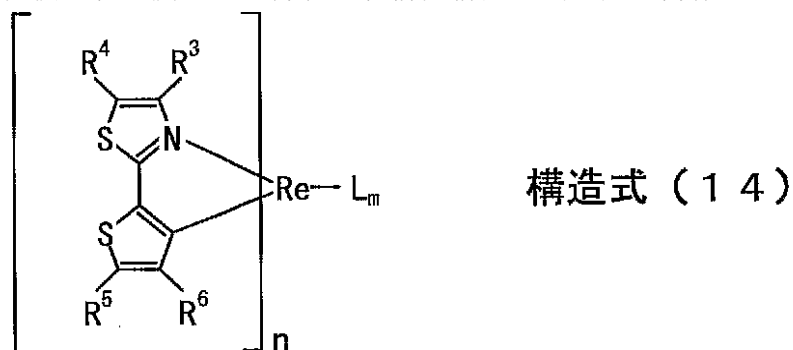
ただし、前記構造式 (12) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



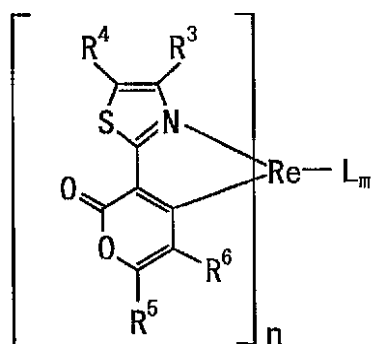
ただし、前記構造式 (13) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



ただし、前記構造式 (14) 中、 $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

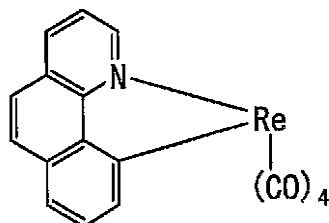
なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



構造式 (15)

ただし、前記構造式 (15) 中、 $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、前記有機レニウム錯体全体の電荷を中性に保つ前記他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

なお、前記置換基、 n 及び m の詳細は、前記構造式 (8) と同様である。



構造式 (16)

前記第二の有機レニウム錯体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、*Inorg. Chem.* 1993, 32, 5633～5636に記載の方法などが好適に挙げられる。例えば、 $Re(CO)_4$ (7, 8-ベンゾキノリン) の合成では、 $Re(CO)_5Cl$ と 7, 8-ベンゾキノリンとを、窒素ガスで脱気したトルエン中で数時間、攪拌、還流させて反応させる。該トルエンをエバポレートして残った反応結果物に熱ヘキサンを加え、該反応結果物を抽出し、得られた黄色粗生成物をヘキサンで数回再結晶して未反応の 7, 8-ベンゾキノリンを除去することにより、目的の $Re(CO)_4$ (7, 8-ベンゾキノリン) を合成することができる。

なお、前記一の配位子 (二座配位子) の数は、 $Re(CO)_5Cl$ を使用した場合には 2 つに、 $ReCl_3$ を使用した場合には 3 つにすることができる。

—第三の有機金属錯体—

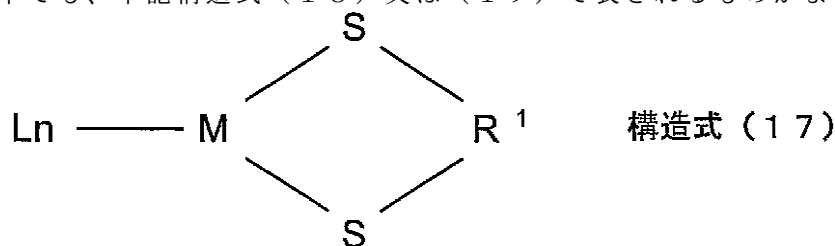
前記第三の有機金属錯体としては、8族金属元素から選択される少なくとも1種の8族金属原子と、 π 共役部分を少なくとも1つ有し、前記8族金属原子に配位する一の配位子と、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択され、該8族金属原子に配位するジチオレート配位子とを有する限り、特に制限はなく、目的に応じて選択することができるが、前記一の配位子と前記8族金属原子との間で電子軌道の重なりがあり、相互に電子の受け渡しが可能であるものが好ましい。

その中でも、前記一の配位子が、少なくとも2つの環状構造を有してなり、その内の一つの環状構造が前記8族金属原子に配位結合する窒素原子を有し、他の一つの環状構造が前記8族金属原子に配位結合する窒素原子を有しているものが好ましく、更には、該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造が5員環及び6員環のいずれかであり、かつ該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造における炭素原子どうしが互いに結合した構造、又は、該一つの環状構造及び該他の一つの環状構造が5員環及び6員環のいずれかであり、かつそれぞれの環状構造が第三の環状構造により連結された構造が特に好ましい。

また、前記第三の有機金属錯体としては、前記他の配位子が、2つの硫黄原子を含み、かつ該2つの硫黄原子が前記8族金属原子に配位可能なジチオレート配位子であるのが好ましく、その中でも、該他の配位子が、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系

ジチオレート配位子から選択されるものであるのがより好ましい。

前記第三の有機金属錯体の具体例としては、下記構造式(17)で表されるものが好ましく、その中でも、下記構造式(18)又は(19)で表されるものがより好ましい。



10

前記構造式(17)中、Mは、8族金属原子を表す。Lは、該8族金属原子Mと単座及び二座以上のいずれかで結合し、かつπ共役部分を少なくとも一つ有する前記一の配位子を表す。nは、1～4の整数を表す。R¹は、2価の脂肪族系有機基又は2価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

前記8族金属原子は、酸素、水、酸、アルカリに対して非常に安定な金属であり、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、などが挙げられるが、これらの中でも、Ptが特に好ましい。なお、該8族金属元素は、前記有機金属錯体中に少なくとも1個含まれる。

前記Lは、前記Mの安定配位数を満たすように該Mに結合する前記一の配位子であって、π共役部分を少なくとも一つ有する。前記Mの安定配位数は4～8であるので、前記Lは、安定配位数が4～8になるように選択されるのが好ましい。

20

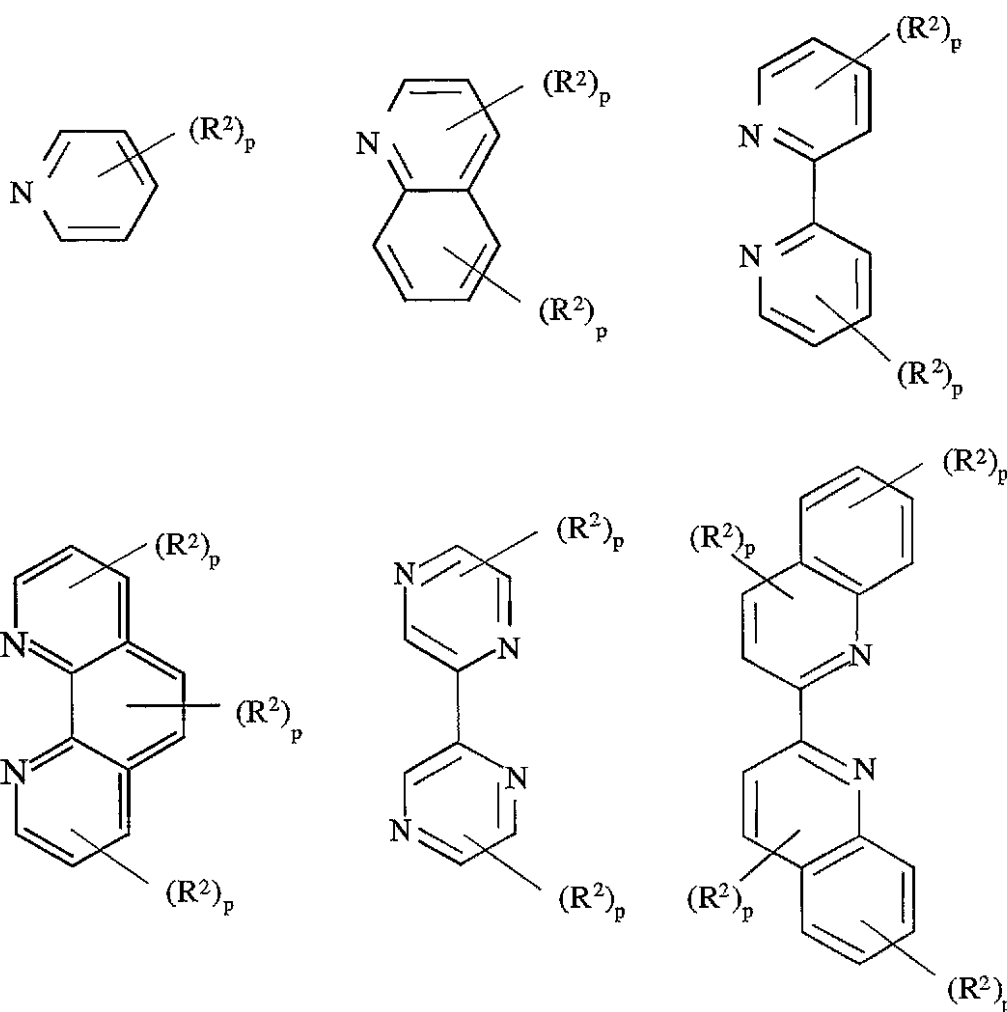
前記nは、前記Lの数を表し、1～6の整数を表す。前記Lの数や種類を変化させることにより、前記有機金属錯体の発光波長を所望に変化させることができる。

前記Lの具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記8族金属原子に単座及び二座以上のいずれかで配位結合可能な原子を芳香族環の一部に含んでなるもの、などが好適に挙げられる。

前記原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、カルコゲン(硫黄原子、セレン原子、テルル原子、ポロニウム原子)及びリン原子から選択されるのが好ましい。

前記Lの中でも、窒素原子を含む1～5員の芳香族環を有するものが好ましく、具体的には、例えば、ピリジン、キノリン、2,2'-ビピリジン、フェナントロリン、2,2'-ビピラジン、2,2'-ビキノリン、ピリミジン、ピリミダゾール、これらの誘導体、などが好ましい。これらの中でも、下記構造式で表される、ピリジン、キノリン、2,2'-ビピリジン、フェナントロリン、2,2'-ビピラジン、2,2'-ビキノリン、がより好ましい。

30

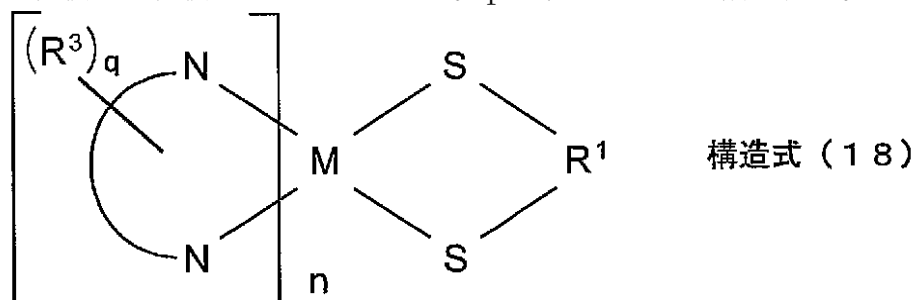


10

20

これらの各構造式中、 R^2 は、環状構造の任意の位置に結合されたそれぞれ1個又は複数の置換基を表し、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。該 R^2 が2個以上である場合、該 R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、任意の隣接する置換位置で互い結合して、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を含んでいてもよい芳香族環を形成してもよく、これらは置換基で置換されていてもよい。 p は、0～5の整数を表す。

30



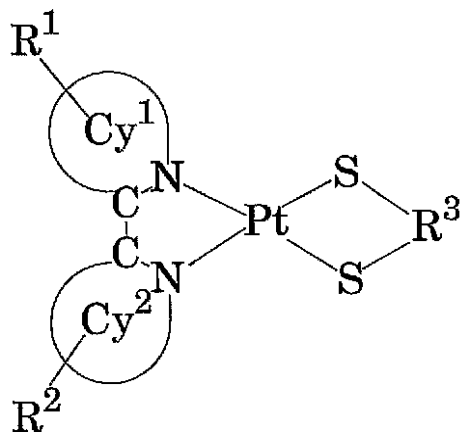
構造式 (18)

40

前記構造式(18)中、 M は、8族金属原子を表す。前記 M と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子を表し、前記 M と単座及び二座以上のいずれかで配位結合する。該 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、0～8の整数を表す。 n は、1～4の整数を表す。前記 M と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択されるジチオレート配位子を表す。該脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択されるジチオレート配

50

位子中、 R^1 は、2 価の脂肪族系有機基又は 2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。



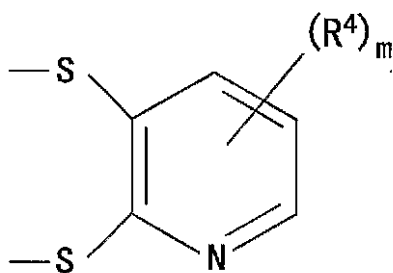
構造式 (19)

10

前記構造式 (19) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なっているもよく、水素原子又は置換基を表す。 Cy^1 は、白金 (Pt) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 における C 原子と結合する C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、白金 (Pt) 原子に結合している C 原子と、該 C 原子と結合しかつ Cy^1 における C 原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択されるジチオレート配位子を表す。該ジチオレート配位子中、 R^3 は、2 価の脂肪族系有機基又は 2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

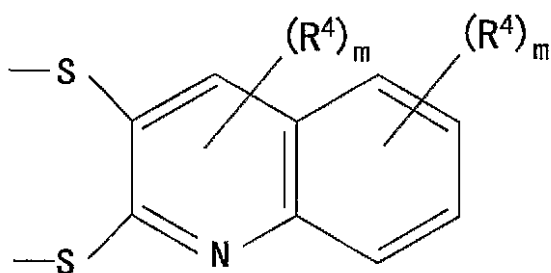
20

前記ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子としては、下記構造式 (20) から (23) のいずれかで表されるものが好ましい。



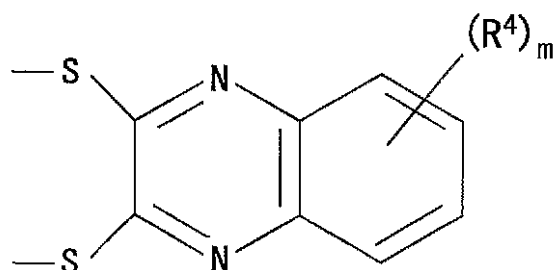
構造式 (20)

30

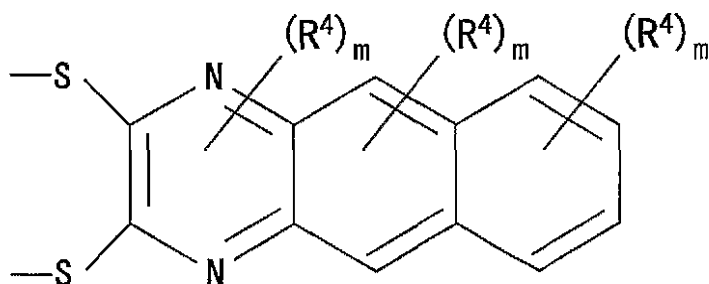


構造式 (21)

40



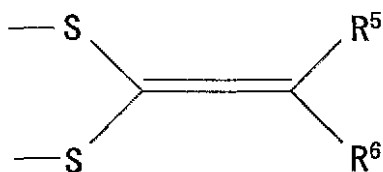
構造式 (22)



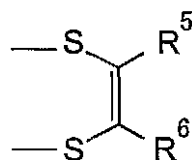
構造式 (23)

前記構造式 (20) ~ (23) 中、 R^4 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 m は、0 ~ 5 の整数を表す。

前記ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子としては、下記構造式 (24) から (25) のいずれかで表されるものが好ましい。



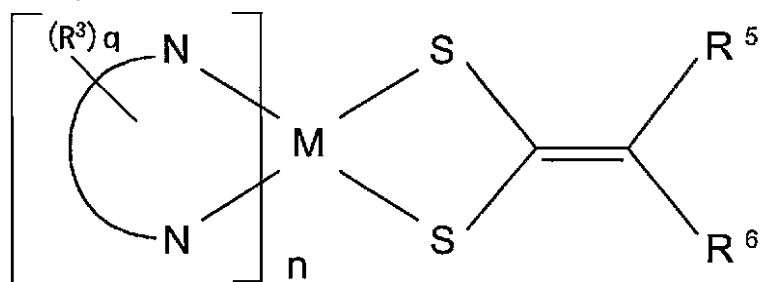
構造式 (24)



構造式 (25)

前記構造式 (24) 及び (25) 中、 R^5 及び R^6 は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

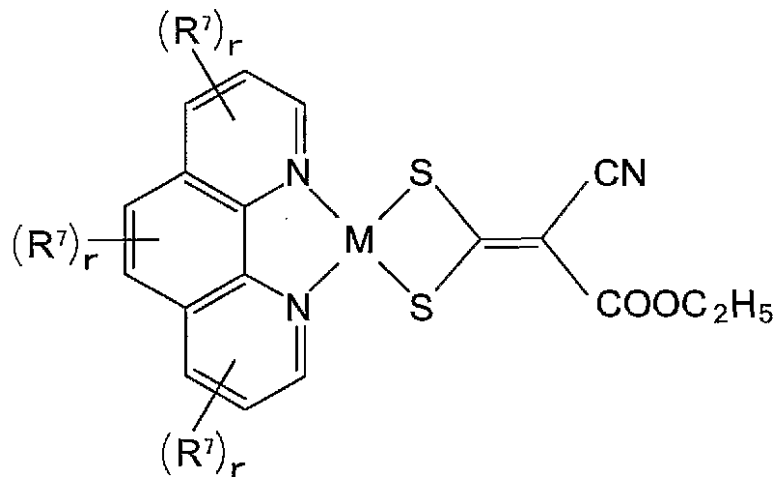
前記第三の有機金属錯体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式 (26) 及び構造式 (27) のいずれかで表されるものが好ましい。



構造式 (26)

前記構造式 (26) 中、 M は、8 族金属原子を表す。前記 M と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子を表し、前記 M と単座及び二座以上のいずれかで結合する。該 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、0 ~ 5 の整数を表す。前記 M と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子を表す。該脂肪族系ジチオレート配位子中、 R^5 及び R^6 は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置

換されていてもよい。



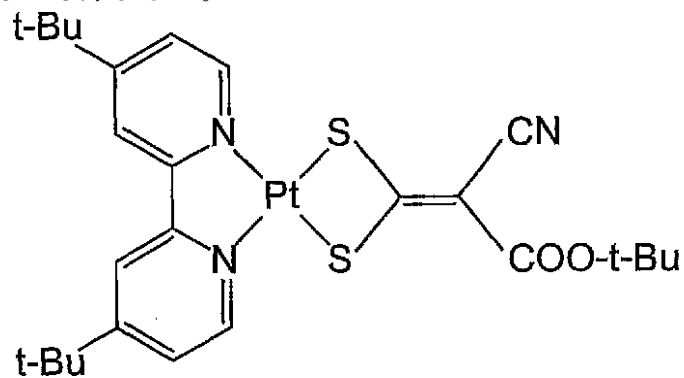
構造式 (27)

10

前記構造式 (27) 中、Mは、8族金属原子を表す。R⁷は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。rは、0～5の整数を表す。

また、前記有機金属錯体としては、下記構造式 (28) から (36) のいずれかで表されるものも好ましい。

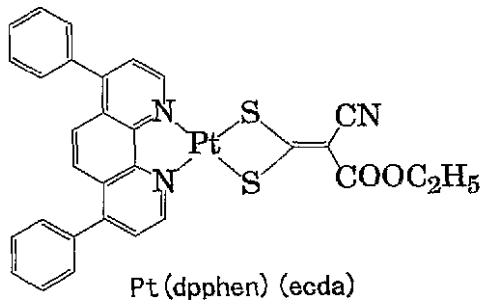
20



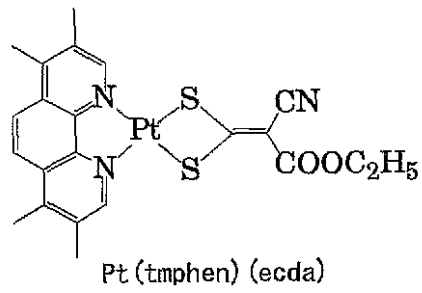
構造式 (28)

30

ただし、t-Buは、tert-ブチル基を表す。

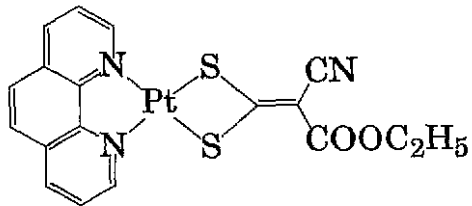


構造式(29)

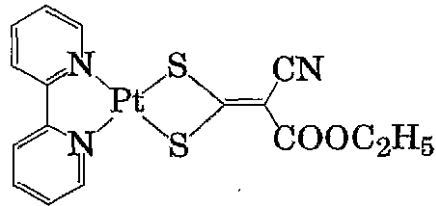


構造式(30)

10

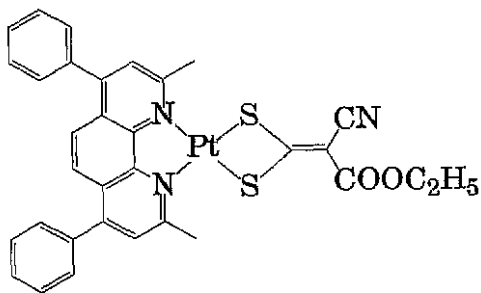


構造式(31)

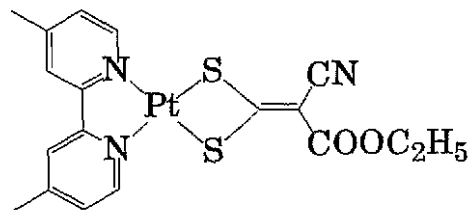


構造式(32)

20

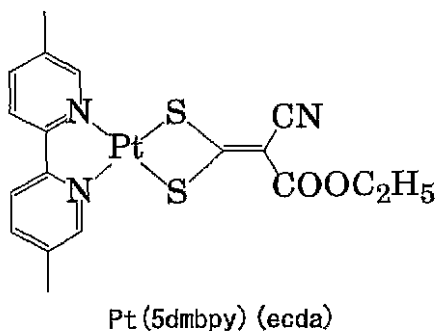


構造式(33)

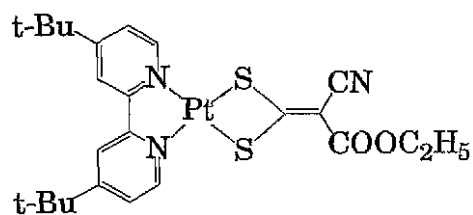


構造式(34)

30



構造式(35)

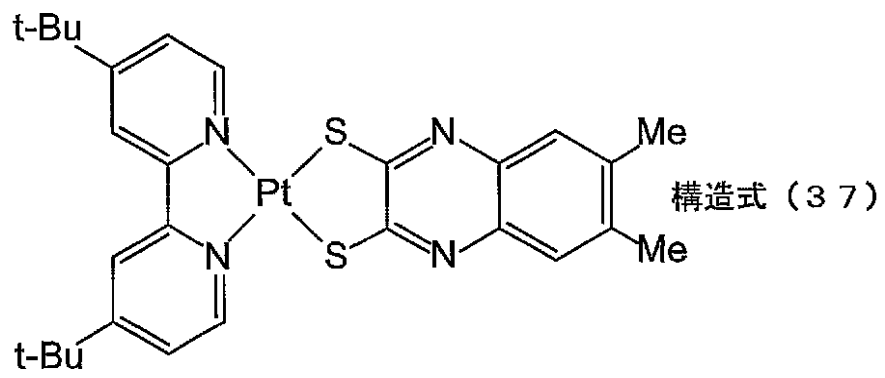


構造式(36)

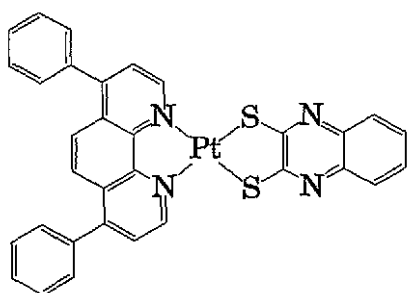
構造式(36)

40

また、前記有機金属錯体としては、下記構造式(37)から(45)のいずれかで表されるものも好ましい。

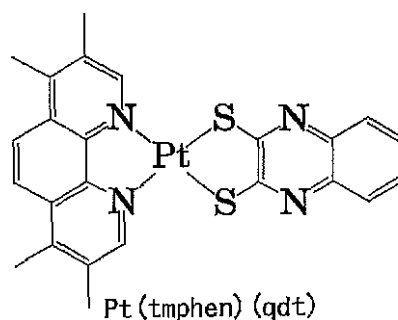


ただし、t-Buは、tert-ブチル基を表す。



Pt(dpphen)(qdt)

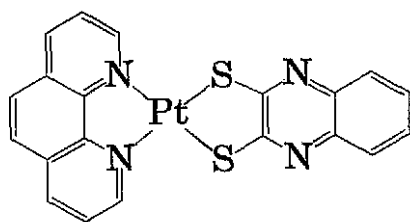
構造式 (38)



Pt (tmphen) (qdt)

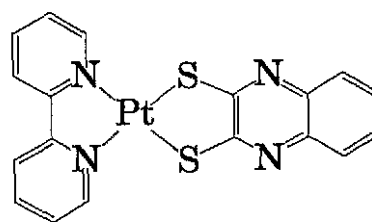
構造式 (39)

10



Pt (phen) (qdt)

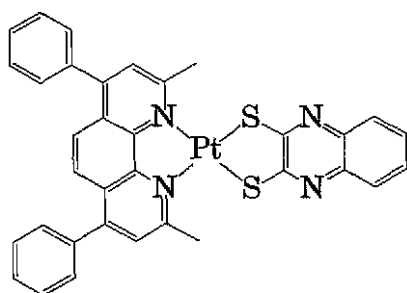
構造式 (40)



Pt (bpy) (qdt)

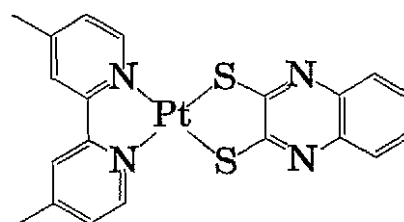
構造式 (41)

20



Pt (bcp) (qdt)

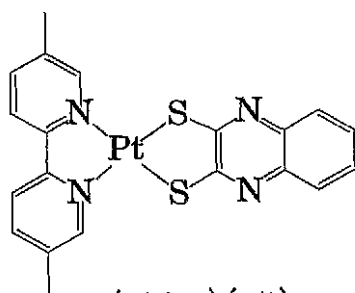
構造式 (42)



Pt (4dmbpy) (qdt)

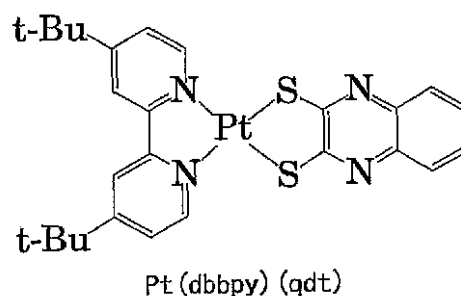
構造式 (43)

30



Pt (5dmbpy) (adt)

構造式 (44)

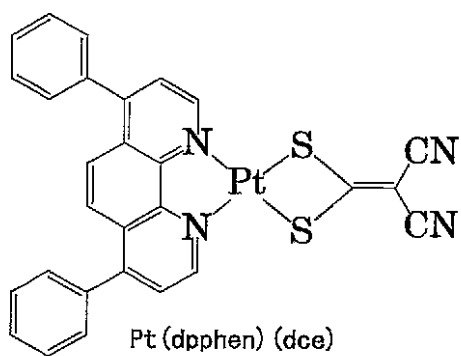


Pt (dbbpy) (qdt)

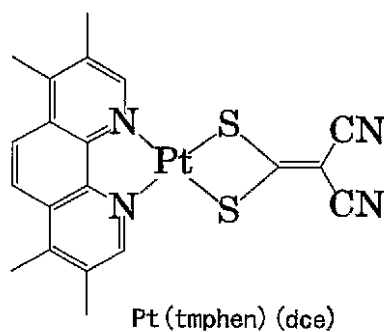
構造式 (45)

40

また、前記有機金属錯体としては、下記構造式(46)から(53)のいずれかで表されるものも好ましい。

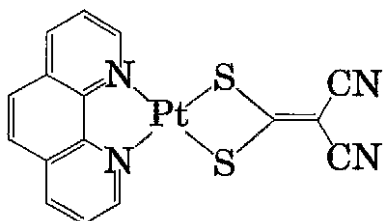


構造式(46)

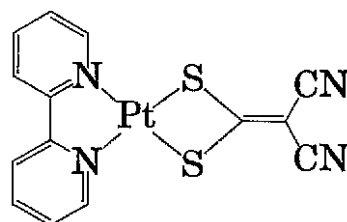


構造式(47)

10

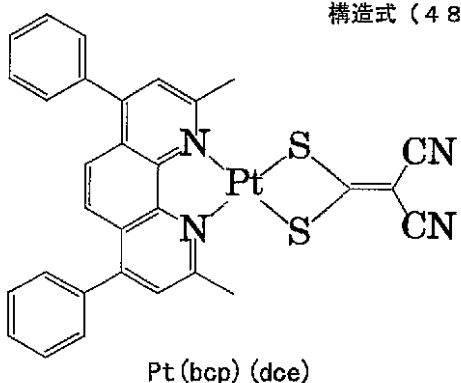


構造式(48)

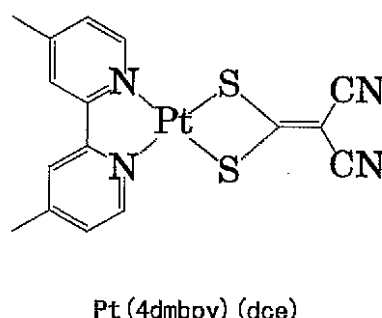


構造式(49)

20

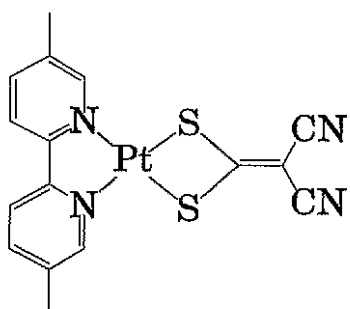


構造式(50)

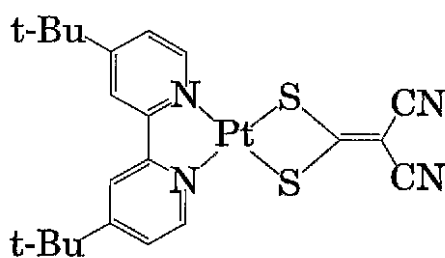


構造式(51)

30



構造式(52)

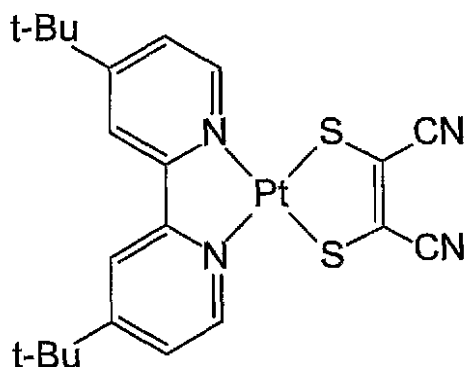


構造式(53)

構造式(53)

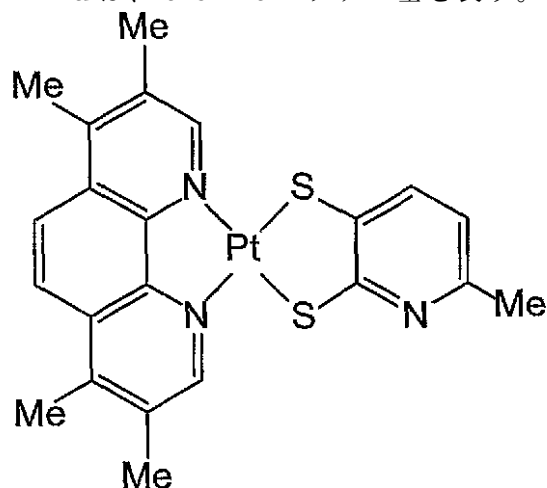
40

また、前記有機金属錯体としては、下記構造式(54)又は(55)で表されるものも好ましい。



構造式 (54)

ただし、t-Buは、tert-ブチル基を表す。



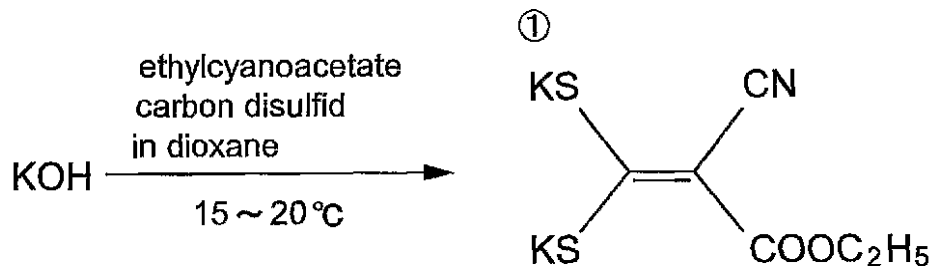
構造式 (55)

ただし、Meは、メチル基を表す。

本発明の第三の有機金属錯体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、Pt(4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン; dpphen)(1-(エトキシカルボニル)-1-シアノエチレン-2,2-ジチオレート; ecd)は、以下のようにして合成することができる。

(1) K_2 (1-(エトキシカルボニル)-1-シアノエチレン-2,2-ジチオレート; ecd)の合成

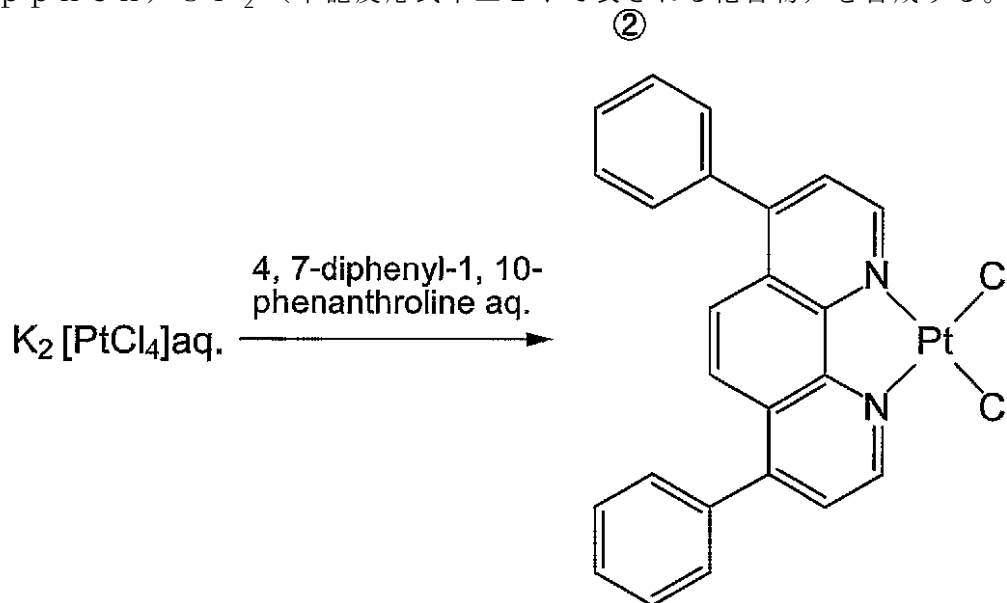
Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1128に記載の方法に従って、下記反応式(反応スキーム)に示す通り、粉々に砕いた水酸化カリウムをジオキサンに添加し、温度を15~20℃に保って攪拌しながらジオキサンに溶解する。この溶液にエチルシアノ酢酸と二硫化炭素とをゆっくり添加した。添加終了後20分間程度攪拌し、エーテルで希釈すると黄色の沈殿が生成する。これをろ過して、得られた沈殿をジオキサン:エーテル=1:1(質量比)の混合溶媒で洗浄し、真空乾燥し、 K_2 (1-(エトキシカルボニル)-1-シアノエチレン-2,2-ジチオレート; ecd)(下記反応式中▲1▼で表される化合物)を合成する。



(2) Pt(4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン; dpphen)Cl₂の合成

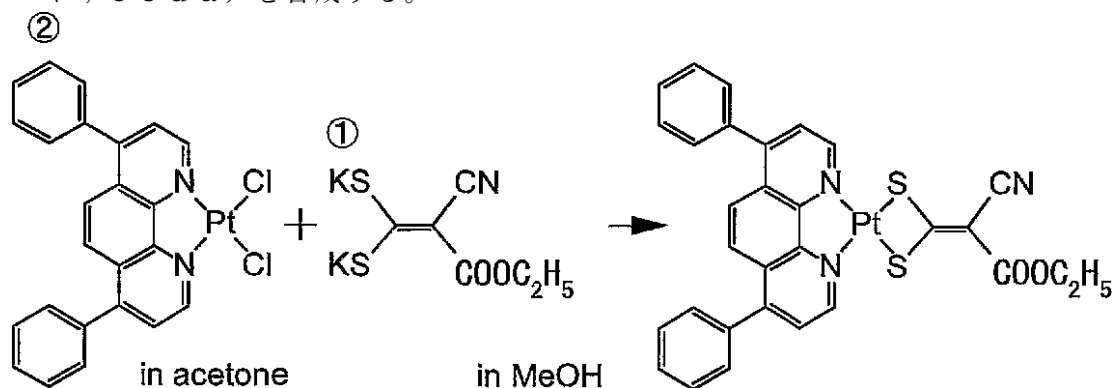
J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625-5627 & J. Ch 50

em. Soc. Dalton Trans. 1978, 1127に記載の方法に従って、下記反応式（反応スキーム）に示す通り、 $K_2 [PtCl_4]$ を純水に溶解し、加熱する。この溶液に4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（dpphen）水溶液をゆっくりと添加する。しばらく攪拌すると沈殿が生成する。これをろ過により集めてアセトンで洗浄し、真空乾燥し、 $Pt(4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン; dpphen)Cl_2$ （下記反応式中▲2▼で表される化合物）を合成する。



(3) $Pt(dpphen)(ecda)$ の合成

Coord. Chem. Rev. 97, 1990, 47-64に記載の方法に従って、下記反応式（反応スキーム）に示す通り、アセトンに $Pt(dpphen)Cl_2$ （上記反応式中▲2▼で表される化合物）を溶解した溶液に、メタノールに $K_2(ecda)$ （上記反応式中▲1▼で表される化合物）を溶解した溶液を滴下すると、オレンジ色の沈殿が生成する。遠心分離を行い沈殿（金属錯体）を析出させて、これをろ過して集める。得られた有機金属錯体をアセトン、エタノール、及びジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥して目的とする有機金属錯体： $Pt(4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン; dpphen)(1-(エトキシカルボニル)-1-シアノエチレン-2, 2-ジチオレート; ecda)$ を合成する。



また、 Pt （ジイミン；diimine）（ジチオレート；dithiolate）は、以下のようにして合成することができる。

(1) K_2 （ジチオレート；dithiolate）の合成

Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1128に記載の方法に従い、粉々に砕いた水酸化カリウムをジオキサンに添加し、温度を15～20℃に保って攪拌しながらジオキサンに溶解する。この溶液にジチオール配位子と二硫化炭素とをゆっくりと添加する。添加終了後20分間程度攪拌し、エーテルで希釈すると黄色の沈殿が生成する。これをろ過して、得られた沈殿をジオキサン：エーテル＝1：1（質量比）の混

合溶媒で洗浄し、真空乾燥し、 K_2 （ジチオレート；dithiolate）を合成する。

（２）Pt（ジイミン；diimine） Cl_2 の合成

J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625-5627 & J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1127に記載の方法に従い、 K_2 [PtCl₄] を純水に溶解し、加熱する。この溶液にジイミン系化合物の水溶液又はアセトン溶液をゆっくりと添加する。しばらく攪拌すると沈殿が生成する。これをろ過により集めてアセトンで洗浄し、真空乾燥し、Pt（ジイミン；diimine） Cl_2 を合成する。

（３）Pt（ジイミン；diimine）（ジチオレート；dithiolate）の合成 10

Coord. Chem. Rev. 97, 1990, 47-64に記載の方法に従って、下記反応式（反応スキーム）に示す通り、アセトンにPt（diimine） Cl_2 を溶解した溶液に、メタノールに K_2 （dithiolate）を溶解した溶液を滴下すると、オレンジ色の沈殿が生成する。遠心分離を行い沈殿（金属錯体）を析出させて、これをろ過して集める。得られた有機金属錯体をアセトン、エタノール、及びジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥して目的とする有機金属錯体：Pt（ジイミン；diimine）（ジチオレート；dithiolate）を合成する。

前記第一から第三の有機金属錯体は、各種分野において好適に使用することができるが、有機EL素子における発光材料、色変換材料等として特に好適に使用することができる 20

なお、本発明の前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を、有機EL素子等における発光層等における発光材料として使用すると、高輝度・高純度な赤色発光が得られる。また、本発明の前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を、有機EL素子等における色変換層における色変換材料として使用すると、例えば、発光層における青色発光を緑色発光乃至赤色発光に効率的に変換させることができ、高性能・高耐久性のフルカラーディスプレイ等の設計が可能となる。

<有機EL素子>

本発明の第一の有機EL素子は、正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を少なくとも発光材料として含有してなり、更に、色変換層等のその他の層等を有してなる。 30

本発明の第二の有機EL素子は、色変換層を有してなり、該色変換層が、前記第一から第三のいずれかの有機金属錯体を色変換材料として含有してなり、更に、正極、発光層等の有機薄膜層、負極等のその他の層等を有してなる。

本発明の有機EL素子において、本発明の前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体を発光材料として用いる場合、該有機金属錯体は、前記有機薄膜層に含有されるが、該有機薄膜層における発光層に含有されていてもよいし、発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層、等に含有されていてもよい。また、前記有機金属錯体を前記発光層又は前記色変換層に用いる場合、該発光層又は色変換層は、該有機金属錯体単独で製膜形成してもよいし、該有機金属錯体以外に他の材料、例えば、ホスト材料等を併用して形成してもよい。 40

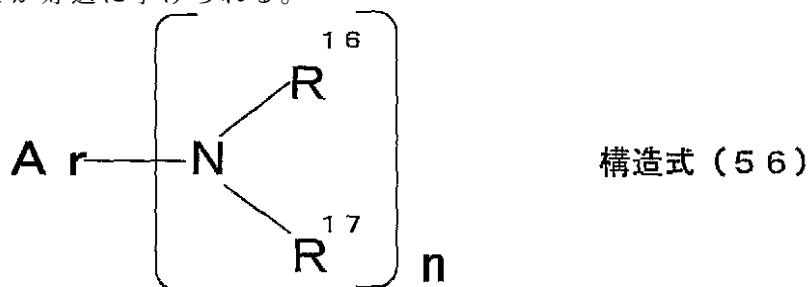
本発明においては、前記有機金属錯体を発光材料として用いる場合、前記有機薄膜層における発光層、発光層兼電子輸送層、発光層兼正孔輸送層等が、ゲスト材料として本発明の前記有機金属錯体を含有し、該ゲスト材料のほかに、更に発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるホスト材料を含有していてもよい。なお、前記ホスト材料は前記発光層に含有されているのが好ましいが、正孔輸送層、電子輸送層などに含有されていてもよい。

前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、有機EL発光が生ずる際、まず、前記ホスト材料が励起される。そして、該ホスト材料の発光波長と、前記ゲスト材料（前記有機金属錯体）の吸収波長とが重なり合うので、該ホスト材料から該ゲスト材料へと励 50

起エネルギーが効率的に移動し、該ホスト材料は発光することなく基底状態に戻り、励起状態となった該ゲスト材料のみが励起エネルギーを光として放出するため、発光効率・色純度等に優れる。

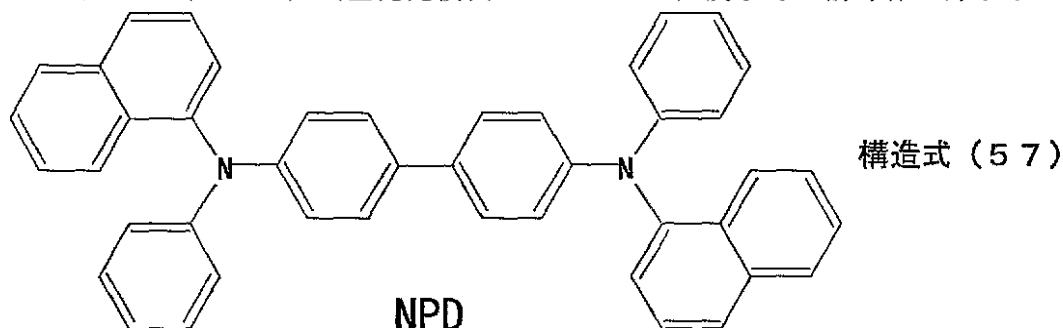
また、一般に薄膜中に発光分子が単独又は高濃度で存在する場合には、発光分子どうしが接近することにより発光分子間で相互作用が生じ、「濃度消光」と呼ばれる発光効率低下現象が起こるが、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを併用する場合、前記ゲスト化合物である前記有機金属錯体が、前記ホスト化合物中に比較的低濃度で分散されているので、前記「濃度消光」が効果的に抑制され、発光効率に優れる点で有利である。更に、前記ゲスト材料と前記ホスト材料とを前記発光層において併用する場合には、前記ホスト材料が一般に製膜性に優れるので、発光特性を維持しつつ製膜性に優れる点で有利である。

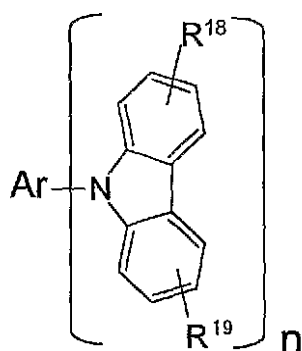
前記ホスト材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、発光波長が該ゲスト材料の光吸収波長付近にあるものが好ましく、例えば、下記構造式(56)で表される芳香族アミン誘導体、下記構造式(57)で表されるカルバゾール誘導体、下記構造式(58)で表されるオキシシン錯体、下記構造式(59)で表される1,3,6,8-テトラフェニルピレン化合物、下記構造式(60)で表される4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)-1,1'-ビフェニル(DPVBi)(主発光波長=470nm)、下記構造式(61)で表されるp-セシキフェニル(主発光波長=400nm)、下記構造式(62)で表される9,9'-ビアントリル(主発光波長=460nm)、などが好適に挙げられる。



前記構造式(56)中、nは、2又は3の整数を表す。Arは、2価若しくは3価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。R¹⁶及びR¹⁷は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、1価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。前記1価の芳香族基又は複素環式芳香族基としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

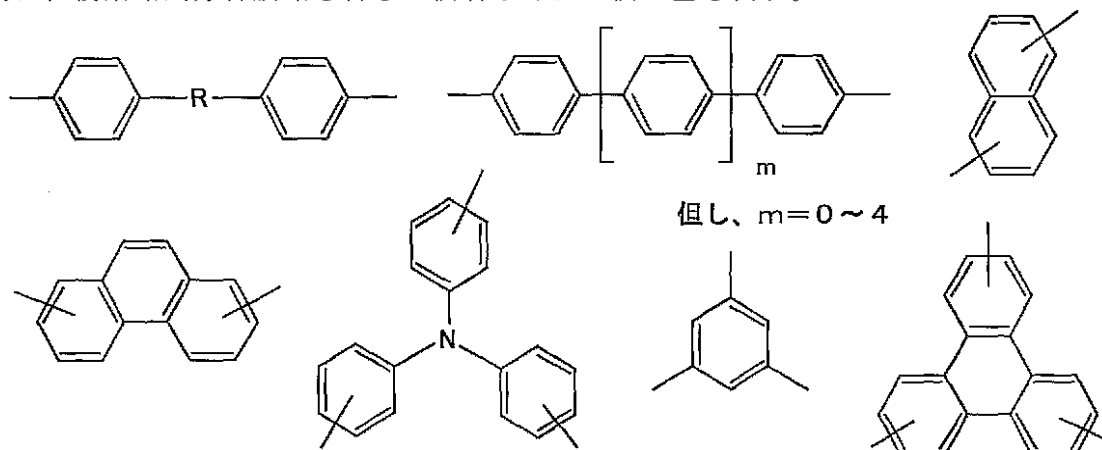
前記構造式(56)で表される芳香族アミン誘導体の中でも、下記構造式(57)で表されるN,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(NPD)(主発光波長=430nm)及びその誘導体が好ましい。



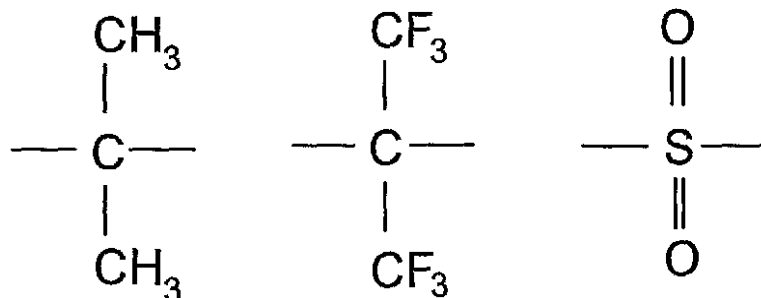


構造式 (58)

前記構造式 (58) 中、Ar は、以下に示す、芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基、又は、複素環式芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基を表す。



これらは、非共役性の基で置換されていてもよく、また、R は、連結基を表し、例えば以下のものが好適に挙げられる。



前記構造式 (58) 中、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。

前記構造式 (58) 中、n は、整数を表し、2 又は 3 が好適に挙げられる。

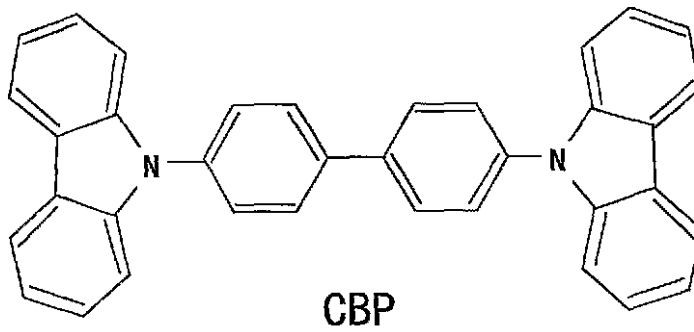
前記構造式 (58) で表される芳香族アミン誘導体の中でも、Ar が、ベンゼン環が単結合を介して 2 つ連結された芳香族基であり、 R^{18} 及び R^{19} が水素原子であり、n = 2 であるもの、即ち、下記構造式 (59) で表される 4, 4'-ビス (9-カルバゾリル) -ビフェニル (CBP) (主発光波長 = 380 nm) 及びその誘導体から選択されるものが、発光効率等に特に優れる点で好ましい。

10

20

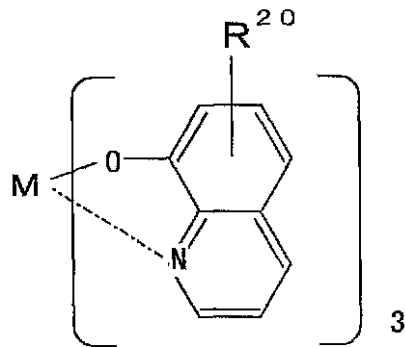
30

40



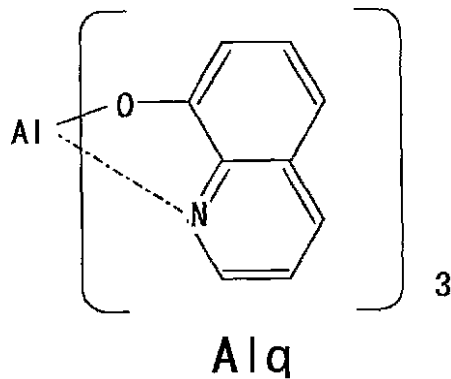
構造式 (59)

10

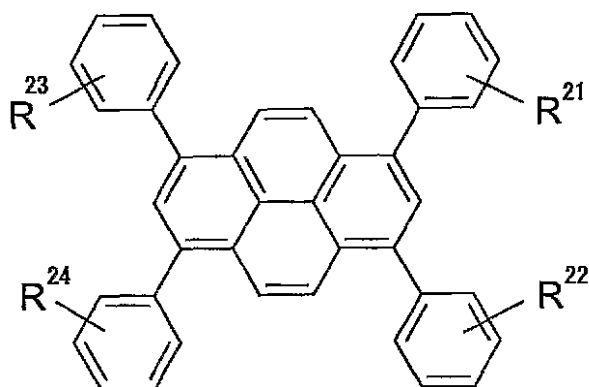


前記構造式 (60) で表されるオキシ錯体の中でも、下記構造式 (61) で表される
アルミニウムキノリン錯体 (Alq) (主発光波長 = 530 nm) が好ましい。

20



30



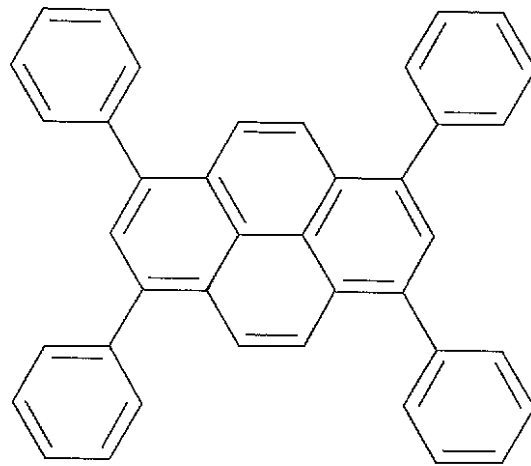
40

ただし、前記構造式 (62) 中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一であってもよいし異な
っていてもよく、水素原子又は置換基を表す。該置換基としては、例えば、アルキル基、
シクロアルキル基又はアリール基が好適に挙げられ、これらは更に置換基で置換されてい
てもよい。

前記構造式 (62) で表される 1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレンの中でも、 $R^{21} \sim R^{24}$
が水素原子である、即ち、下記構造式 (63) で表される 1, 3, 6, 8-テ
トラフェニルピレン (主発光波長 = 440 nm) が、発光効率等に特に優れる点で好まし

50

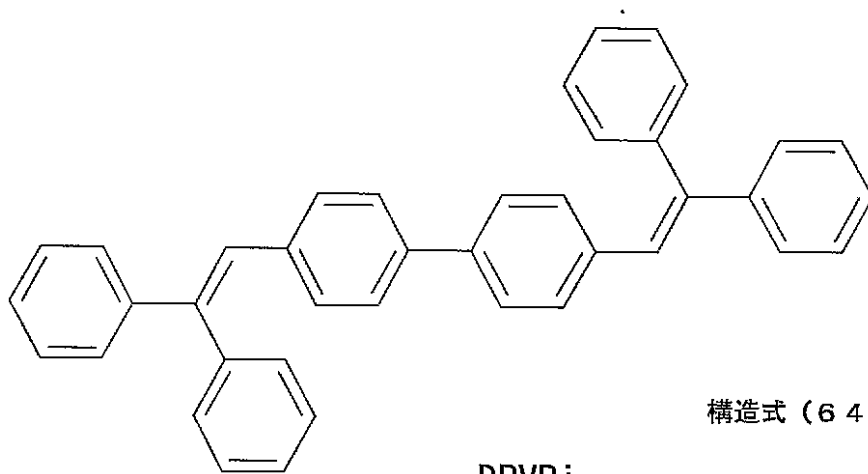
い。



構造式 (63)

1, 3, 6, 8-テトラフェニルピレン

10

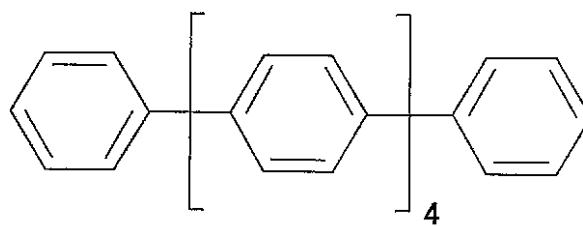


構造式 (64)

DPVBi

20

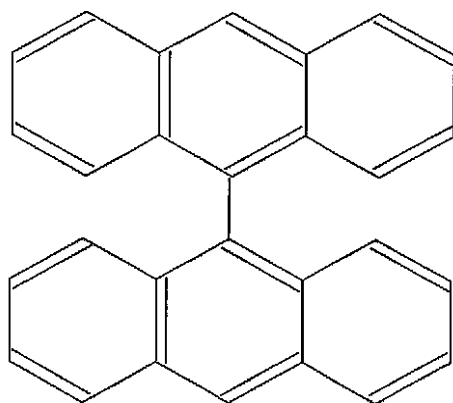
30



構造式 (65)

P-セキシフェニル

40



9, 9' -ビアントリル

構造式 (66)

10

前記有機金属錯体を含有する層における該有機金属錯体の含有量としては、0.1～50質量%であるのが好ましく、0.5～20質量%であるのがより好ましい。

前記含有量が、0.1質量%未満であると、寿命・発光効率等が十分でないことがあり、50質量%を超えると、色純度が低下することがあり、一方、前記より好ましい範囲であると、寿命・発光効率等に優れる点で好ましい。

本発明の有機EL素子における前記発光層は、電界印加時に前記正極、正孔注入層、前記正孔輸送層等から正孔を注入することができ、前記負極、電子注入層、前記電子輸送層等から電子を注入することができ、更に該正孔と該電子との再結合の場を提供し、該再結合の際に生ずる再結合エネルギーにより、発光を示す前記有機金属錯体（発光材料、発光分子）を発光させる機能を有していればよく、該有機金属錯体以外に、該発光を害しない範囲内において他の発光材料を含有していてもよい。

20

前記発光層は、公知の方法に従って形成することができるが、例えば、蒸着法、湿式製膜法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などにより好適に形成することができる。

これらの中でも、有機溶媒を用いず廃液処理の問題がなく、低コストで簡便かつ効率的に製造することができる点で蒸着法が好ましいが、前記発光層を単層構造に設計する場合には、例えば、該発光層を正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層等として形成する場合には湿式製膜法も好ましい。

前記蒸着法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、真空蒸着法、抵抗加熱蒸着、化学蒸着法、物理蒸着法、などが挙げられ、該化学蒸着法としては、例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法などが挙げられる。前記蒸着法による前記発光層の形成は、例えば、前記有機金属錯体を真空蒸着することにより、該発光層が前記有機金属錯体以外に前記ホスト材料を含有する場合には該有機金属錯体及び該ホスト材料を真空蒸着による同時蒸着することにより、好適に行うことができる。前者の場合は、共蒸着の必要がない点で製造が容易である。

30

前記湿式製膜法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば、インクジェット法、スピンコート法、ニーダーコート法、バーコート法、ブレードコート法、キャスト法、ディップ法、カーテンコート法などが挙げられる。

40

前記湿式製膜法の場合、前記発光層の材料を樹脂成分と共に溶解乃至分散させた溶液を用いる（塗布等する）ことができ、該樹脂成分としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、などが挙げられる。

前記湿式製膜法による前記発光層の形成は、例えば、前記有機金属錯体及び必要に応じて用いる前記樹脂材料を溶剤に溶液（塗布液）を用いる（塗布し乾燥する）ことにより、

50

該発光層が前記有機金属錯体以外に前記ホスト材料を含有する場合には該有機金属錯体、該ホスト材料及び必要に応じて用いる前記樹脂材料を溶剤に溶解した溶剤に溶液（塗布液）を用いる（塗布し乾燥する）ことにより、好適に行うことができる。

前記発光層の厚みとしては、1～50 nmが好ましく、3～20 nmがより好ましい。

前記発光層の厚みが、前記好ましい数値範囲であると、該有機EL素子により発光される光の発光効率・発光輝度・色純度が十分であり、前記より好ましい数値範囲であるとそれが顕著である点で有利である。

本発明の有機EL素子は、正極及び負極の間に、発光層を含む有機薄膜層を有してなり、目的に応じて保護層等のその他の層を有していてもよい。

前記有機薄膜層は、少なくとも前記発光層を有し、更に必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロッキング層、電子輸送層、などを有していてもよい。

10

－正極－

前記正極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記正孔輸送層を有する場合には該正孔輸送層に、該有機薄膜層が更に前記正孔注入層を有する場合には該正孔注入層に、正孔（キャリア）を供給することができるものが好ましい。

前記正極の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、これらの中でも仕事関数が4 eV以上の材料が好ましい。

20

前記正極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、これらとITOとの積層物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、導電性金属酸化物が好ましく、生産性、高伝導性、透明性などの観点からはITOが特に好ましい。

前記正極の厚みとしては、特に制限はなく、材料等により適宜選択可能であるが、1～5000 nmが好ましく、20～200 nmがより好ましい。

前記正極は、通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス、透明樹脂等の基板上に形成される。

30

前記基板として前記ガラスを用いる場合、該ガラスからの溶出イオンを少なくする観点からは、前記無アルカリガラス、シリカなどのバリアコートを施した前記ソーダライムガラスが好ましい。

前記基板の厚みとしては、機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、該基材としてガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上であり、0.7 mm以上が好ましい。

前記正極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、化学反応法（ゾルーゲル法など）により該ITOの分散物を塗布する方法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

40

前記正極は、洗浄、その他の処理を行うことにより、該有機EL素子の駆動電圧を低下させたり、発光効率を高めることも可能である。前記その他の処理としては、例えば、前記正極の素材がITOである場合には、UVーオゾン処理、プラズマ処理などが好適に挙げられる。

－負極－

前記負極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機薄膜層に、具体的には該有機薄膜層が前記発光層のみを有する場合には該発光層に、該有機薄膜層が更に前記電子輸送層を有する場合には該電子輸送層に、該有機薄膜層及び

50

該負極間に電子注入層を有する場合には該電子注入層に、電子を供給することができるものが好ましい。

前記負極の材料としては、特に制限はなく、前記電子輸送層、前記発光層などの該負極と隣接する層乃至分子との密着性、イオン化ポテンシャル、安定性等に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。

前記負極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えばLi、Na、K、Csなど）、アルカリ土類金属（例えばMg、Caなど）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム－アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、これらの合金、などが挙げられる。

10

これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、仕事関数が4 eV以下の材料が好ましく、アルミニウム、リチウム－アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金又はそれらの混合金属、などがより好ましい。

前記負極の厚みとしては、特に制限はなく、該負極の材料等に応じて適宜選択することができるが、1～10,000 nmが好ましく、20～200 nmがより好ましい。

前記負極は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

20

前記負極の材料として2種以上を併用する場合には、該2種以上の材料を同時に蒸着し、合金電極等を形成してもよいし、予め調製した合金を蒸着させて合金電極等を形成してもよい。

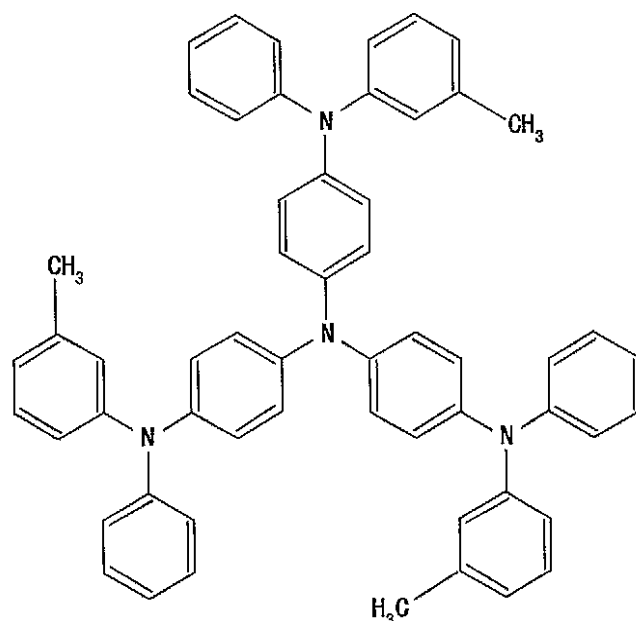
前記正極及び前記負極の抵抗値としては、低い方が好ましく、数百Ω/□以下であるのが好ましい。

－正孔注入層－

前記正孔注入層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電界印加時に前記正極から正孔を注入する機能を有しているものであるのが好ましい。

30

前記正孔注入層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記式で表されるスターバーストアミン（4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine : m-MTDATA）、銅フタロシアニン、ポリアニリン、などが好適に挙げられる。



10

前記正孔注入層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1～100 nm程度が好ましく、5～50 nmがより好ましい。

前記正孔注入層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

20

－正孔輸送層－

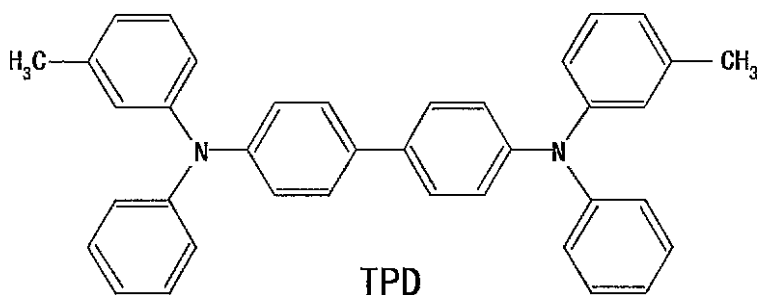
前記正孔輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、電界印加時に前記正極からの正孔を輸送する機能を有しているものが好ましい。

前記正孔輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、芳香族アミン化合物、カルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー及びポリマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー及びポリマー、カーボン膜、などが挙げられる。なお、これらの正孔輸送層の材料を前記発光層の材料と混合して製膜すると正孔輸送層兼発光層を形成することができる。

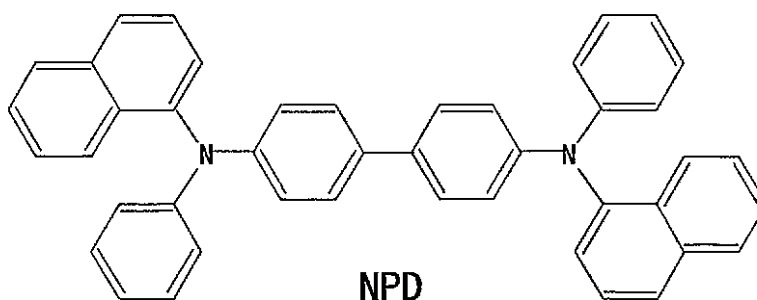
30

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、芳香族アミン化合物が好ましく、具体的には、下記式で表されるTPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1，1'-ビフェニル]-4，4'-ジアミン）、下記構造式（67）で表されるNPD（N，N'-ジナフチル-N，N'-ジフェニル-[1，1'-ビフェニル]-4，4'-ジアミン）などがより好ましい。

40



10



20

構造式 (67)

前記正孔輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常 1 ～ 500 nm であり、10 ～ 100 nm が好ましい。

前記正孔輸送層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

ー正孔ブロッキング層ー

30

前記正孔ブロッキング層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記正極から注入された正孔を障壁する機能を有しているものが好ましい。

前記正孔ブロッキング層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記有機EL素子が前記正孔ブロッキング層を有していると、正極側から輸送されてきた正孔が該正孔ブロッキング層でブロックされ、負極から輸送されてきた電子は該正孔ブロッキング層を通過して前記発光層に到達することにより、該発光層で効率良く電子と正孔との再結合が生じるため、該発光層以外の有機薄膜層での前記正孔と前記電子との再結合を防ぐことができ、目的とする発光材料である前記有機レニウム錯体からの発光が効率的に得られ、色純度等の点で有利である。

40

前記正孔ブロッキング層は、前記発光層と前記電子輸送層との間に配置されるのが好ましい。

前記正孔ブロッキング層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常 1 ～ 500 nm 程度であり、10 ～ 50 nm が好ましい。

前記正孔ブロッキング層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

前記正孔ブロッキング層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成する

50

ことができる。

－電子輸送層－

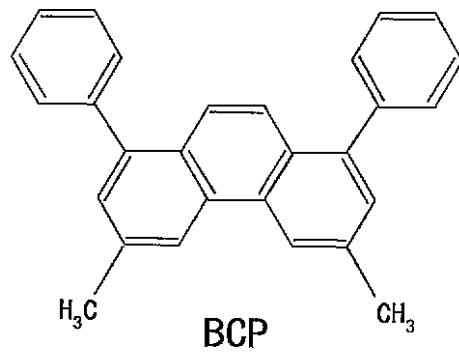
前記電子輸送層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記負極からの電子を輸送する機能、前記正極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものが好ましい。

前記電子輸送層の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、前記アルミニウムキノリン錯体（Alq）等のキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体など、などが挙げられる。なお、これらの電子輸送層の材料を前記発
10
光層の材料と混合して製膜すると電子輸送層兼発光層を形成することができ、更に前記正孔輸送層の材料も混合させて製膜すると電子輸送層兼正孔輸送層兼発光層を形成することができ、この際、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート等のポリマーを使用することが
10
できる。

前記電子輸送層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、通常1～500nm程度であり、10～50nmが好ましい。

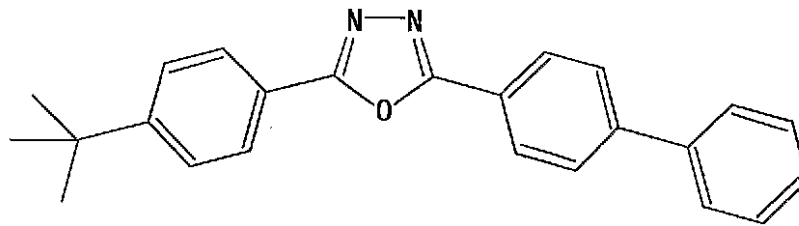
前記電子輸送層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

この場合、前記発光層に隣接する該電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、前記有機金属錯体よりも光吸収端が短波長である電子輸送材料を用いることが、有機EL素子中の発光領域を前記発光層に限定し、前記電子輸送層からの余計な発光を防ぐ観点からは好
20
ましい。前記有機金属錯体よりも光吸収端が短波長である電子輸送材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが挙げられ、下記構造式（68）で表される2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン（BCP）や、以下に示す化合物などが好適に挙げられる。



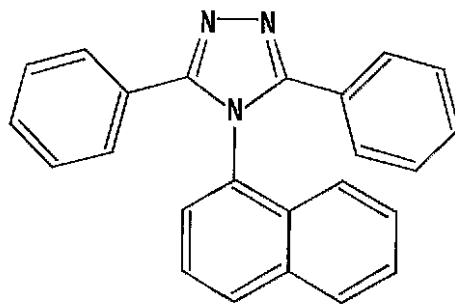
構造式 (68)

10



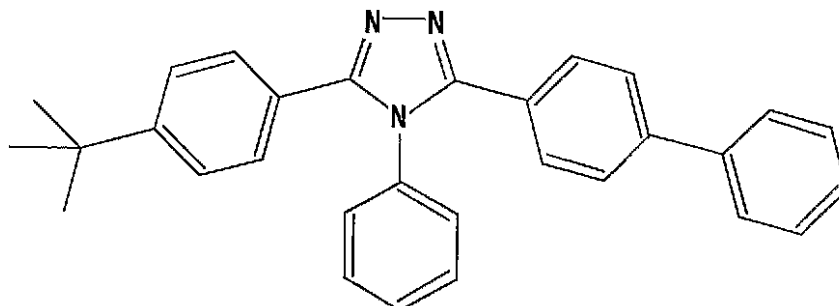
2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)
-1,3,4-オキサジアゾール

20



3-フェニル-4-(1-ナフチル)
-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール

30



3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル
-5-(4'-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール

40

前記電子輸送層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、電子ビーム法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、分

50

子積層法、LB法、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

—その他の層—

本発明の有機EL素子は、目的に応じて適宜選択したその他の層を有していてもよく、該その他の層としては、例えば、色変換層、保護層、などが好適に挙げられる。

前記色変換層としては、本発明の前記第二の有機EL素子の場合、該色変換層は必須の層であり、該色変換層が、りん光発光材料を含有しているのが好ましく、本発明の前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体を含有しているのがより好ましく、その中でも有機レニウム錯体及び有機白金錯体の少なくともいずれかを含有しているのが特に好ましい。なお、前記色変換層は、該有機金属錯体のみで形成されていてもよいし、更に他の材料を含んで形成されていてもよい。

10

該色変換層において、前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ところで、一般的に、ある波長の光により励起された有機分子は、励起状態から光を放出して基底状態に遷移する前に、分子内、あるいは他の分子との相互作用によってその励起エネルギーの一部を熱エネルギーなどの形で非放射的に失うため、励起光と発光の波長は一致しないことが知られている。励起光と発光のエネルギー差は、ストークスシフトと呼ばれている。これまで前記色変換層に使用されてきた色変換材料は、材料選択幅の広さから一重項からの発光のみが観測される蛍光発光材料が使用されてきたが、該蛍光発光材料は、ストークスシフトが小さく（ $< 100 \text{ nm}$ ）、可視域に存在する最も強い吸収帯に対して発光はそのすぐ長波長側に観測されるため、例えば青系統の発光を効率良く吸収して赤系統の色に変換することができない。一方、本発明の前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体は、りん光発光材料であるため、ある波長の光により励起され一重項励起状態が生成すると、それよりも低いエネルギー状態である三重項励起状態に速やかに遷移してりん光発光可能であるため、蛍光発光材料に比べてストークスシフトが大きくなる（通常の有機物の場合、三重項状態は一重項励起状態のエネルギーよりも0.1～2 eV程度低いことが知られている）。例えば、励起源となる青色系統の発光を赤色に変換する用途においては、りん光材料を用いた色変換層の方が蛍光材料を用いた場合に比べて青色光の吸収率が高いため、分子1個当たりの色変換率は高くなる。換言すれば、前記蛍光発光材料を用いた色変換層の方が青色光を吸収しないため色変換層を透過してくる青色光が多い。これを補うために分散濃度を変えることなく色変換層を厚くすることで青色光吸収量が増え、赤色光を強くすることが可能だが、有機EL素子を作製した際に色変換層からの浸出物、例えば、水分や有機溶媒の残留物によって有機EL素子を構成する材料が劣化し、不発光領域が発生することが大きな問題となるため可能な限り色変換層は薄くする方がよい。また、蛍光発光材料を用いた色変換層では青色光を吸収するホストを併用することでゲストの吸収率が低いことを補っているが、前記りん光発光材料を用いた場合には必ずしもホストとなる材料を併用する必要はなく、単独で用いた場合でも高い色変換効率を得られるため、ホストを併用して作製された色変換層で懸念されるホスト分子からの発光、色変換層の製造性の悪化、基板製造コスト増加といった多くの課題も同時に解決できるという利点がある。さらに、ホストを用いた場合を考えると、蛍光発光材料は、前述のように濃度が高すぎると濃度消光が起きて発光が顕著に弱くなることが多いが、前記りん光発光材料は、前記蛍光発光材料に比べて濃度消光を起こし難いことが知られており、分散濃度に制限がない。例えば、前記りん光発光材料は、粉末状態であっても発光するものが蛍光発光材料に比べて多く、逆に分散濃度が低すぎると酸素分子による消光作用のために発光が弱められてしまう。粉末状態でりん光発行材料を使用する場合の有効性としては、色変換層の劣化抑制が達成できる点にある。色変換層においては、基板作製段階のフォトリソグラフィ工程やITOパターンニング工程、素子として色変換を行う過程で常に光暴露されているため、光劣化による色変換効率低下が問題となる。色変換層に分散された発光材料を用いた場合には、発光材料単体で光に暴露されるため、その劣化は非常に早く、また、それを防ぐのは非常に困難である。それに対して粉末状態のりん光発光材料

20

30

40

50

を用いた色変換層はバルクで光に暴露されるため、劣化が抑制され、寿命が長く、変換効率が変化しない色変換層を得ることができる。

前記色変換層の設ける位置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フルカラー表示を行う場合には画素上に設けるのが好ましい。

本発明の前記第二の有機EL素子においては、前記色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも100nm以上波長の長い光に変換可能であることが必要であり、入射される光を、該光の波長よりも150nm以上波長の長い光に変換可能であるのが好ましく、前記第一の有機EL素子においては、前記色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも100nm以上波長の長い光に変換可能であることが好ましく、入射される光を、該光の波長よりも150nm以上波長の長い光に変換可能であるのがより好ましい。

10

また、前記色変換層としては、紫外光から青色光の波長領域の光を赤色光に変換可能であるものが好ましい。

前記色変換層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、蒸着法、塗布法などが好適に挙げられる。

なお、本発明の前記第一の有機EL素子の場合、該色変換層は、必ずしも必須ではなく、必要に応じて設けることができる。該色変換層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、本発明の前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体を用いて形成するのが好ましいが、公知のカラーフィルター等を用いてもよい。

前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水分や酸素等の有機EL素子を劣化促進させる分子乃至物質が有機EL素子内に侵入することを抑止可能であるものが好ましい。

20

前記保護層の材料としては、例えば、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、SiN、SiN_xO_y等の窒化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質などが挙げられる。

30

前記保護層は、例えば、蒸着法、湿式製膜法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（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（高周波励起イオンプレーティング法）、印刷法、転写法、などの上述した方法により好適に形成することができる。

本発明の有機EL素子の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その層構成としては、例えば、以下の(1)～(13)の層構成、即ち、

(1) 正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、(2) 正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、(3) 正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、(4) 正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極、(5) 正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、(6) 正極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、(7) 正極／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／電子注入層／負極、(8) 正極／正孔輸送層／発光層兼電子輸送層／負極、(9) 正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、(10) 正極／正孔注入層／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／負極、(11) 正極／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／電子注入層／負極、(12) 正極／正孔輸送層兼発光層／電子輸送層／負極、(13) 正極／正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層／負極、などが好適に挙げられる。

40

なお、前記有機EL素子が前記正孔ブロッキング層を有する場合には、前記(1)～(13)において、前記発光層と前記電子輸送層との間に該正孔ブロッキング層が配置され

50

る層構成が好適に挙げられる。

これらの層構成の内、前記（４）正極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／負極の態様を図示すると、図１の通りであり、有機ＥＬ素子１０は、ガラス基板１２上に形成された正極１４（例えばITO電極）と、正孔輸送層１６と、発光層１８と、電子輸送層２０と、負極２２（例えばAl-Li電極）とをこの順に積層してなる層構成を有する。なお、正極１４（例えばITO電極）と負極２２（例えばAl-Li電極）とは電源を介して互いに接続されている。正孔輸送層１６と発光層１８と電子輸送層２０とで赤色発光用の有機薄膜層２４が形成されている。

本発明の有機ＥＬ素子の発光ピーク波長としては、 $600 \sim 650 \text{ nm}$ が好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子の発光効率としては、電圧 10 V 以下で赤色発光することが望まれ、 7 V 以下で赤色発光するのが好ましく、 5 V 以下で赤色発光するのがより好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子の発光輝度としては、印加電圧 10 V において、 100 cd/m^2 以上であるのが好ましく、 500 cd/m^2 以上であるのがより好ましく、 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 以上であるのが特に好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子は、例えば、照明装置、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができるが、照明装置や以下の本発明の有機ＥＬディスプレイに特に好適に使用することができる。

<有機ＥＬディスプレイ>

本発明の有機ＥＬディスプレイは、前記本発明の有機ＥＬ素子を用いたこと以外は、特に制限はなく、公知の構成を適宜採用することができる。

前記有機ＥＬディスプレイは、単色発光のものであってもよいし、多色発光のものであってもよいし、フルカラータイプのものであってもよい。

前記有機ＥＬディスプレイをフルカラータイプのものである方法としては、例えば「月刊ディスプレイ」、 2000 年 9 月号、 $33 \sim 37$ ページに記載されているように、色の 3 原色（青色（B）、緑色（G）、赤色（R））に対応する光をそれぞれ発光する有機ＥＬ素子を基板上に配置する 3 色発光法、白色発光用の有機ＥＬ素子による白色発光をカラーフィルターを通して 3 原色に分ける白色法、青色発光用の有機ＥＬ素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（R）及び緑色（G）に変換する色変換法、などが知られているが、本発明においては、用いる前記本発明の有機ＥＬ素子が赤色発光用であるので、 3 色発光法、色変換法などを好適に採用することができる。

なお、本発明の前記第一から第三の少なくともいずれかの有機金属錯体を色変換材料として用いる場合には、前記色変換法を特に好適に採用することができる。

該色変換法による本発明の有機ＥＬディスプレイの具体例としては、例えば、図８に示すように、この有機ＥＬディスプレイは、画素に対応して配置された電極２５上に、青色発光用の有機薄膜層３０が一面に設けられ、更にその上に透明電極２０を有する。そして、透明電極２０上には、保護層（平坦化層）１５を介して、赤色用の色変換層６０及び赤色カラーフィルタ６５の積層物と、緑色用の色変換層７０及び緑色カラーフィルタ８０の積層物とが、配置されている。そして、これらの上にガラス基板１０が設けられている。

この有機ＥＬディスプレイにおける電極２５及び透明電極２０間に電圧を印加すると、青色発光用の有機薄膜層３０が青色の発光を示す。この青色発光光の一部は、透明電極２０を透過し、保護層１５、ガラス基板１０をそのまま透過し、外部に放射される。一方、赤色用の色変換層６０及び緑色用の色変換層７０が存在する部位では、前記青色発光光が、これらの色変換層中で、それぞれ赤色、緑色に変換され、更に赤色カラーフィルタ６５、緑色カラーフィルタ８０を透過することにより、それぞれ赤色発光光、緑色発光光となって、ガラス基板１０を透過する。その結果、該有機ＥＬディスプレイにおいては、フルカラー表示が可能である。

そして、色変換層６０及び７０が、本発明の有機金属錯体（りん光発光材料）で形成されている場合には、特に赤色用の色変換層においてもホスト材料等を併用せずとも、該有

10

20

30

40

50

機金属錯体単独膜とすることができ、製造が容易である上、極めて色変換効率に優れる。なお、図6は、3色発光法による有機ELディスプレイの構造例を示す図であり、図7は、白色法による有機ELディスプレイの構造例を示す図である。図6及び7における符号は、図8における符号と同じものを意味する。

また、前記3色発光法によりフルカラータイプの有機ELディスプレイを製造する場合には、赤色発光用として前記本発明の有機EL素子を用い、そのほかに緑色発光用の有機EL素子及び青色発光用の有機EL素子が必要になる。

前記青色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ITO（正極）／前記NPD／Al-Li（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。

10

前記緑色発光用の有機EL素子としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、例えば層構成が、ITO（正極）／前記NPD／前記Alq／Al-Li（負極）、であるものなどが好適に挙げられる。

前記有機ELディスプレイの態様としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、「日経エレクトロニクス」、No. 765, 2000年3月13日号、55～62ページに記載されているような、パッシブマトリクスパネル、アクティブマトリクスパネルなどが好適に挙げられる。

前記パッシブマトリクスパネルは、例えば、図2に示すように、ガラス基板12上に、互いに平行に配置された帯状の正極14（例えばITO電極）を有し、正極14上に、互いに順番に平行にかつ正極14と略直交方向に配置された帯状の赤色発光用の有機薄膜層24、青色発光用の有機薄膜層26及び緑色発光用の有機薄膜層28を有し、赤色発光用の有機薄膜層24、青色発光用の有機薄膜層26及び緑色発光用の有機薄膜層28上に、これらと同形状の負極22を有してなる。

20

前記パッシブマトリクスパネルにおいては、例えば、図3に示すように、複数の正極14からなる正極ライン30と、複数の負極22からなる負極ライン32とが互いに略直交方向に交差して回路が形成されている。各交差点に位置する、赤色発光用、青色発光用及び緑色発光用の各有機薄膜層24、26及び28が画素として機能し、各画素に対応して有機EL素子34が複数存在している。該パッシブマトリクスパネルにおいて、正極ライン30における正極14の1つと、負極ライン32における負極22の1つとに対し、定電流源36により電流を印加すると、その際、その交差点に位置する有機EL薄膜層に電流が印加され、該位置の有機EL薄膜層が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

30

前記アクティブマトリクスパネルは、例えば、図4に示すように、ガラス基板12上に、走査線、データライン及び電流供給ラインが基盤目状に形成されており、基盤目状を形成する走査線等に接続され、各基盤目に配置されたTFT回路40と、TFT回路40により駆動可能であり、各基盤目中に配置された正極14（例えばITO電極）とを有し、正極14上に、互いに順番に平行に配置された帯状の赤色発光用の有機薄膜層24、青色発光用の有機薄膜層26及び緑赤色発光用の有機薄膜層28を有し、赤色発光用の有機薄膜層24、青色発光用の有機薄膜層26及び緑色発光用の有機薄膜層28上に、これらを全部覆うようにして配置された負極22を有してなる。赤色発光用の有機薄膜層24、青色発光用の有機薄膜層26及び緑色発光用の有機薄膜層28は、それぞれ、正孔輸送層16、発光層18及び電子輸送層20を有している。

40

前記アクティブマトリクスパネルにおいては、例えば、図5に示すように、複数平行に設けられた走査線46と、複数平行に設けられたデータライン42及び電流供給ライン44とが互いに直交して基盤目を形成しており、各基盤目には、スイッチング用TFT48と、駆動用TFT50とが接続されて回路が形成されている。駆動回路38から電流を印加すると、基盤目毎にスイッチング用TFT48と駆動用TFT50とが駆動可能となっている。そして、各基盤目は、青色発光用、緑色発光用及び赤色発光用の各有機薄膜素子24、26及び28が画素として機能し、該アクティブマトリクスパネルにおいて、横方向に配置された走査線46の1つと、縦方向に配置された電流供給ライン44とに対し、

50

駆動回路 38 から電流を印加すると、その際、その交差点に位置するスイッチング用 T F T 48 が駆動し、それに伴い駆動用 T F T 50 が駆動し、該位置の有機 E L 素子 52 が発光する。この画素単位の発光を制御することにより、容易にフルカラーの画像を形成することができる。

本発明の有機 E L ディスプレイは、例えば、コンピュータ、車載用表示器、野外表示器、家庭用機器、業務用機器、家電用機器、交通関係表示器、時計表示器、カレンダー表示器、ルミネッセントスクリーン、音響機器等をはじめとする各種分野において好適に使用することができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

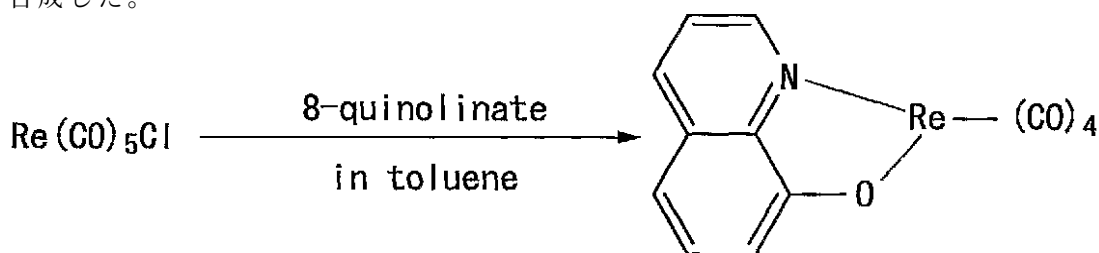
10

【実施例 1】

—Re(CO)₄(8-キノリネート)の合成—

Inorg. Chem. 1993, 1, 32, 398-401 に記載の方法に従って、Re(CO)₅Cl と 8-キノリネートとを原料として Re(CO)₄(8-キノリネート)を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、Re(CO)₅Cl と 8-キノリネートとをトルエン中で、HCl ガスの発生が止まるまで攪拌、還流させて反応させた。該トルエンをエバポレートして濃縮し、ジエチルエーテルを加えて放冷させた。析出した黄色析出物をろ過し、ジエチルエーテルで洗浄した。そして、アセトン/ジエチルエーテル混合溶媒を用いて 2 回再結晶することにより、目的の Re(CO)₄(8-キノリネート)を合成した。

20

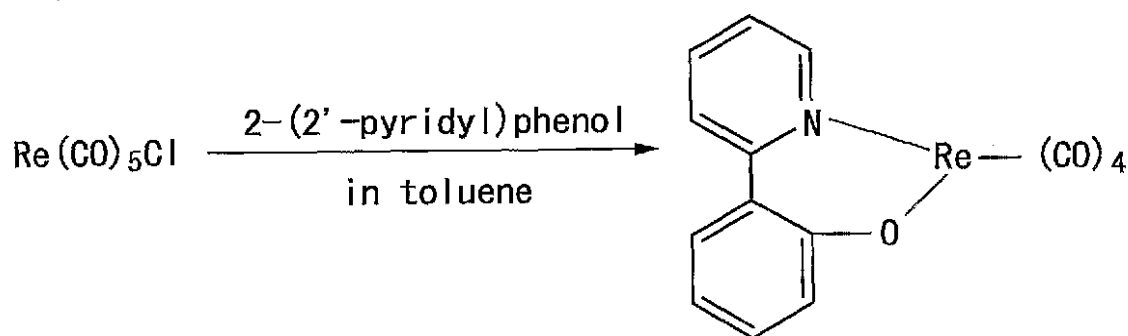


【実施例 2】

—Re(CO)₄(2-(2'-ピリジル)フェノール)の合成—

実施例 1 において、8-キノリネートを 2-(2'-ピリジル)フェノールに代えた以外は実施例 1 と同様にして Re(CO)₄(2-(2'-ピリジル)フェノール)を合成した。

30

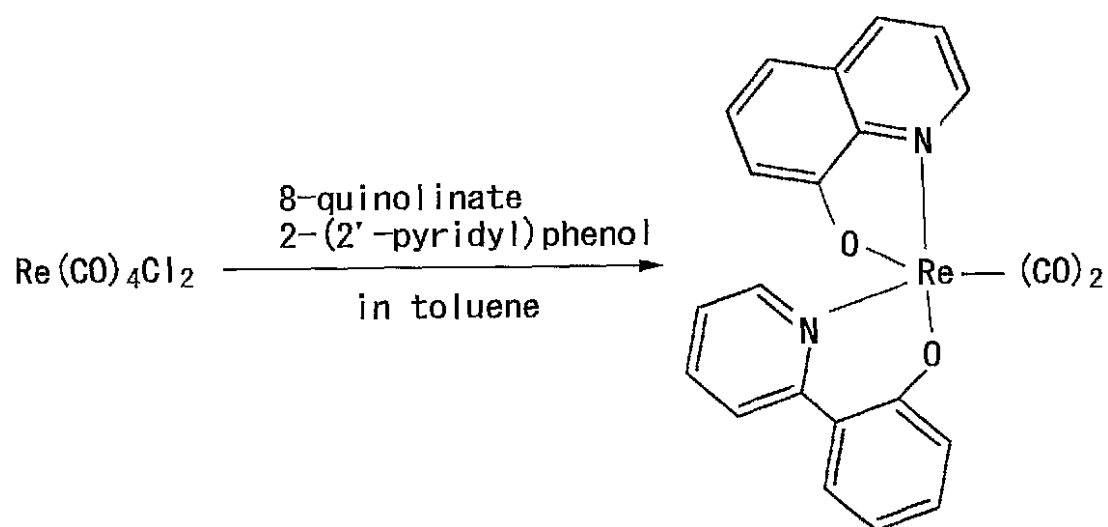


40

【実施例 3】

—Re(CO)₂(8-キノリネート)(2-(2'-ピリジル)フェノール)の合成—

実施例 1 において、Re(CO)₅Cl を Re(CO)₄Cl₂ に代え、配位子となる 8-キノリネートを、8-キノリネートと 2-(2'-ピリジル)フェノールと (1:1) に代えた以外は実施例 1 と同様にして Re(CO)₂(8-キノリネート)(2-(2'-ピリジル)フェノール)を合成した。なお、得られた粗生成物は、カラムで分離した。収率は 10% であった。



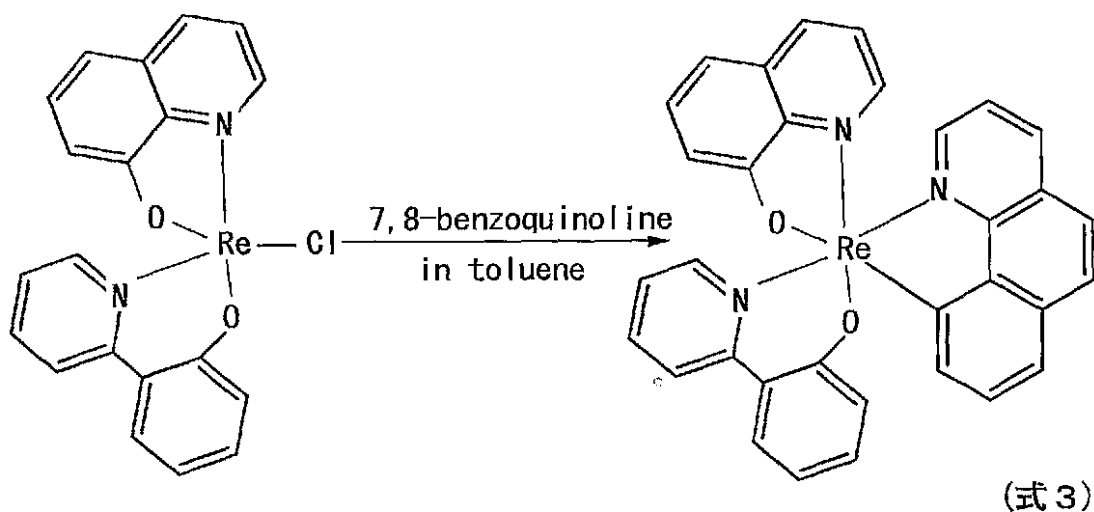
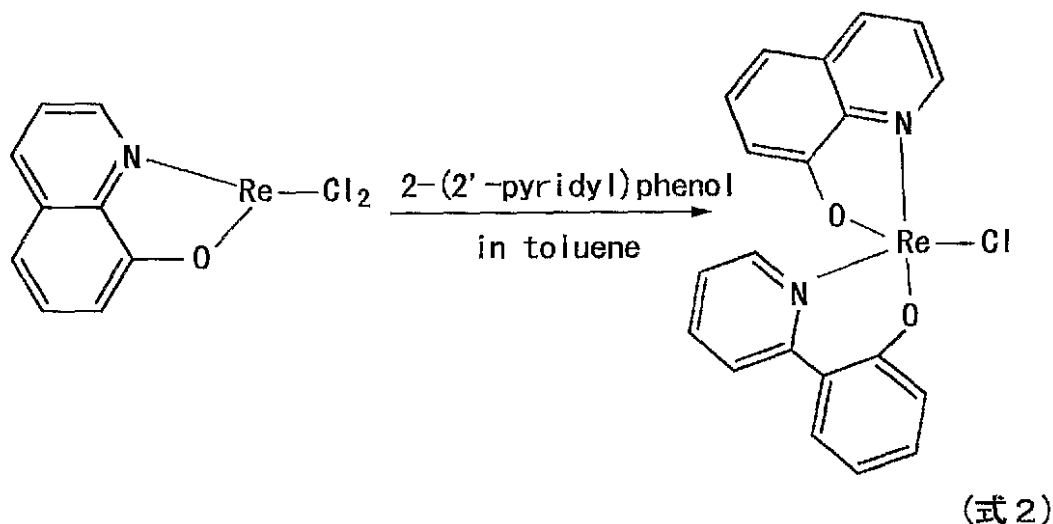
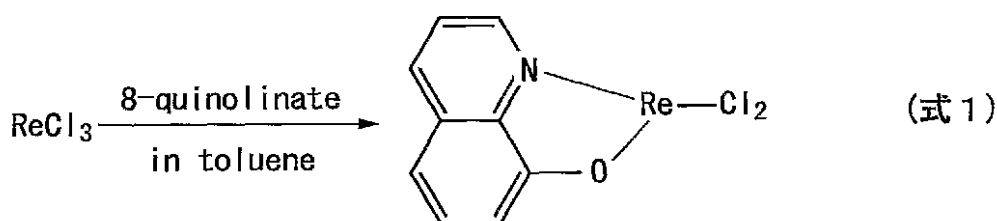
10

【実施例 4】

— $\text{Re}(\text{8-キノリネート})(2-(2'-\text{ピリジル})\text{フェノール})(7,8\text{-ベンゾキノリン})$ の合成—

実施例 1 において、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ を ReCl_3 に代え、配位子となる 8-キノリネートを、8-キノリネート、 $(2-(2'-\text{ピリジル})\text{フェノール})$ 、及び 7, 8-ベンゾキノリンに代え、これらを順次、 Re に配位させた以外は実施例 1 と同様にして $\text{Re}(\text{8-キノリネート})(2-(2'-\text{ピリジル})\text{フェノール})(7, 8\text{-ベンゾキノリン})$ を合成した。なお、各配位子を配位させる毎に生成物をカラムで分離した。収率は全体で 2 % 程度であった。

20



【実施例 5】

ー有機 EL 素子の作製ー

実施例 1～4 でそれぞれ合成した有機レニウム錯体を発光材料として発光層に用いた積層型の有機 EL 素子を以下のようにして作製した。即ち、正極としての ITO 電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UV オゾン処理した後、真空蒸着装置（真空度＝ 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa)、基板温度＝室温）を用いて、この ITO 電極上に正孔輸送層としての（N，N'-ジフェニル-N，N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1，1'-ビフェニル]-4，4'-ジアミン）（TPD）を厚みが 50 nm となるように被覆した。次に、この TPD による正孔輸送層上に、実施例 1～7 でそれぞれ合成した有機レニウム錯体を厚みが 20 nm となるように被覆蒸着し、発光層を形成した。そして、該発光層上に第一の電子輸送層として、2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン（BCP）を厚みが 10 nm となるようにして被覆蒸着した。更に、該第一の電子輸送層上に第二の電子輸送層として、アルミニウムキノリン錯体（Alq）を厚みが 20 nm となるように被覆蒸着し、該アルミニウムキノリン錯体（Alq）による該第二の電子輸送層上に負

10

20

30

40

50

極としてのAl-Li合金(Liの含有量=0.5質量%)を厚みが50nmとなるように蒸着した。以上により、4種の有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極(正極)及びAl-Li合金(負極)に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、いずれも電圧5V以上で色純度の高い赤色発光が観測された。また、印加電圧10Vにおける発光輝度(cd/m^2)と、初期輝度を $100\text{cd}/\text{m}^2$ として定電流測定により有機EL素子の有効半減寿命とを測定した。結果を表1に示す。なお、表1における数字1~4は、実施例1~4を意味し、それぞれの実施例で得られた有機レニウム錯体であることを意味する。

表1

	有機レニウム錯体	輝度(cd/m^2)	寿命(時間)
1	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{quin})$	1200	2000
2	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{pyph})$	1500	2000
3	$\text{Re}(\text{CO})_2(\text{quin})(\text{pyph})$	3500	2000
4	$\text{Re}(\text{quin})(\text{pyph})(\text{bzq})$	6000	1500

10

【実施例6】

ー有機EL素子の作製ー

実施例5において、発光層を有機レニウム錯体単独で形成したのを、該有機レニウム錯体と前記構造式(13)で表される4,4'-ビス(9-カルbazolリル)-ビフェニル(CBP)とを、該有機レニウム錯体1分子(1モル)に対し該CBP99分子(99モル)となるようにして同時蒸着して形成した以外は実施例5と同様にして、7種類の有機EL素子を作製した。

20

作製した有機EL素子における、ITO電極(正極)及びAl-Li合金(負極)に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、いずれも電圧5V以上で色純度の高い赤色発光が観測された。また、印加電圧10Vにおける発光輝度(cd/m^2)と、初期輝度を $100\text{cd}/\text{m}^2$ として定電流測定により有機EL素子の有効半減寿命とを測定した。結果を表2に示す。なお、表2における数字1~4は、実施例1~4を意味し、それぞれの実施例で得られた有機レニウム錯体であることを意味する。

表2

	有機レニウム錯体	輝度(cd/m^2)	寿命(時間)
1	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{quin})$	2000	2000
2	$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{pyph})$	2000	3000
3	$\text{Re}(\text{CO})_2(\text{quin})(\text{pyph})$	4500	3000
4	$\text{Re}(\text{quin})(\text{pyph})(\text{bzq})$	8000	2000

30

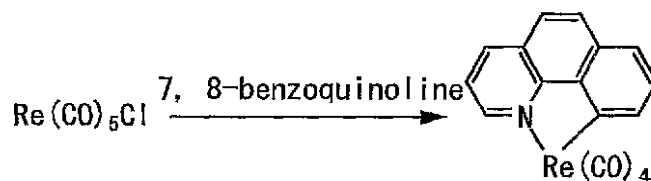
【実施例7】

ー $\text{Re}(\text{CO})_4$ (7,8-ベンゾキノリン)の合成ー

Inorg. Chem. 1993, 32, 5633-5636に記載の方法に従って、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ と7,8-ベンゾキノリンとを原料として $\text{Re}(\text{CO})_4$ (7,8-ベンゾキノリン)を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ と7,8-ベンゾキノリンとを、窒素ガスで脱気したトルエン中で数時間、攪拌、還流させて反応させた後、該トルエンをエバポレートして残った反応結果物に熱ヘキサンを加え、該反応結果物を抽出した。次に、得られた黄色粗生成物をヘキサンで数回再結晶して未反応の7,8-ベンゾキノリンを除去した。以上により、本発明の有機レニウム錯体としての $\text{Re}(\text{CO})_4$ (7,8-ベンゾキノリン)を合成した。

40

$\text{Re}(\text{CO})_4$ (7, 8-benzoquinoline)の合成



【実施例 8】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルピリジン)の合成—

実施例 1 において、7, 8-ベンゾキノリンを 2-フェニルピリジンに代えた以外は実施例 7 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルピリジン)を合成した。

【実施例 9】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルオキサゾリン)の合成—

実施例 1 において、7, 8-ベンゾキノリンを 2-フェニルオキサゾリンに代えた以外は実施例 7 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルオキサゾリン)を合成した。

【実施例 10】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルチオゾリン)の合成—

実施例 1 において、7, 8-ベンゾキノリンを 2-フェニルチオゾリンに代えた以外は実施例 7 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-フェニルチオゾリン)を合成した。

【実施例 11】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-(2'-チエニル)ピリジン)の合成—

実施例 7 において、7, 8-ベンゾキノリンを 2-(2'-チエニル)ピリジンに代えた以外は実施例 1 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-(2'-チエニル)ピリジン)を合成した。

【実施例 12】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-(2'-チエニル)チオゾリン)の合成—

実施例 1 において、7, 8-ベンゾキノリンを 2-(2'-チエニル)チオゾリンに代えた以外は実施例 7 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (2-(2'-チエニル)チオゾリン)を合成した。

【実施例 13】

— $\text{Re}(\text{CO})_4$ (3-(2'-チオゾリル)-2H-ピラン-2-オン)の合成—

実施例 7 において、7, 8-ベンゾキノリンを 3-(2'-チオゾリル)-2H-ピラン-2-オンに代えた以外は実施例 1 と同様に $\text{Re}(\text{CO})_4$ (3-(2'-チオゾリル)-2H-ピラン-2-オン)を合成した。

【実施例 14】

— 有機 EL 素子の作製 —

実施例 7 ～ 13 でそれぞれ合成した有機レニウム錯体を発光材料として発光層に用いた積層型の有機 EL 素子を以下のようにして作製した。即ち、正極としての ITO 電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UV オゾン処理した後、真空蒸着装置（真空度 = 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa)、基板温度 = 室温)を用いて、この ITO 電極上に正孔輸送層としての (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン) (TPD) を厚みが 50 nm となるように被覆した。次に、この TPD による正孔輸送層上に、実施例 1 ～ 7 でそれぞれ合成した有機レニウム錯体を厚みが 20 nm となるように被覆蒸着し、発光層を形成した。そして、該発光層上に第一の電子輸送層として、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (BCP) を厚みが 10 nm となるようにして被覆蒸着した。更に、該第一の電子輸送層上に第二の電子輸送層として、アルミニウムキノリン錯体 (Alq) を厚みが 20 nm となるように被覆蒸着し、該アルミニウムキノリン錯体 (Alq) による該第二の電子輸送層上に負極としての Al-Li 合金 (Li の含有量 = 0.5 質量%) を厚みが 50 nm となるよ

うに蒸着した。以上により、7種の有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、いずれも電圧5V以上で色純度の高い赤色発光が観測された。また、印加電圧10Vにおける発光輝度（ cd/m^2 ）と、初期輝度を $100\text{cd}/\text{m}^2$ として定電流測定により有機EL素子の有効半減寿命とを測定した。結果を表3に示す。なお、表3における数字7～13は、実施例7～13を意味し、それぞれの実施例で得られた有機レニウム錯体であることを意味する。

表3

	有機レニウム錯体	輝度 (cd/m^2)	寿命 (時間)
7	$\text{Re}(\text{CO})_4(7,8\text{-benzoquinoline})$	1820	1000
8	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenylpyridine})$	1620	3000
9	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenyloxazoline})$	1630	3000
10	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenylthiozoline})$	1500	2000
11	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-}(2'\text{-thienyl})\text{pyridine})$	1500	2000
12	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-}(2'\text{-thienyl})\text{thiozoline})$	1640	2400
13	$\text{Re}(\text{CO})_4(3\text{-}(2'\text{-thiozolyl})\text{-}2\text{H-pyrane-}2\text{-one})$	1000	3000

【実施例15】

－有機EL素子の作製－

実施例14において、発光層を有機レニウム錯体単独で形成したのを、該有機レニウム錯体と前記構造式(59)で表される4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-ビフェニル(CBP)とを、該有機レニウム錯体1分子(1モル)に対し該CBP99分子(99モル)となるようにして同時蒸着して形成した以外は実施例8と同様にして、7種類の有機EL素子を作製した。

作製した有機EL素子における、ITO電極（正極）及びAl-Li合金（負極）に電圧を印加すると、該有機EL素子においては、いずれも電圧5V以上で色純度の高い赤色発光が観測された。また、印加電圧10Vにおける発光輝度（ cd/m^2 ）と、初期輝度を $100\text{cd}/\text{m}^2$ として定電流測定により有機EL素子の有効半減寿命とを測定した。結果を表4に示す。なお、表4における数字7～13は、実施例7～13を意味し、それぞれの実施例で得られた有機レニウム錯体であることを意味する。

表4

	有機レニウム錯体	輝度 (cd/m^2)	寿命 (時間)
7	$\text{Re}(\text{CO})_4(7,8\text{-benzoquinoline})$	3600	1500
8	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenylpyridine})$	3000	3500
9	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenyloxazoline})$	2800	3500
10	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-phenylthiozoline})$	2860	2500
11	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-}(2'\text{-thienyl})\text{pyridine})$	2200	1500
12	$\text{Re}(\text{CO})_4(2\text{-}(2'\text{-thienyl})\text{thiozoline})$	2020	2500
13	$\text{Re}(\text{CO})_4(3\text{-}(2'\text{-thiozolyl})\text{-}2\text{H-pyrane-}2\text{-one})$	1520	2000

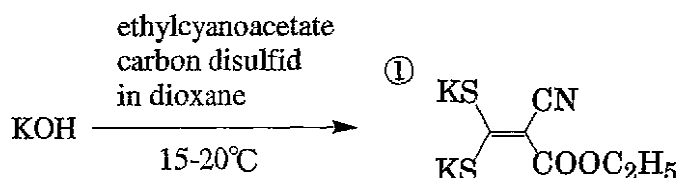
【実施例16】

－Pt(dpphen)(ecda)の合成－

なお、実施例16において、「dpphen」は、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンの略号であり、「ecda」は、1-(エトキシカルボニル)-1-シアノエチレン-2,2-ジチオレート(EDT)の略号である。

(1) $K_2(ecda)$ の合成

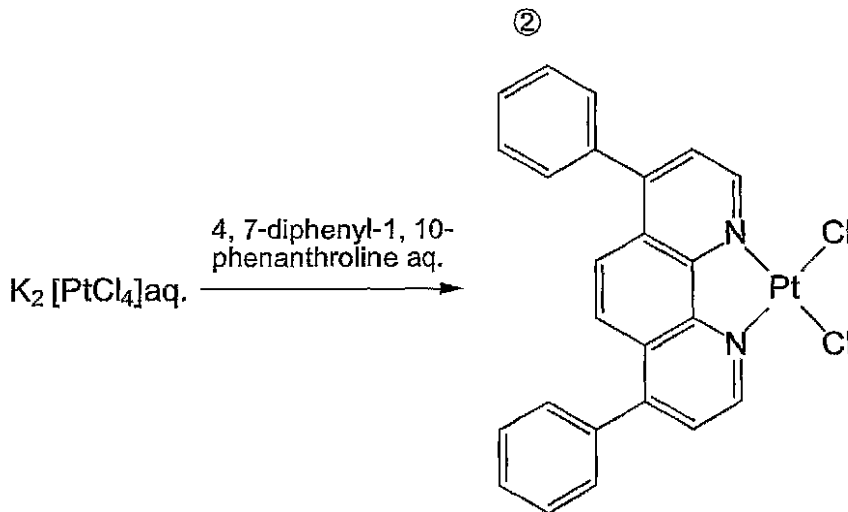
Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1128に記載の方法に従って、水酸化カリウム (KOH) とエチルシアノ酢酸と二硫化炭素とを原料として $K_2(ecda)$ を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、粉々に砕いた水酸化カリウム 11.2 g をジオキサンに添加し、温度を 15~20℃ に保って攪拌しながらジオキサンに溶解した。この溶液にエチルシアノ酢酸 11.3 g と二硫化炭素 7.6 g とをゆっくり添加した。添加終了後 20 分間程度攪拌し、エーテルで希釈すると黄色の沈殿が生成した。これをろ過して、得られた沈殿をジオキサン：エーテル = 1：1 (質量比) の混合溶媒で洗浄し、真空乾燥し、 $K_2(ecda)$ (下記反応式中▲1▼で表される化合物) を合成した。



10

(2) $Pt(dpphen)Cl_2$ の合成

J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625-5627 & J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1127に記載の方法に従って、 $K_2[PtCl_4]$ と、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (dpphen) を原料として $Pt(dpphen)Cl_2$ を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、 $K_2[PtCl_4]$ 1 g を純水に溶解し、加熱した。この溶液に 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (dpphen) 0.8 g を純水に溶かした水溶液をゆっくりと添加した。しばらく攪拌すると沈殿が生成した。これをろ過して集めてアセトンで洗浄し、真空乾燥し、 $Pt(dpphen)Cl_2$ (下記反応式中▲2▼で表される化合物) を合成した。



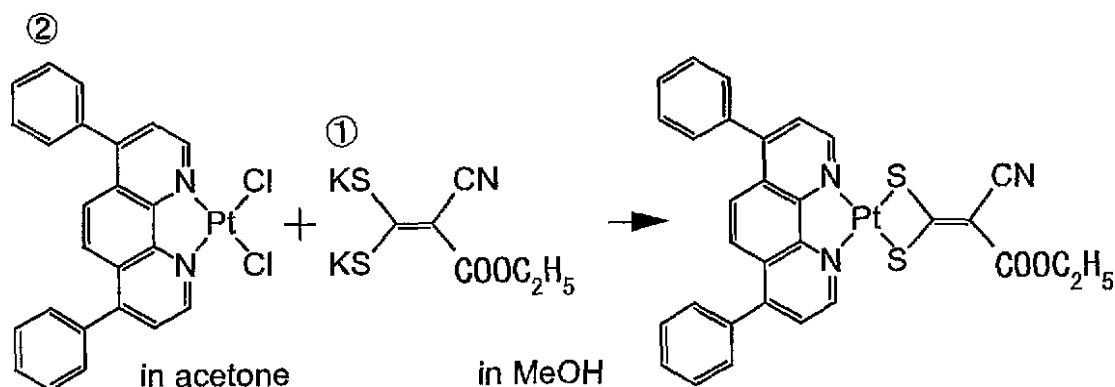
20

30

(3) $Pt(dpphen)(ecda)$ の合成

Coord. Chem. Rev. 97, 1990, 47-64に記載の方法に従って、 $Pt(dpphen)Cl_2$ (上記反応式中▲2▼で表される化合物) を 0.6 g 溶解した溶液に、メタノールに $K_2(ecda)$ (上記反応式中▲1▼で表される化合物) を 0.3 g 溶解した溶液を滴下すると、オレンジ色の沈殿が生成した。遠心分離を行い沈殿 (金属錯体) を析出させ、これをろ過して集めた。得られた有機金属錯体をアセトン、エタノール及びジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥して目的とする有機金属錯体： $Pt(dpphen)(ecda)$ を合成した。

40



【実施例 17】

－有機 EL 素子の作製－

実施例 16 で合成した前記有機金属錯体 (Pt (dpphen) (ecda)) を発光材料として用い、高分子分散型の有機 EL 素子を以下のようにして作製した。即ち、正極としての ITO 電極を形成したガラス基板を、水、アセトン及びイソプロピルアルコールにて超音波洗浄し、UV オゾン処理した後、この ITO 電極上にポリビニルカルバゾール (PV Cz) に、実施例 16 で合成した有機金属錯体 (Pt (dpphen) (ecda)) を 5 質量% ドープした正孔輸送層兼発光層をスピコートにより 50 nm の厚みに被覆した。次に、この正孔輸送層兼発光層上に、真空蒸着装置 (真空度 = 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa)、基板温度 = 室温) を用いて、電子輸送層としてのアルミニウムキノリン錯体 (Alq) を厚みが 20 nm となるように蒸着した。該電子輸送層上に負極としての Al-Li 合金 (Li 含有量 = 0.5 質量%) を厚みが 200 nm となるように蒸着した。以上により、有機 EL 素子を作製した。

作製した有機 EL 素子における ITO 電極 (正極) 及び Al-Li 合金 (負極) に電圧を印加すると、該有機 EL 素子においては、電圧 6 V 以上で赤色発光が観測された。

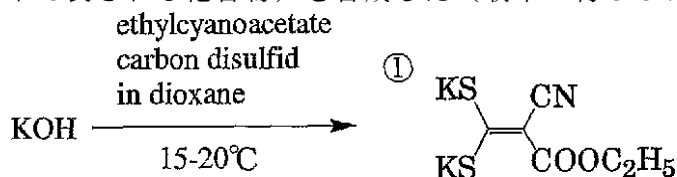
また、印加電圧 10 V における発光輝度 (cd/m^2) と、初期輝度を $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ として定電流測定により前記有機 EL 素子の有効半減寿命とを測定したところ、発光輝度は、 $3300 (\text{cd}/\text{m}^2)$ であり、有効半減寿命は、500 時間であった。

【実施例 18】

－Pt (ジイミン) (ジチオレート) 錯体の合成－

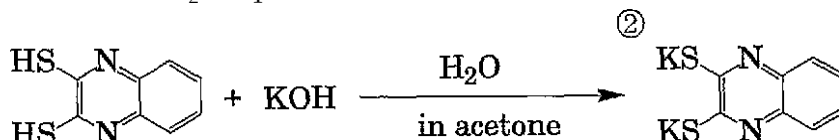
(1) K_2 (ecda) の合成

実施例 16 と同様に、Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1128 に記載の方法に従って、水酸化カリウム (KOH) とエチルシアノ酢酸と二硫化炭素とを原料として K_2 (ecda) を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、粉々に砕いた水酸化カリウム 11.2 g をジオキサンに添加し、温度を $15 \sim 20^\circ\text{C}$ に保って攪拌しながらジオキサンに溶解した。この溶液にエチルシアノ酢酸 11.3 g と二硫化炭素 7.6 g とをゆっくり添加した。添加終了後 20 分間程度攪拌し、エーテルで希釈すると黄色の沈殿が生成した。これをろ過して、得られた沈殿をジオキサン：エーテル = 1 : 1 (質量比) の混合溶媒で洗浄し、真空乾燥し、 K_2 (ecda) (実施例 16 における上記反応式中 ▲ 1 ▼ で表される化合物) を合成した (収率：約 83%)。

(2) K_2 (qdt) の合成

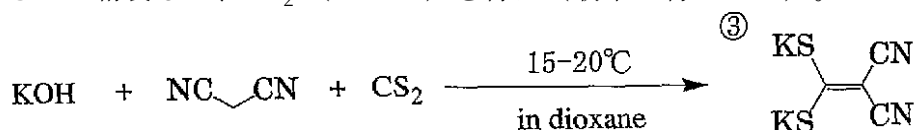
Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1128 に記載の方法に従って、アセトン 100 ml、2,3-キノキサリンジチオール (qdt) 2 g を 200 ml 三角フラスコに入れた。そこに水酸化カリウム粒を 5 g 入れ、30 分間攪拌した。純水を 2~3 滴フラスコ内に滴下して常温で 10 時間攪拌した。析出した黄色目的物を濾

取し、真空乾燥して、 K_2 (q d t) を得た (収率：約 80%)。



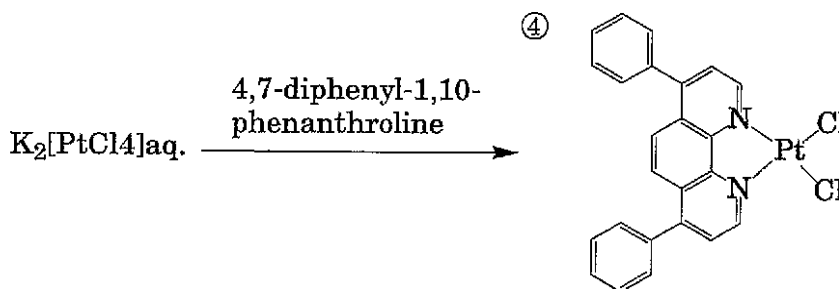
(3) K_2 (d c e) の合成

Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1123-1128に記載の方法に従って、粉々に砕いた KOH 11.22 g を 100 ml ジオキサンに入れた。温度を 15~20℃ に保って攪拌しながらジオキサン 50 ml に溶かしたマロノニトリル 6.6 g と、二硫化炭素 7.6 g をゆっくり加えた。添加し終わってから 20 分間程度攪拌し、エーテル 250 ml で希釈した。黄色の沈殿が生成する。これをろ過して、ジオキサン-エーテル 1:1 溶媒で洗い真空乾燥する。少量の水に溶かして、1-プロパノールで析出させて精製して、 K_2 (d c e) を得た (収率：約 80%)。



(4) $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ の合成

実施例 16 と同様に、J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625-5627 & J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1127に記載の方法に従って、 $K_2[\text{PtCl}_4]$ と、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (dpphen) を原料として $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ を合成した。即ち、以下の反応式に示す通り、 $K_2[\text{PtCl}_4]$ 1 g (2.4 mmol) を純水に溶解し、加熱した。この溶液に 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (dpphen) 0.8 g (2.4 mmol) を純水に溶かした水溶液をゆっくりと添加した。しばらく攪拌すると沈殿が生成した。これをろ過して集めてアセトンで洗浄し、真空乾燥し、 $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ (実施例 16 における上記反応式中 ▲2▼ で表される化合物) を合成した。



(5) $\text{Pt}(\text{tmp phen})\text{Cl}_2$ (▲5▼) の合成

前記 (4) $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ の合成において、原料として、3,4,7,8-テトラメチル-1,10-フェナントロリン (tmp phen) を使用した以外は同様にして $\text{Pt}(\text{tmp phen})\text{Cl}_2$ (▲5▼) を合成した (収率：約 90%)。

(6) $\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2$ (▲6▼) の合成

前記 (4) $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ の合成において、原料として、1,10-フェナントロリン (phen) を使用した以外は同様にして $\text{Pt}(\text{phen})\text{Cl}_2$ (▲6▼) を合成した (収率：約 90%)。

(7) $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (▲7▼) の合成

前記 (4) $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ の合成において、原料として、2,2'-ジピリジル (bpy) を使用した以外は同様にして $\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (▲7▼) を合成した (収率：約 79%)。

(8) $\text{Pt}(\text{bcp})\text{Cl}_2$ (▲8▼) の合成

前記 (4) $\text{Pt}(\text{dpphen})\text{Cl}_2$ の合成において、原料として、バソクプロイン

(bathocuproine (bcp)) を使用した以外は同様にして Pt (bcp) Cl₂ (▲8▼) を合成した (収率: 約 65%)。

(9) Pt (4dmbpy) Cl₂ (▲9▼) の合成

前記 (4) Pt (dpphen) Cl₂ の合成において、原料として 4, 4'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル (4dmbpy) を使用した以外は同様にして Pt (4dmbpy) Cl₂ (▲9▼) を合成した (収率: 約 79%)。

(10) Pt (5dmbpy) Cl₂ (▲10▼) の合成

前記 (4) Pt (dpphen) Cl₂ の合成において、原料として 5, 5'-ジメチル-2, 2'-ジピリジル (5dmbpy) を使用した以外は同様にして Pt (5dmbpy) Cl₂ (▲10▼) を合成した (収率: 約 79%)。

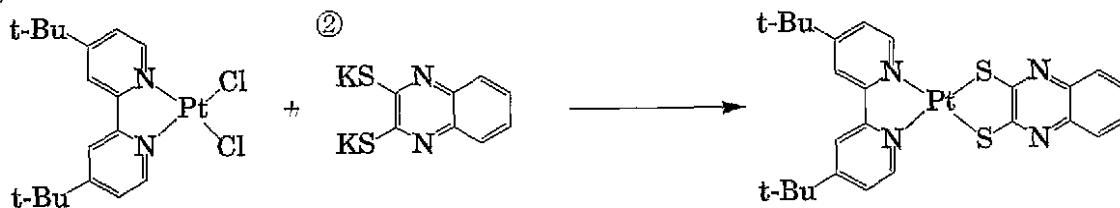
(11) Pt (4dpbpy) Cl₂ (▲11▼) の合成

前記 (4) Pt (dpphen) Cl₂ の合成において、原料として 4, 4'-ジ tert-ブチル-2, 2'-ジピリジル (4dpbpy) を使用した以外は同様にして Pt (4dpbpy) Cl₂ (▲11▼) を合成した (収率: 約 95%)。

(12) Pt (dbbpy) (qdt) の合成

アセトンに前記 ▲11▼ で表される化合物を 0.6 g 溶解させた。これに、メタノールに前記 ▲2▼ で表される化合物を 1.0 g 溶解させたものを、滴下した。オレンジ色の沈殿が生成した。析出した固体を濾取し、水、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄して、真空乾燥した (収率: 約 90%)。なお、反応は、Coord. Chem. Rev. 97、1990、47-64 に記載されている方法に従った。

⑪



これと同様の方法で、前記ジチオレート配位子 ▲1▼～▲3▼と、Pt (ジイミン) Cl₂ ▲4▼～▲11▼との組合せから、24種類の有機白金錯体を合成した。24種の有機白金錯体について発光スペクトルを測定した結果としての発光スペクトルデータのグラフを図9～32に示した。

発光スペクトルは、以下のようにして測定した。即ち、24種類の有機白金錯体をポリエステル系樹脂 (光学不活性) に2質量%分散し、スピコートによりガラス基板上に塗布した。常圧、130℃で5時間加熱し、溶媒を蒸発させることにより均一な薄膜を得た。このサンプルに波長365nmの紫外線を照射して発光スペクトルを測定した。検出器としてMINOLTA社製、Spectroradiometer CS-1000を用いた。

なお、比較実験として、Pt (ジイミン) (アロマティックジチオレート) を合成して、スペクトルその他の物性、特性を比較した。

(1) Pt (4dmbpy) (tdt) の合成

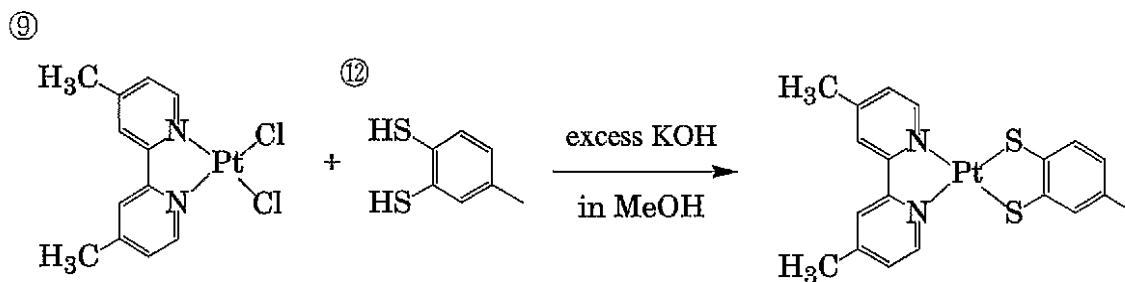
J. Am. Chem. Soc. 1996、118、1949-1960に記載の方法に従い、72ml DMSOを丸底フラスコに入れてN₂ガス置換した。ここに、前記 ▲9▼ Pt (4dmbpy) Cl₂ 0.5gを入れて加熱して溶解させた。試薬ビンに2ml メタノールを入れて、そこに0.2gのKOHと、▲12▼ 3, 4-トルエンジチオール (tdt) 0.3gをいれて攪拌した。これを丸底フラスコに滴下した。すると、溶液が赤色に変化し、すぐに沈殿が生成した。そこから約20分間攪拌した後、放冷した。冷えた反応系に過剰の純水を加えた。暗赤色の析出物を濾過して取り出し、繰り返し純水とジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥した (収率: 約 32%)。

10

20

30

40



得られたPt(4dmbpy)(tdt)は、溶液状態で強い感光性があり、外光下で放置すると完全に分解してしまった。

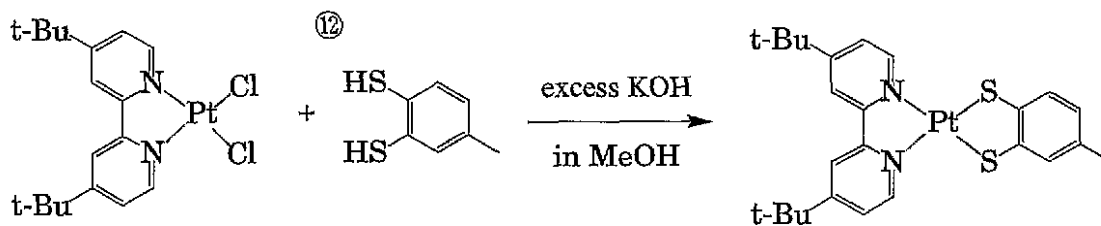
10

(2) Pt(dpby)(tdt)の合成

J. Am. Chem. Soc. 1996、118、1949-1960に記載の方法に従い、72ml DMSOを丸底フラスコに入れてN₂ガス置換した。ここに、前記▲11▼Pt(dpby)Cl₂ 0.6gを入れて加熱して溶解させた。試薬ビンに2mlメタノールを入れて、そこに0.3gのKOHと、▲12▼3,4-トリエチチオール(tdt) 0.4gをいれて攪拌した。これを丸底フラスコに滴下した。すると、溶液が赤色に変化し、すぐに沈殿が生成した。そこから約20分間攪拌した後、放冷した。冷えた反応系に過剰の純水を加えた。暗赤色の析出物を濾過して取り出し、繰り返し純水とジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥した(収率:約45%)。

⑪

20



得られたPt(dpby)(tdt)は、溶液状態で強い感光性があり、外光下で放置すると完全に分解してしまった。

なお、これら2種の比較実験の有機白金錯体について、上記同様に発光スペクトルを測定し、その結果としての発光スペクトルデータのグラフを図33~34に示した。

30

以上得た、本発明の24種類の有機白金錯体の中の4種類を用い、また、比較の2種類の有機白金錯体を用いて発光寿命測定を行った。具体的には、これらの各有機白金錯体をポリビニルカルbazールに4質量%分散させ、スピコートによりガラス基板上に塗布した。常圧、130℃で5時間バークし、溶媒を蒸発させることで均一な薄膜を得た。測定は、浜松ホトニクス社製、ストリークカメラC5094を用い、窒素レーザー励起(波長337nm)によって行った。測定時はサンプル室を真空にし、空気の影響を除いた。錯体の発光寿命は測定した時間分解スペクトルから、次式(1)により算出した。

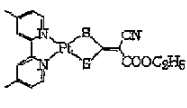
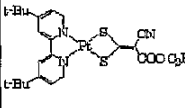
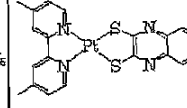
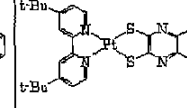
$$\text{Log } I(t) = -t/\tau + \text{log } I_0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

(I(t): 時間tの時の発光強度、I₀: t=0の時の発光強度、τ: 発光寿命)

また、熱失活の度合いを見積もるために室温と低温で発光強度を比較した。サンプルは、前記発光寿命測定を行ったサンプルをそのまま用いた。結果を表5及び表6に示した。

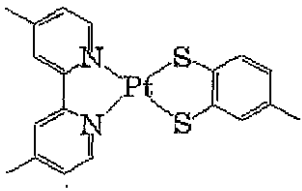
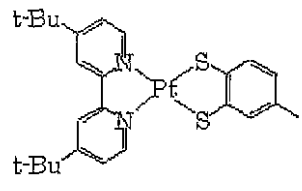
40

表 5

Complex	Pt(4dmbpy)(ecda)	Pt(dbbpy)(ecda)	Pt(4dmbpy)(qdt)	Pt(dbbpy)(qdt)
Molecular Formula	$C_{18}N_5S_2O_3H_{17}Pt$	$C_{24}N_5S_2O_3H_{23}Pt$	$C_{20}N_4S_2H_{16}Pt$	$C_{26}N_4S_2H_{22}Pt$
Molecular Weight	566.26	650.36	571.27	655.37
Structure				
r.t. Life Time	0.13 μ s, 1.55 μ s	0.27 μ s, 1.29 μ s	0.10 μ s, 3.74 μ s	0.49 μ s, 3.57 μ s
I_{300K}/I_{6K}	0.92	0.84	0.84	0.94
PL Wave Length	609nm	576nm	574nm	579nm

10

表 6

Complex	Pt(4dmbpy)(tdt)	Pt(dbbpy)(tdt)
Molecular Formula	$C_{19}N_5S_2H_{18}Pt$	$C_{25}N_5S_2H_{30}Pt$
Molecular Weight	533.27	617.37
Structure		
r.t. Life Time	0.13 μ s, 2.44 μ s	0.16 μ s, 1.87 μ s
I_{300K}/I_{6K}	0.52	0.31
PL Wave Length	683nm	700nm

20

表 5 及び表 6 においては、上から順に錯体名、分子式、分子量、分子構造、室温の光励起発光減衰時間（2 成分）、室温発光強度と 6 K 発光強度の比、光励起で測定した PL スペクトルのピーク波長を表している。発光減衰時間が 2 つ記載されているのは、この白金錯体の発光減衰曲線が 2 成分系であったため、前者に 1 s t 成分の減衰時間を、後者に 2 n d 成分の減衰時間を表している。

表 5 の結果から明らかなように、発光寿命は錯体配位子により大きな違いは無く、その値は 5 μ s 以下と非常に短く、りん光発光としては非常に短い減衰時間を持っていることがわかる。このことは、有機 E L 素子の発光材料としても好適であるといえる。また、室温発光強度と 6 K 発光強度の比は、6 K の強度を「1」としたときの、室温の発光強度の相対値を示している（この値が 1 に近いほど熱失活が少ないと考えられる）。すべてが 0. 8 以上の値を示しており、熱失活が非常に小さいことがわかる。

40

一方、比較の場合は、発光寿命は錯体配位子により大きな違いは無く、その値は 5 μ s 以下とりん光発光としては非常に短いものの、室温発光強度と 6 K 発光強度の比は、0. 5、0. 3 と小さく、熱失活が大きいことがわかる。

【実施例 19】

素子基板としては、ITO（シート抵抗値 10 Ω /□）膜付きガラス基板を使用した。基板は純水、アセトン、純水、IPA の順に各 15 分づつ超音波洗浄し、UV オゾン処理を施した。正孔輸送層、発光層は MIKASA 社製 SPIN COATER 1H-d3 を使用して、スピコートにより製膜を行った。成膜条件は正孔輸送層（PEDOT）、発光層（PVK+PBD+Pt 錯体）ともに 1 s t : 1000 rpm, 10 s, 2 n d : 2

50

500 rpm, 60 sで行い、それぞれ150℃、10時間、120℃に時間ベークして有機溶剤を除いた。発光層を塗布する際は、溶液を0.2 μmのフィルターに通して、溶け残った有機材料や固形の不純物を取り除いている。ベークにはPasolina社製TYO-300を用い、常圧、大気中で行った。正孔ブロッキング層および陰極は抵抗加熱型の真空蒸着装置（アルバック社製、VPC-410）を使用して成膜した。正孔ブロッキング層成膜時は真空度 10^{-4} Pa、蒸着速度0.1~0.2 nm/sで、陰極成膜時は真空度 10^{-4} Pa、蒸着速度1~2 nm/sで成膜を行った。陰極を蒸着後、大気開放し、窒素置換されたグローボックス内に素子を搬送、グローボックス内にて2液性エポキシ系接着剤（アラルダイト）でガラス板と基板を接着し、封止した。作製した素子の発光部面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ であり、有機EL素子の層構成は、以下の通りである。

ガラス/ITO/PEDOT(100 nm)/発光層(PVK+PBD+Pt錯体)(50 nm)/BCP(20 nm)/AlLi(100 nm)

作製した有機EL素子の特性を表7及び表8に示した。なお、これらの表において、輝度は、12 Vを印加した際の値を、素子寿命は、輝度100 cd/m²から定電流駆動した際の輝度半減時間を示している。

表7

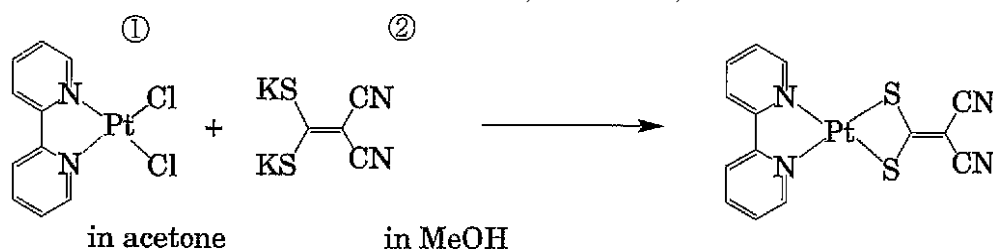
Complex	Luminance (cd/m ²)	Life (hour)
Pt(4dmbpy)(ecda)	2168	330
Pt(dbppy)(ecda)	2615	300
Pt(4dmbpy)(qdt)	5295	500
Pt(dbppy)(qdt)	6365	510

表8

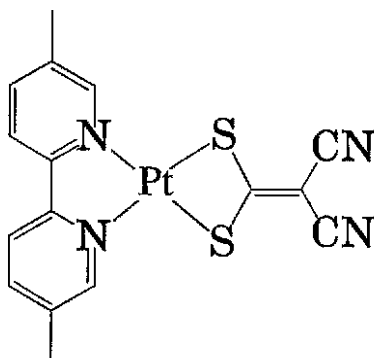
Complex	Luminance (cd/m ²)	Life (hour)
Pt(4dmbpy)(tdt)	394	50
Pt(dbppy)(tdt)	104	20

【実施例20】

以下のようにして、Pt(2,2'-bipyridine)(1,1-dicyano-2,2-dithio-ethylene)錯体(PT-001)を合成した。即ち、15 mlアセトンに、J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5625-5627 & J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1127に記載の方法により合成した▲1▼で表される化合物を、0.422 g溶解した。10 mlメタノールに、Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1107-1123-1128に記載の方法により合成した▲2▼で表される化合物を、0.218 g溶解させ、滴下した。すると、オレンジ色の沈殿が生成した。遠心分離を行って有機金属錯体を析出させ濾取した。これをアセトン、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥した(Coord. Chem. Rev. 97, 1990, 47-64参照)。

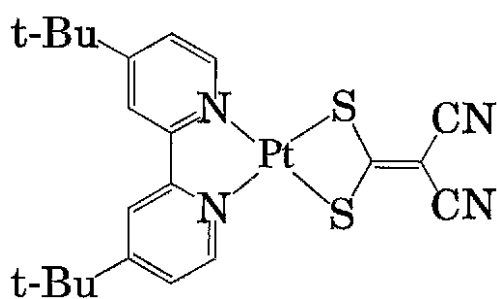


また、前記▲ 1 ▼で表される化合物、前記▲ 2 ▼で表される化合物を適宜変更することにより、上記同様にして、有機金属（白金）錯体（りん光発光材料）を合成した（PT-002～PT-007）。



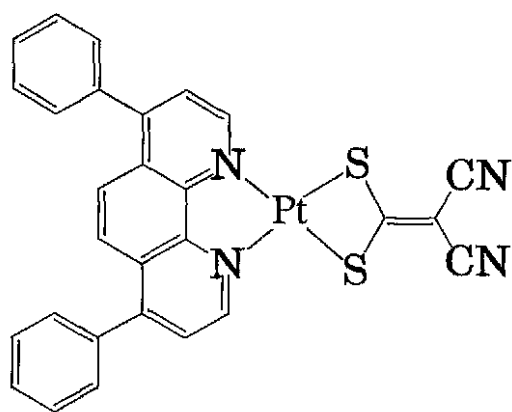
PT-002

10



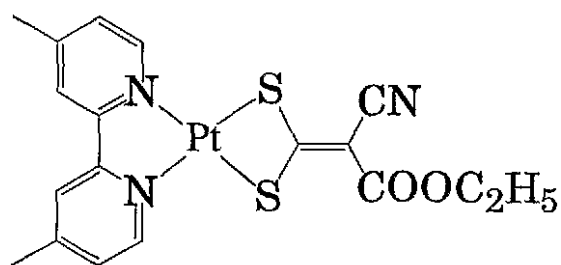
PT-003

20



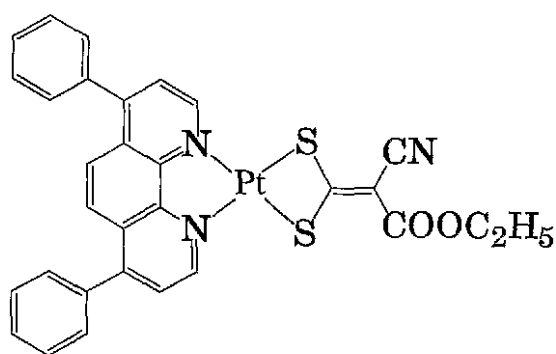
PT-004

10



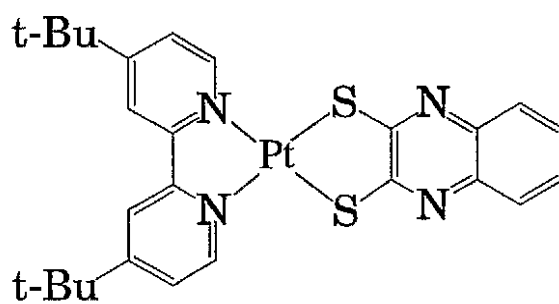
PT-005

20



PT-006

30



PT-007

40

50

次に、合成した有機白金錯体（PT-001～PT-007）の粉末の発光波長を表9に示した。波長は、365nmの励起光を照射して観測した発光スペクトルのピーク波長を示している。

表9

錯体名	発光波長(nm)
PT-001	647nm
PT-002	599nm
PT-003	682nm
PT-004	630nm
PT-005	665nm
PT-006	600nm
PT-007	650nm

10

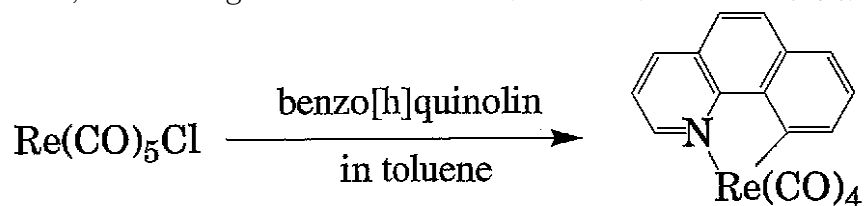
次に、合成した有機白金錯体を用いた色変換層を作製し、400nm、450nm、500nmの光を色変換すると、色変換層からそれぞれ表9と一致する発光が、高い変換効率で観測され、光に対する耐性も1000時間の露光に対して、露光前の変換効率を基準として1%以下の劣化で、非常に良好であった。また、色変換層が蛍光染料を用いたものと比較して半分以下の薄さとなったため、これを用いた有機EL素子を作製したところ、該色変換層からの浸出物が低減され素子の不発光が抑制された結果、素子の寿命が向上した。

20

【実施例21】

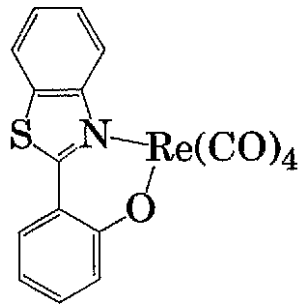
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 2.5gと、ベンゾ[h]キノリン1.5gをアルゴンで脱気した生成済みトルエン中で数時間、攪拌、還流した。トルエンをエバポレートして残った混合物に温ヘキサンを加えて目的物を抽出した。得られた黄色粗生成物をヘキサンで数回再結晶することで未反応のベンゾキノリンを除いた。質量分析で目的とする有機レニウム錯体（RE-001）を得た（Peter Spellane, and Richard J. Watts, Inorg. Chem. 32 (1993) 5633参照）。

30



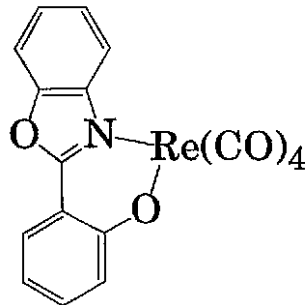
また、上記同様にして、有機レニウム錯体（りん光発光材料）を合成した（RE-002～004）。

40



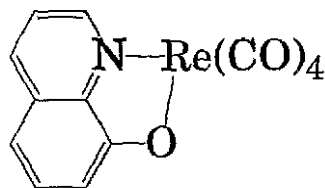
RE-002

10



RE-003

20



RE-004

次に、合成した有機レニウム錯体（RE-001～004）の粉末の発光波長を表10に示した。波長は、365nmの励起光を照射して観測した発光スペクトルのピーク波長を示している。

30

表10

錯体名	発光波長(nm)
RE-001	615nm
RE-002	532nm
RE-003	530nm
RE-004	653nm

40

次に、合成した有機白金錯体を用いた色変換層を実施例20と同様にして作製し、400nm、450nm、500nmの光を色変換すると、色変換層からそれぞれ表10と一致する発光が、高い変換効率で観測され、光に対する耐性も1000時間の露光に対して、露光前の変換効率を基準として1%以下の劣化で、非常に良好であった。また、色変換層が蛍光染料を用いたものと比較して半分以下の薄さとなったため、これを用いた有機EL素子を作製したところ、該色変換層からの浸出物が低減され素子の不発光が抑制された結果、素子の寿命が向上した。

なお、ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

50

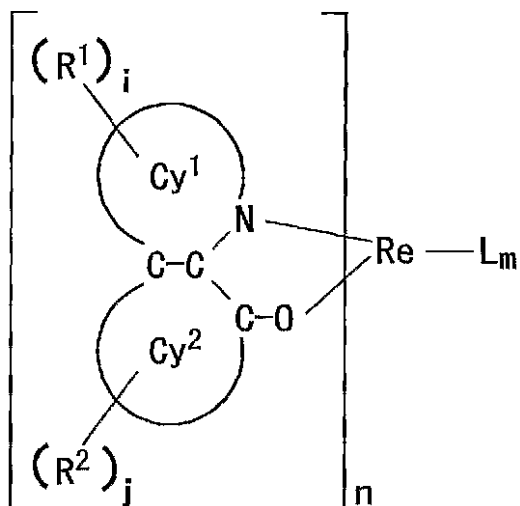
(付記 1) レニウム (Re) 原子と、該レニウム (Re) 原子に配位結合する窒素原子及び酸素原子を有し、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有してなる一の配位子と、前記レニウム (Re) 原子に、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、かつ該有機金属錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有することを特徴とする有機金属錯体。

(付記 2) 一の配位子における、レニウム (Re) 原子に配位結合する窒素原子が、一の環状構造の一部であり、該一の配位子における、レニウム (Re) 原子に配位結合する酸素原子が、他の環状構造の一部である炭素原子と結合した付記 1 に記載の有機金属錯体。

(付記 3) 一の環状構造及び他の環状構造が、5 員環及び 6 員環から選択され、それぞれにおける少なくとも 1 つの炭素原子どうしが互いに結合した、又はそれぞれにおける少なくとも 1 つの炭素原子を互いに共有した付記 2 に記載の有機金属錯体。

(付記 4) 一の配位子とレニウム (Re) 原子との間で電子軌道の重なりがあり、相互に電子の受け渡しが可能である付記 1 から 3 のいずれかに記載の有機金属錯体。

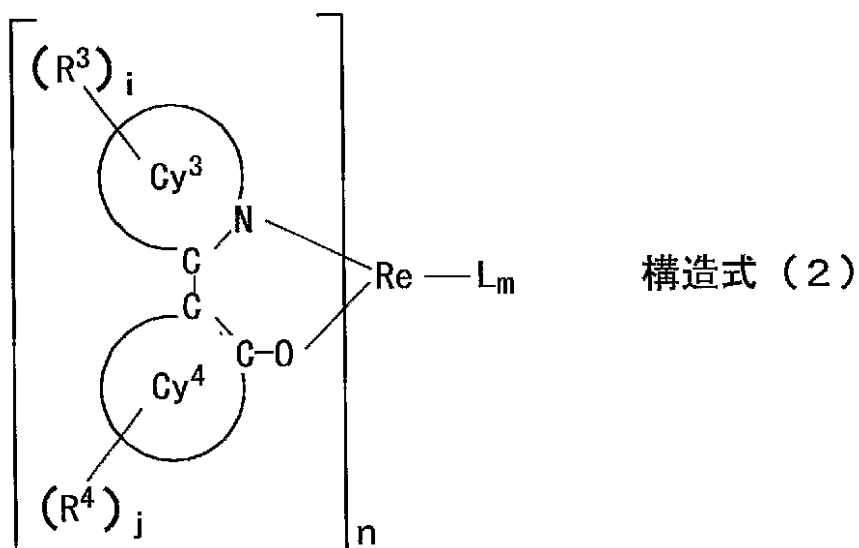
(付記 5) 下記構造式 (1) で表される付記 1 から 4 のいずれかに記載の有機金属錯体。



構造式 (1)

前記構造式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 i 及び j は、整数を表す。 Cy^1 は、レニウム (Re) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 と共有される 2 個の C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、レニウム (Re) 原子に結合している O 原子と結合すると共に、 Cy^1 と共有される前記 2 個の C 原子を含む他の環状構造を表す。 n は、 Cy^1 及び Cy^2 を含み、レニウム (Re) 原子に二座配位する一の配位子のレニウム (Re) 原子に配位する配位数 1 ~ 3 のいずれかを表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0 ~ 4 の整数を表す。

(付記 6) 下記構造式 (2) で表される付記 1 から 4 のいずれかに記載の有機金属錯体。

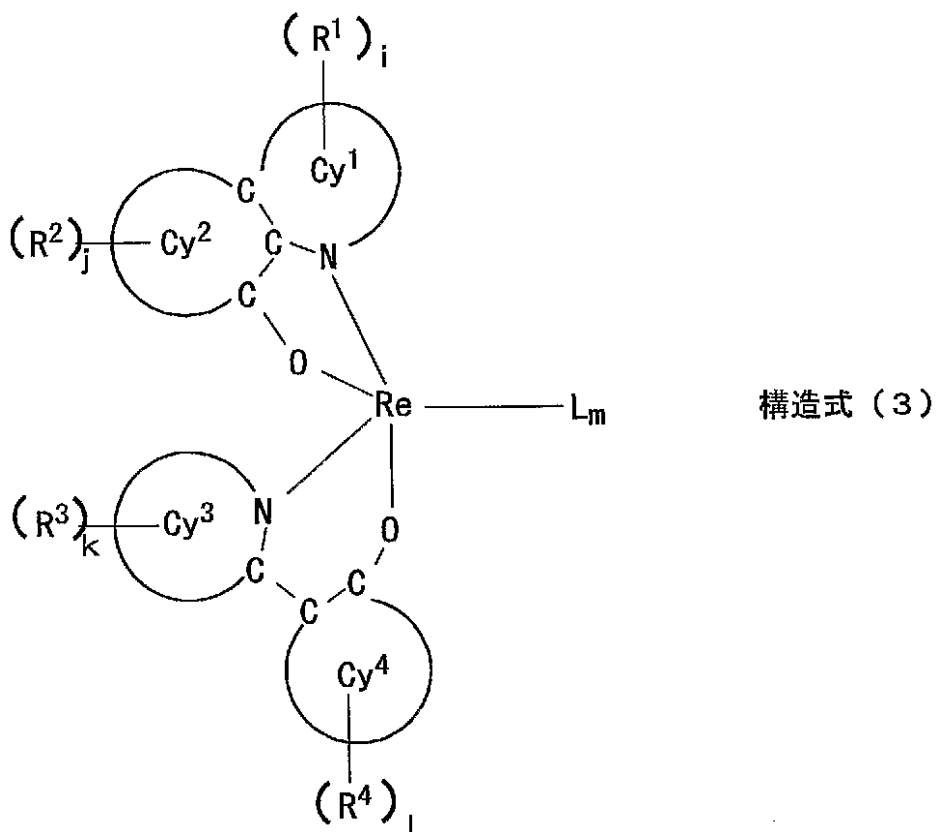


10

前記構造式 (2) 中、 R^3 及び R^4 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 i 及び j は、整数を表す。 Cy^3 は、レニウム (Re) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^4 における C 原子と結合する炭素原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^4 は、レニウム (Re) 原子に結合している O 原子と結合する炭素原子と、 Cy^3 における炭素原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。 n は、 Cy^3 及び Cy^4 を含み、レニウム (Re) 原子に二座配位する一の配位子のレニウム (Re) 原子に配位する配位数 1～3 のいずれかを表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4 の整数を表す。

20

(付記 7) 下記構造式 (3) で表される付記 1 から 4 のいずれかに記載の有機金属錯体。



30

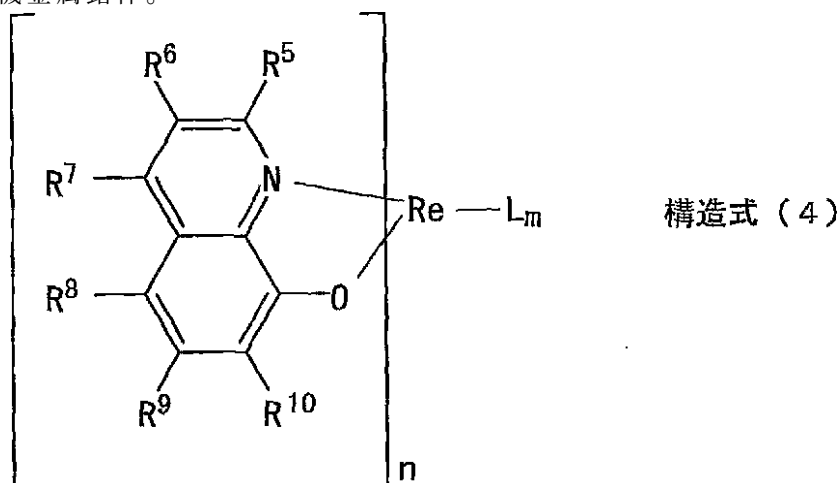
40

前記構造式 (3) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 i 、 j 、 k 及び l は、整数を表す。 Cy^1 は、レニウム

50

(Re) 原子に配位するN原子と、該N原子と結合しかつCy²と共有される2個のC原子とを含む一の環状構造を表す。Cy²は、レニウム(Re)原子に結合しているO原子と結合すると共に、Cy¹と共有される前記2個のC原子を含む他の環状構造を表す。Cy³は、レニウム(Re)原子に配位するN原子と、該N原子と結合しかつCy⁴におけるC原子と結合する炭素原子とを含む一の環状構造を表す。Cy⁴は、レニウム(Re)原子に結合しているO原子と結合する炭素原子と、Cy³における炭素原子と結合するC原子とを含む他の環状構造を表す。Lは、該レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。mは、1~2を表す。

(付記8) 有機レニウム錯体が、下記構造式(4)で表される付記1から5のいずれかに記載の有機金属錯体。



前記構造式(4)中、R⁵~R¹⁰は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。nは、配位子の数を表す。Lは、該レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。mは、0~4の整数を表す。

(付記9) 他の配位子が、ハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基、ヒドロキシアール基、フェニルイソシアニド基、ピロジル基、アセチルセトナト基、2,2'-ビピリジル基、1,10-フェナントロリン基、シクロメタレート・リガンド基、及びトリフェニルホスフィン基から選択される付記1から8のいずれかに記載の有機金属錯体。

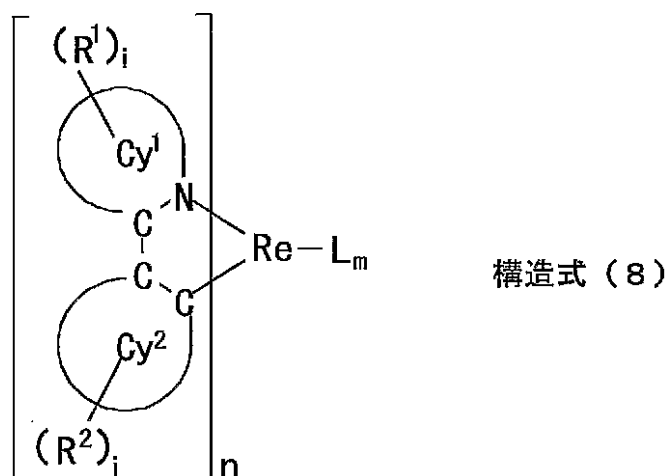
(付記10) レニウム(Re)原子と、該レニウム(Re)原子に配位結合する窒素原子及び炭素原子を有し、π共役部分を少なくとも1つ有してなる一の配位子と、前記レニウム(Re)原子に、該レニウム(Re)原子の配位数を飽和させ、かつ該有機金属錯体全体の電荷を中性に保つように配位する他の配位子とを有することを特徴とする有機金属錯体。

(付記11) 一の配位子における、レニウム(Re)原子に配位結合する窒素原子が、一の環状構造の一部であり、該一の配位子における、レニウム(Re)原子に配位結合する炭素原子が、他の環状構造の一部である付記10に記載の有機金属錯体。

(付記12) 一の環状構造及び他の環状構造が、5員環及び6員環から選択され、それぞれにおける少なくとも1つの炭素原子どうしが互いに結合した、又はそれぞれにおける少なくとも1つの炭素原子を互いに共有した付記11に記載の有機金属錯体。

(付記13) 一の配位子とレニウム(Re)原子との間で電子軌道の重なりがあり、相互に電子の受け渡しが可能である付記10から12のいずれかに記載の有機金属錯体。

(付記14) 下記構造式(8)で表される付記10から13のいずれかに記載の有機金属錯体。

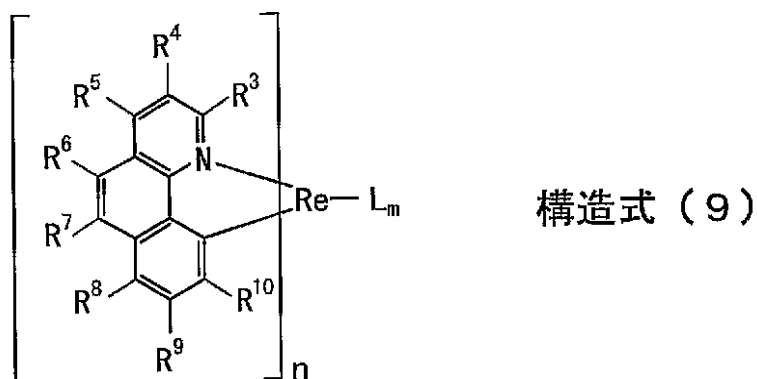


10

前記構造式 (8) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 i 及び j は、整数を表す。 Cy^1 は、レニウム (Re) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 における C 原子と結合する C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、レニウム (Re) 原子に結合している C 原子と、該 C 原子と結合しかつ Cy^1 における C 原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。 n は、 Cy^1 及び Cy^2 を含み、レニウム (Re) 原子に二座配位する一の配位子のレニウム (Re) 原子に配位する配位数 1～3 のいずれかを表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4 の整数を表す。

20

(付記 15) 下記構造式 (9) で表され、一の配位子が 7, 8-ベンゾキノリン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。

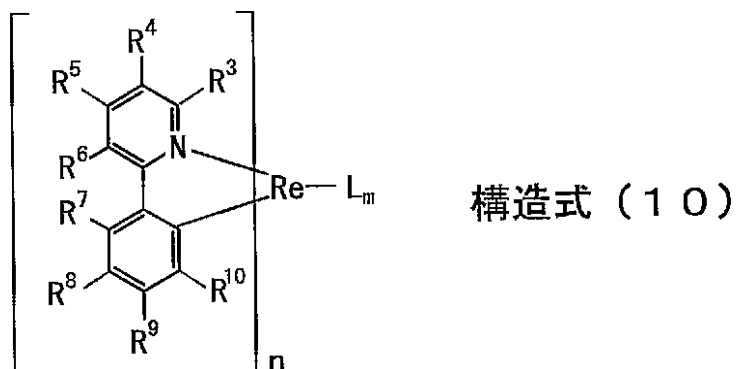


30

前記構造式 (9) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3 の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4 の整数を表す。

40

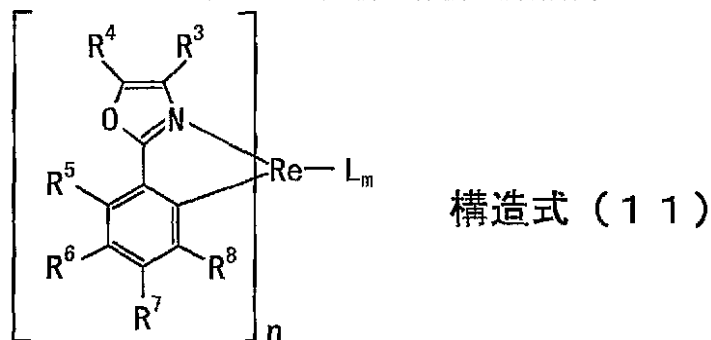
(付記 16) 下記構造式 (10) で表され、一の配位子が 2-フェニルピリジン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。



10

前記構造式 (10) 中、 $R^3 \sim R^{10}$ は、互いに同一であってもよいし、異なっているもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

(付記 17) 下記構造式 (11) で表され、一の配位子が 2-フェニルオキサゾリン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。

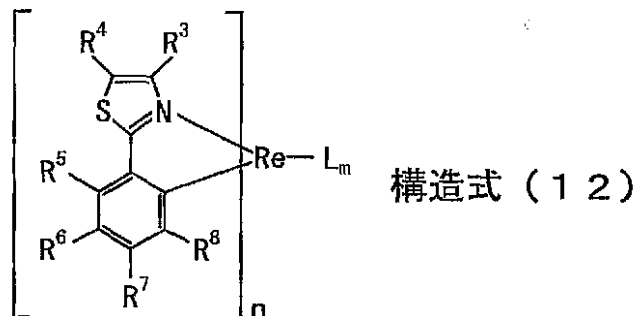


20

前記構造式 (11) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なっているもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

30

(付記 18) 下記構造式 (12) で表され、一の配位子が 2-フェニルチオゾリン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。



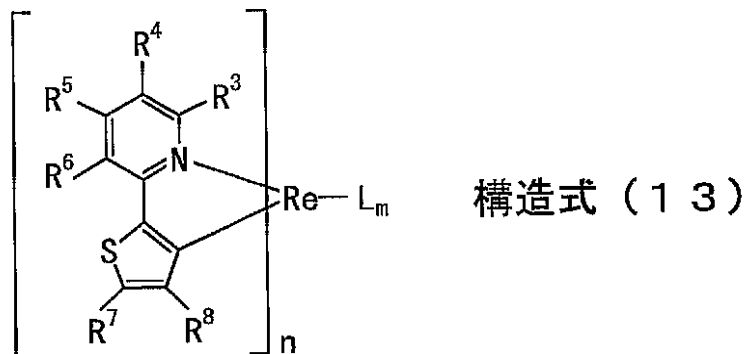
40

前記構造式 (12) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なっているもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

(付記 19) 下記構造式 (13) で表され、一の配位子が 2-(2'-チエニル)ピリ

50

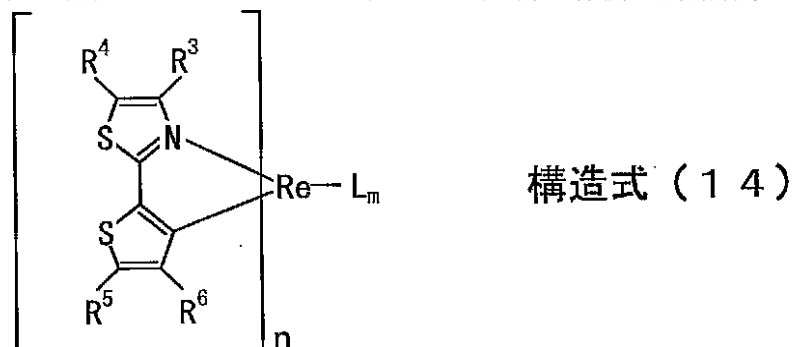
ジン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。



10

前記構造式 (13) 中、 $R^3 \sim R^8$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

(付記 20) 下記構造式 (14) で表され、一の配位子が 2-(2'-チエニル)チオゾリン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。

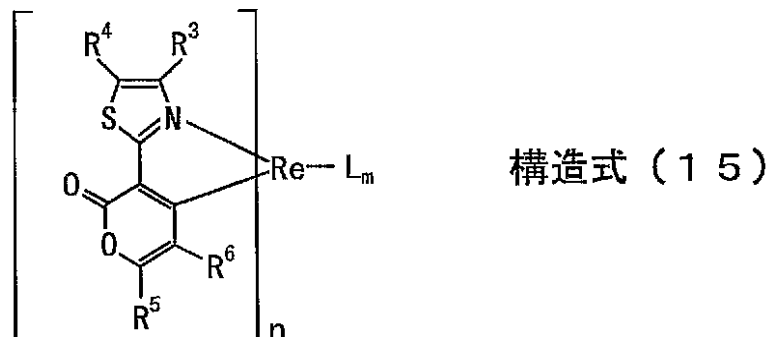


20

前記構造式 (14) 中、 $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

30

(付記 21) 下記構造式 (15) で表され、一の配位子が 3-(2'-チオゾリル)-2H-ピラン-2-オン骨格を含む付記 10 から 13 のいずれかに記載の有機金属錯体。

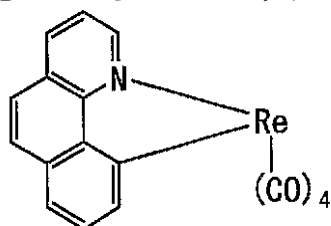


40

前記構造式 (15) 中、 $R^3 \sim R^6$ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表し、更に置換基で置換されていてもよく、また、これらの中で隣接するものどうしが互いに連結し、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子のいずれを含む芳香族環を形成してもよい。 n は、1～3の整数を表す。 L は、該レニウム (Re) 原子の配位数を飽和させ、錯体全体の電荷を中性に保つ他の配位子を表す。 m は、0～4の整数を表す。

50

(付記 2 2) 下記構造式 (1 6) で表される $\text{Re}(\text{CO})_4$ (7, 8-ベンゾキノリン) 錯体である付記 1 0 から 1 3 のいずれかに記載の有機金属錯体。



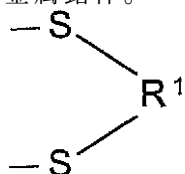
構造式 (1 6)

(付記 2 3) 他の配位子が、ハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基、ヒドロキシアルキル基、フェニルイソシアニド基、ピロジル基、アセチルセトナト基、2, 2'-ビピリジル基、1, 10-フェナントロリン基、シクロメタレート・リガンド基、及びトリフェニルホスフィン基から選択される付記 1 0 から 2 2 のいずれかに記載の有機金属錯体。

(付記 2 4) 8 族金属元素から選択される少なくとも 1 種の 8 族金属原子と、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有し、前記 8 族金属原子に配位する一の配位子と、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択され、該 8 族金属原子に配位するジチオレート配位子とを有することを特徴とする有機金属錯体。

(付記 2 5) 一の配位子が、8 族金属原子の配位数を飽和させ、有機金属錯体全体の電荷を中性に保つように該 8 族金属原子に配位結合した付記 2 4 に記載の有機金属錯体。

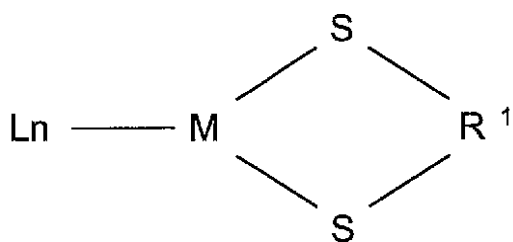
(付記 2 6) ジチオレート配位子が、下記構造式で表される付記 2 4 から 2 5 のいずれかに記載の有機金属錯体。



ジチオレート系配位子

前記構造式中、 R^1 は、2 価の脂肪族系有機基又は 2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

(付記 2 7) 下記構造式 (1 7) で表される付記 2 4 から 2 6 のいずれかに記載の有機金属錯体。

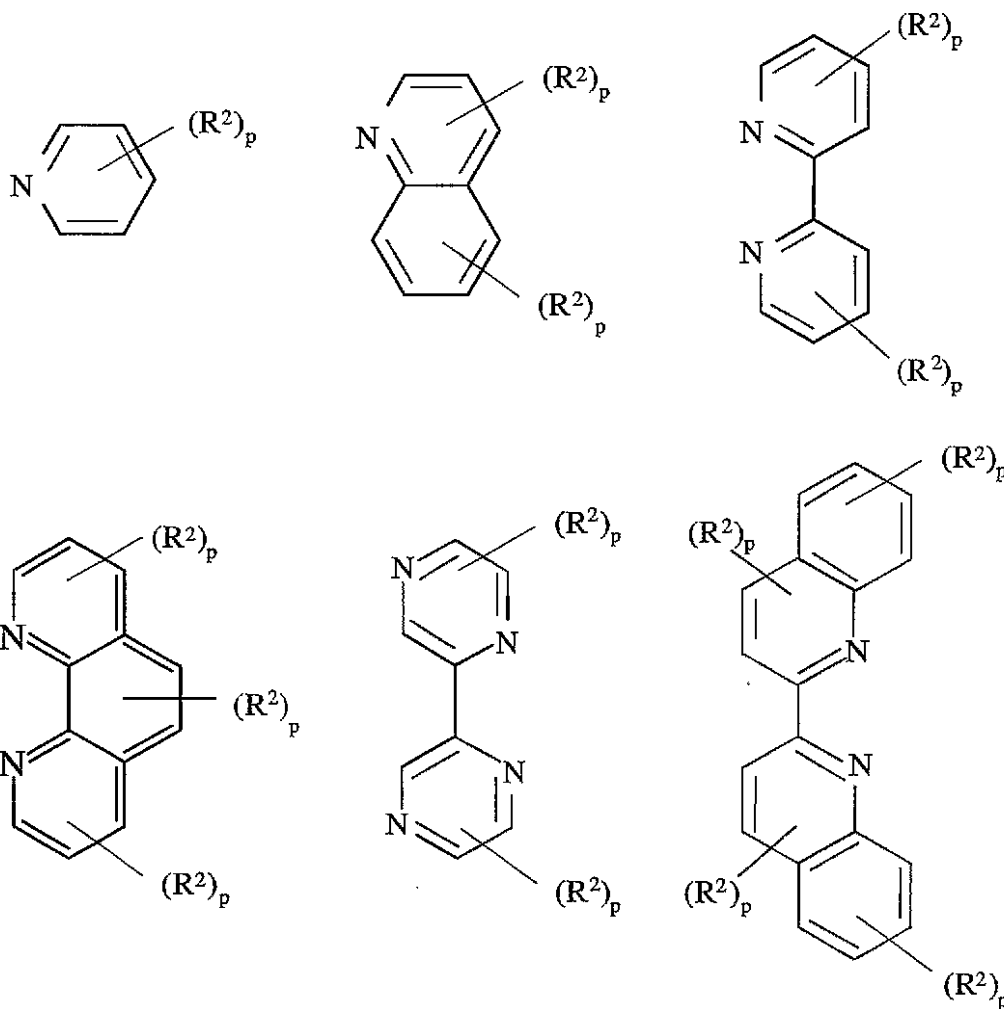


構造式 (1 7)

前記構造式 (1 7) 中、M は、8 族金属原子を表す。L は、該 8 族金属原子 M と単座及び二座以上のいずれかで配位結合し、かつ π 共役部分を少なくとも一つ有する配位子を表す。n は、1 ~ 6 の整数を表す。 R^1 は、2 価の脂肪族系有機基又は 2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

(付記 2 8) 一の配位子が、8 族金属原子に対し単座及び二座以上のいずれかで配位結合可能な原子を芳香族環の一部に有してなり、該原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、ポロニウム原子及びリン原子から選択される付記 2 4 から 2 7 のいずれかに記載の有機金属錯体。

(付記 2 9) 一の配位子が、下記構造式のいずれかで表される付記 2 4 から 2 8 のいずれかに記載の有機 E L 素子。



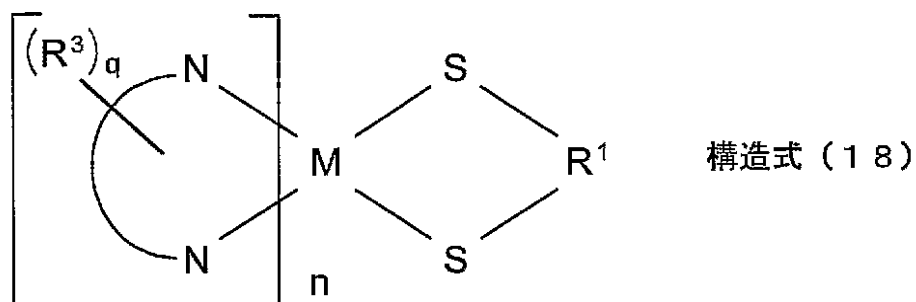
10

20

前記各構造式中、 R^2 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 p は、0～5の整数を表す。

(付記30) 下記構造式(18)で表される付記24から29のいずれかに記載の有機金属錯体。

30

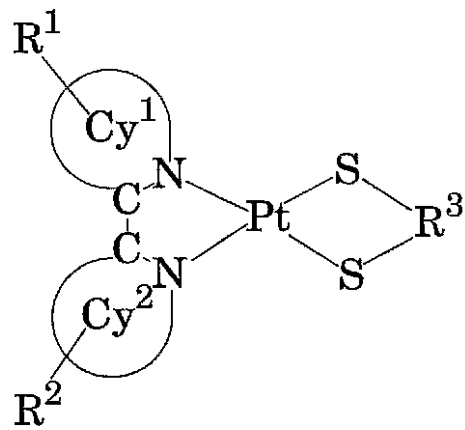


前記構造式(18)中、 M は、8族金属原子を表す。前記 M と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子を表し、前記 M と単座及び二座以上のいずれかで配位結合する。該 π 共役部分を少なくとも1つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、0～8の整数を表す。 n は、1～4の整数を表す。前記 M と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択されるジチオレート配位子を表す。該ジチオレート配位子中、 R^1 は、2価の脂肪族系有機基又は2価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

40

(付記31) 下記構造式(19)で表される付記24から29のいずれかに記載の有機金属錯体。

50



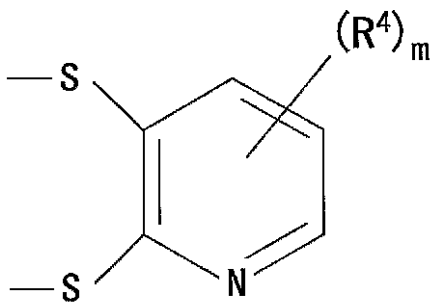
構造式 (19)

10

前記構造式 (19) 中、 R^1 及び R^2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、水素原子又は置換基を表す。 Cy^1 は、白金 (Pt) 原子に配位する N 原子と、該 N 原子と結合しかつ Cy^2 における C 原子と結合する C 原子とを含む一の環状構造を表す。 Cy^2 は、白金 (Pt) 原子に結合している C 原子と、該 C 原子と結合しかつ Cy^1 における C 原子と結合する C 原子とを含む他の環状構造を表す。前記 Pt と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子及びヘテロ芳香族系ジチオレート配位子から選択されるジチオレート配位子を表す。該ジチオレート配位子中、 R^3 は、2 価の脂肪族系有機基又は 2 価のヘテロ芳香族系有機基を表す。

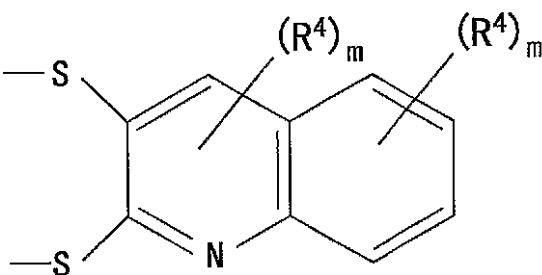
(付記 32) ヘテロ芳香族系ジチオレート配位子が、下記構造式 (20) から (23) のいずれかで表される芳香族系ジチオレート配位子である付記 24 から 31 のいずれかに記載の有機金属錯体。

20



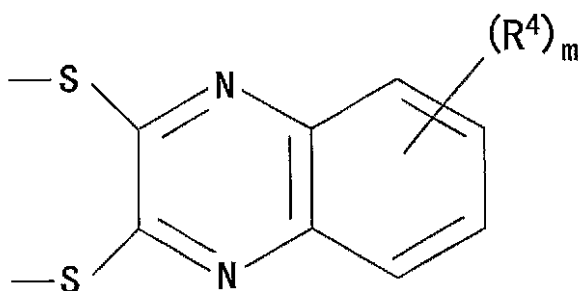
構造式 (20)

30

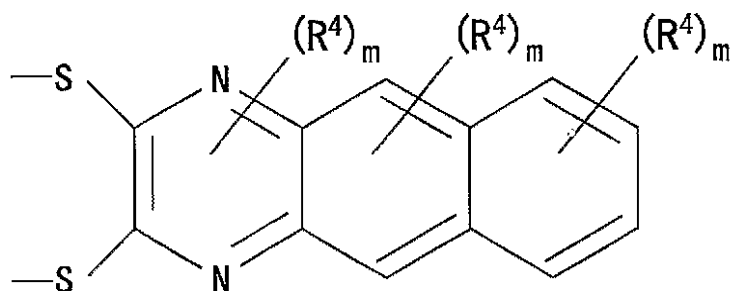


構造式 (21)

40



構造式 (22)

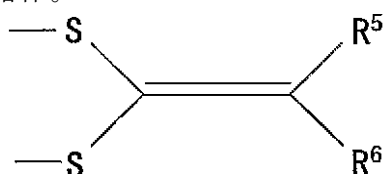


構造式 (23)

前記構造式 (3) ~ (6) 中、 R^4 は、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 m は、0 ~ 5 の整数を表す。

10

(付記 33) 脂肪族系ジチオレート配位子が、下記構造式 (24) から (25) のいずれかで表される脂肪族系ジチオレート配位子である付記 24 から 31 のいずれかに記載の有機金属錯体。



構造式 (24)

20

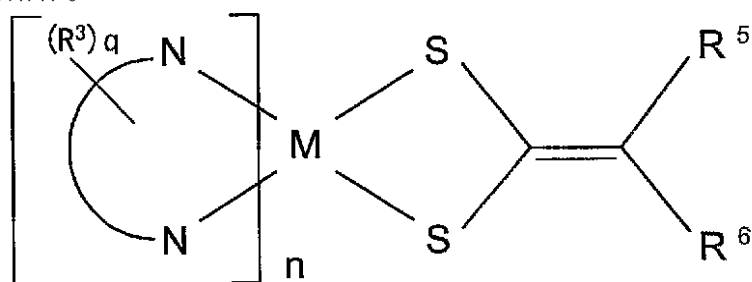


構造式 (25)

前記構造式 (24) 及び (25) 中、 R^5 及び R^6 は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

30

(付記 34) 下記構造式 (26) で表される付記 24 から 30 のいずれかに記載の有機金属錯体。



構造式 (26)

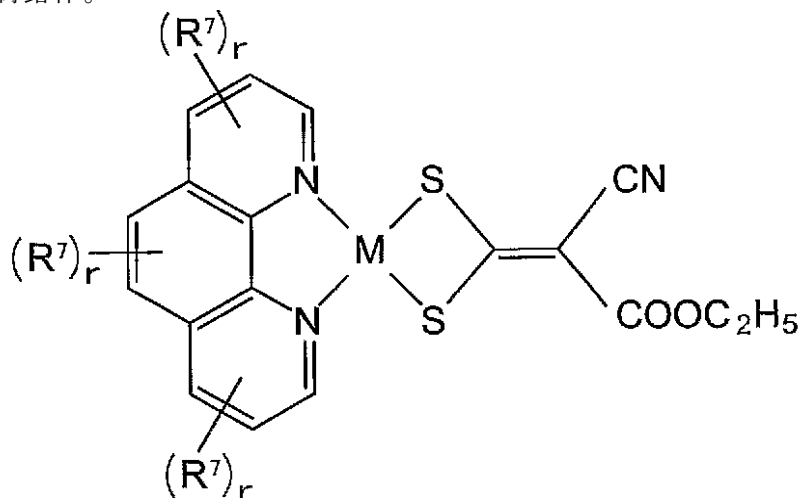
40

前記構造式 (26) 中、 M は、8 族金属原子を表す。前記 M と結合し、窒素原子を含む配位子は、 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子を表し、前記 M と単座及び二座以上のいずれかで配位結合する。該 π 共役部分を少なくとも 1 つ有する配位子中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよく、 q は、0 ~ 8 の整数を表す。 n は、1 ~ 4 の整数を表す。前記 M と結合し、硫黄原子を含む配位子は、脂肪族系ジチオレート配位子を表す。該脂肪族系ジチオレート配位子中、 R^5 及び R^6 は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル

50

基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。

(付記 35) 下記構造式 (27) で表される付記 24 から 30 のいずれかに記載の有機金属錯体。



構造式 (27)

10

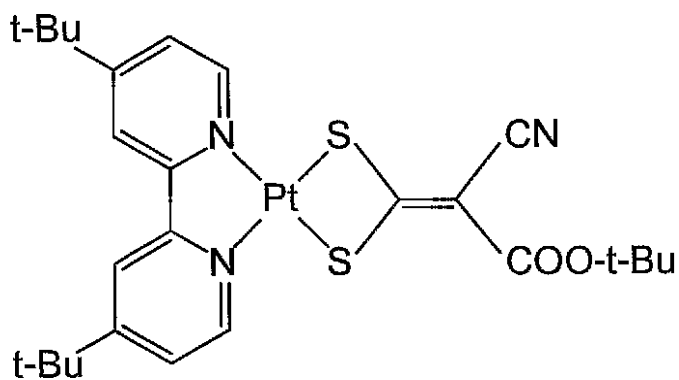
前記構造式 (27) 中、 M は、8 族金属原子を表す。 R^7 は、互いに同一であってもよいし異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアセテート基、シクロアルキル基、窒素原子、アリール基又はアリールオキシ基を表し、これらは置換基で置換されていてもよい。 r は、0~5 の整数を表す。

20

(付記 36) 8 族金属原子が、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 及び Pt から選択される付記 24 から 35 のいずれかに記載の有機金属錯体。

(付記 37) 8 族金属原子が Pt である付記 24 から 36 のいずれかに記載の有機金属錯体。

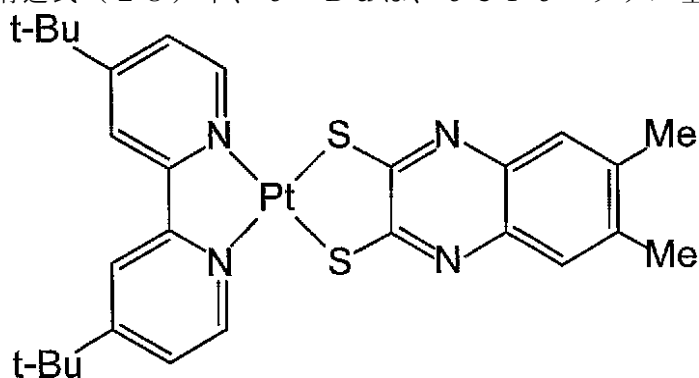
(付記 38) 下記構造式 (28)、(37) 及び (54) のいずれかで表される付記 24 から 30 のいずれかに記載の有機金属錯体。



構造式 (28)

30

前記構造式 (28) 中、t-Bu は、tert-ブチル基を表す。



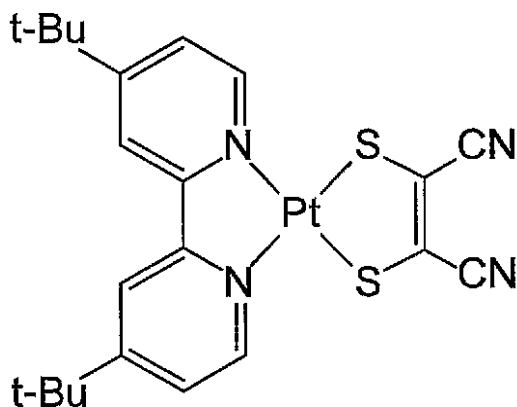
構造式 (37)

40

前記構造式 (37) 中、t-Bu は、tert-ブチル基を表す。Me は、メチル基を

50

表す。



構造式 (54)

10

前記構造式 (54) 中、t-Bu は、tert-ブチル基を表す。

(付記 39) 有機 EL 素子における発光材料及び色変換材料の少なくともいずれかとして用いられる付記 1 から 38 のいずれかに記載の有機金属錯体。

(付記 40) 照明装置に用いられる付記 1 から 39 のいずれかに記載の有機金属錯体。

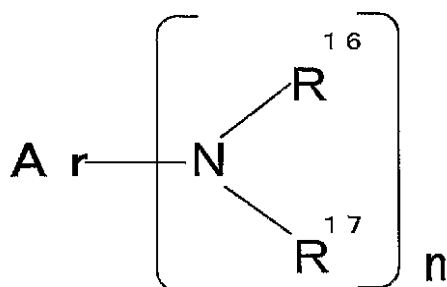
(付記 41) 正極及び負極の間に有機薄膜層を有してなり、該有機薄膜層が、付記 1 から 38 のいずれかに記載の有機金属錯体を含有することを特徴とする有機 EL 素子。

(付記 42) 有機薄膜層が正孔輸送層と電子輸送層とに挟まれた発光層を有してなり、該発光層が、有機金属錯体を発光材料として含有する付記 41 に記載の有機 EL 素子。

20

(付記 43) 発光層が、有機金属錯体を単独で成膜してなる付記 42 に記載の有機 EL 素子。

(付記 44) 発光層が、下記構造式 (56) で表される芳香族アミン誘導体を含有する付記 42 から 43 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

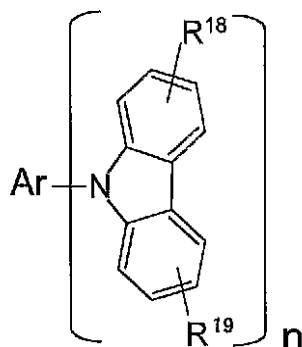


構造式 (56)

30

前記構造式 (56) 中、n は、2 又は 3 の整数を表す。Ar は、2 価若しくは 3 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。R¹⁶ 及び R¹⁷ は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、1 価の芳香族基又は複素環式芳香族基を表す。

(付記 45) 発光層が、下記構造式 (58) で表されるカルバゾール誘導体を含有する付記 42 から 44 のいずれかに記載の有機 EL 素子。



構造式 (58)

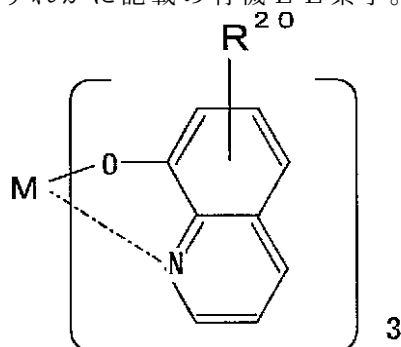
40

前記構造式 (58) 中、Ar は、芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基、又は、複素環式芳香族環を含む 2 価若しくは 3 価の基を表す。R¹⁸ 及び R¹⁹ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、

50

アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。nは、2又は3の整数を表す。

(付記46) 発光層が、下記構造式(60)で表されるオキシシ錯体を含有する付記42から45のいずれかに記載の有機EL素子。

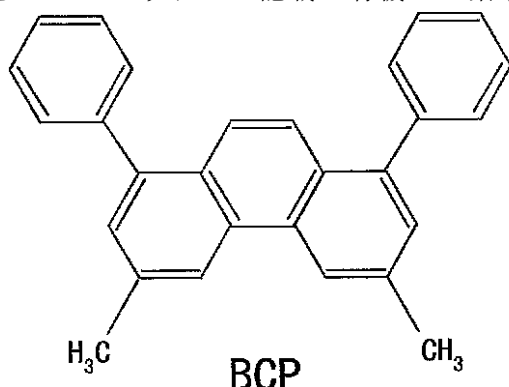


構造式(60)

10

Mは、金属原子を表す。R²⁰は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、水酸基、アミド基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素環基、又は芳香族複素環基を表し、これらは置換基で更に置換されていてもよい。

(付記47) 電子輸送層に含まれる電子輸送材料が、下記構造式(68)で表される2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)である付記42から46のいずれかに記載の有機EL素子。



構造式(68)

30

(付記48) 赤色発光用である付記41から47のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記49) 色変換層を更に有してなり、該色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも100nm以上波長の長い光に変換可能である付記41から48のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記50) 色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも150nm以上波長の長い光に変換可能である付記49に記載の有機EL素子。

(付記51) 色変換層が、紫外光から青色光の波長領域の光を赤色光に変換可能である付記49から50のいずれかに記載の有機EL素子。

40

(付記52) 色変換層が、りん光発光可能である付記49から51のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記53) 色変換層が、りん光発光材料を色変換材料として含有する付記49から51のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記54) りん光発光材料が、有機レニウム錯体及び有機プラチナ錯体から選択される少なくとも1種である付記53に記載の有機EL素子。

(付記55) 色変換層が、付記1から38のいずれかに記載の有機金属錯体から選択される少なくとも1種を含む付記49から54のいずれかに記載の有機EL素子。

(付記56) 色変換層を少なくとも有してなり、該色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも100nm以上波長の長い光に変換可能であることを特徴とする有機EL素子

50

子。

(付記 57) 色変換層が、入射される光を、該光の波長よりも 150 nm 以上波長の長い光に変換可能である付記 56 に記載の有機 EL 素子。

(付記 58) 色変換層が、紫外光から青色光の波長領域の光を赤色光に変換可能である付記 56 から 57 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 59) 色変換層が、りん光発光可能である付記 56 から 58 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 60) 色変換層が、りん光発光材料を色変換材料として含有する付記 56 から 59 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 61) りん光発光材料が、有機レニウム錯体及び有機プラチナ錯体から選択される少なくとも 1 種である付記 60 に記載の有機 EL 素子。

10

(付記 62) 色変換層が、付記 1～38 のいずれかで表される有機金属錯体から選択される少なくとも 1 種を含む付記 56 から 61 のいずれかに記載の有機 EL 素子。

(付記 63) 付記 41 から 62 のいずれかに記載の有機 EL 素子を用いたことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

(付記 64) パッシブマトリクスパネル及びアクティブマトリクスパネルのいずれかである付記 63 に記載の有機 EL ディスプレイ。

(付記 65) 少なくとも 1 つが透明であり、かつ少なくとも 1 つが画素に対応した形状を有する一対の電極と、該一対の電極に挟まれ、EL 発光可能な有機薄膜層と、前記画素における少なくとも緑色画素及び赤色画素上に配置された色変換層とを有する付記 63 から 64 のいずれかに記載の有機 EL ディスプレイ。

20

(付記 66) 少なくとも 1 つが透明であり、かつ少なくとも 1 つが画素に対応した形状を有する一対の電極と、該一対の電極に挟まれ、EL 発光可能な有機薄膜層と、前記画素における少なくとも緑色画素及び赤色画素上に配置された色変換層とを有する付記 63 から 66 のいずれかに記載の有機 EL ディスプレイ。

(付記 67) EL 発光による発光光が白色光であり、青色画素上に配置された色変換層を有してなり、赤色画素上に配置された色変換層が、付記 1～38 のいずれかに記載の有機金属錯体から選択される少なくとも 1 種を含む付記 63 から 66 に記載の有機 EL ディスプレイ。

(付記 68) EL 発光による発光光が青色光であり、赤色画素上に配置された色変換層が、付記 1～38 のいずれかに記載の有機金属錯体から選択される少なくとも 1 種を含む付記 63 から 66 のいずれかに記載の有機 EL ディスプレイ。

30

(付記 69) 少なくとも 1 つが透明であり、かつ少なくとも 1 つが画素に対応した形状を有する一対の電極と、該一対の電極に挟まれ、EL 発光可能な有機薄膜層と、前記画素における少なくとも緑色画素及び赤色画素上に配置された色変換層とを有することを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

(付記 70) EL 発光による発光光が白色光であり、青色画素上に配置された色変換層を有してなり、赤色画素上に配置された色変換層が、付記 1～38 のいずれかで表される有機金属錯体から選択される少なくとも 1 種を含む付記 69 に記載の有機 EL ディスプレイ。

40

(付記 71) EL 発光による発光光が青色光であり、赤色画素上に配置された色変換層が、付記 1～38 のいずれかで表される有機金属錯体から選択される少なくとも 1 種を含む付記 69 から 70 のいずれかに記載の有機 EL ディスプレイ。

【産業上の利用可能性】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、りん光発光を示し、有機 EL 素子における発光材料、色変換材料等として好適な有機金属錯体、該有機金属錯体を用い、寿命・発光効率、熱的・電氣的な安定性、色変換効率等に優れた有機 EL 素子、及び、前記有機金属錯体又は前記有機 EL 素子を用い、高性能で長寿命であり、平均駆動電流を発光画素によらず一定にすることができ、発光面積を変えることなく色バランスが良好なフルカラーディスプレイ等に好適な有機 EL ディスプレイを提供することができ

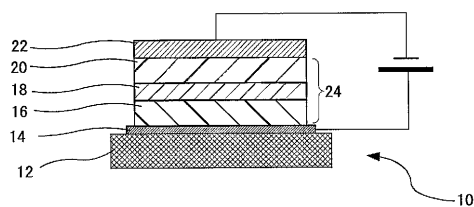
50

る。

本発明の有機金属錯体は、りん光発光を示し、有機EL素子における発光材料、色変換材料等として好適に利用可能である。本発明の有機EL素子は、該有機金属錯体を用いるので、寿命・発光効率、熱的・電氣的な安定性、色変換効率等に優れており、有機ELディスプレイに好適に利用可能である。本発明の有機ELディスプレイは、前記有機EL素子を用いるので、高性能で長寿命であり、テレビ、携帯電話、パソコン等の表示画面等に好適に利用可能である。

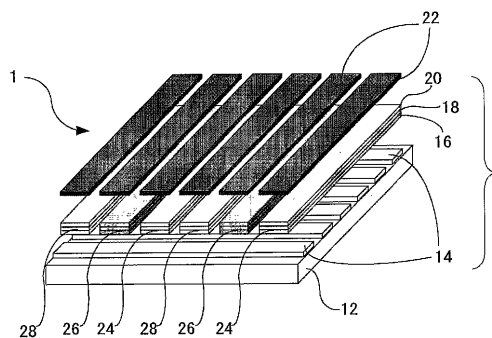
【図 1】

図 1



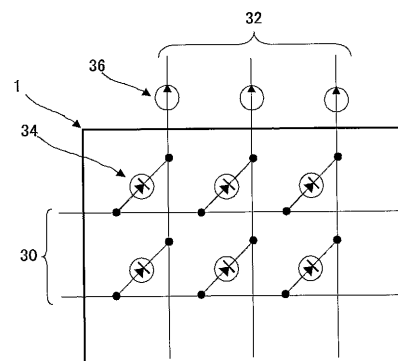
【図 2】

図 2



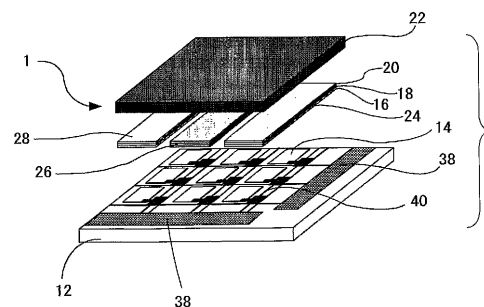
【図 3】

図 3

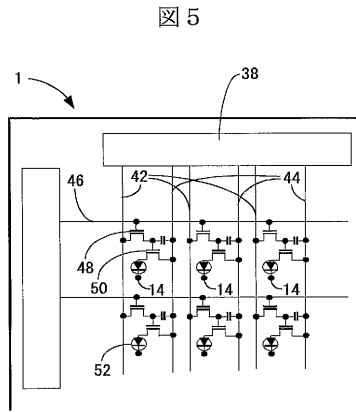


【図 4】

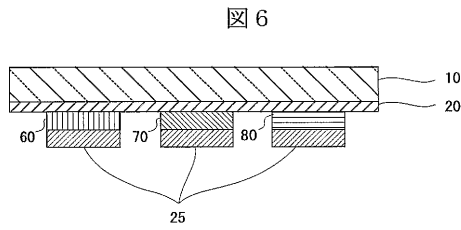
図 4



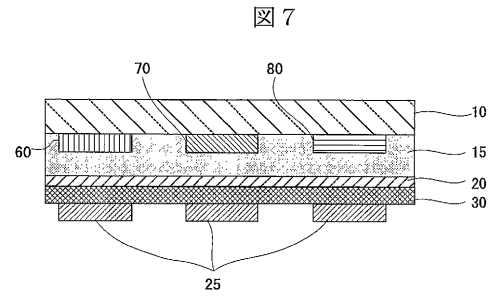
【図 5】



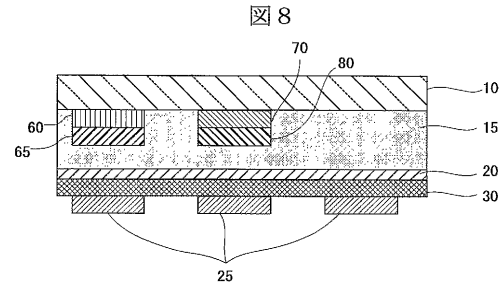
【図 6】



【図 7】



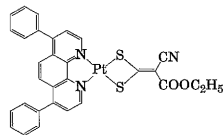
【図 8】



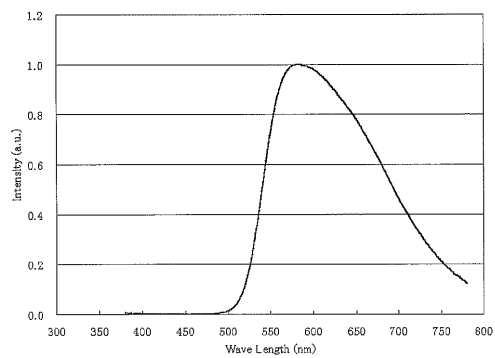
【図 9】

図 9

(1) Pt(dpphen)(ecda)



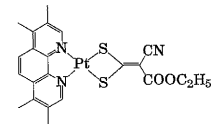
Pt(dpphen)(ecda) PL spectrum



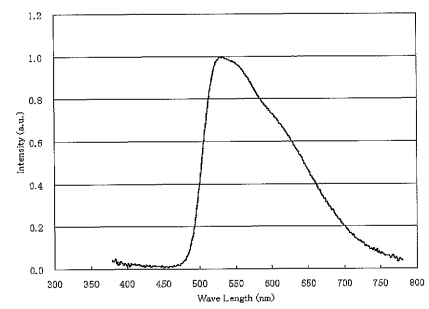
【図 10】

図 10

(2) Pt(tmphen)(ecda)



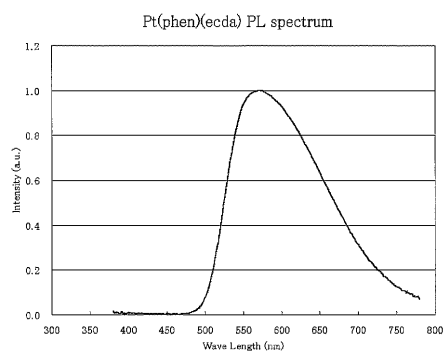
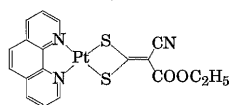
Pt(tmphen)(ecda) PL spectrum



【図 1 1】

図 1 1

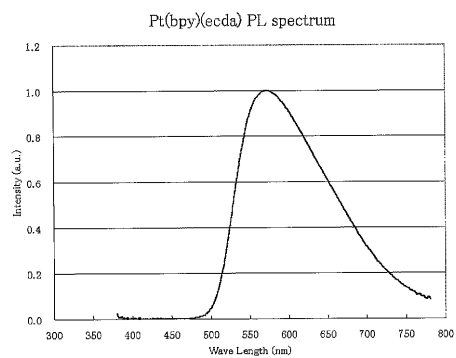
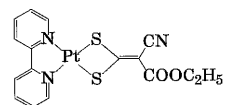
(3) Pt(phen)(ecda)



【図 1 2】

図 1 2

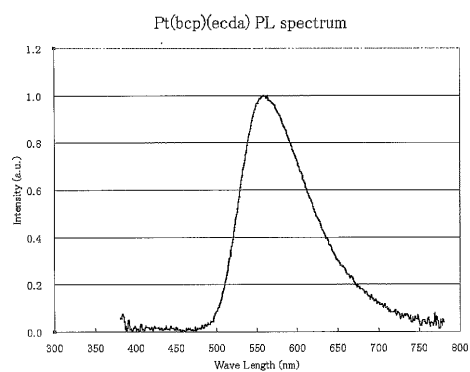
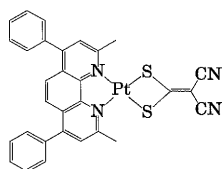
(4) Pt(bpy)(ecda)



【図 1 3】

図 1 3

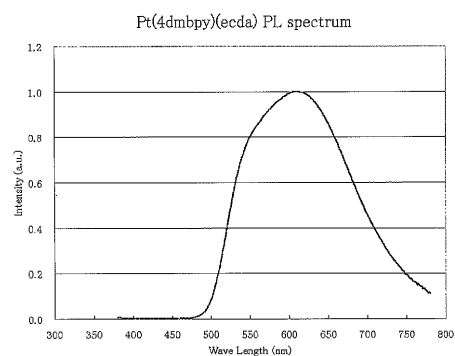
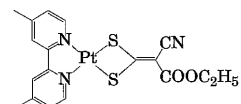
(5) Pt(bcp)(ecda)



【図 1 4】

図 1 4

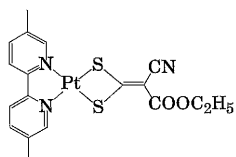
(6) Pt(4dmbpy)(ecda)



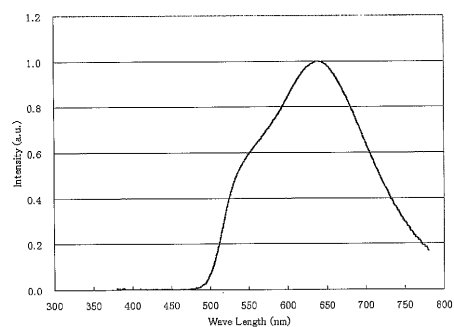
【図 15】

図 15

(7) Pt(5dmbpy)(ecda)



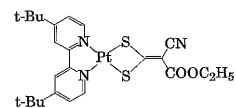
Pt(5dmbpy)(ecda) PL spectrum



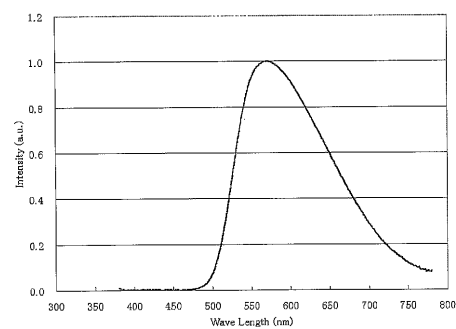
【図 16】

図 16

(8) Pt(dbbpy)(ecda)



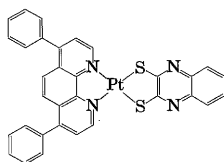
Pt(dbbpy)(ecda) PL spectrum



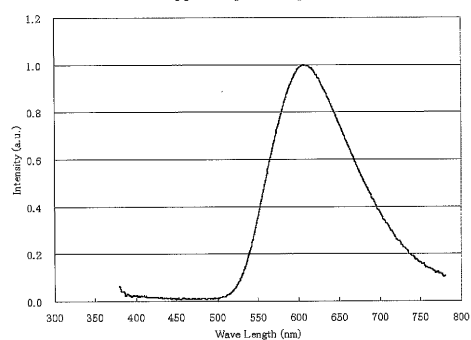
【図 17】

図 17

(9) Pt(dpphen)(qdt)



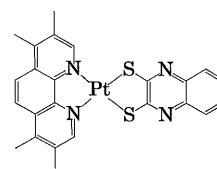
Pt(dpphen)(qdt) PL spectrum



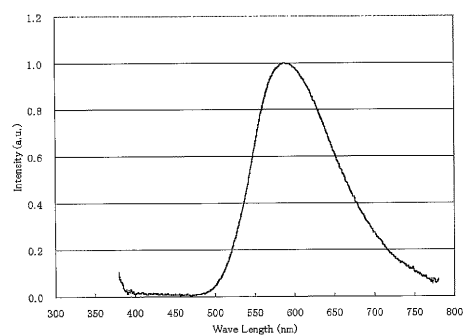
【図 18】

図 18

(10) Pt(tmphen)(qdt)



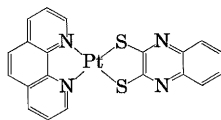
Pt(tmphen)(qdt) PL spectrum



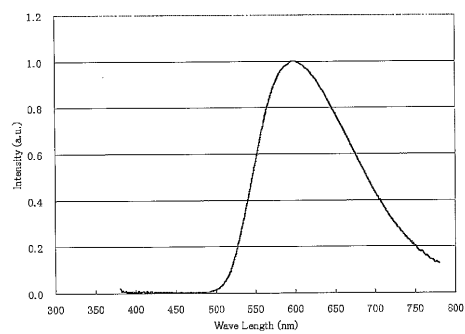
【図 19】

図 19

(11) Pt(phen)(qdt)



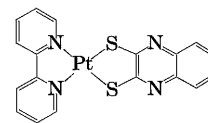
Pt(phen)(qdt) PL spectrum



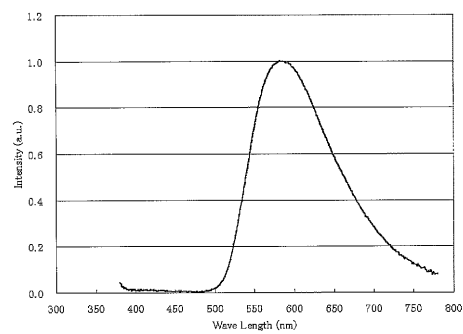
【図 20】

図 20

(12) Pt(bpy)(qdt)



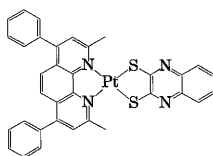
Pt(bpy)(qdt) PL spectrum



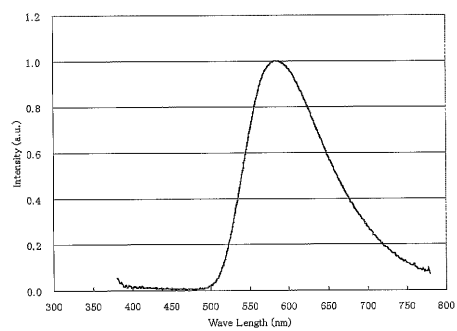
【図 21】

図 21

(13) Pt(bcp)(qdt)



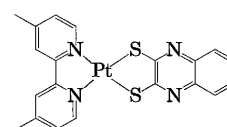
Pt(bcp)(qdt) PL spectrum



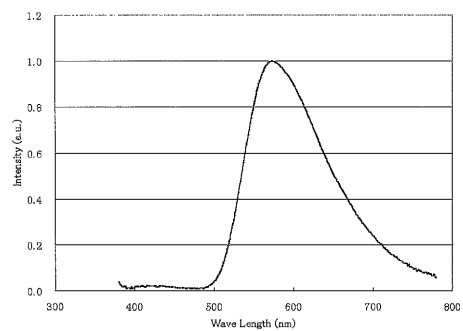
【図 22】

図 22

(14) Pt(4dmbpy)(qdt)



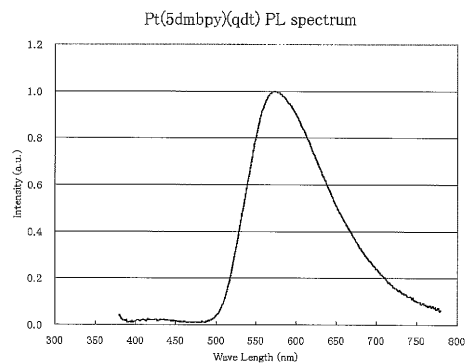
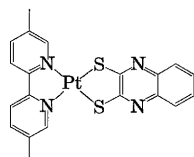
Pt(4dmbpy)(qdt) PL spectrum



【図 2 3】

図 2 3

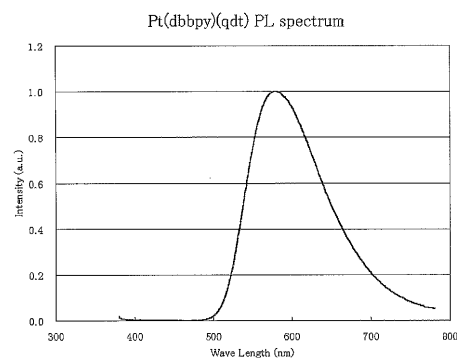
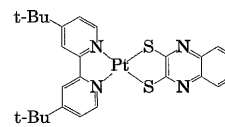
(15) Pt(5dmbpy)(qdt)



【図 2 4】

図 2 4

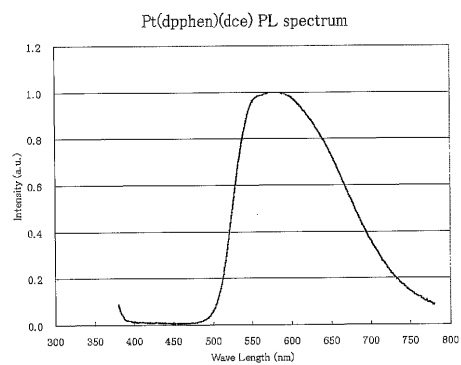
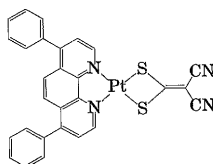
(16) Pt(dbbpy)(qdt)



【図 2 5】

図 2 5

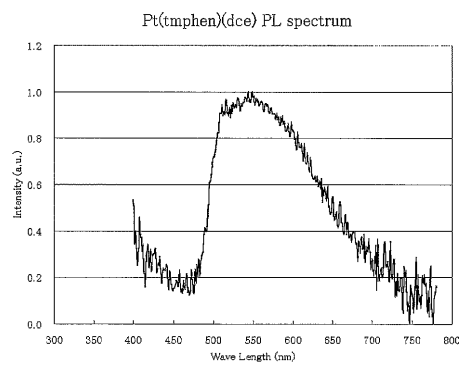
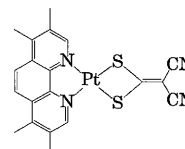
(17) Pt(dpphen)(dce)



【図 2 6】

図 2 6

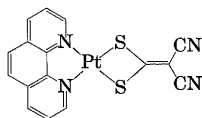
(18) Pt(tmphen)(dce)



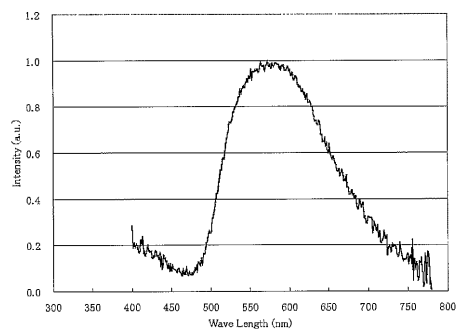
【図 2 7】

図 2 7

(19) Pt(phen)(dce)



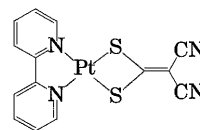
Pt(phen)(dce) PL spectrum



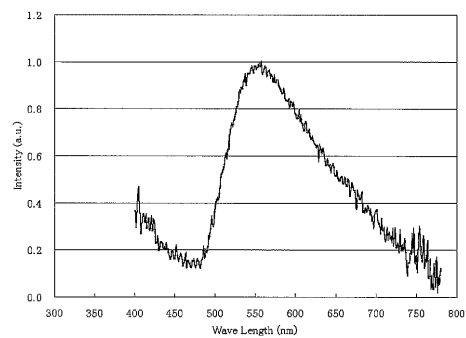
【図 2 8】

図 2 8

(20) Pt(bpy)(dce)



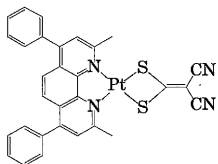
Pt(bpy)(dce) PL spectrum



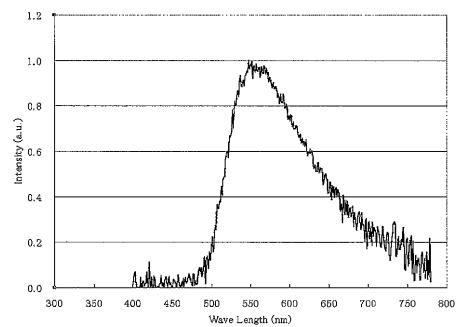
【図 2 9】

図 2 9

(21) Pt(bcp)(dce)



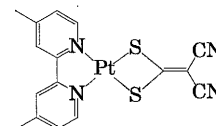
Pt(bcp)(dce) PL spectrum



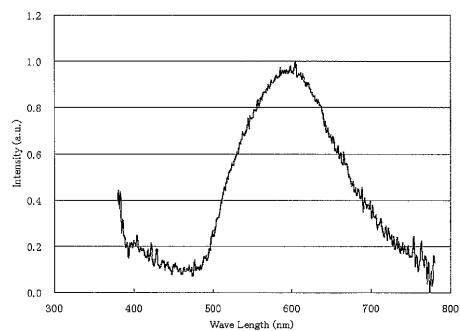
【図 3 0】

図 3 0

(22) Pt(4dmbpy)(dce)



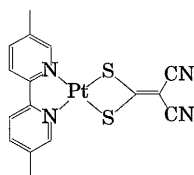
Pt(4dmbpy)(dce) PL spectrum



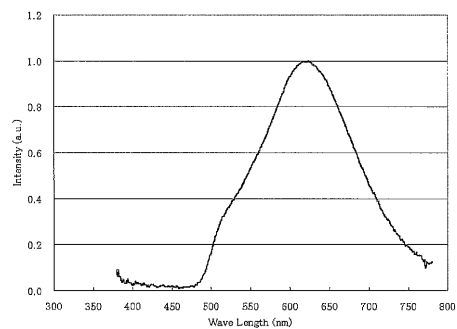
【図 3 1】

図 3 1

(23) Pt(5dmbpy)(dce)



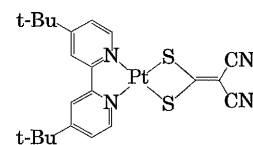
Pt(5dmbpy)(dce) PL spectrum



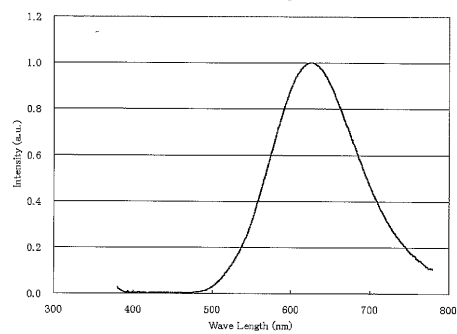
【図 3 2】

図 3 2

(24) Pt(dbbpy)(dce)



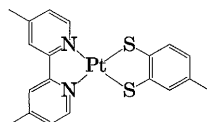
Pt(dbbpy)(dce) PL spectrum



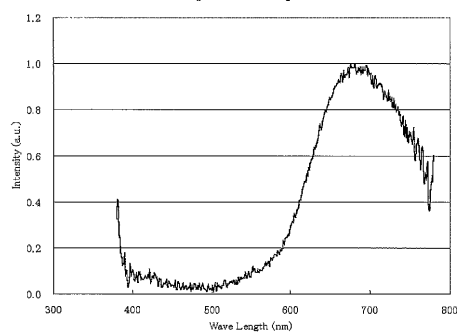
【図 3 3】

図 3 3

(25) Pt(dmbpy)(tdt)



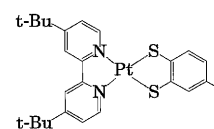
Pt(dmbpy)(tdt) PL spectrum



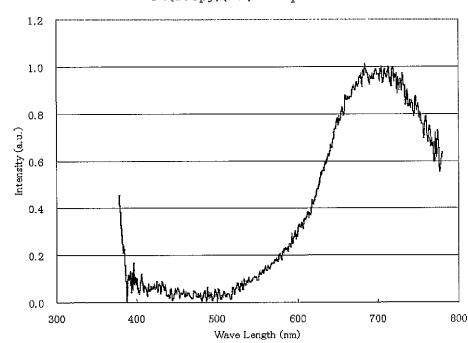
【図 3 4】

図 3 4

(26) Pt(dbbpy)(tdt)



Pt(dbbpy)(tdt) PL spectrum



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 213/22	(2006.01)	C 0 7 D 213/22	
C 0 7 D 215/30	(2006.01)	C 0 7 D 215/30	
C 0 7 D 221/10	(2006.01)	C 0 7 D 221/10	
C 0 7 D 263/32	(2006.01)	C 0 7 D 263/32	
C 0 7 D 263/56	(2006.01)	C 0 7 D 263/56	
C 0 7 D 277/22	(2006.01)	C 0 7 D 277/22	
C 0 7 D 409/04	(2006.01)	C 0 7 D 409/04	
C 0 7 D 417/04	(2006.01)	C 0 7 D 417/04	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D 471/04	1 1 2
C 0 7 F 15/00	(2006.01)	C 0 7 F 15/00	F

前置審査

- (72)発明者 外山 弥
日本国 2 1 1－8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 猿渡 紀男
日本国 2 1 1－8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 宮武 哲也
日本国 2 1 1－8 5 8 8 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 中西 祐子

- (56)参考文献 特開2002-231453 (JP, A)
特開2002-203678 (JP, A)
特開2002-334787 (JP, A)
特開2003-081989 (JP, A)
S.Huertas, Syntheses and Structural Characterization of Luminescent Platinum(II) Complexes Containing Di-tert-butylbipyridine and New 1,1-Dithiolate Ligands, Inorg.Chem., 2001年, Vol 40, p1183-1188

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/06、CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机金属络合物，有机EL元件和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP4313308B2	公开(公告)日	2009-08-12
申请号	JP2004532728	申请日	2003-08-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	佐藤祐 外山弥 猿渡紀男 宫武哲也		
发明人	佐藤 祐 外山 弥 猿渡 紀男 宫武 哲也		
IPC分类号	H05B33/12 H01L51/50 C09K11/06 C07D213/30 C07D213/16 C07D213/22 C07D215/30 C07D221/10 C07D263/32 C07D263/56 C07D277/22 C07D409/04 C07D417/04 C07D471/04 C07F15/00 C07F13/00 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07F13/005 C07F13/00 C09K11/06 C09K2211/10 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 C09K2211/187 C09K2211/188 H01L27/322 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/007 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0087 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/12.E H05B33/14.B C09K11/06.660 C07D213/30 C07D213/16 C07D213/22 C07D215/30 C07D221/10 C07D263/32 C07D263/56 C07D277/22 C07D409/04 C07D417/04 C07D471/04.112 C07F15/00.F		
代理人(译)	广田幸一		
审查员(译)	中西悠子		
优先权	2002247816 2002-08-27 JP 2002247815 2002-08-27 JP 2003037329 2003-02-14 JP		
其他公开文献	JPWO2004020549A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供寿命，发光效率，颜色转换效率等优异的有机EL器件等。一种配位体具有至少一个 π -共轭部分，另一个配位体配位原子以使原子的配位数饱和并保持总电荷中性。一种有机金属配合物，具有分子，(2) 铯原子，和具有氮原子和与原子配位的碳原子的配体，并具有至少一个 π 共轭部分，一种有机金属配合物，在原子中具有另一配体，其配位以使原子的配位数饱和并保持总电荷中性，和(3) 选自第8族金属元素具有至少一个VIII族金属原子和至少一个与该原子配位的 π 共轭部分的配体，和脂族基团并且从杂芳族系统二硫醚配体选择的，含有至少一种选自具有配位原子的配位体的有机金属络合物中选择。

