

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5053713号

(P5053713)

(45) 発行日 平成24年10月17日(2012.10.17)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2007-142915 (P2007-142915)
 (22) 出願日 平成19年5月30日(2007.5.30)
 (65) 公開番号 特開2008-297382 (P2008-297382A)
 (43) 公開日 平成20年12月11日(2008.12.11)
 審査請求日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 渡部 大輝
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 坪山 明
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン光発光材料、それを用いた有機電界発光素子及び画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

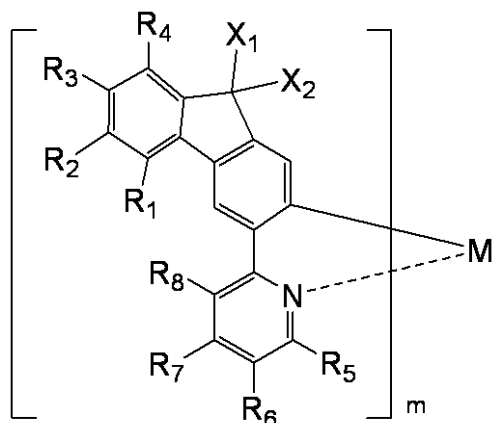
【請求項 1】

下記一般式(X)で示されることを特徴とするリン光発光材料。

$$M L_m L'_n \quad (X)$$

(式(X)において、Mは、I rである。L及びL'は、互いに異なる二座配位子を表す。
 mは3であり、nは0である。部分構造 $M L_m$ は、下記一般式(1 a)で示される。

【化 1】



(1a)

(式(1a)において、 X_1 及び X_2 のうちいずれかは炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基である。 X_1 及び X_2 のうち炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。 R_1 乃至 R_8 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至4のアルキル基又は炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基である。)

【請求項 2】

陽極と陰極と、

前記陽極と前記陰極との間に挟持され、発光層を含む有機化合物からなる層と、から構成され、

前記発光層が請求項1に記載のリン光発光材料を含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 3】

複数の画素を有し、

前記画素が、請求項2に記載の有機電界発光素子と、前記有機電界発光素子に接続するスイッチング素子と、を有することを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン光発光材料、それを用いた有機電界発光素子及び画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例(非特許文献1)等がある。近年、電界発光素子の中でも有機電界発光素子は、無機電界発光素子に比べて大面積化が容易であることや、新規材料の開発が容易でありその材料又は材料の組み合わせによって所望の発色が得られることが知られている。また有機電界発光素子は低電圧で駆動可能である等の利点を有していることから、高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めたデバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

【0003】

例えば、非特許文献2では、透明基板上に、上下2層の電極と、これらの電極の間に発光層を含む有機化合物からなる層が形成されている有機電界発光素子が開示されている。

【0004】

ところで最近では、従来の一重項励起子から基底状態に遷移するときに発生する蛍光を利用する形式に止まらず、三重項励起子を経由した燐光発光を利用する形式についても検討がなされている。燐光発光を利用した有機電界発光素子として、具体的には、非特許文

10

20

30

40

50

献3及び4で開示されている有機電界発光素子が挙げられる。これらの文献で開示されている有機電界発光素子は、主として有機化合物からなる層が4層で構成されているものである。4層の構成として、例えば、陽極側からホール輸送層、発光層、励起子拡散防止層、電子輸送層からなる構成が挙げられる。また上記の構成の有機電界発光素子に含有されるリン光発光材料として、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が広く知られている。

【0005】

このように有機電界発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴として、低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、発光デバイスの薄型・軽量化が可能であることが挙げられる。このことから、有機電界発光素子は広汎な用途への可能性を示唆している。

10

【0006】

しかしながら、実用化を考える上で、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体、湿気等による劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合、良好な色純度、高効率の赤色発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分に解決されたとは言えない。

【0007】

【特許文献1】国際公開第W001/072927号パンフレット

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94, 171 (1982)

【非特許文献2】Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997)

20

【非特許文献3】Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D.F.O'Brien他, Applied Physics Letters Vol. 74, No. 3, p422 (1999))

【非特許文献4】Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M.A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol. 75, No. 1, p4 (1999))

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

本発明の目的は、新規のリン光発光材料を提供することにある。また、本発明の他の目的は、高効率、高耐久性を具備した有機電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した課題は、本発明のリン光発光材料により課題が達成される。即ち、本発明のリン光発光材料は、下記一般式(X)で示されることを特徴とする。

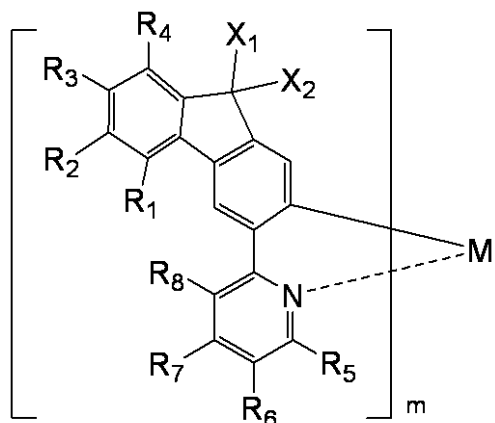


(式(X)において、Mは、Irである。L及びL'は、互いに異なる二座配位子を表す。mは3であり、nは0である。部分構造ML_mは、下記一般式(1a)で示される。

40

【0010】

【化 1】



10

(1a)

(式(1a)において、 X_1 及び X_2 のうちいずれかは炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基である。 X_1 及び X_2 のうち炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。 R_1 乃至 R_8 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至4のアルキル基又は炭素原子数1乃至4のフッ素化アルキル基である。
))

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、新規のリン光発光材料が提供できる。また、本発明によれば、高効率、高耐久性を具備した有機電界発光素子が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

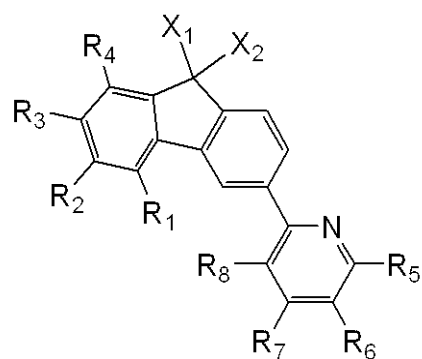
【0012】

まず本発明のリン光発光材料について説明する。本発明のリン光発光材料は、下記一般式(1)乃至一般式(4)のいずれかで示される配位子を少なくとも一つ有するIr錯体又はPt錯体である。

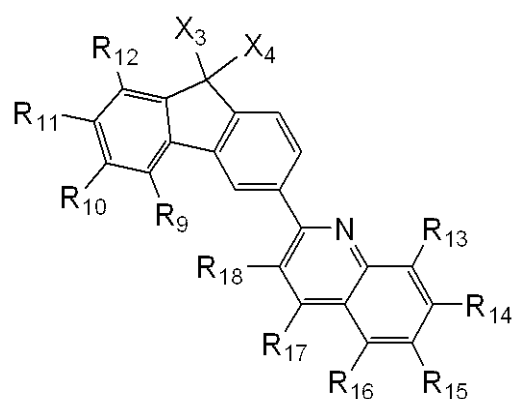
【0013】

30

【化 2】

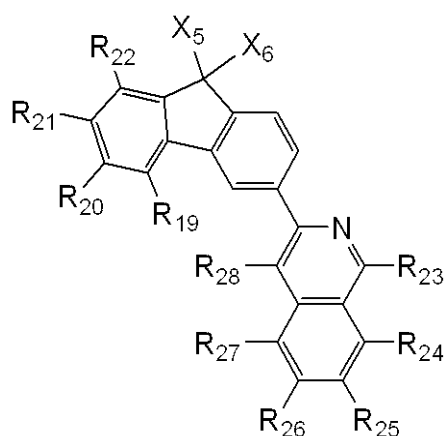


(1)

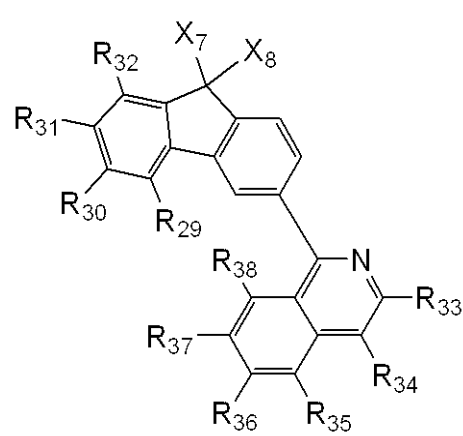


(2)

10



(3)



(4)

20

【 0 0 1 4 】

式(1)において、 X_1 及び X_2 のうちいずれかは炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基である。

【 0 0 1 5 】

式(2)において、 X_3 及び X_4 のうちいずれかは炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基である。

30

【 0 0 1 6 】

式(3)において、 X_5 及び X_6 のうちいずれかは炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基である。

【 0 0 1 7 】

式(4)において、 X_7 及び X_8 のうちいずれかは炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基である。

【 0 0 1 8 】

X_1 乃至 X_8 で表される炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基とは、下記の(a)又は(b)の置換基である。

(a) アルキル基中に含まれる水素原子の全てがフッ素原子に置き換わった置換基

40

(b) アルキル基中に含まれる水素原子の一部がフッ素原子に置き換わり、残りの水素原子の全て又は一部が、臭素、ヨウ素、塩素等のフッ素以外のハロゲン原子又は重水素に置き換わった置換基

【 0 0 1 9 】

上記のアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

式(1)において、 X_1 及び X_2 のうち炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。

50

【 0 0 2 1 】

式(2)において、 X_3 及び X_4 のうち炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。

【 0 0 2 2 】

式(3)において、 X_5 及び X_6 のうち炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。

【 0 0 2 3 】

式(4)において、 X_7 及び X_8 のうち炭素原子数1乃至20のフッ素化アルキル基でないものは、アリール基又はアルキル基である。

【 0 0 2 4 】

上記のアルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

上記のアリール基として、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

式(1)乃至式(4)において、 R_1 乃至 R_{32} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基を表す。

【 0 0 2 7 】

R_1 乃至 R_{32} で表されるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

R_1 乃至 R_{32} で表される炭素原子数1乃至20のアルキル基として、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。上記のアルキル基中の水素原子の全部又は一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明のリン光発光材料は、Ir又はPtを中心金属とする有機金属錯体であり、この中心金属をMとすると、本発明のリン光発光材料である有機金属錯体は、下記一般式(5)で示すことができる。



【 0 0 3 0 】

式(5)において、*m*は1乃至3の整数であり、*n*は0乃至2の整数である。ただし、*m* + *n*は2又は3である。

【 0 0 3 1 】

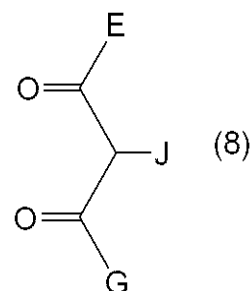
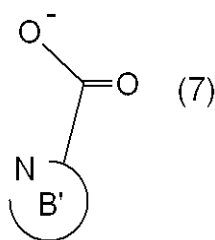
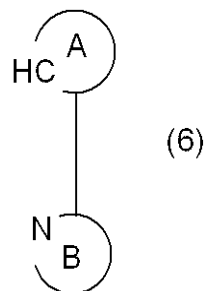
式(5)において、*L*は、一般式(1)乃至一般式(4)の配位子のいずれかを表す。

【 0 0 3 2 】

式(5)において、*L'*は、下記一般式(6)乃至(8)で表される配位子である。

【 0 0 3 3 】

【 化 3 】



10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

式(6)において、Aは、ベンゼン環、単環の複素環又は縮合環を表す。

【 0 0 3 5 】

Aが単環の複素環である場合、具体的には、チオフェン環、フラン環、イミダゾール環、オキサゾール環、ピロール環、チアゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環、モルホリン環、2H-ピラン環、4H-ピラン環等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

Aが縮合環である場合、具体的には、カルバゾール環、フルオレニル基、ジベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、フェノチアジン環、フェノキサジン環等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

Aで表されるベンゼン環、単環の複素環又は縮合環は、さらに置換基を有してもよい。その置換基として、例えば、フッ素、フェニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

式(6)において、Bは、窒素原子を含有する複素環を表す。複素環として具体的には、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノキサリン環、キノリン環、ナフチリジン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、ピラゾール環等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

式(6)において、AとBは共有結合によって結合している。

【 0 0 4 0 】

式(7)において、B'は、窒素原子を含有する複素環を表す。複素環として具体的には、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノキサリン環、キノリン環、ナフチリジン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾール環、ピラゾール環等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

式(8)において、E及びGは、それぞれ炭素原子数1乃至20の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基又は置換あるいは無置換のアリール基を表す。

【 0 0 4 2 】

E又はGがアルキル基である場合、その具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基等が挙げられる。このときアルキル基中の水素原子の全部又は一部はフッ素原子に置換されていてもよい。

【 0 0 4 3 】

E又はGがアリール基である場合、その具体例として、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基等が挙げられる。当該アリール基が有してもよい置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等である。

【 0 0 4 4 】

式(8)において、Jは水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、炭素原子数1乃至20の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基又は置換あるいは無置換のアリール基を表す。

【 0 0 4 5 】

Jがアルキル基である場合、その具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基等が挙げられる。このときアルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

【 0 0 4 6 】

Jがアリール基である場合、その具体例として、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ター

10

20

30

40

50

フェニル基、フルオレニル基等が挙げられる。当該アリール基が有してもよい置換基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等である。

【0047】

本発明のリン光発光材料は、一般式(1)乃至一般式(4)で示される配位子を有するIr錯体又はPt錯体である。一般式(1)乃至一般式(4)の配位子は、フルオレン骨格の9位又は9'位にフッ素化アルキル基を有していることを特徴とする。この場合、フルオレン骨格の9位及び9'位にそれぞれフッ素化アルキル基を有していてもよい。

【0048】

錯体を構成する配位子として、フルオレン骨格の9位又は9'位にフッ素化アルキル基を有する化合物を導入すると、以下の利点がある。

10

【0049】

1. 各種溶剤に対して優れた溶解性を示す。

【0050】

2. リン光発光材料の発光色のコントロールが可能となり、色純度の良好なリン光発光材料が得られる。

【0051】

3. 錯体の電子受容性が向上し、発光量子収率が向上する。

【0052】

4. 錯体のキャリア輸送能が向上し、有機電界発光素子の発光効率が向上する。

【0053】

20

以下、上記の利点を有する原理・理由について説明する。

【0054】

第一の利点は、電気陰性度の高いフッ素原子により、配位子となる分子の電子の局在化を制御して、リン光発光材料となる錯体分子同士の分子間力を弱め、結晶化しにくくなることによって起こるものである。また、フッ素原子の導入により錯体自体の極性が高くなるので、高い極性の溶媒に溶解しやすくなる。

【0055】

第二の利点を有する理由として、以下のことが考えられる。一般式(1)乃至一般式(4)の配位子は、電子供与性(ドナー性)のフルオレン骨格部位と電子欠乏性(アクセプター性)のピリジン、キノリン又はイソキノリン骨格部位とが結合したドナー-アクセプター構造を有している。一般式(1)乃至(4)の配位子は、さらにドナー部位であるフルオレン骨格に、電子吸引性基であるフッ素化アルキル基を導入している。このことから、アクセプター部位が同じであれば、基本的に電子吸引性基を持たないものよりも錯体の発光波長をブルーシフトさせることができる。

30

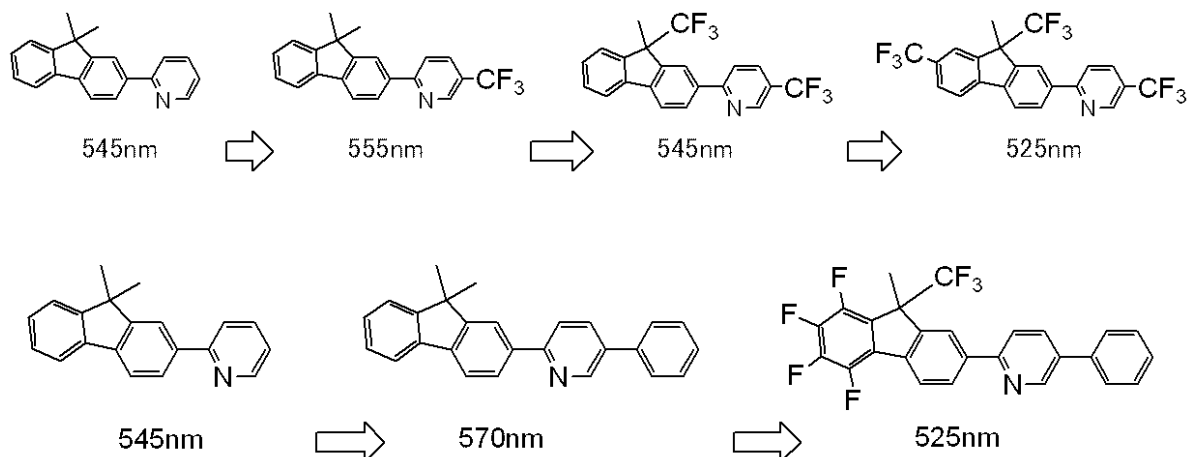
【0056】

この機能を利用すれば、錯体の発光の発光波長のコントロールが自由に行える。即ち、アクセプター部位の置換基効果によって錯体の発光波長がレッドシフトした場合においても、例えば、下記に示すようにドナー部位側の置換基効果を利用することで、任意の発光波長まで戻すことが可能である。

【0057】

40

【化 4】



10

【 0 0 5 8 】

従って、アクセプター部位にどのような置換基が導入されていても、ドナー部位の電子吸引性の強弱を利用して、好ましい赤、緑又は青色の発光波長を得ることができる。ここでいう発光波長とは、有機電界発光素子から得られる発光波長を意味する。即ち、高色純度の指標とされているNTSC色度座標又はHDTV色度座標に準じた赤、緑又は青色の発光波長であり、かつ視感度がより高い範囲の発光波長である。例えば、可視光領域で赤色は約605～780nmとされるが、視感度の影響で640nm以上の赤色は非常に暗く感じる。これは、図1で示される比視感度曲線から見ても明らかである。このため、所望される赤色の発光波長は、色純度及び視感度が高い赤色波長である605nm乃至640nmである。一方、緑色では500nm乃至540nmであり、青色では430nm乃至460nmであるので、いずれにしてもごく狭い範囲に限られる。

20

【 0 0 5 9 】

第三の利点は、フッ素化アルキル基を導入することにより、配位子全体のLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 準位が向上する。これにより、錯体全体の電子受容性も向上し、該錯体の発光形態は³ - * 性よりもむしろ³MLCT (金属 - 配位子電荷移動遷移) 性が強くなる。その結果、輻射速度定数 k_r の発光エネルギー依存性が大きい錯体、即ち、高発光収率の錯体を得られる可能性が高い。

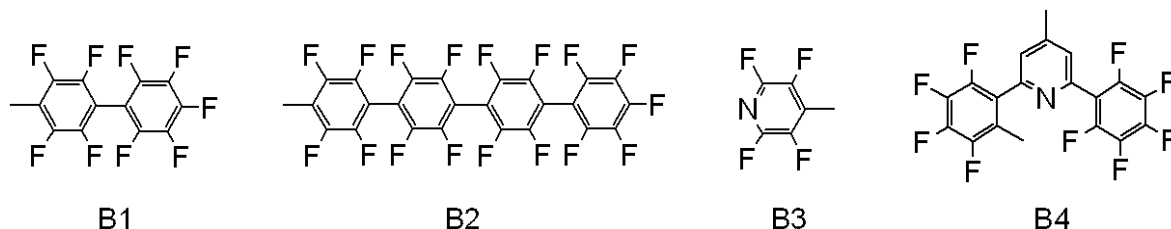
30

【 0 0 6 0 】

第四の利点は、電気陰性度の高いフッ素原子によって飽和した環 (アリール基又は複素環基) は、電子欠乏状態となるために電子を受け取りやすくなる。例えば、下記に示すフッ素化アリール基又はフッ素化複素環基

【 0 0 6 1 】

【化 5】



40

は、上記の効果により、それ自体がキャリア輸送部位 (特に、電子輸送部位) として機能する。本発明のリン光発光材料も配位子中のフルオレン骨格の9位又は9'位にフッ素化アルキル基が導入され、このフルオレン骨格がキャリア輸送部位 (特に、電子輸送部位) として機能する。

【 0 0 6 2 】

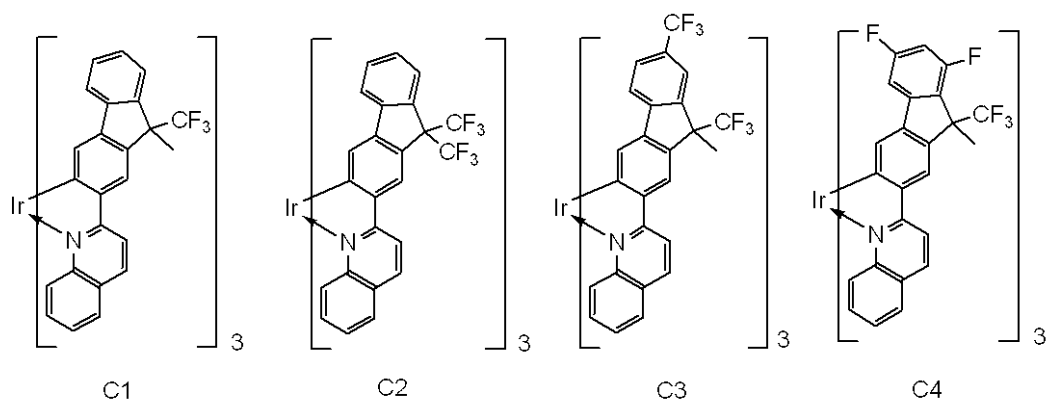
以下、本発明のリン光発光材料の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるもので

50

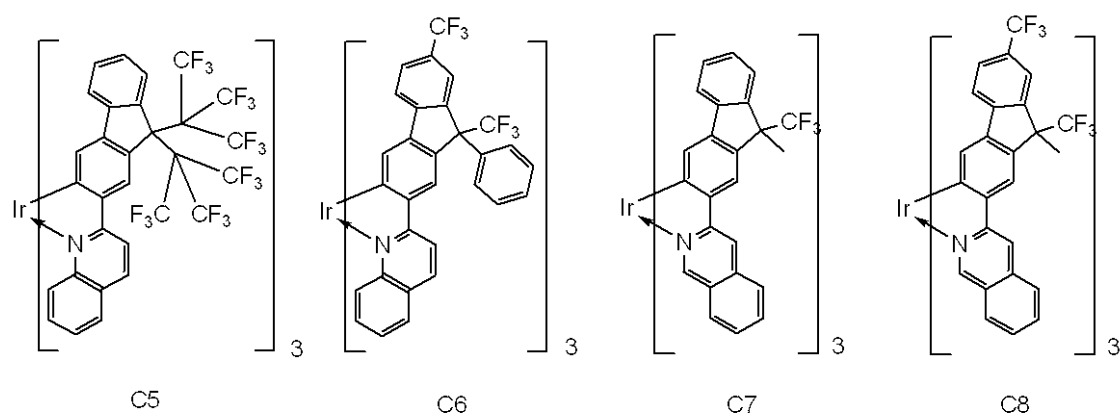
はない。尚、以下に列挙される具体例のうち、化合物 C 4 2 が本発明に該当する。

【 0 0 6 3 】

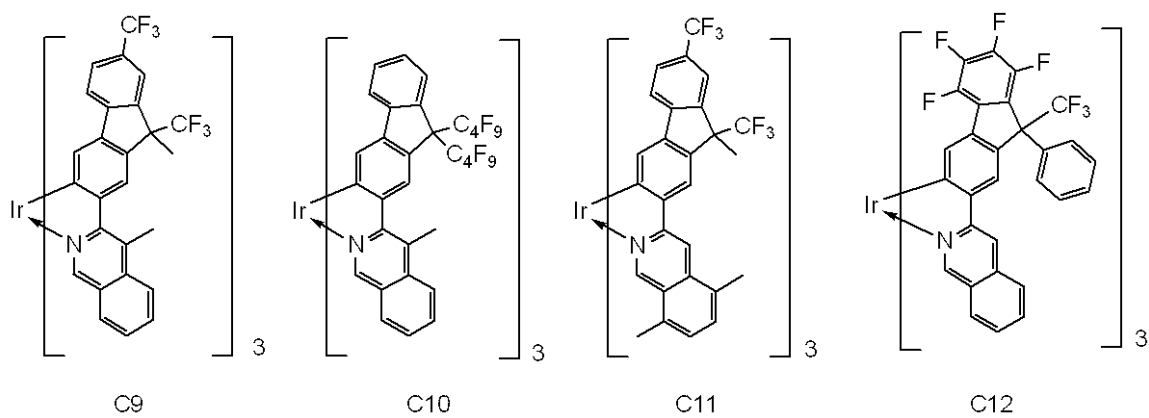
【 化 6 】



10



20

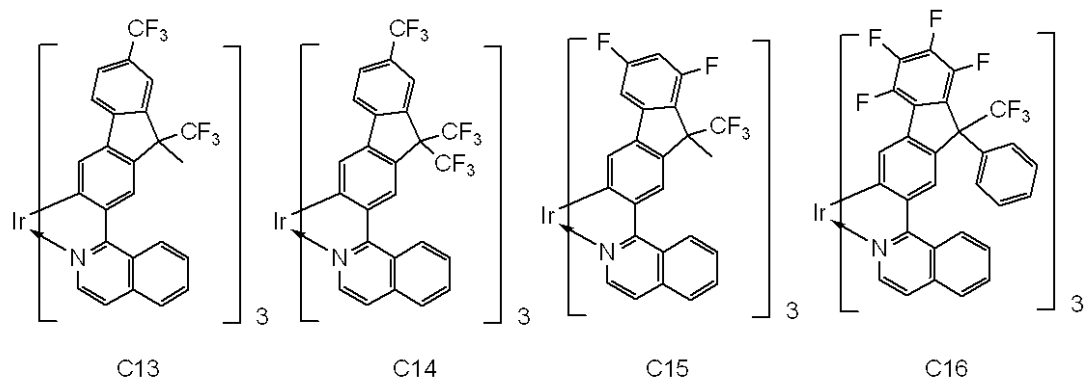


30

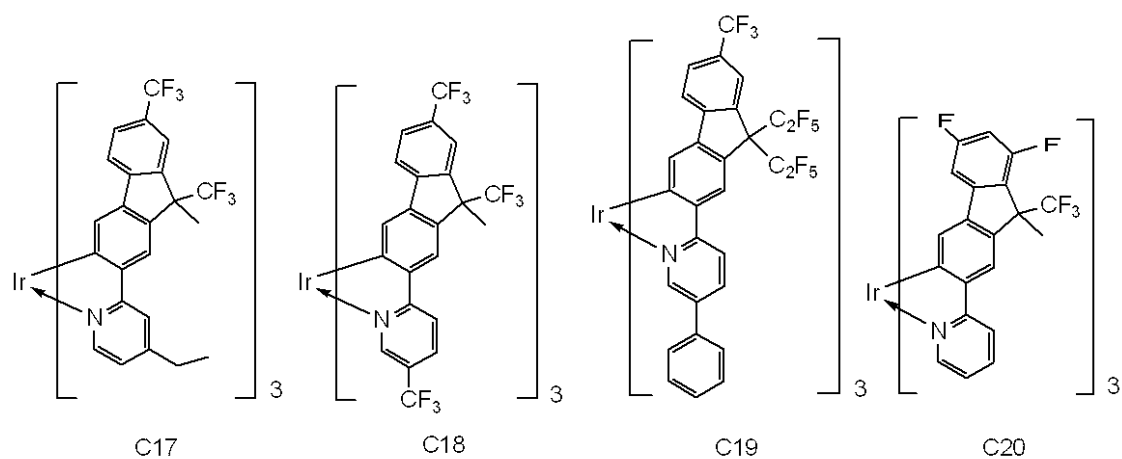
【 0 0 6 4 】

40

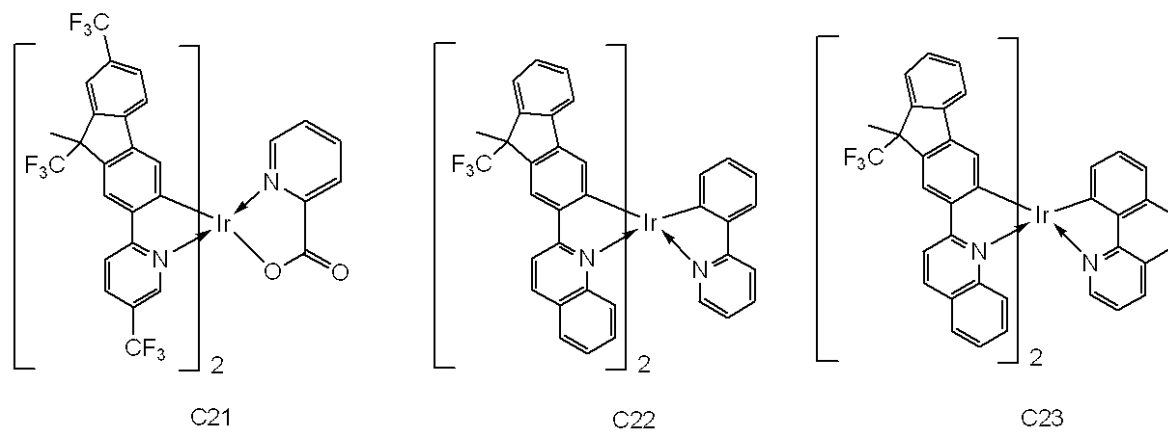
【化 7】



10



20

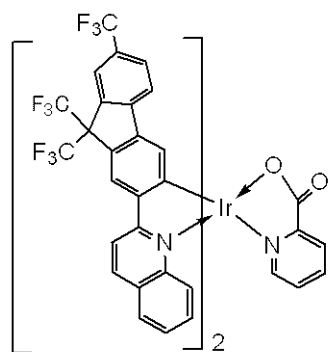


30

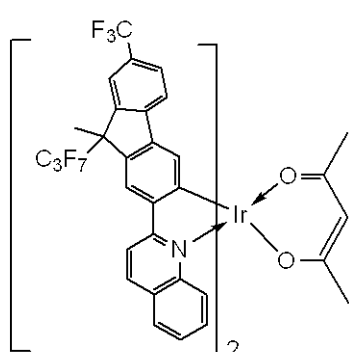
【 0 0 6 5 】

40

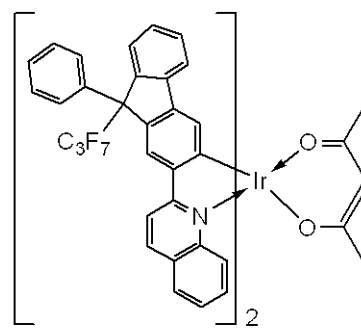
【化 8】



C24

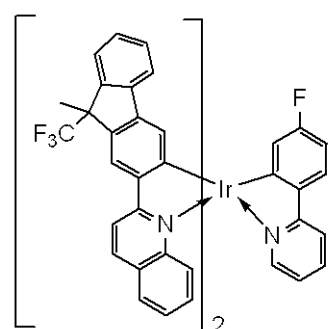


C25

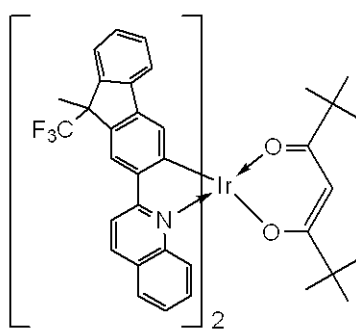


C26

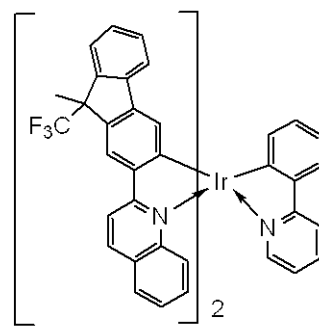
10



C27

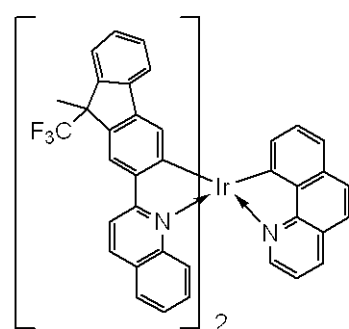


C28

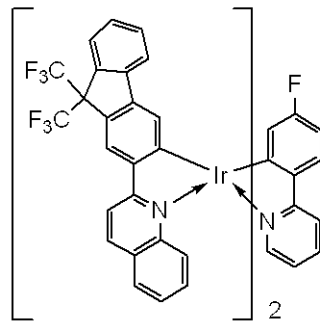


C29

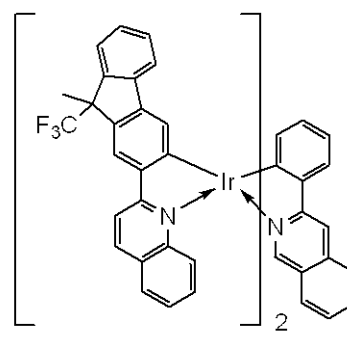
20



C30



C31



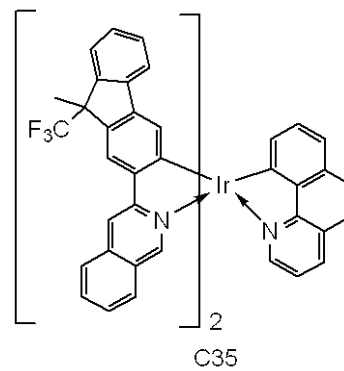
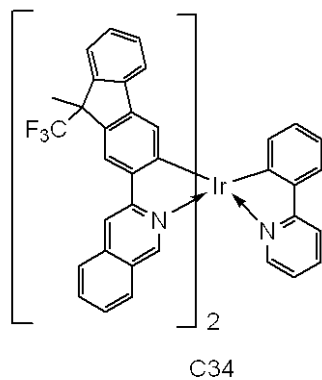
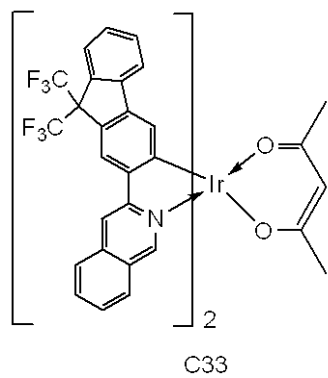
C32

30

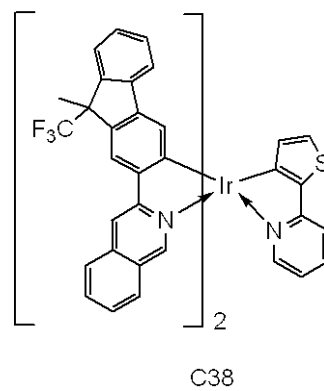
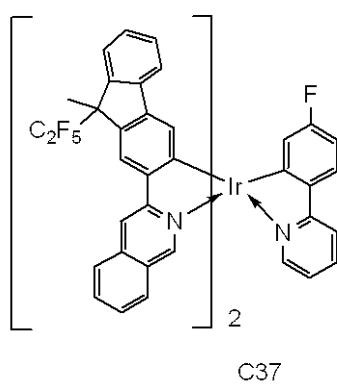
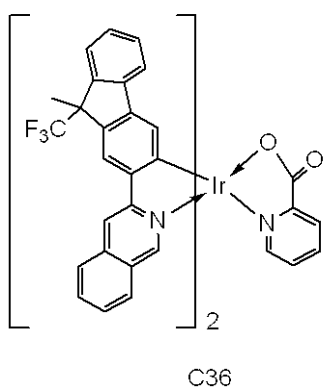
【 0 0 6 6 】

40

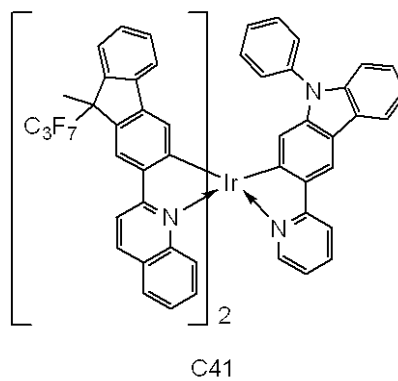
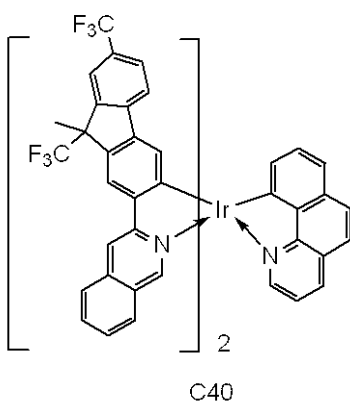
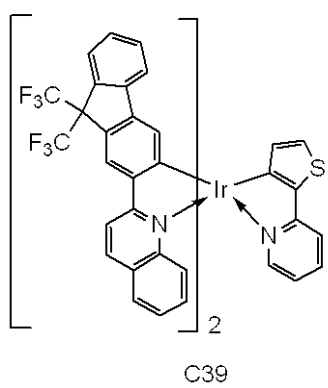
【化 9】



10



20

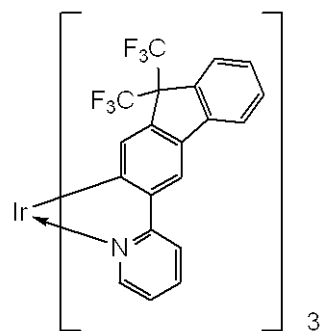


30

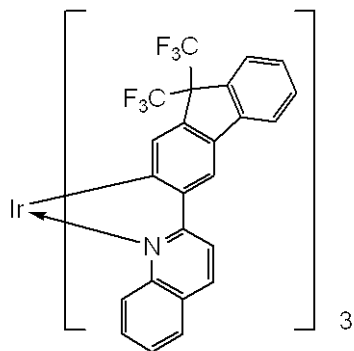
【 0 0 6 7 】

40

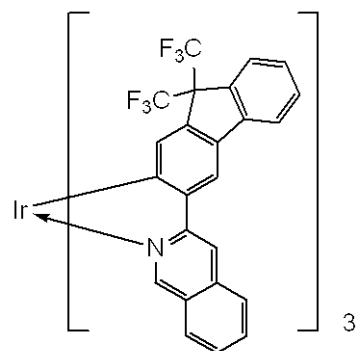
【化 1 0】



C42

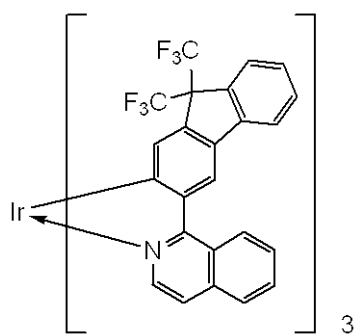


C43

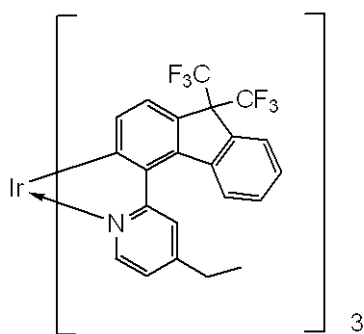


C44

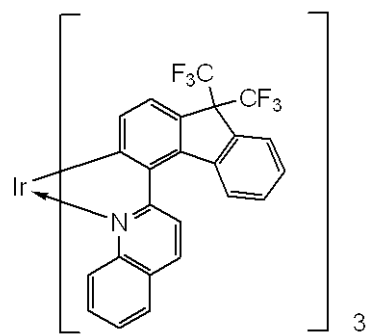
10



C45



C46



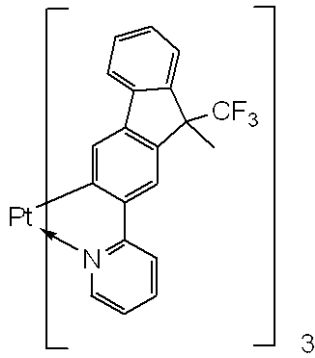
C47

20

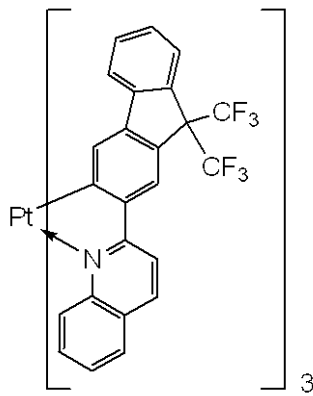
【 0 0 6 8 】

30

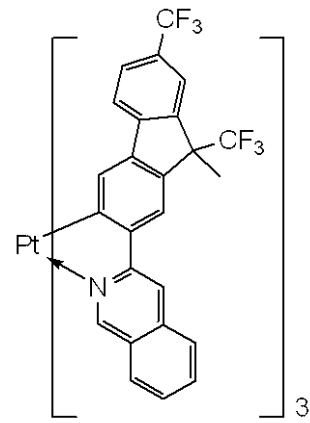
【化 1 1】



D1

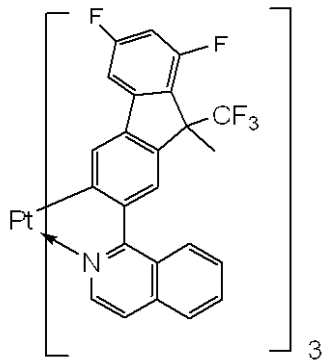


D2

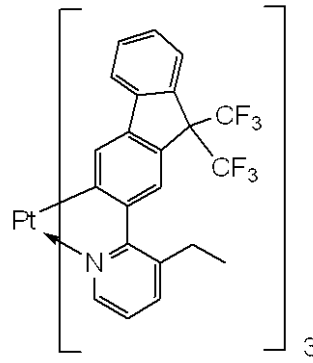


D3

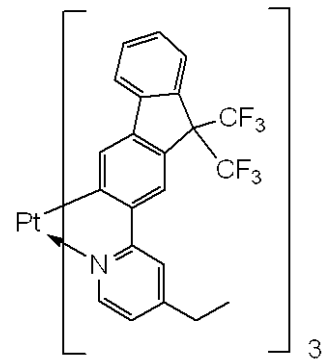
10



D4



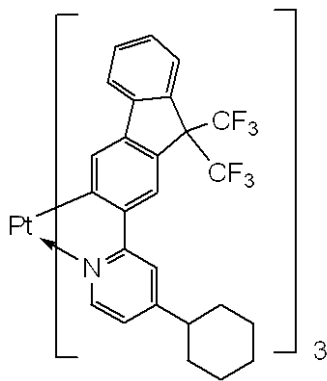
D5



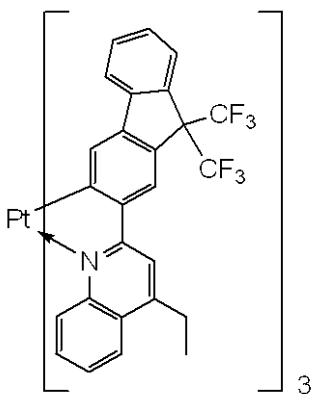
D6

20

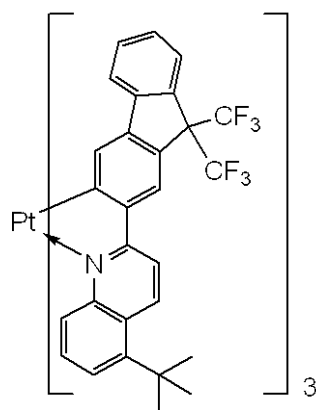
30



D7



D8



D9

40

【 0 0 6 9 】

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。本発明の有機電界発光素子は、陽

50

極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持されている有機化合物からなる層と、から構成される。

【 0 0 7 0 】

以下、図面を参照しながら、本発明の有機電界発光素子について詳細に説明する。

【 0 0 7 1 】

図 2 は、本発明の有機電界発光素子の実施形態の例を示す断面図である。ここで、(a) は第一の実施形態を、(b) は第二の実施形態を、(c) は第三の実施形態をそれぞれ示す。

【 0 0 7 2 】

図 2 (a) の有機電界発光素子 1 a は、上から金属電極 1 1、発光層 1 2、ホール輸送層 1 3、透明電極 1 4 の順番で構成されている積層体が、透明基板 1 5 の上に設けられている。

10

【 0 0 7 3 】

一般に有機電界発光素子は、透明基板 1 5 上に、5 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下の膜厚を持つ透明電極 1 4 と、複数の有機化合物からなる層と、この有機化合物からなる層の上に形成される金属電極 1 1 とが順次積層して構成されている。

【 0 0 7 4 】

図 2 (a) の有機電界発光素子 1 a は、電氣的整流性を示す。即ち、金属電極 1 1 を陰極に透明電極 1 4 を陽極になるようにして電界を印加すると、金属電極 1 1 から電子が、透明電極 1 5 からはホールが、それぞれ発光層 1 2 に向けて注入される。注入されたホールと電子は、発光層 1 2 に到達し、発光層 1 2 内の発光性分子中で再結合する。この時発光性分子の励起子が生じ、この励起子が基底状態に戻る際に発光する。この時ホール輸送層 1 3 は電子をブロッキングする役割を果たすので、発光層 1 2 とホール輸送層 1 3 との間の界面における再結合効率が上がる。このため、電極間に設けられている層が発光層のみである有機電界発光素子と比較して発光効率が向上する。

20

【 0 0 7 5 】

図 2 (b) の有機電界発光素子 1 b は、図 2 (a) の有機電界発光素子 1 a において、金属電極 1 1 と発光層 1 2 との間に、電子輸送層 1 6 が設けられている。図 2 (b) の有機電界発光素子 1 b は、発光機能を有する層と電子及びホール輸送のいずれかの機能を有する層とを分離している。この構成にすると、キャリアブロッキングをより効果的に行うことができるので、発光効率をより向上させることが可能である。

30

【 0 0 7 6 】

図 2 (c) の有機電界発光素子 1 c は、図 2 (b) の有機電界発光素子 1 b において、電子輸送層 1 6 と発光層 1 2 との間に励起子拡散防止層 1 7 が設けられている。図 2 (c) の有機電界発光素子 1 c は、励起子拡散防止層 1 7 を設けることで、発光層 1 2 の中で励起子を効率よく閉じ込めることができるので、発光効率のさらなる向上を図ることが可能である。

【 0 0 7 7 】

本発明の有機電界発光素子は、上記の実施形態に限定されない。例えば、ホール輸送層と発光層との間に、電子ブロッキング層や酸拡散防止層等を設けてもよい。これらは発光層からの電子の漏れ出しを抑制したり、ホール輸送層側からのイオン成分(酸成分)をブロックして発光層に到達しないようにしたりする等の機能を有する。

40

【 0 0 7 8 】

本発明の有機電界発光素子は、有機化合物からなる層、具体的には、図 2 (a) 乃至 (c) で示される発光層 1 2、ホール輸送層 1 3、電子輸送層 1 6 及び励起子拡散阻止層 1 7 のうちいずれかの層に本発明のリン光発光材料を含有する。好ましくは、発光層 1 2 に、本発明のリン光発光材料を含有するものである。また、本発明のリン光発光材料を含有する層は、他の化合物を含有してもよく、その含有量は特に限定されない。

【 0 0 7 9 】

次に、本発明の有機電界発光素子を構成する各層の構成部材について説明する。

50

【 0 0 8 0 】

透明電極 1 4 を構成する材料としては、仕事関数が大きな I T O 等が用いられる。仕事関数が大きい材料を透明電極 1 4 の材料として用いると、透明電極 1 4 からホール輸送層 1 3 へのホール注入が容易になる。

【 0 0 8 1 】

金属電極 1 1 を構成する材料としては、アルミニウム、マグネシウム等の金属単体、これら金属単体を組み合わせた合金等の仕事関数の小さな金属材料が用いられる。仕事関数の小さい材料を金属電極 1 1 の材料として用いると、金属電極 1 1 から有機層、例えば、電子輸送層 1 6 への電子注入が容易になる。

【 0 0 8 2 】

発光層 1 2 を構成する材料としては、本発明のリン光発光材料が含まれるが、他の化合物を混合してもよい。

【 0 0 8 3 】

具体的には、公知のホール輸送性材料、電子輸送性材料又は発光材料で構わない。

【 0 0 8 4 】

ホール輸送性材料の具体例としては、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、オキサゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリ（シリレン）、ポリ（チオフェン）等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

また、電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ピラジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ペリレン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、フルオレノン誘導体、アントロン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノリノールアルミニウム錯体等の有機金属錯体等の有機化合物が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

また、発光材料としては、ベンゾオキサゾール及びその誘導体、ベンゾイミダゾール及びその誘導体、ベンゾチアゾール及びその誘導体、スチリルベンゼン及びその誘導体、ポリフェニル及びその誘導体、ジフェニルブタジエン及びその誘導体、テトラフェニルブタジエン及びその誘導体、ナフタルイミド及びその誘導体、クマリン及びその誘導体、縮合環芳香族化合物、ペリノン及びその誘導体、オキサジアゾール及びその誘導体、オキサジン及びその誘導体、アルダジン及びその誘導体、ピラリジン及びその誘導体、シクロペンタジエン及びその誘導体、ビススチリルアントラセン及びその誘導体、キナクリドン及びその誘導体、ピロロピリジン及びその誘導体、チアジアゾロピリジン及びその誘導体、スチリルアミン及びその誘導体、ジケトピロロピロール及びその誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8 - キノリノール及びその誘導体を配位子とする金属錯体、ピロメテン及びその誘導体を配位子とする金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体等に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン及びその誘導体等が挙げられる。発光材料は、好ましくは、縮合環芳香族化合物、キナクリドン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、ピロメテン誘導体を配位子とする金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体である。さらに好ましくは、縮合環芳香族化合物、遷移金属錯体である。

【 0 0 8 7 】

さらに本発明とは異なるリン光性の発光材料を併用して使用することもできる。該リン光性の発光材料として、好ましくは、遷移金属錯体である。遷移金属錯体をリン光性の発光材料として使用する場合、錯体の中心金属は特に限定されないが、好ましくは、イリジウム、白金、レニウム、ルテニウム等である。具体的には、下記の文献で開示されているオルトメタル化錯体を使用することができる。

1 . 山本明夫著「有機金属 基礎と応用」、1 5 0 頁及び 2 3 2 頁、裳華房社（1 9 8

10

20

30

40

50

2年)

2. エイチ・ヤルシン (H. Yersin) 著「フォトケミストリー・アンド・フォトフィジックス・オブ・コーディネーション・コンパウンド (Photochemistry and Photophysics of Coordination Compound)」, 71頁乃至77頁及び135頁乃至146頁、Springer-Verlag社 (1987年)

3. (独)日本学術振興会「情報科学用有機材料 第142委員会」C部会 (有機エレクトロニクス), 第9回研究会資料, 25項乃至32項 (2005年)

【0088】

上記以外にも、特許文献にて開示されているもの、例えば、米国特許6303231号明細書、米国特許6097147号明細書、WO00/57676号パンフレット、WO00/70655号パンフレット、WO01/08230号パンフレット、WO01/39234号パンフレット、WO01/41512号パンフレット、WO02/02714号パンフレット、WO02/15645号パンフレット、特開2001-247859号公報、特願2000-33561号、特願2001-189539号、特願2001-248165号、特願2001-33684号、特願2001-239281号、特願2001-219909号、欧州特許1211257号明細書、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2001-247859号公報、特開2001-298470号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-203678号公報、特開2002-203679号公報等にて開示されているリン光性の発光材料が好適に使用できる。

【0089】

また、非特許文献で開示されているもの、例えば、ネイチャー (Nature)、395巻、151頁 (1998年)、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、75巻、4頁 (1999年)、ポリマー・プレプリント (Polymer Preprints)、41巻、770頁 (2000年)、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソシエティ (Journal of American Chemical Society)、123巻、4304頁 (2001年)、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、79巻、2082頁 (1999年) 等に記載のリン光性の発光材料も好適に使用できる。

【0090】

ホール輸送層13を構成する材料としては、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート (PDOT/PSS) 等が使用できる。

【0091】

電子輸送層16を構成する材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、Alキノリノール錯体等を用いることができる。

【0092】

本発明の有機電界発光素子の製造方法は特に限定されない。具体的には、蒸着法、スパッタリング法、CVD法、熱転写法又は塗布法 (スピンコート法、インクジェット法、印刷法 (オフセット、グラビア、凸、凹、スクリーン印刷等)、スプレー法、電子写真法を応用した液体現像法) 等で作製することができる。特に、本発明のリン光発光材料を含有する層は、塗布法により形成されることが好ましい。

【0093】

本発明の有機電界発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品への応用が可能である。応用例としては画像表示装置、プリンターの光源、照明装置、液晶表示装置のバックライト等が考えられる。

【0094】

画像表示装置としては、例えば、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0095】

また、プリンターの光源としては、例えば、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の有機電界発光素子に置き換えることができる。置き換える方法として、例えば、独立にアドレスできる有機電界発光素子をアレイ上に配置する方法が挙げられる。レーザー光源部を本発明の有機電界発光素子に置き換えても、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成することについては従来と変わらない。ここで本発明の有機電界発光素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。

【0096】

照明装置やバックライトに関しては、本発明の有機電界発光素子を使用することで省エネルギー効果が期待できる。

10

【0097】

次に、本発明の画像表示装置について説明する。本発明の画像表示装置は、本発明の有機電界発光素子と薄膜トランジスタとを組み合わせる構成されるものである。また、本発明の画像表示装置は、パッシブマトリックス方式又はアクティブマトリックス方式で駆動される。

【0098】

以下、図面を参照して、アクティブマトリックス方式を例にとって、本発明の画像表示装置を詳細に説明する。

【0099】

図3は、本発明の有機電界発光素子と駆動手段とを備えた画像表示装置の一構成例を模式的に示す図である。図3の画像表示装置20には、走査信号ドライバー21、情報信号ドライバー22、電流供給源23が配置され、それぞれゲート選択線G、情報信号線I、電流供給線Cに接続される。ゲート選択線Gと情報信号線Iの交点には、画素回路24が配置される。走査信号ドライバー21は、ゲート選択線G1、G2、G3・・・Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバー22から画像信号が情報信号線I1、I2、I3・・・Inのいずれかを介して画素回路24に印加される。

20

【0100】

次に、画素の動作について説明する。図4は、図3の画像表示装置に配置されている1つの画素を構成する回路を示す回路図である。図4の画素回路30においては、ゲート選択線Giに選択信号が印加されると、第一の薄膜トランジスタ(TFT1)31がONになり、コンデンサー(C_{add})32に画像信号Iiが供給され、第二の薄膜トランジスタ(TFT2)33のゲート電圧を決定する。有機電界発光素子34には第二の薄膜トランジスタ(TFT2)(33)のゲート電圧に応じて電流供給線Ciより電流が供給される。ここで第二の薄膜トランジスタ(33)のゲート電位は、第一の薄膜トランジスタ(TFT1)31が次に走査選択されるまでコンデンサー(C_{add})32に保持される。このため、有機電界発光素子34は、次の走査が行われるまで流れ続ける。これにより1フレーム期間中常に有機電界発光素子34を発光させることが可能となる。

30

【0101】

図5は、本発明の画像表示装置で用いられるTFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。TFT基板の製造工程の一例を示しながら、構造の詳細を以下に説明する。図5の画像表示装置40を製造する際には、まずガラス等の基板41上に、上部に作られる部材(TFT又は有機層)を保護するための防湿層42がコートされる。防湿膜42を構成する材料として、酸化ケイ素、酸化ケイ素と窒化ケイ素との複合体等が用いられる。次に、スパッタリングによりCr等の金属を製膜し、所定の回路形状にパターニングすることでゲート電極43を形成する。続いて、酸化シリコン等をプラズマCVD法又は触媒化学気相成長法(c_at-CVD法)等により製膜し、パターニングしてゲート絶縁体44を形成する。次に、プラズマCVD法等により(場合によっては290以上の温度でアニールして)シリコン膜を製膜し、回路形状に従ってパターニングすることで半導体層45を形成する。

40

【0102】

50

さらに、この半導体膜 4 5 にドレイン電極 4 6 とソース電極 4 7 とを設けることで T F T 素子 4 8 を作製し、図 4 に示すような回路を形成する。次に、この T F T 素子 4 8 の上部に絶縁膜 4 9 を形成する。次に、コンタクトホール（スルーホール）5 0 を、金属から成る有機電界発光素子用の陽極 5 1 をソース電極 4 7 に接続するように形成する。

【 0 1 0 3 】

この陽極 5 1 の上に、多層あるいは単層の有機層 5 2 と、陰極 5 3 とを順次積層することにより、画像表示装置 4 0 を得ることができる。本発明のリン光発光材料を用いた画像表示装置を駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【 0 1 0 4 】

10

尚、本発明の画像表示装置は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板や M I M 素子、a - S i 型等でも容易に応用することができる。

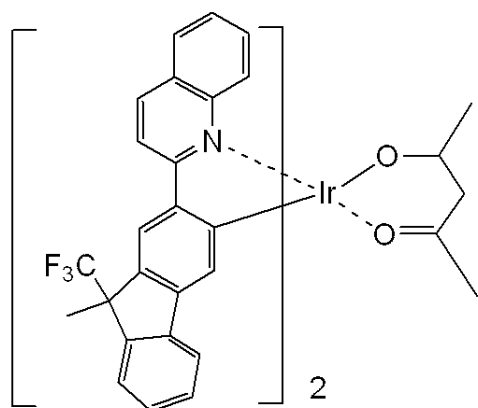
【実施例】

【 0 1 0 5 】

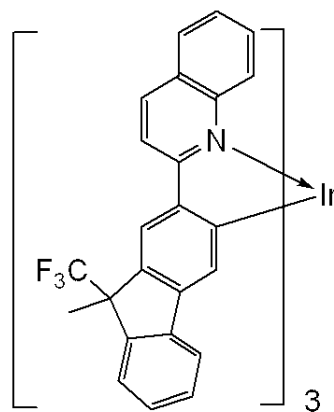
以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に説明する実施例において実施例 6 及び実施例 1 2 が本発明に該当する。まず実施例に用いたリン光発光材料の構造を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 0 6 】

【化 1 2】

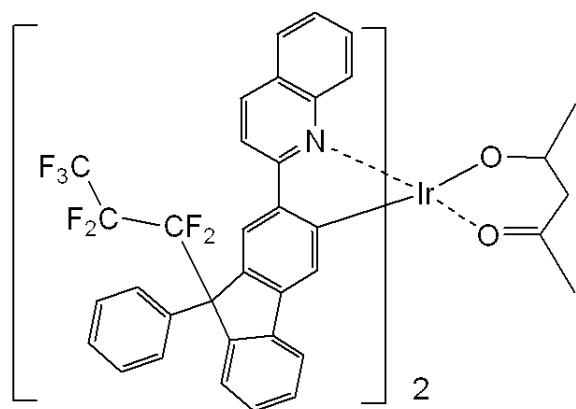


(I)

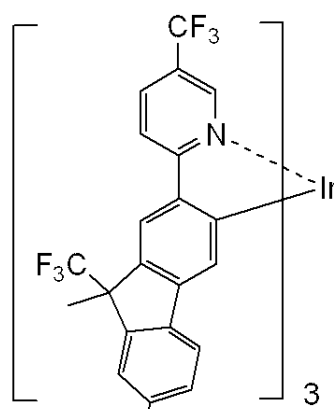


(II)

10



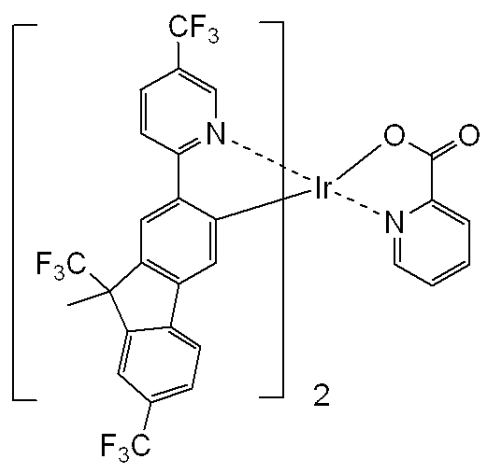
(III)



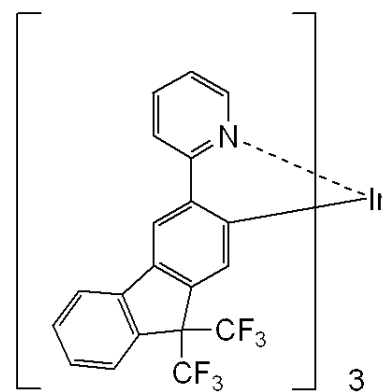
(IV)

20

30



(V)



(VI)

40

【 0 1 0 7 】

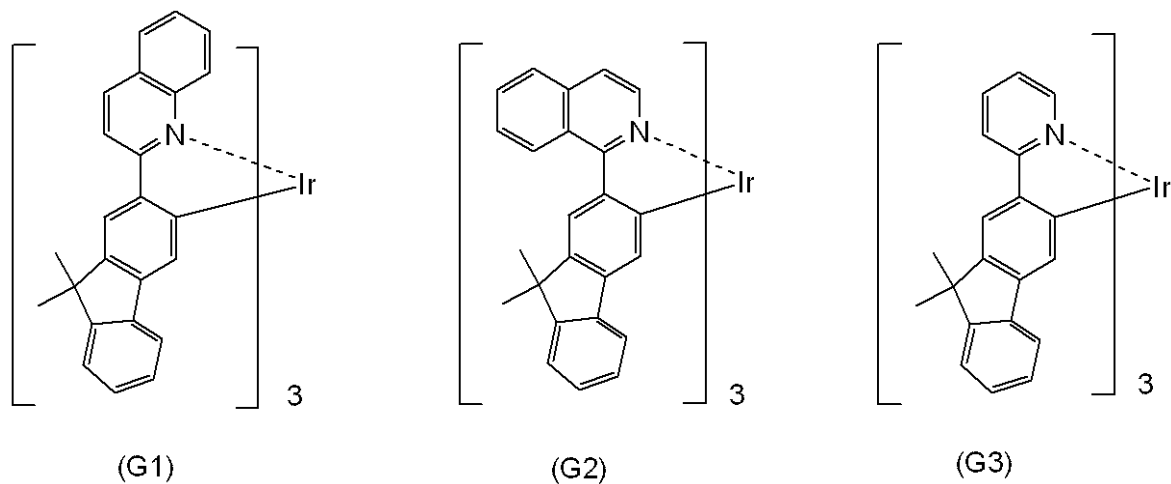
50

〔比較例〕

次に、比較例で使した化合物（G1）～化合物（G3）の構造式を以下に示す。

【0108】

【化13】



10

【0109】

ここで、実施例に用いた化合物を合成するための代表的な合成例を以下に示す。

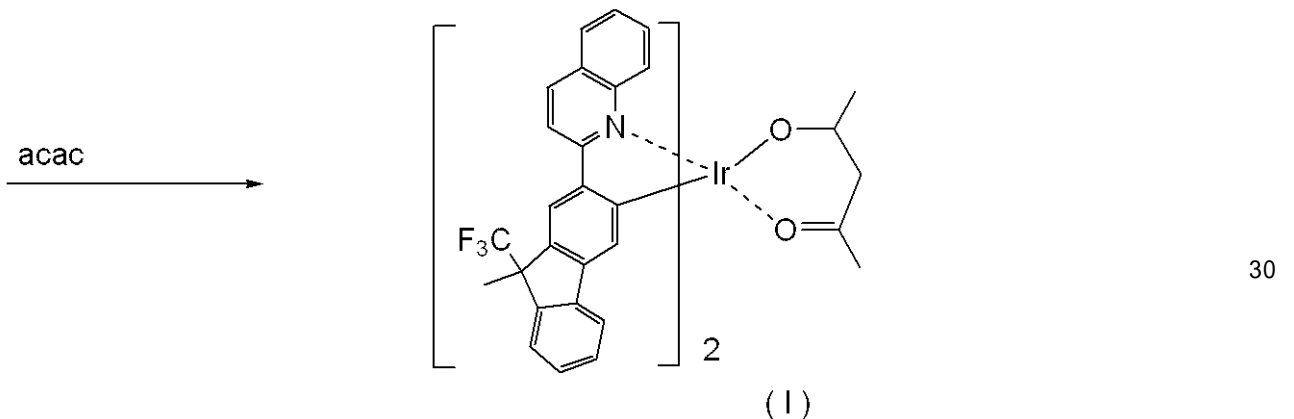
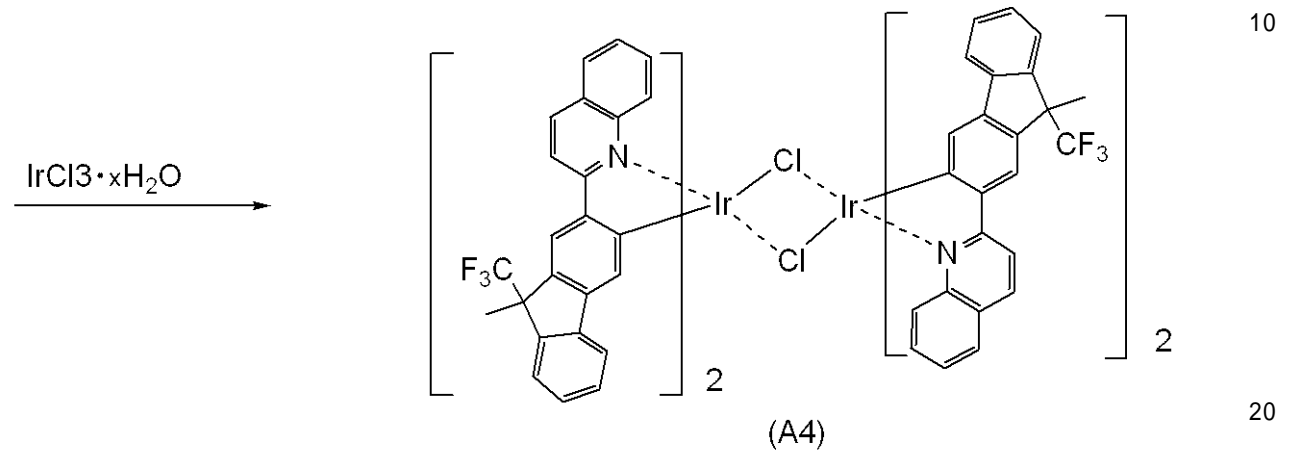
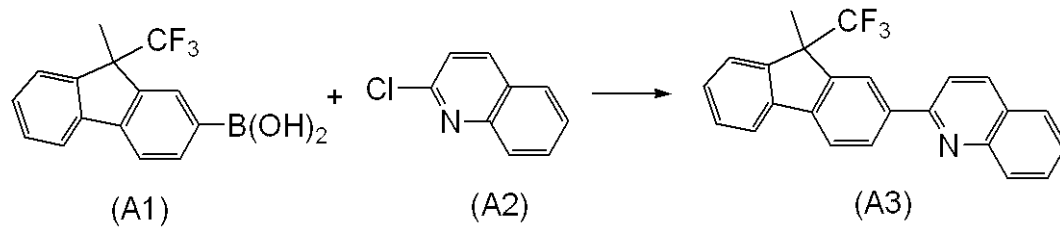
【0110】

〔実施例1〕（化合物（I）の合成）

【0111】

20

【化 1 4】



【 0 1 1 2 】

(1) 200 ml のナスフラスコに以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 (A1) : 1.0 g (3.4 mmol)

化合物 (A2) : 0.56 g (3.4 mmol)

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム : 0.1 g (0.08 mmol)

2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 : 20 ml

エタノール : 20 ml

トルエン : 80 ml

【 0 1 1 3 】

次に、反応溶液を窒素気流下で加熱還流しながら 6 時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を冷水 100 ml 中に注ぎ、トルエン 50 ml を加えて分液を行い、有機層を水層から分離した後、この有機層を減圧下で濃縮した。次に、得られた固形物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン) で精製した。次に、ヘキサンで再結晶することにより白色結晶の中間化合物 (A3) を 1.1 g (収率 92%) 得た。

【 0 1 1 4 】

(2) 3 口フラスコに以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

10

20

30

40

50

中間化合物 (A 3) : 0.37 g (1 mmol)

塩化イリジウム (III) の水和物 : 0.6 g

エトキシエタノール : 50 ml

水 : 10 ml

【0115】

次に、反応溶液を窒素気流下室温で30分間攪拌し、その後反応溶液を還流させながら1時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、水50mlを投入した。析出した沈殿物を濾取水洗後、エタノールで洗浄した。次に、この沈殿物を室温で減圧乾燥することにより、赤色粉末の中間化合物 (A 4) を0.3 g (収率61%) 得た。

【0116】

(3) 200 ml の3つ口フラスコに以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

エトキシエタノール : 100 ml

中間化合物 (A 4) : 0.3 g (0.15 mmol)

アセチルアセトン : 0.04 g (0.38 mmol)

炭酸ナトリウム : 0.08 g (0.8 mmol)

【0117】

次に、反応溶液を窒素気流下室温で1時間攪拌し、その後反応溶液を還流させながら7時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を氷冷し、析出した沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノールで洗浄し、クロロホルムに溶解した後、不溶物をろ過した。次に、このろ液を減圧下で濃縮した後、クロロホルム-メタノールで再結晶することにより、赤色粉末の化合物 (I) を0.15 g (収率47%) 得た。

【0118】

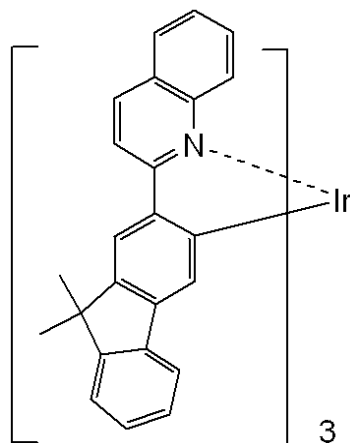
MALSDI-TOF MSによりこの化合物のM⁺である1042を確認した。この化合物のトルエン溶液のリン光発光スペクトルの_{max}は605 nmであった。

【0119】

また、下記化合物 (G 1)

【0120】

【化15】



(G1)

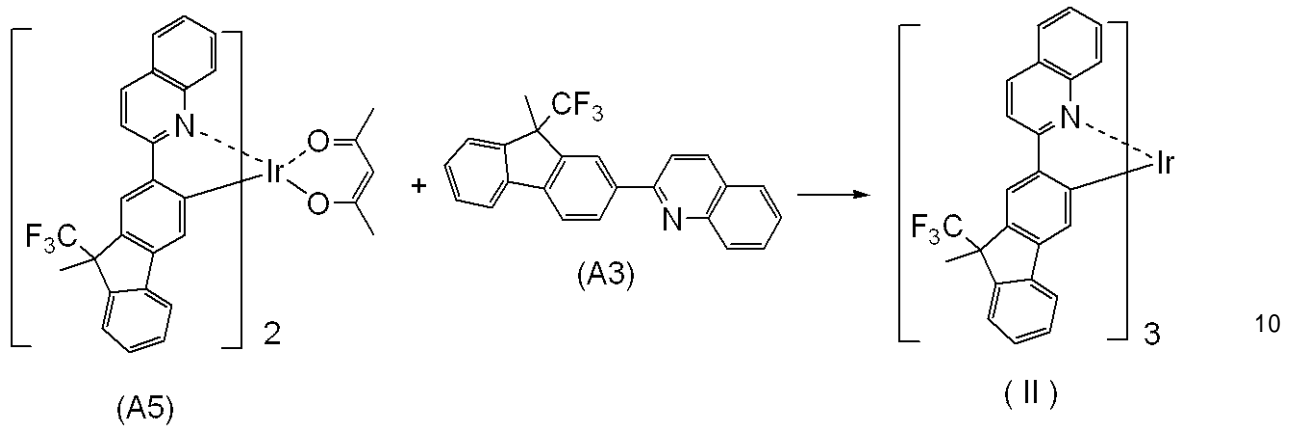
の発光量子収率を基準 ($\phi = 1$) としたときに、化合物 (I) の発光量子収率は $\phi = 1.25$ だった。尚、発光量子収率は、積分球 (C9920-12: 浜松ホトニクス株式会社製) で測定した。具体的には、単位時間当りに有機電界発光素子に注入される電子数 (N_e) と有機電界発光素子から外部へ放出される単位時間当りのフォトン数 (N_p) との比から、発光量子効率が算出できる (発光量子効率 = N_p / N_e)。

【0121】

[実施例2] (化合物 [II] の合成)

【0122】

【化 16】



【0123】

100 ml の 3 つ口フラスコに以下の試薬、溶媒を仕込んだ。

化合物 (I) : 0.5 g (0.47 mmol)

中間化合物 (A3) : 0.54 g (1.4 mmol)

グリセロール : 20 ml

【0124】

次に、反応溶液を窒素気流下 180 °C 付近で加熱しながら 8 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却した後、水 100 ml を投入した。次に、析出した沈殿物を濾取・水洗し、100 °C で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物を、クロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、赤色粉末の化合物 (II) を 0.3 g (収率 48%) 得た。

20

【0125】

MALSDI-TOF MS によりこの化合物の M^+ である 1042 を確認した。また、化合物 (II) のトルエン溶液の中のリン光発光スペクトルの λ_{max} は 607 nm であった。

【0126】

さらに、実施例 1 と同様に化合物 (II) の量子収率を評価したところ、上記化合物 (G1) の発光量子収率を基準 ($\Phi = 1$) とした場合、化合物 (II) の発光量子収率は $\Phi = 1.23$ だった。

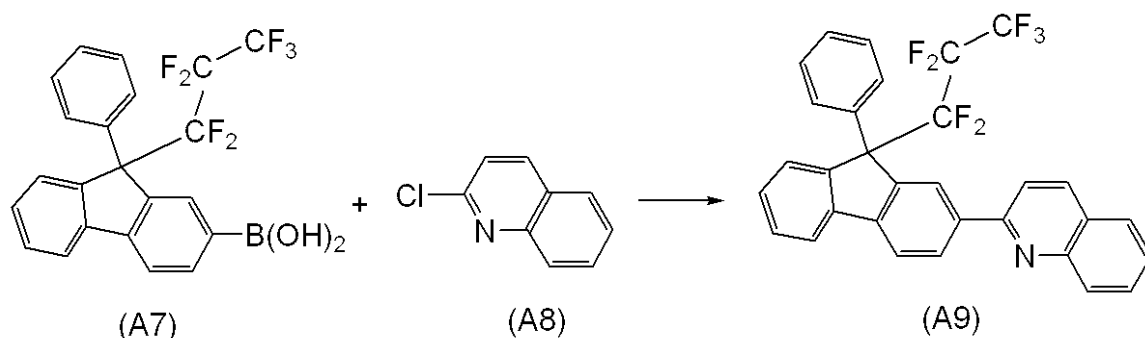
30

【0127】

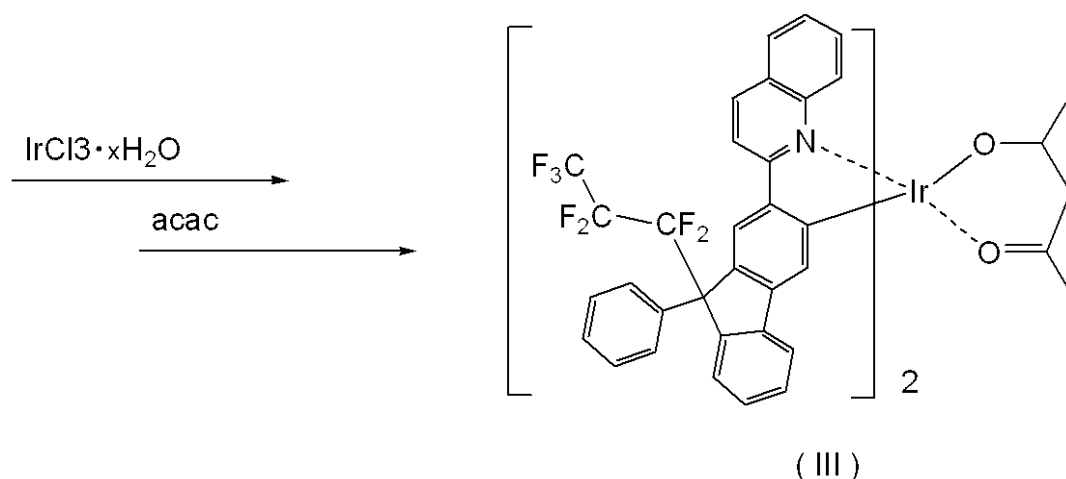
[実施例 3] (化合物 (III) の合成)

【0128】

【化 17】



10



20

【0129】

(1) 200 ml のナスフラスコに以下の試薬、溶媒を仕込んだ。尚、化合物 (A7) は、Journal of Organic Chemistry, 65 (22), 7703 - 7706 (2000) に記載の合成法に従って合成した。

化合物 (A7) : 1.0 g (2.2 mmol)

化合物 (A8) : 0.36 g (2.2 mmol)

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム : 0.1 g (0.08 mmol)

2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 : 20 ml

エタノール : 20 ml

トルエン : 80 ml

30

【0130】

次に、反応溶液を窒素気流下で加熱還流しながら 6 時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を冷水 100 ml 中に注ぎ、次いでトルエンを 50 ml 加えて分液を行い、有機層を水層から分離した後、有機層を減圧下で濃縮を行った。次に、得られた固形物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : トルエン) で精製し、次いでヘキサンで再結晶することにより、白色結晶の中間化合物 (A9) を 0.93 g (収率 79%) 得た。(2) 実施例 1 (3) において、中間化合物 (A3) の代わりに、中間化合物 (A9) を 0.93 g 使用する以外は、実施例 1 と同様の合成方法を行うことにより、赤色粉末の化合物 (III) を 0.08 g (収率 6.8%) 得た。

40

【0131】

MALSDI-TOF MS によりこの化合物の M⁺である 1366 を確認した。また化合物 (III) のトルエン溶液中のリン光発光スペクトルの λ_{max} は 605 nm であった。

【0132】

さらに、実施例 1 と同様に量子収率を評価したところ、化合物 (G1) の発光量子収率

50

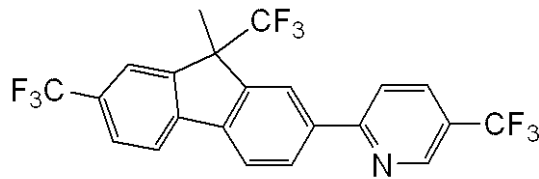
を基準 (= 1) とした場合、化合物 (I I I) の発光量子収率は = 1 . 2 4 だった。

【 0 1 3 3 】

[実施例 4] (化合物 (I V) の合成)

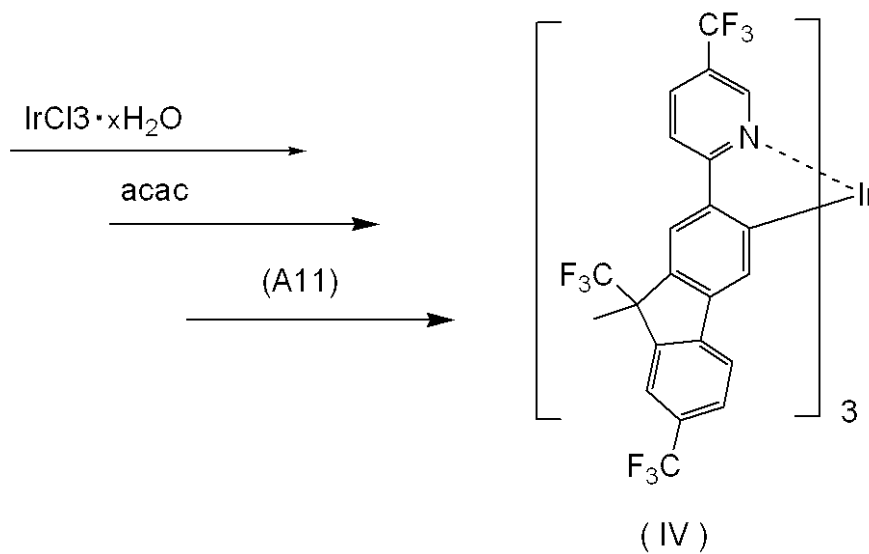
【 0 1 3 4 】

【 化 1 8 】



(A11)

10



(IV)

20

30

【 0 1 3 5 】

実施例 1 (2) において、中間化合物 (A 3) の代わりに、化合物 (A 1 1) を 1 . 0 g 使用する以外は、実施例 1 と同様の合成方法で (A 1 1) とアセチルアセトン (a c a c) の比率が 2 : 1 である有機金属錯体を得た。次いで、この有機金属錯体について、実施例 2 と同様の合成方法で、化合物 (A 1 1) 0 . 5 8 g と反応させることにより、黄色粉末の化合物 (I V) を 0 . 2 2 g (収率 1 3 %) 得た。

【 0 1 3 6 】

MALSDI - TOF MS によりこの化合物の M + である 1 3 6 9 を確認した。またこの化合物のトルエン溶液中のリン光発光スペクトルの λ_{max} は 5 2 5 n m であった。

【 0 1 3 7 】

さらに、実施例 1 と同様に量子収率を評価したところ、化合物 (G 3) の発光量子収率を基準 (= 1) とした場合、化合物 (I V) の発光量子収率は = 1 . 2 6 だった。

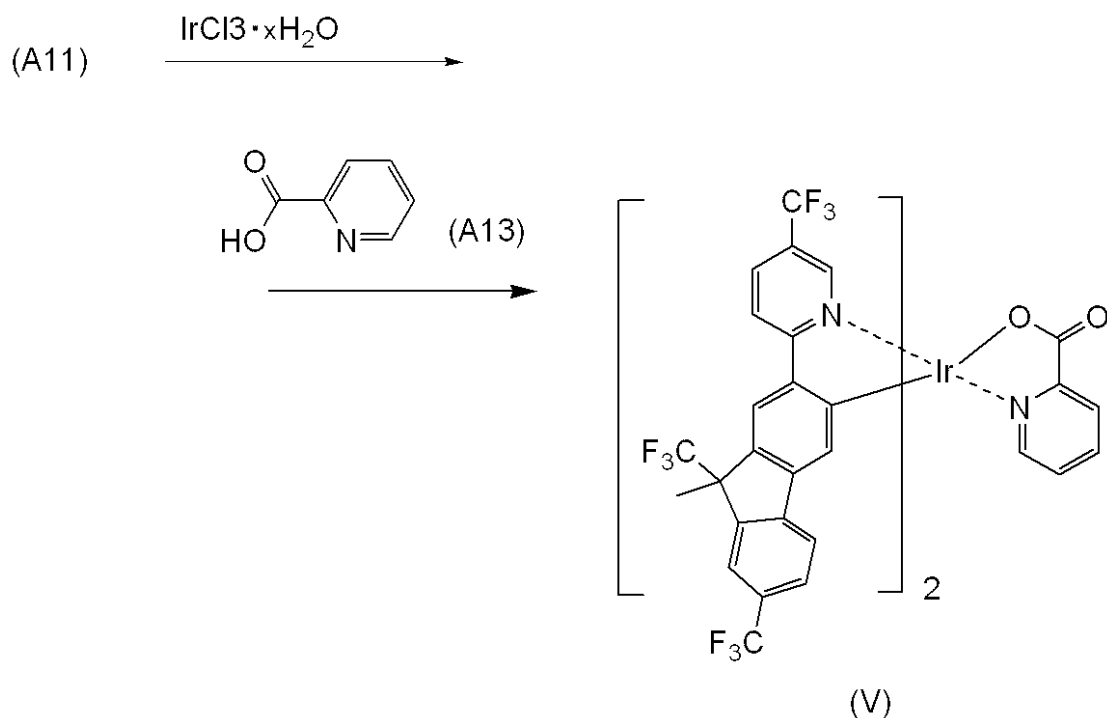
【 0 1 3 8 】

[実施例 5] (化合物 (V) の合成)

【 0 1 3 9 】

40

【化 19】



10

20

【0140】

実施例 1 (2) において、中間化合物 (A3) の代わりに、化合物 (A11) を 1.0 g 使用する以外は、実施例 1 と同様の合成方法で第一段階の錯体合成反応を行った。次いで、実施例 1 (3) において、acac の代わりに、化合物 (A13) を用いる以外は実施例 1 と同様の合成方法で行うことによって、黄色粉末の化合物 (V) を 0.25 g (収率 14%) 得た。

【0141】

MALSDI-TOF MS によりこの化合物の M^+ である 1369 を確認した。またこの化合物のトルエン溶液中のリン光発光スペクトルの λ_{max} は 515 nm であった。

【0142】

さらに、実施例 1 と同様に量子収率を評価したところ、化合物 (G3) の発光量子収率を基準 ($\phi = 1$) とした場合、化合物 (V) の発光量子収率は $\phi = 1.18$ だった。

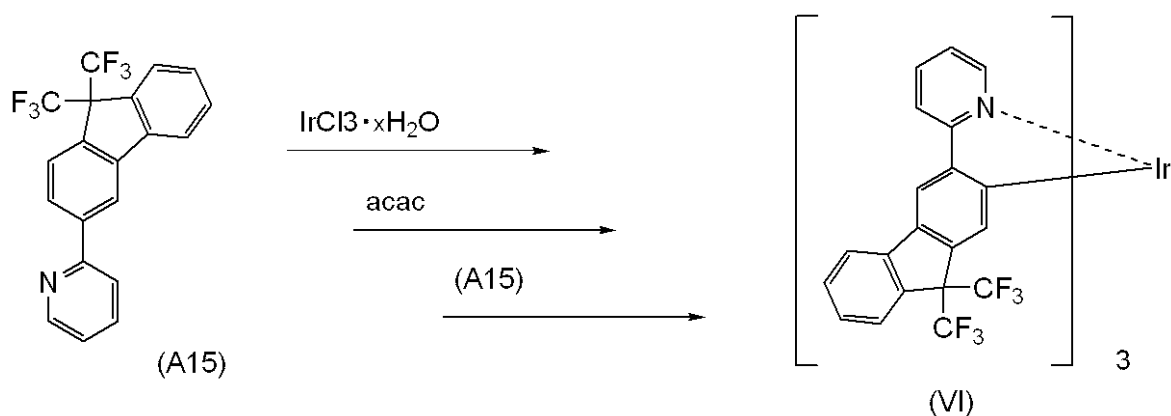
30

【0143】

[実施例 6] (化合物 (VI) の合成)

【0144】

【化 20】



40

【0145】

実施例 1 (2) において、中間化合物 (A3) の代わりに、化合物 (A15) を 3.0 g 使用する以外は、実施例 1 と同様の合成方法で (A15) と acac の比率が 2 : 1 で

50

ある有機金属錯体を得た。次いで、この有機金属錯体について、実施例 2 と同様の合成方法で、化合物 (A 15) 0.60 g と反応させることにより、黄色粉末の化合物 (V I) を 0.35 g (収率 10%) 得た。

【0146】

MALSDI-TOF MS によりこの化合物の M^+ である 1380 を確認した。またこの化合物のトルエン溶液中のリン光発光スペクトルの λ_{\max} は 521 nm であった。

【0147】

さらに、実施例 1 と同様に量子収率を評価したところ、化合物 (G 3) の発光量子収率を基準 ($\phi = 1$) とした場合、化合物 (V I) の発光量子収率は $\phi = 1.32$ だった。

【0148】

[実施例 7] (有機電界発光素子の作製)

図 1 (b) に示す有機層が 3 層の有機電界発光素子を作製した。まずガラス基板 (透明基板 15) 上に、透明電極 14 として ITO を、膜厚 100 nm、電極面積が 3.14 mm² になるようにパターニングした。この ITO がパターニングされた基板の上に、以下に記載した手順で有機層及び金属電極層をスピンコート製膜法又は 10^{-4} Pa 減圧下における真空蒸着法により積層して素子を作製した。

【0149】

具体的には、まずホール輸送層 13 として、PEDOT/PSS AI 4083 (Baytron 社製) をスピンコート法により ITO 基板の上に製膜した。スピンコート法で成膜するときは、窒素雰囲気下で回転速度を 2000 rpm とし、2 分間回転させた。成膜後 200℃ で乾燥した。乾燥後のホール注入輸送層 13 の膜厚は 400 nm であった。

【0150】

次に、発光層 12 として、化合物 (I) を含む層を形成した。具体的には、化合物 (I) がポリ (9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレニル-2,7'-ジイル) (PFL) (アルドリッチ社製、製品番号 57104-0) に対して 4 重量% になるように秤量し、該混合物の 0.2 重量% トルエン溶液を調製した。次に、調製した溶液をスピンコート法で成膜した。成膜するときは窒素雰囲気下で行い、回転速度を 1000 rpm とし、1 分間回転させた。成膜後 80℃ で乾燥した。乾燥後の発光層 12 の膜厚は 400 nm であった。

【0151】

次に、電子輸送層 16 として、Bphen (Aldrich 社製) を蒸着法で製膜した。このとき電子輸送層 16 の膜厚を 200 nm とした。

【0152】

次に、金属電極 11 として LiF を蒸着法により膜厚 10 nm で製膜した。その上に Al を蒸着法により膜厚 1200 nm で製膜した。以上により有機電界発光素子を得た。

【0153】

得られた素子について、以下に示す方法でその性能を評価した。

(i) 発光波長

発光波長は、本発明のリン光発光材料である化合物をトルエンに溶解させて所定の濃度 ($10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l) の調製したものについて、分光光度計 (F-4500: 日立ハイテクノロジーズ社製) で測定した。

(ii) 電流効率

電流効率は、本発明の有機電界発光素子を有機 EL 発光特性評価装置 (株式会社クレイドル製) で測定した。この装置は暗箱、輝度計、マルチチャンネル分光器、素子駆動電源及び解析装置で構成され、素子への駆動電流、駆動電圧をプログラムにより制御することで、輝度、素子の電流-輝度特性、電圧-輝度特性、電圧-電流特性に関するデータが得られる。この装置により電流効率が測定できる。

(iii) 輝度半減時間

輝度半減寿命は、上記電流効率測定の場合と同様の装置を使用して測定した。即ち、本発明の素子の初期輝度を 1000 cd/A に設定し、該輝度が 50% に減衰する時間を輝度半減時間とした。

10

20

30

40

50

(i v) 発光ムラ

発光ムラは、本発明の素子に 1 m A の電流を流し発光させた時の発光面を、目視で観察してダークスポットの有無を確認した。

【 0 1 5 4 】

本実施例の有機電界発光素子において、輝度が 1000 cd/m^2 のときの電流効率は 14 cd/A 、電力効率は 13 lm/W であった。このとき素子から発せられる発光スペクトルのピークは 605 nm だった。

【 0 1 5 5 】

[実施例 8] ~ [実施例 1 2]

実施例 7 において、発光層 1 2 に含有するリン光発光材料として、化合物 (I) の代わりに、化合物 (I I) 乃至化合物 (V I) をそれぞれ用いる以外は、実施例 7 と同様の方法で素子を作製した。得られた素子について、実施例 7 と同様に評価した。評価結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 5 6 】

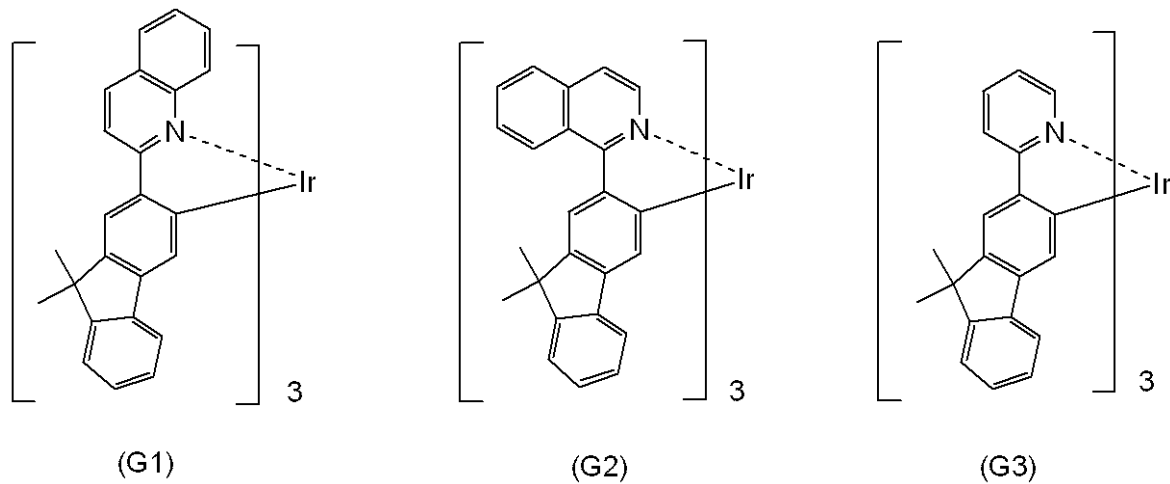
[比較例 1] ~ [比較例 3]

実施例 7 において、発光層 1 2 に含有するリン光発光材料として、化合物 (I) の代わりに、下記の化合物 (G 1) 乃至化合物 (G 3) をそれぞれ用いる以外は、実施例 1 0 と同様にして素子を作製した。得られた素子について、実施例 7 と同様に評価した。評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 7 】

20

【 化 2 1 】



30

【 0 1 5 8 】

【表 1】

	発光層	素子評価			
		発光波長 (nm)	電流効率 (cd/A) @1000cd/m ² 駆動時	輝度半減時間 (h) @1000cd/m ² スタート	発光ムラ (ダークスポット の有無)
実施例 7	化合物 I + PFL	610	1.7	220	無し
実施例 8	化合物 II + PFL	612	1.5	210	無し
実施例 9	化合物 III + PFL	610	1.6	215	無し
実施例 10	化合物 IV + PFL	523	2.1	167	無し
実施例 11	化合物 V + PFL	515	1.3	155	無し
実施例 12	化合物 VI + PFL	524	1.6	182	無し
比較例 1	化合物 G 1 + PFL	623	1.0	98	有り (注1)
比較例 2	化合物 G 2 + PFL	652	3	18	有り (注1)
比較例 3	化合物 G 3 + PFL	545	1.1	75	有り (注1)

(注 1) Ir 錯体結晶化

【0159】

上記の表より、配位子の部分構造であるフルオレン部位にフッ素含有アルキル基を持たないリン光発光材料、即ち、化合物 (G 1) 乃至化合物 (G 3) を使用した素子においては発光ムラ及びダークスポット (非点灯部分) が確認された。また、化合物 (G 1) 乃至化合物 (G 3) がポリ (9, 9 - ジ - n - ヘキシルフルオレニル - 2, 7' - ジイル) 中で凝集 (結晶化) していることが確認できた。

【0160】

また、化合物 (G 2) を使用した素子では素子が発する光の発光ピークが 660 nm であり、紫色を含んだような深い赤色を呈するとともに、素子の効率も低かった。また、化合物 (G 3) を使用した素子の素子が発する光の発光ピークは 560 nm であり、黄緑色を呈した。よって、何れの場合でも色純度の高い赤色又は緑色の発光を示さなかった。

【0161】

上述のように、フッ素含有置換基をフルオレン骨格と、フルオレニルピリジン骨格、フルオレニルキノリン骨格又はフルオレニルイソキノリン骨格とを組み合わせた化合物を配位子を含む Ir 錯体又は Pt 錯体 (本発明のリン光発光材料) は溶解性に優れている。このため、公知の塗布法で容易に製膜することができる。また、本発明のリン光発光材料を使用した本発明の有機電界発光素子は、高効率、高耐久性を具備した優れた素子である。また、本発明の有機電界発光素子は表示素子としても優れている。

【図面の簡単な説明】

【0162】

【図 1】比視感度曲線を示す図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の実施形態の例を示す断面図であり、(a) は第一の実施形態を示し、(b) は第二の実施形態を示し、(c) は第三の実施形態を示す。

【図 3】本発明の有機電界発光素子と駆動手段を備えた画像表示装置の一構成例を模式的に示した図である。

【図 4】図 3 の画像表示装置に配置されている 1 つの画素を構成する回路を示す回路図である。

【図 5】本発明の画像表示装置で用いられる T F T 基板の断面構造の一例を示した模式図である。

【符号の説明】

【 0 1 6 3 】

1 a , 1 b , 1 c , 3 4 有機電界発光素子

1 1 金属電極

10

1 2 発光層

1 3 ホール輸送層

1 4 透明電極

1 5 透明基板

1 6 電子輸送層

1 7 励起子拡散防止層

2 0 , 4 0 画像表示装置

2 1 走査信号ドライバー

2 2 情報信号ドライバー

2 3 電流供給源

20

3 0 画素回路

3 1 第一の薄膜トランジスタ (T F T)

3 2 コンデンサー

3 3 第二の薄膜トランジスタ (T F T)

4 1 基板

4 2 防湿膜

4 3 ゲート電極

4 4 ゲート絶縁膜

4 5 半導体層

4 6 ドレイン電極

30

4 7 ソース電極

4 8 T F T 素子

4 9 絶縁膜

5 0 コンタクトホール (スルーホール)

5 1 陽極

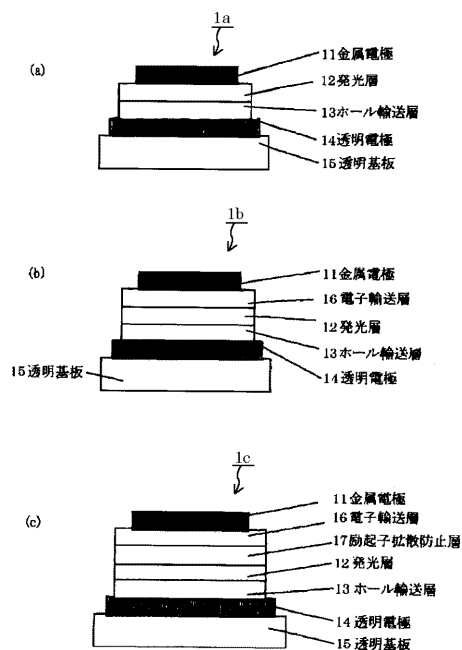
5 2 有機層

5 3 陰極

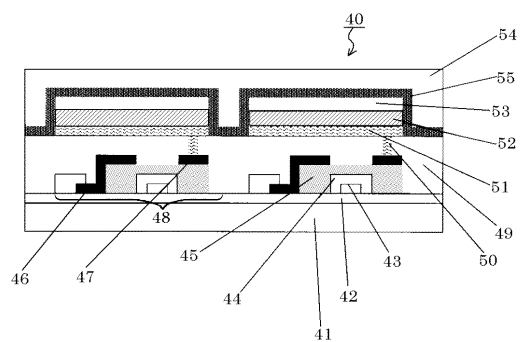
5 4 第一の保護層

5 5 第二の保護層

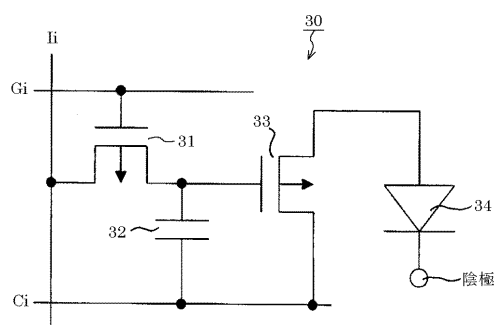
【圖 2】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 上野 和則
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 鎌谷 淳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 井上 信

- (56)参考文献 特開2006-151888(JP,A)
特開2007-266071(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50

专利名称(译)	磷光材料，有机电致发光器件和使用其的图像显示装置		
公开(公告)号	JP5053713B2	公开(公告)日	2012-10-17
申请号	JP2007142915	申请日	2007-05-30
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	渡部大輝 坪山明 上野和則 鎌谷淳		
发明人	渡部 大輝 坪山 明 上野 和則 鎌谷 淳		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07F15/0033 C07F15/0086 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/EE02 3K107/EE03		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
审查员(译)	井上 信		
其他公开文献	JP2008297382A5 JP2008297382A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高效率和高耐久性的有机电致发光元件。

ŽSOLUTION：该电致发光元件由阳极，阴极和包含夹在阳极和阴极之间的有机化合物的层构成，其中包含有机化合物的层包含Ir络合物的磷光体材料或含有的Ir络合物的Pt络合物。通过键合给电子（供体性质）芴骨架位点和缺电子（受体性质）吡啶，喹啉或异喹啉骨架位点形成的至少一种具有供体 - 受体结构的配体。有机电致发光元件具有高效率和高耐久性。 Ž

【化 1】

