

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-129499**(P2005-129499A)**(43) 公開日 **平成17年5月19日(2005.5.19)**(51) Int.Cl.⁷**H05B 33/14****C09K 11/06**

F I

H05B 33/14

B

C09K 11/06

660

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2004-267705 (P2004-267705)
 (22) 出願日 平成16年9月15日 (2004. 9. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-343157 (P2003-343157)
 (32) 優先日 平成15年10月1日 (2003. 10. 1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 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 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
 (72) 発明者 岡田 伸二郎
 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】 有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 安価な銅配位化合物を発光材料に用い、高発光効率、高安定性、低コストの発光素子を提供する。

【解決手段】 ハロゲン原子、硫黄原子、窒素原子を含む原子団のいずれかにより、2個の銅イオンを環状に架橋した基本構造を有する特定の銅配位化合物を発光材料として用い、有機発光素子を構成する。

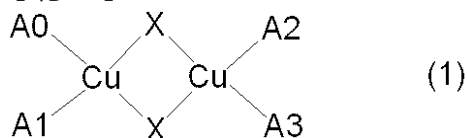
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とする有機発光素子。

【化 1】



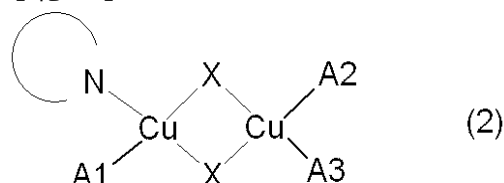
[式中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。 10

A0～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、互いに共有結合を介して結合していても良い。]

【請求項 2】

前記一般式(1)で示される部分構造を含む下記一般式(2)で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項1に記載の有機発光素子。

【化 2】



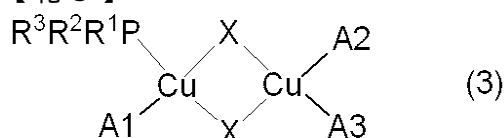
[式中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Nは、環状基中のイミン基の窒素原子である。 20

A1～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。]

【請求項 3】

前記一般式(1)で示される部分構造を含む下記一般式(3)で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項1に記載の有機発光素子。

【化 3】



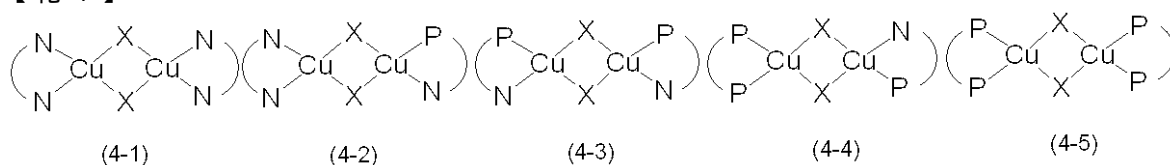
[式中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Pはフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹～R³は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有していても良い芳香環基である。 30

A1～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。]

【請求項 4】

前記一般式(1)で示される部分構造を含む下記一般式(4-1)～(4-5)で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項1に記載の有機発光素子。

【化 4】

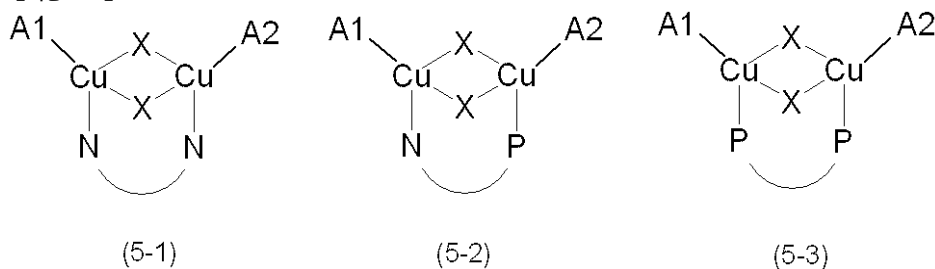


[式中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。N - N、P - N、P - P は、一つの配位子中に 2 つの配位原子がある 2 座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を 2 個、イミン基中の窒素原子を 1 個とりん原子を 1 個、及び、りん原子を 2 つ有するものを示している。]

【請求項 5】

前記一般式 (1) で示される部分構造を含む下記一般式 (5-1) ~ (5-3) で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化 5】



10

[式中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。N はイミン基中の窒素原子、P はりん原子を示しており、N - N、P - N、P - P は、一つの配位子中に 2 つ以上の配位原子がある多座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を 2 個、イミン基中の窒素原子を 1 個とりん原子を 1 個、及び、りん原子を 2 つ有するものを示している。

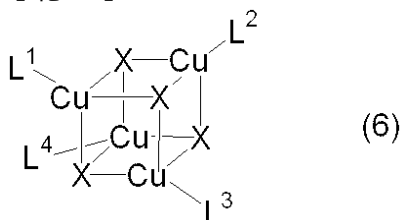
20

A 1 と A 2 は、炭素原子を含む原子団からなる配位子である。]

【請求項 6】

前記一般式 (1) で示される部分構造を含む下記一般式 (6) で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項 1 に記載の有機発光素子。

【化 6】



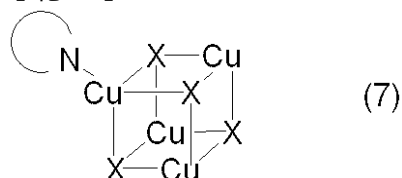
30

[式中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。L¹ ~ L⁴ は、窒素原子またはりん原子で配位する一座配位子を示している。]

【請求項 7】

前記一般式 (1) で示される部分構造を含む下記一般式 (7) で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いる請求項 6 に記載の有機発光素子。

【化 7】



40

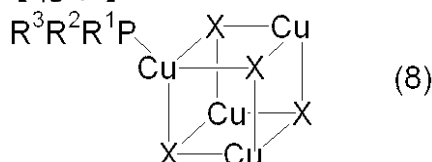
[式中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。N は、環状基中のイミン基の窒素原子である。]

【請求項 8】

前記一般式 (1) で示される部分構造を含む下記一般式 (8) で示される部分構造式を有する金属配位化合物を発光材料として用いると特徴とする請求項 6 に記載の有機発光素子。

50

【化 8】



[式中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。P はフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹ ~ R³ は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有していても良い芳香環基である。]

【請求項 9】

10

前記銅イオンがプラス 1 価である請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 10】

前記一般式 (1) で示される部分構造式を有する銅配位化合物が、該部分構造式を周期的に含む高分子銅配位化合物である請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 11】

前記一般式 (1) で示される部分構造式を有する銅配位化合物が、電氣的に中性の非イオン性銅配位化合物である請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 12】

前記発光層が前記発光材料 100% の部分を含む請求項 1 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料として用いることで、安定した、発光効率の高い有機発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、高速応答性や高発光効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている (例えば非特許文献 1 参照)。

【0003】

30

銅配位化合物は、原料が安価なため、比較的安価に製造することが可能であり、銅配位化合物の性能を十分に引き出せば低コストで高性能な有機 EL 素子が可能になる。

【0004】

特許文献 1、非特許文献 2 には、銅錯体を用いた有機 EL 素子が開示されているが、これらの EL 素子は、発光効率が著しく低く、素子の効率の記載が不十分であり、銅配位化合物の特性が十分引き出せているとは考えにくく、ディスプレイや照明などに用いるには十分な性能のものではない。

【0005】

また、非特許文献 3、4 には、銅配位化合物が開示されているが、溶液中や結晶粉末中のフォトルミネッセンス発光の記載のみであり、電流励起による有機 EL 発光の記載はない。

40

【0006】

【特許文献 1】特許第 2940514 号公報

【非特許文献 1】マクロモレキュール・シンポジウム (Macromol. Symp.), 1997, 125, 1~48

【非特許文献 2】Y. マ (Ma) ら "ハイ・ルミネッセンス・ゴールド (1)・アンド・カッパー (1)・コンプレクシーズ・ウィズ・トリプレット・エキサイティッド・ステイト・フォー・ユーズ・イン・ライト・エミッティング・ダイオーズ (High Luminescence Gold (1) and Copper (1) Complexes with Triplet Excited State for Use in Lig

50

ht - E m i t t i n g D i o d e s) " 「 ア ド バ ン ス ド ・ マ テ リ ア ル ズ (A d v a n c e d M a t e r i a l s) 」 1 9 9 9 , 1 1 , N o . 1 0 , p . 8 5 2

【非特許文献3】「ケミカル・レビュー (C h e m i c a l R e v i e w) 」 1 9 9 9 , 9 9 , p . 3 6 2 5 - 3 6 4 7

【非特許文献4】「第15回配位化合物の光化学討論会」講演予稿集、P 9 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、安価な銅配位化合物を用い、高発光効率・高安定性・低コストの発光素子を提供することを目的とする。

10

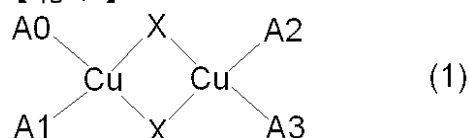
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の有機発光素子は、下記一般式(1)で示される部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いることを特徴とする。

【0009】

【化1】



20

【0010】

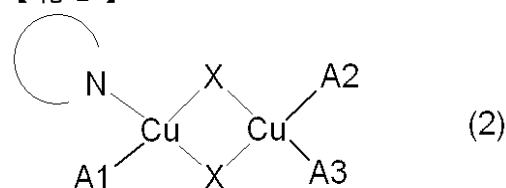
上記式(1)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。A0～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、互いに共有結合を介して結合していても良い。

【0011】

前記本発明の有機発光素子においては、前記一般式(1)で示される部分構造を含む下記一般式(2)～(8)で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物が発光材料として好ましく用いられる。

【0012】

【化2】



30

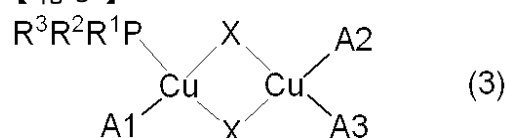
【0013】

上記式(2)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Nは、環状基中のイミン基の窒素原子である。A1～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。

40

【0014】

【化3】



【0015】

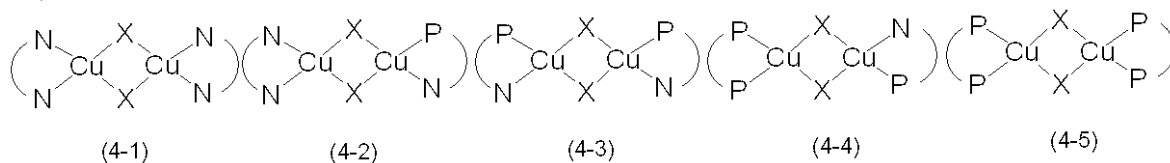
上記式(3)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Pはフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹～R³は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有して

50

いても良い芳香環基である。A 1 ~ A 3 の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】

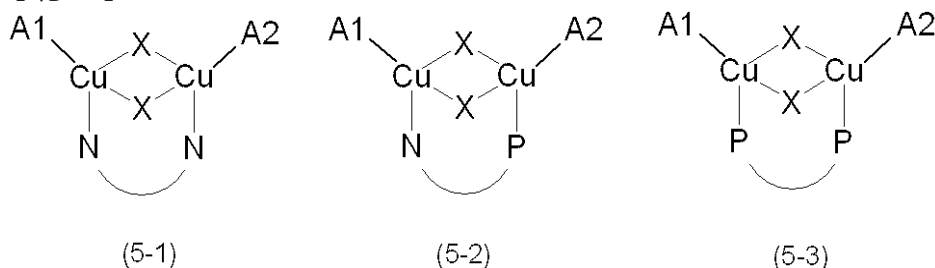


【 0 0 1 7 】

上記式 (4 - 1) ~ (4 - 5) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。N - N、P - N、P - P は、一つの配位子中に 2 つの配位原子がある 2 座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を 2 個、イミン基中の窒素原子を 1 個とりん原子を 1 個、及び、りん原子を 2 つ有するものを示している。

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】

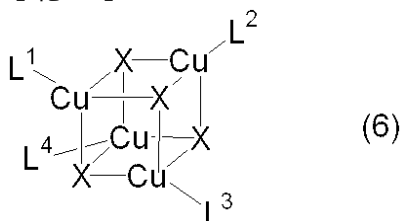


【 0 0 1 9 】

上記式 (5 - 1) ~ (5 - 3) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。N はイミン基中の窒素原子、P はりん原子を示しており、N - N、P - N、P - P は、一つの配位子中に 2 つ以上の配位原子がある多座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を 2 個、イミン基中の窒素原子を 1 個とりん原子を 1 個、及び、りん原子を 2 つ有するものを示している。A 1 と A 2 は、炭素原子を含む原子団からなる配位子である。

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】

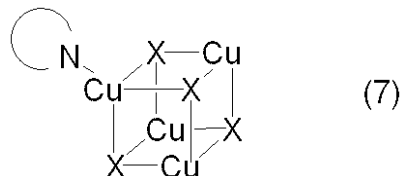


【 0 0 2 1 】

上記式 (6) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。L¹ ~ L⁴ は、窒素原子またはりん原子で配位する一座配位子を示している。

【 0 0 2 2 】

【 化 7 】



10

20

30

40

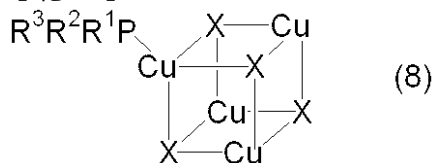
50

【 0 0 2 3 】

上記式(7)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子である。Nは、環状基中のイミン基の窒素原子である。

【 0 0 2 4 】

【 化 8 】



10

【 0 0 2 5 】

上記式(8)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子である。Pはフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹～R³は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有していても良い芳香環基である。

【 0 0 2 6 】

さらに、本発明の有機発光素子においては、下記の構成を好ましい形態として含む。

前記銅イオンがプラス1価である。

前記一般式(1)で示される部分構造式を有する銅配位化合物が、該部分構造式を周期的に含む高分子銅配位化合物である。

前記一般式(1)で示される部分構造式を有する銅配位化合物が、電氣的に中性の非イオン性銅配位化合物である。

20

前記発光層が前記発光材料100%の部分を含む。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明の有機発光素子は、特定の部分構造式を有する銅配位化合物を発光材料として用いるため、発光効率が高く、安定した発光が得られ、且つ、低コストで提供される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 2 9 】

30

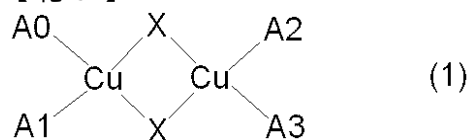
まず、本発明の発光材料である銅配位化合物(銅錯体)の特徴から説明する。

【 0 0 3 0 】

本発明に用いられる銅配位化合物は、下記一般式(1)で示される部分構造式を有している。

【 0 0 3 1 】

【 化 9 】



40

【 0 0 3 2 】

上記式(1)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。A0～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。

【 0 0 3 3 】

即ち、本発明に用いられる銅配位化合物は、ハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団2つによって架橋された部位を有する配位化合物である。ハロゲン原子で架橋された銅配位化合物は、熱的に安定で、高い発光効率を示し発光材料に適している。特に固体粉末状態において他の化合物と比べ強い発光を示すことが特徴である。また、硫黄原子で架橋された場合も、強い発光を示し化学的安定性が優れている。また、硫黄原子

50

を有する配位子にいろいろな置換基を設けることで、多様な設計が可能になる。一般には希薄溶液で強く発光する化合物でも固体粉末状態においては、発光が極端に弱くなる物が多い。これらは、発光材料分子間の相互作用によって、基底状態において会合体を形成する、或いは、励起会合体を形成し、本来の発光特性が得られなくなる現象であり、これらは「濃度消光」現象として知られている。

【0034】

本発明における銅配位化合物は、これら濃度消光を受けにくい発光材料といえる。従って、発光素子中の発光層を考えると、一般には、ホスト材料中に発光材料を少量ゲスト材料として加えることで濃度消光を回避する。本発明の材料は、この濃度消光の制約がないため、濃度を濃くする、或いは、100%の発光層を形成することができ、高い発光効率を有し、且つ、生産性のよい発光素子を製造することができる。また発光特性の濃度依存性が小さいため、生産ばらつきなどが抑えられ、この観点からも生産性の高い発光素子を作成することが可能である。

10

【0035】

銅錯体の中心金属の銅イオンはプラス1価を用いることが好ましい。銅原子の電子配置から考えると、プラス1価の銅は、d電子が10個含まれる。一般に、遷移金属で偶数個のd電子の場合には、良好な発光特性を示す場合が多い。

【0036】

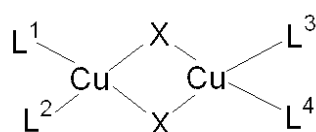
本発明に用いられる銅配位化合物は、大きく分けてダイマータイプとテトラタイプに分類され、ダイマータイプは下記に示すように、タイプ1~タイプ3に分類される。

20

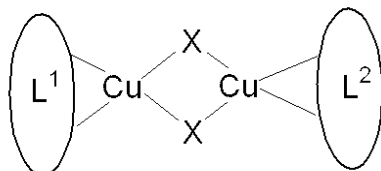
【0037】

【化 1 0】

ダイマータイプ 1

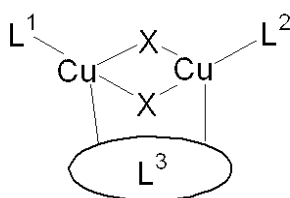


ダイマータイプ 2



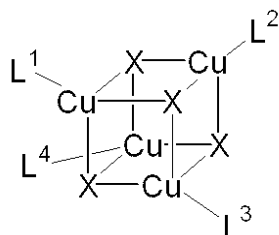
10

ダイマータイプ 3



20

テトラマータイプ



30

【 0 0 3 8 】

上記式中、Cuは銅原子、 $L^1 \sim L^4$ は配位子を示している。配位子は、それぞれが独立の単座配位子か、2つ以上の配位子が共有結合で結合している多座配位子である。

【 0 0 3 9 】

上記ダイマータイプ 1 と 2 の X は、ハロゲン原子、硫黄原子、または窒素原子を含む原子団である。これらの原子または原子団が 2 つで Cu 原子を架橋できる。また、このダイマータイプ 1 では、これらの結合構造単位を有する高分子銅配位化合物を形成することが可能であるが、この高分子銅配位化合物においても、X は、ハロゲン原子、硫黄原子、または窒素原子を含む原子団が可能である。

【 0 0 4 0 】

また、上記ダイマータイプ 3 とテトラマータイプに関しては、X にはハロゲン原子が用いられる。ダイマータイプ 3 では、硫黄原子または窒素原子を含む原子団は L^3 配位子が邪魔をして立体的に配位できない。また、テトラマータイプでは、X から結合が 3 本出ているのでハロゲン原子はこの配位構造は可能であるが、窒素や硫黄原子または原子団ではこの結合はできない。

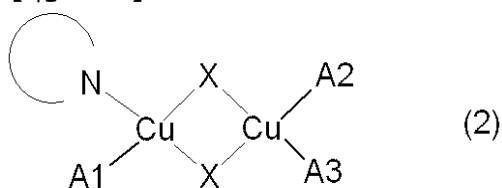
40

【 0 0 4 1 】

上記ダイマータイプ 1 としては、具体的には下記一般式 (2)、(3) で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 4 2 】

【化 1 1】



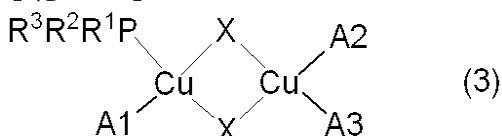
【0 0 4 3】

上記式(2)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Nは、環状基中のイミン基の窒素原子である。A1～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。

10

【0 0 4 4】

【化 1 2】



【0 0 4 5】

上記式(3)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。Pはフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹～R³は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有していても良い芳香環基である。A1～A3の少なくとも一つは、炭素原子を含む原子団からなる配位子であり、共有結合を介して結合していても良い。

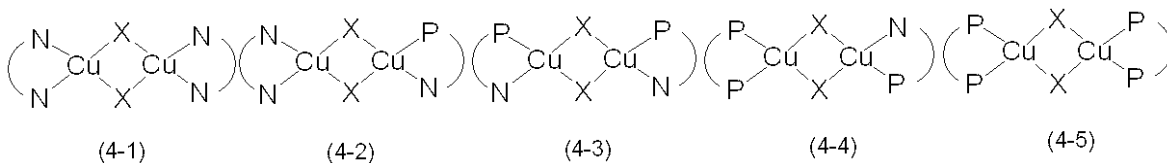
20

【0 0 4 6】

また、上記ダイマータイプ2としては、具体的には下記一般式(4-1)～(4-5)で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物が好ましく用いられる。

【0 0 4 7】

【化 1 3】



30

【0 0 4 8】

上記式(4-1)～(4-5)中、Cuは銅イオンであり、Xはハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団である。N-N、P-N、P-Pは、一つの配位子中に2つの配位原子がある2座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を2個、イミン基中の窒素原子を1個とりん原子を1個、及び、りん原子を2つ有するものを示している。

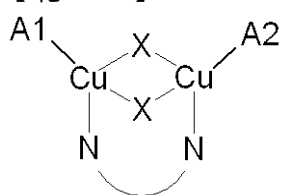
【0 0 4 9】

また、上記ダイマータイプ3としては、具体的には下記一般式(5-1)～(5-3)で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物が好ましく用いられる。

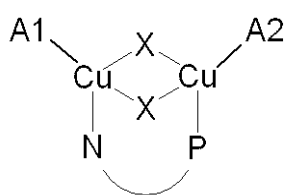
【0 0 5 0】

40

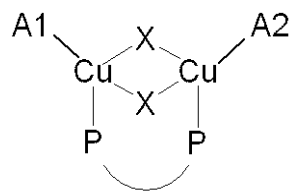
【化 1 4】



(5-1)



(5-2)



(5-3)

【 0 0 5 1】

10

上記式 (5 - 1) ~ (5 - 3) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。N はイミン基中の窒素原子、P はりん原子を示しており、N - N、P - N、P - P は、一つの配位子中に 2 つ以上の配位原子がある多座配位子を示しており、それぞれ、イミン基中の窒素原子を 2 個、イミン基中の窒素原子を 1 個とりん原子を 1 個、及び、りん原子を 2 つ有するものを示している。A 1 と A 2 は、炭素原子を含む原子団からなる配位子である。

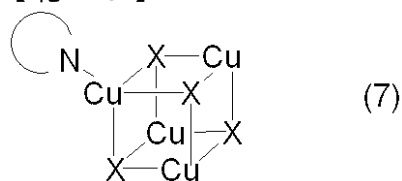
【 0 0 5 2】

さらに、上記テトラマータイプとしては、下記一般式 (7)、(8) で示される部分構造式のいずれかを有する銅配位化合物が好ましく用いられる。

【 0 0 5 3】

20

【化 1 5】



(7)

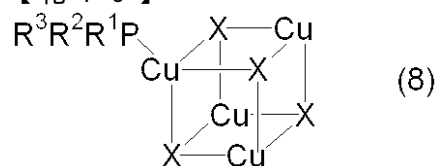
【 0 0 5 4】

上記式 (7) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。N は、環状基中のイミン基の窒素原子である。

【 0 0 5 5】

30

【化 1 6】



(8)

【 0 0 5 6】

上記式 (8) 中、Cu は銅イオンであり、X はハロゲン原子である。P はフォスフィン化合物中のりん原子であり、R¹ ~ R³ は、同じまたは互いに異なる直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有していても良い芳香環基である。

40

【 0 0 5 7】

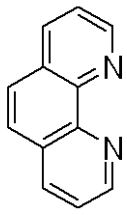
上記一般式 (1) ~ (8) に示される部分構造式中の配位子について説明する。

【 0 0 5 8】

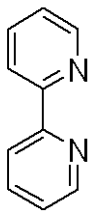
〔 1 〕 N - N 配位子の基本構造例を下記に挙げる。

【 0 0 5 9】

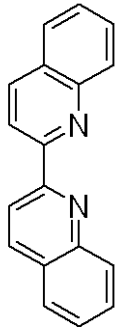
【化 17】



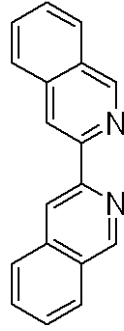
201



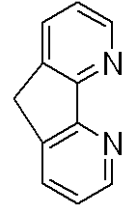
202



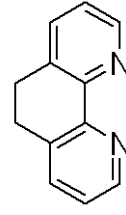
203



204

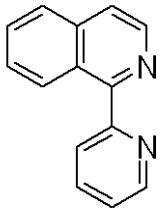


205

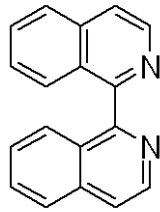


206

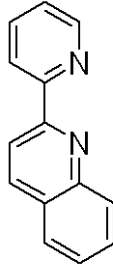
10



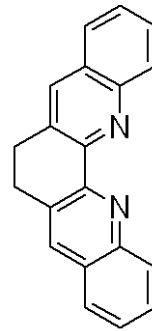
207



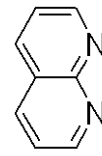
208



209

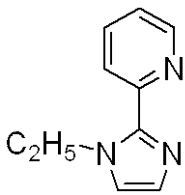


210

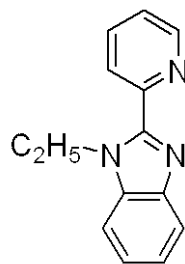


211

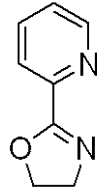
20



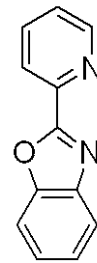
212



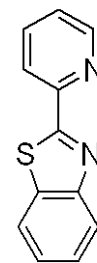
213



214

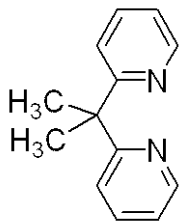


215

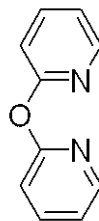


216

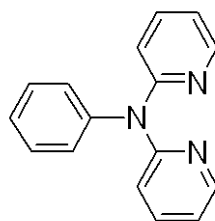
30



217



218



219

40

【0060】

本発明においては、N - N配位子は、上記構造式のまま用いることもできるし、上記構造式にさらに置換基を付与して用いても良い。尚、上記基本構造は、縮合環基または置換基を有しても良い。該置換基は、ハロゲン原子、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基

50

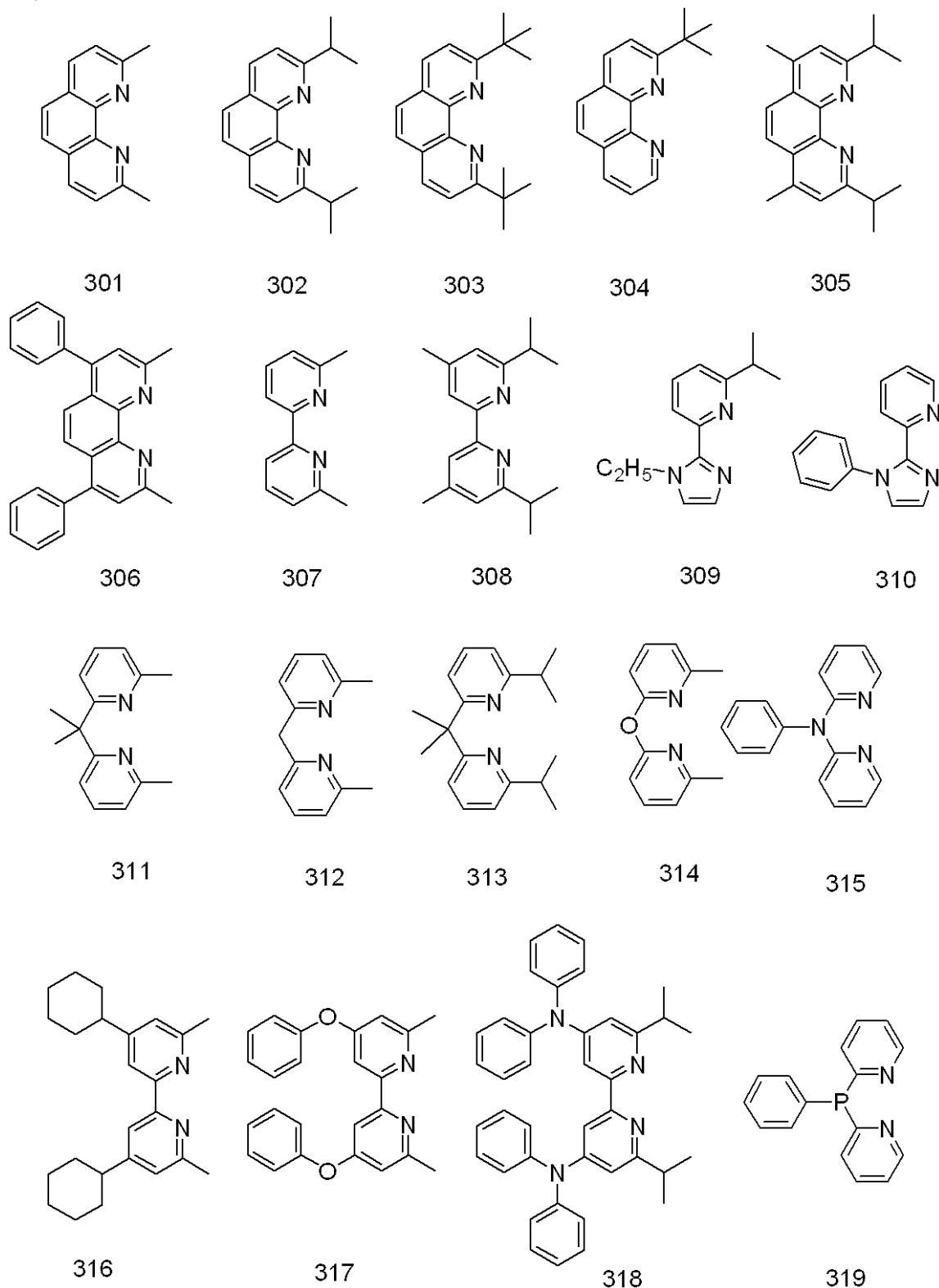
、または、置換基を有しても良い芳香環基である。前記アルキル基の CH_2 基は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NR}-$ (R はアルキル基または、置換されても良い芳香環基) に置換されても良く、また、H 原子は芳香環基またはハロゲン原子に置換されても良い。

【0061】

上記 N - N 配位子は、配位子中にイミン基を 2 つ有する。これら基本骨格に置換基を付与した配位子例を下記に挙げる。

【0062】

【化 18】



10

20

30

40

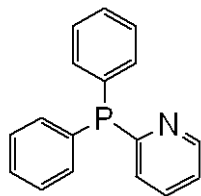
【0063】

50

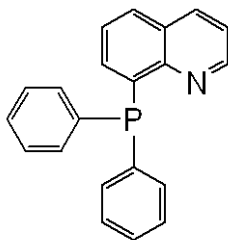
〔 2 〕 P - N 配位子の基本構造例を下記に挙げる。該配位子は、配位子中にイミン基を 1 個とりん原子 1 個を有する。

【 0 0 6 4 】

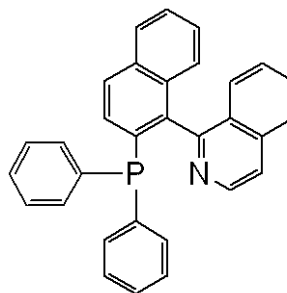
【 化 1 9 】



401

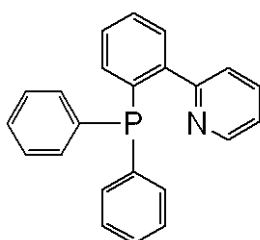


402

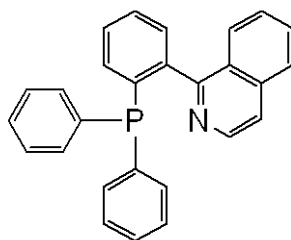


403

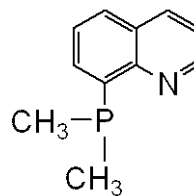
10



404

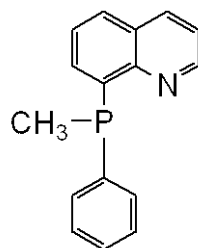


405

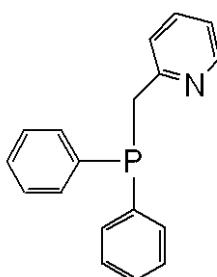


406

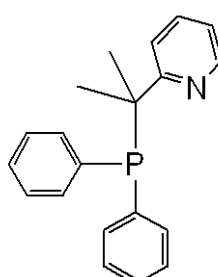
20



407

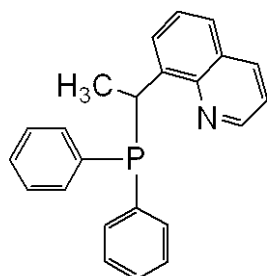


408

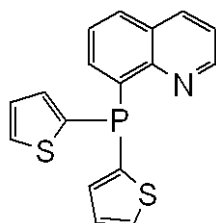


409

30



410



412

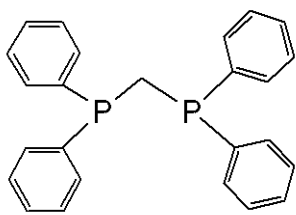
40

【 0 0 6 5 】

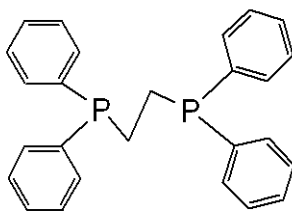
〔 3 〕 P - P 配位子の基本構造例を下記に挙げる。該配位子は、りん原子を 2 個を有する。また、当該配位子は、前記〔 1 〕の N - N 配位子と同様な置換基を有しても良い。

【 0 0 6 6 】

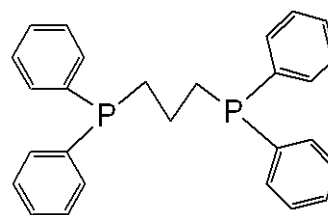
【化 2 0】



501

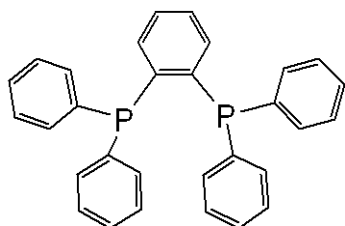


502

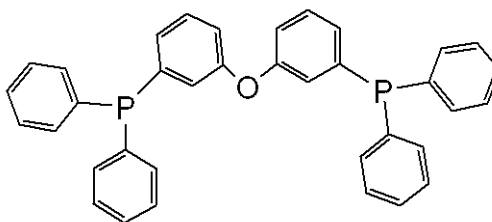


503

10

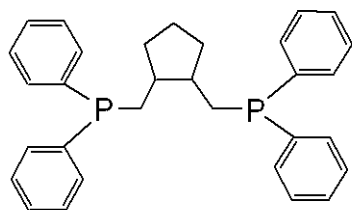


504



505

20



506

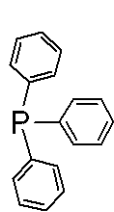
【 0 0 6 7】

〔 4 〕 $R^3 R^2 R^1 P$ 配位子（りん原子を 1 つ有する単座の配位子）を以下に挙げる。

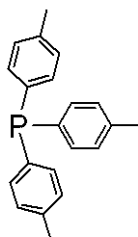
30

【 0 0 6 8】

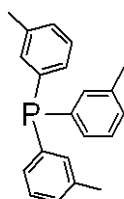
【化 2 1】



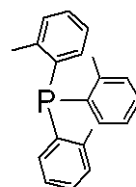
601



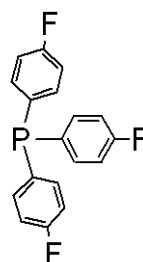
602



603

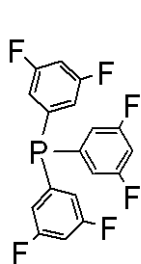


604

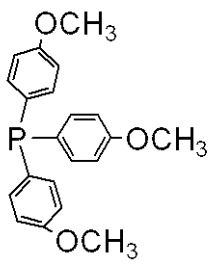


605

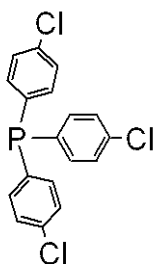
10



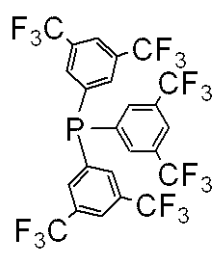
606



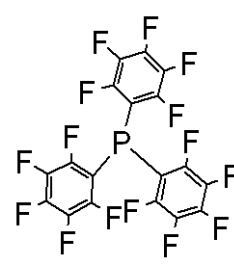
607



608

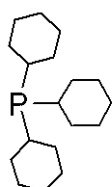


609

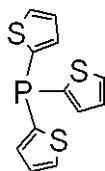


610

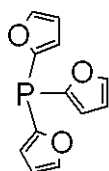
20



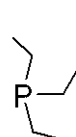
611



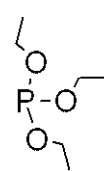
612



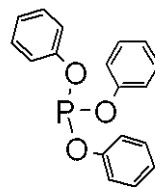
613



614

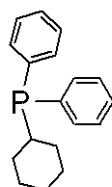


615

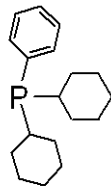


616

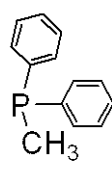
30



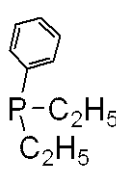
617



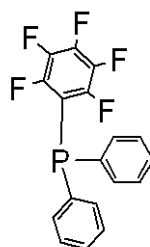
618



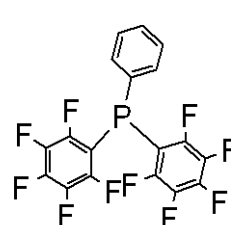
619



620

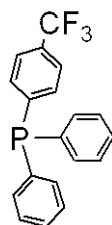


621

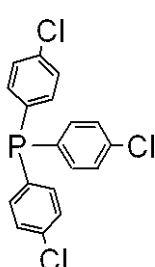


622

40



623



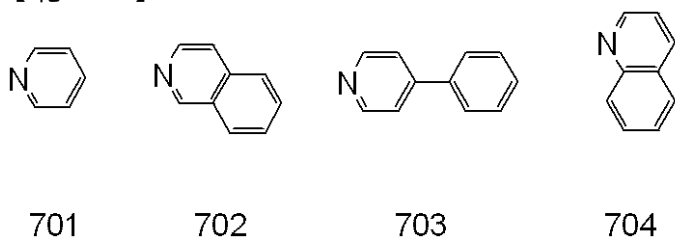
624

【 0 0 6 9 】

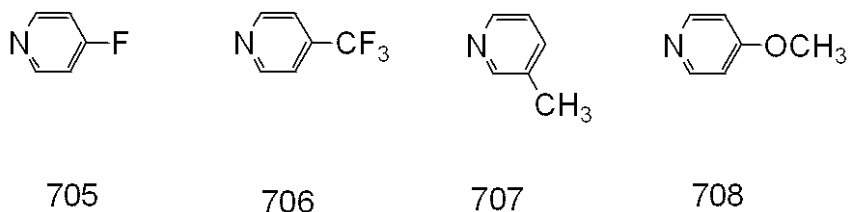
〔 5 〕 環状基中のイミン基の窒素原子を 1 つ有する単座の配位子を以下に挙げる。

【 0 0 7 0 】

【化 2 2】



10



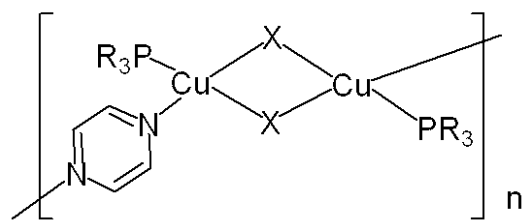
20

【0071】

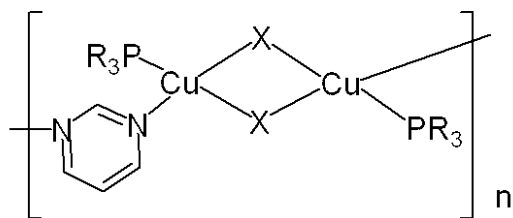
また、下記に示すような、高分子銅配位化合物を本発明に用いることも可能である。尚、下記構造式中の R はアルキル基、フェニル基、アラルキル基、アルコキシ基のいずれかである。

【0072】

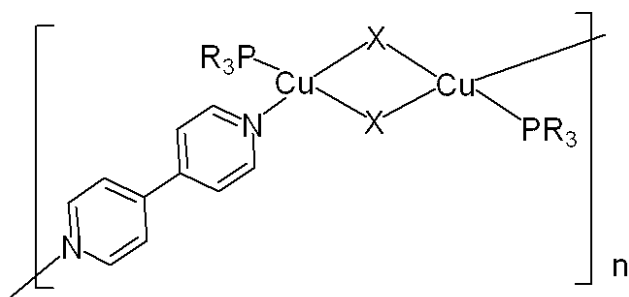
【化 2 3】



30



40



【0073】

上記高分子銅配位化合物は、一分子内に 2 つのイミン基を有する配位子を有している。X はハロゲン原子、硫黄原子、または、窒素原子を含む原子団を示している。本発明においては、この高分子銅配位化合物は、平均分子量が 3000 以上のものを言う。高分子銅配位化合物は、溶媒に溶解してスピンコートやインクジェットなどにより薄膜を形成する

50

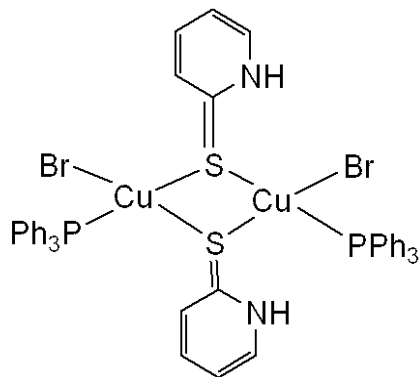
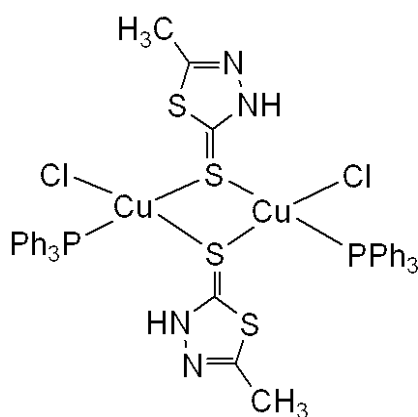
方式が適している。

【 0 0 7 4 】

また、本発明において、ダイマータイプ 1 , 2 の X として硫黄原子や、窒素原子を含む原子団を用いた化合物を以下に、例示する。下記の例示において、窒素原子を含む原子団は、配位性の窒素原子を含む 2 座の配位子である。また、下記の構造式中、P h はフェニル基である。

【 0 0 7 5 】

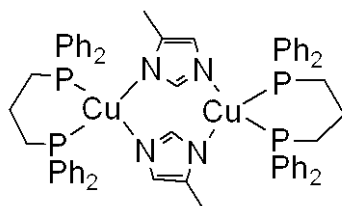
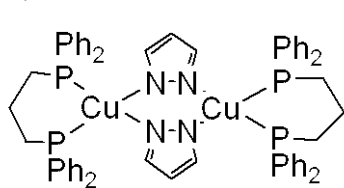
【 化 2 4 】



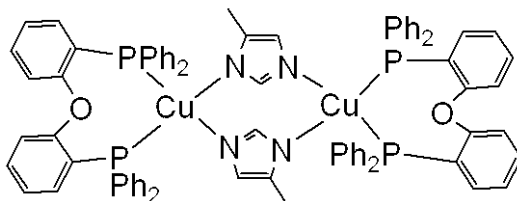
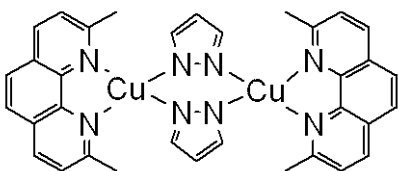
10

【 0 0 7 6 】

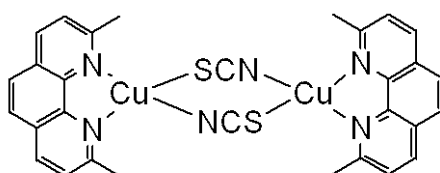
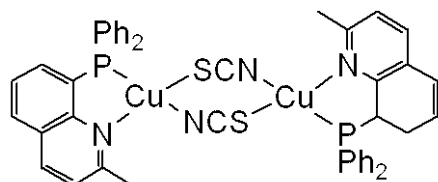
【 化 2 5 】



20



30



40

【 0 0 7 7 】

本発明に好ましく用いられる銅配位化合物は、電氣的に中性の非イオン性の銅配位化合物である。イオン性の銅配位化合物の場合、対となるカウンターアニオンを伴うことになり、それらは、有機 E L 素子中に用いる場合には、電荷輸送の妨げになる場合が多い。

【 0 0 7 8 】

上記銅配位化合物の構造に関しては、X 線構造解析によって決定できる。

【 0 0 7 9 】

本発明に用いられる銅配位化合物の発光性の最低励起状態は、以下の 3 種類が考えられ

50

、または、その混合状態と考えられる。

・ M L C T (m e t a l - t o - l i g a n d - c h a r g e - t r a n s f e r) 励起状態

・ C C (C l u s t e r c a n t e r) 励起状態

・ X L C T (h a l o g e n - t o - l i g a n d - c h a r g e - t r a n s f e r) 励起状態

【 0 0 8 0 】

上記励起状態の内容に関しては、前記した非特許文献 3 に詳しい。これら励起状態を各配位化合物について特定するのは難しいが、これらの発光性の励起状態からの強い発光が測定される。

10

【 0 0 8 1 】

高発光効率のためには、基底状態と励起状態の構造変化を抑制するような配位子構造にすることが重要である。Cu (I) の配位構造は 4 配位の擬似的なテトラヘドラル構造であるが、励起状態でこの基底状態の構造が保たれている方が高発光である。例えば、フェナントロリン配位子の場合、2 , 9 位を 2 つのアルキル基で置換したもの ([化 1 8] の N - N 配位子 : 3 0 1 ~ 3 0 8) は、基底状態の擬似的なテトラヘドラル構造を励起状態でも保持する効果があり、高発光特性が得られる。ピリジン環を有する配位子の場合も同様で、窒素原子に隣接した水素がアルキル基などに置換されていた方が、強い発光が得られる。励起状態では、テトラヘドラル構造が平面構造になろうとするが、それを嵩高い置換基で置換することで、励起状態でもテトラヘドラルに近い構造を保持するようになる。

20

【 0 0 8 2 】

[化 1 9] や [化 2 0] に示した、りん原子を含む P - N 配位子や P - P 配位子も同様であり、特にりん原子に結合している芳香環基 (フェニル基、ピリジン基、チエニル基など) が非常にかさ高く、励起状態での平面化を抑制する効果がある。

【 0 0 8 3 】

本発明の銅配位化合物は、溶液に比べ固体中では上記構造変化が抑制されるため、強い発光が得られると考えられる。これが、銅配位化合物が固体でよく発光する一つの理由である。

【 0 0 8 4 】

他の理由は、溶液中では付加的な配位構造が形成され、5 配位構造を形成する可能性がある。5 配位では、強い発光が得られない。このような 5 配位化反応は固体中では分子運動が抑制されているため得られにくく、従って固体中では強い発光が得られる。

30

【 0 0 8 5 】

また、本発明の銅配位化合物の粉末固体発光寿命は、0 . 0 5 ~ 5 0 μ s e c の発光寿命を有する。

【 0 0 8 6 】

これまで、用いられてきたアルミキノリノール誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体などは、溶液中で非常に強い発光が得られ、その強発光特性がそのまま固体分散中でも保持される。この特性が有機 E L 素子においても有効に働き、素子の高発光効率が得られる。

40

【 0 0 8 7 】

しかしながら、本発明に用いられる銅配位化合物では溶液中の発光に比べて固体中の発光は非常に強い。本発明者らはこの特性に着眼し、当該銅配位化合物が高発光効率で安定発光の有機 E L 素子の発光材料として有用であることを見出した。

【 0 0 8 8 】

本発明に用いられる銅配位化合物は有機 E L 素子の発光材料に有用である。高い発光効率を有することは言うまでもなく、真空蒸着プロセスや溶液にして塗布するスピンコートプロセスや、インクジェットノズルを用いた塗布方式にも適する。素子作成工程における分解などのダメージがなく安定した素子作成が可能になる。

【 0 0 8 9 】

50

以下に、本発明に用いられる銅配位化合物の具体例を示す。

【 0 0 9 0 】

【 表 1 - 1 】

タイプ 2

例示化合物番号	L ₁	L ₂	X	例示化合物番号	L ₁	L ₂	X
1001	301	301	I	1046	310	403	I
1002	302	302	I	1047	311	403	I
1003	303	303	I	1048	312	403	I
1004	304	304	I	1049	313	403	I
1005	305	305	I	1050	314	403	I
1006	306	306	I	1051	315	403	I
1007	307	307	I	1052	316	403	I
1008	308	308	I	1053	317	403	I
1009	309	309	I	1054	318	403	I
1010	310	310	I	1055	401	403	I
1011	311	311	I	1056	402	403	I
1012	312	312	I	1057	403	403	I
1013	313	313	I	1058	404	403	I
1014	314	314	I	1059	405	403	I
1015	315	315	I	1060	406	403	I
1016	316	316	I	1061	407	403	I
1017	317	317	I	1062	408	403	I
1018	318	318	I	1063	409	403	I
1019	401	401	I	1064	410	403	I
1020	402	402	I	1065	411	403	I
1021	403	403	I	1066	412	403	I
1022	404	404	I	1067	301	503	I
1023	405	405	I	1068	302	503	I
1024	406	406	I	1069	303	503	I
1025	407	407	I	1070	304	503	I
1026	408	408	I	1071	305	503	I
1027	409	409	I	1072	306	503	I
1028	410	410	I	1073	307	503	I
1029	411	411	I	1074	308	503	I
1030	412	412	I	1075	309	503	I
1031	501	501	I	1076	310	503	I
1032	502	502	I	1077	311	503	I
1033	503	503	I	1078	312	503	I
1034	504	504	I	1079	313	503	I
1035	505	505	I	1080	314	503	I
1036	506	506	I	1081	315	503	I
1037	301	403	I	1082	316	503	I
1038	302	403	I	1083	317	503	I
1039	303	403	I	1084	318	503	I
1040	304	403	I	1085	401	503	I
1041	305	403	I	1086	402	503	I
1042	306	403	I	1087	403	503	I
1043	307	403	I	1088	404	503	I
1044	308	403	I	1089	405	503	I
1045	309	403	I	1090	406	503	I

10

20

30

【 0 0 9 1 】

【表 1 - 2】

タイマ-タイプ 2

例示化合物番号	L ₁	L ₂	X	例示化合物番号	L ₁	L ₂	X
1091	407	503	I	1141	315	315	Br
1092	408	503	I	1142	316	316	Br
1093	409	503	I	1143	317	317	Br
1094	410	503	I	1144	318	318	Br
1095	411	503	I	1145	401	401	Br
1096	412	503	I	1146	402	402	Br
1097	301	504	I	1147	403	403	Br
1098	302	504	I	1148	404	404	Br
1099	303	504	I	1149	405	405	Br
1100	304	504	I	1150	406	406	Br
1101	305	504	I	1151	407	407	Br
1102	306	504	I	1152	408	408	Br
1103	307	504	I	1153	409	409	Br
1104	308	504	I	1154	410	410	Br
1105	309	504	I	1155	411	411	Br
1106	310	504	I	1156	412	412	Br
1107	311	504	I	1157	501	501	Br
1108	312	504	I	1158	502	502	Br
1109	313	504	I	1159	503	503	Br
1110	314	504	I	1160	504	504	Br
1111	315	504	I	1161	505	505	Br
1112	316	504	I	1162	506	506	Br
1113	317	504	I	1163	301	403	Br
1114	318	504	I	1164	302	403	Br
1115	401	504	I	1165	303	403	Br
1116	402	504	I	1166	304	403	Br
1117	403	504	I	1167	305	403	Br
1118	404	504	I	1168	306	403	Br
1119	405	504	I	1169	307	403	Br
1120	406	504	I	1170	308	403	Br
1121	407	504	I	1171	309	403	Br
1122	408	504	I	1172	310	403	Br
1123	409	504	I	1173	311	403	Br
1124	410	504	I	1174	312	403	Br
1125	411	504	I	1175	313	403	Br
1126	412	504	I	1176	314	403	Br
1127	301	301	Br	1177	315	403	Br
1128	302	302	Br	1178	316	403	Br
1129	303	303	Br	1179	317	403	Br
1130	304	304	Br	1180	318	403	Br
1131	305	305	Br	1181	401	403	Br
1132	306	306	Br	1182	402	403	Br
1133	307	307	Br	1183	403	403	Br
1134	308	308	Br	1184	404	403	Br
1135	309	309	Br	1185	405	403	Br
1136	310	310	Br	1186	406	403	Br
1137	311	311	Br	1187	407	403	Br
1138	312	312	Br	1188	408	403	Br
1139	313	313	Br	1189	409	403	Br
1140	314	314	Br	1190	410	403	Br

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

【表 1 - 3】

ダイヤモンド²

例示化合物番号	L ₁	L ₂	X	例示化合物番号	L ₁	L ₂	X
1191	411	403	Br	1223	301	504	Br
1192	412	403	Br	1224	302	504	Br
1193	301	503	Br	1225	303	504	Br
1194	302	503	Br	1226	304	504	Br
1195	303	503	Br	1227	305	504	Br
1196	304	503	Br	1228	306	504	Br
1197	305	503	Br	1229	307	504	Br
1198	306	503	Br	1230	308	504	Br
1199	307	503	Br	1231	309	504	Br
1200	308	503	Br	1232	310	504	Br
1201	309	503	Br	1233	311	504	Br
1202	310	503	Br	1234	312	504	Br
1203	311	503	Br	1235	313	504	Br
1204	312	503	Br	1236	314	504	Br
1205	313	503	Br	1237	315	504	Br
1206	314	503	Br	1238	316	504	Br
1207	315	503	Br	1239	317	504	Br
1208	316	503	Br	1240	318	504	Br
1209	317	503	Br	1241	401	504	Br
1210	318	503	Br	1242	402	504	Br
1211	401	503	Br	1243	403	504	Br
1212	402	503	Br	1244	404	504	Br
1213	403	503	Br	1245	405	504	Br
1214	404	503	Br	1246	406	504	Br
1215	405	503	Br	1247	407	504	Br
1216	406	503	Br	1248	408	504	Br
1217	407	503	Br	1249	409	504	Br
1218	408	503	Br	1250	410	504	Br
1219	409	503	Br	1251	411	504	Br
1220	410	503	Br	1252	412	504	Br
1221	411	503	Br	1253	504	504	Cl
1222	412	503	Br				

10

20

【 0 0 9 3 】

【表 2】

タイプ 1

例示化合物番号	L ₁ =L ₃	L ₂ =L ₄	X	例示化合物番号	L ₁ =L ₃	L ₂ =L ₄	X
2001	601	701	I	2029	601	706	I
2002	602	701	I	2030	601	707	I
2003	603	701	I	2031	601	708	I
2004	604	701	I	2032	601	709	I
2005	605	701	I	2033	601	710	I
2006	606	701	I	2034	602	705	I
2007	607	701	I	2035	603	705	I
2008	608	701	I	2036	604	705	I
2009	609	701	I	2037	605	705	I
2010	610	701	I	2038	606	705	I
2011	611	701	I	2039	607	705	I
2012	612	701	I	2040	608	705	I
2013	613	701	I	2041	609	705	I
2014	614	701	I	2042	610	705	I
2015	615	701	I	2043	611	705	I
2016	616	701	I	2044	612	705	I
2017	617	701	I	2045	613	705	I
2018	618	701	I	2046	614	705	I
2019	619	701	I	2047	615	705	I
2020	620	701	I	2048	616	705	I
2021	621	701	I	2049	617	705	I
2022	622	701	I	2050	618	705	I
2023	623	701	I	2051	619	705	I
2024	624	701	I	2052	620	705	I
2025	601	702	I	2053	621	705	I
2026	601	703	I	2054	622	705	I
2027	601	704	I	2055	623	705	I
2028	601	705	I	2056	624	705	I

10

20

【 0 0 9 4 】

【表 3 - 1】

タ イ マ - タ イ フ ° 3

例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X	例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X
3001	601	201	I	3061	613	211	I
3002	602	201	I	3062	614	211	I
3003	603	201	I	3063	615	211	I
3004	604	201	I	3064	616	211	I
3005	605	201	I	3065	617	211	I
3006	606	201	I	3066	618	211	I
3007	607	201	I	3067	619	211	I
3008	608	201	I	3068	620	211	I
3009	609	201	I	3069	621	211	I
3010	610	201	I	3070	622	211	I
3011	611	201	I	3071	623	211	I
3012	612	201	I	3072	624	211	I
3013	613	201	I	3073	701	501	I
3014	614	201	I	3074	702	501	I
3015	615	201	I	3075	703	501	I
3016	616	201	I	3076	704	501	I
3017	617	201	I	3077	705	501	I
3018	618	201	I	3078	706	501	I
3019	619	201	I	3079	707	501	I
3020	620	201	I	3080	708	501	I
3021	621	201	I	3081	601	401	I
3022	622	201	I	3082	602	401	I
3023	623	201	I	3083	603	401	I
3024	624	201	I	3084	604	401	I
3025	601	202	I	3085	605	401	I
3026	602	202	I	3086	606	401	I
3027	603	202	I	3087	607	401	I
3028	604	202	I	3088	608	401	I
3029	605	202	I	3089	609	401	I
3030	606	202	I	3090	610	401	I
3031	607	202	I	3091	611	401	I
3032	608	202	I	3092	612	401	I
3033	609	202	I	3093	613	401	I
3034	610	202	I	3094	614	401	I
3035	611	202	I	3095	615	401	I
3036	612	202	I	3096	616	401	I
3037	613	202	I	3097	617	401	I
3038	614	202	I	3098	618	401	I
3039	615	202	I	3099	619	401	I
3040	616	202	I	3100	620	401	I
3041	617	202	I	3101	621	401	I
3042	618	202	I	3102	622	401	I
3043	619	202	I	3103	623	401	I
3044	620	202	I	3104	624	401	I
3045	621	202	I	3105	701	401	I
3046	622	202	I	3106	702	401	I
3047	623	202	I	3107	703	401	I
3048	624	202	I	3108	704	401	I
3049	601	211	I	3109	705	401	I
3050	602	211	I	3110	706	401	I
3051	603	211	I	3111	707	401	I
3052	604	211	I	3112	708	401	I
3053	605	211	I	3113	601	201	Br
3054	606	211	I	3114	602	201	Br
3055	607	211	I	3115	603	201	Br
3056	608	211	I	3116	604	201	Br
3057	609	211	I	3117	605	201	Br
3058	610	211	I	3118	606	201	Br
3059	611	211	I	3119	607	201	Br
3060	612	211	I	3120	608	201	Br

10

20

30

40

【 0 0 9 5 】

【表 3 - 2】

タマタマタマ

例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X	例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X
3121	609	201	Br	3186	702	501	Br
3122	610	201	Br	3187	703	501	Br
3123	611	201	Br	3188	704	501	Br
3124	612	201	Br	3189	705	501	Br
3125	613	201	Br	3190	706	501	Br
3126	614	201	Br	3191	707	501	Br
3127	615	201	Br	3192	708	501	Br
3128	616	201	Br	3193	601	401	Br
3129	617	201	Br	3194	602	401	Br
3130	618	201	Br	3195	603	401	Br
3131	619	201	Br	3196	604	401	Br
3132	620	201	Br	3197	605	401	Br
3133	621	201	Br	3198	606	401	Br
3134	622	201	Br	3199	607	401	Br
3135	623	201	Br	3200	608	401	Br
3136	624	201	Br	3201	609	401	Br
3137	601	202	Br	3202	610	401	Br
3138	602	202	Br	3203	611	401	Br
3139	603	202	Br	3204	612	401	Br
3140	604	202	Br	3205	613	401	Br
3141	605	202	Br	3206	614	401	Br
3142	606	202	Br	3207	615	401	Br
3143	607	202	Br	3208	616	401	Br
3144	608	202	Br	3209	617	401	Br
3145	609	202	Br	3210	618	401	Br
3146	610	202	Br	3211	619	401	Br
3147	611	202	Br	3212	620	401	Br
3148	612	202	Br	3213	621	401	Br
3149	613	202	Br	3214	622	401	Br
3150	614	202	Br	3215	623	401	Br
3151	615	202	Br	3216	624	401	Br
3152	616	202	Br	3217	701	401	Br
3153	617	202	Br	3218	702	401	Br
3154	618	202	Br	3219	703	401	Br
3155	619	202	Br	3220	704	401	Br
3156	620	202	Br	3221	705	401	Br
3157	621	202	Br	3222	706	401	Br
3158	622	202	Br	3223	707	401	Br
3159	623	202	Br	3224	708	401	Br
3160	624	202	Br	3225	601	201	Cl
3161	601	211	Br	3226	602	201	Cl
3162	602	211	Br	3227	603	201	Cl
3163	603	211	Br	3228	604	201	Cl
3164	604	211	Br	3229	605	201	Cl
3165	605	211	Br	3230	606	201	Cl
3166	606	211	Br	3231	607	201	Cl
3167	607	211	Br	3232	608	201	Cl
3168	608	211	Br	3233	609	201	Cl
3169	609	211	Br	3234	610	201	Cl
3170	610	211	Br	3235	611	201	Cl
3171	611	211	Br	3236	612	201	Cl
3172	612	211	Br	3244	620	201	Cl
3173	613	211	Br	3245	621	201	Cl
3174	614	211	Br	3246	622	201	Cl
3175	615	211	Br	3247	623	201	Cl
3176	616	211	Br	3248	624	201	Cl
3177	617	211	Br	3249	601	202	Cl
3178	618	211	Br	3250	602	202	Cl
3179	619	211	Br	3251	603	202	Cl
3180	620	211	Br	3252	604	202	Cl
3181	621	211	Br	3253	605	202	Cl
3182	622	211	Br	3262	614	202	Cl
3183	623	211	Br	3263	615	202	Cl
3184	624	211	Br	3264	616	202	Cl
3185	701	501	Br	3265	617	202	Cl

10

20

30

40

【表 3 - 3】

タイプ 3

例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X	例示化合物番号	L ₁ =L ₂	L ₃	X
3266	618	202	Cl	3296	624	211	Cl
3267	619	202	Cl	3297	701	501	Cl
3268	620	202	Cl	3298	702	501	Cl
3269	621	202	Cl	3299	703	501	Cl
3270	622	202	Cl	3300	704	501	Cl
3271	623	202	Cl	3301	705	501	Cl
3272	624	202	Cl	3302	706	501	Cl
3273	601	211	Cl	3303	707	501	Cl
3274	602	211	Cl	3304	708	501	Cl
3275	603	211	Cl	3305	601	401	Cl
3276	604	211	Cl	3306	602	401	Cl
3277	605	211	Cl	3307	603	401	Cl
3278	606	211	Cl	3308	604	401	Cl
3279	607	211	Cl	3309	605	401	Cl
3280	608	211	Cl	3310	606	401	Cl
3281	609	211	Cl	3311	607	401	Cl
3282	610	211	Cl	3312	608	401	Cl
3283	611	211	Cl	3313	609	401	Cl
3284	612	211	Cl	3315	611	401	Cl
3285	613	211	Cl	3316	612	401	Cl
3286	614	211	Cl	3317	613	401	Cl
3287	615	211	Cl	3318	614	401	Cl
3288	616	211	Cl	3319	615	401	Cl
3289	617	211	Cl	3320	616	401	Cl
3290	618	211	Cl	3321	617	401	Cl
3291	619	211	Cl	3322	618	401	Cl
3292	620	211	Cl	3323	619	401	Cl
3293	621	211	Cl	3324	620	401	Cl
3294	622	211	Cl	3325	621	401	Cl
3295	623	211	Cl				

10

20

【 0 0 9 7 】

【表 4】

テトラマータイプ°

例示化合物番号	$L_1=L_2=L_3=L_4$	X	例示化合物番号	$L_1=L_2=L_3=L_4$	X
4001	601	I	4049	617	Br
4002	602	I	4050	618	Br
4003	603	I	4051	619	Br
4004	604	I	4052	620	Br
4005	605	I	4053	621	Br
4006	606	I	4054	622	Br
4007	607	I	4055	623	Br
4008	608	I	4056	624	Br
4009	609	I	4057	701	Br
4010	610	I	4058	702	Br
4011	611	I	4059	703	Br
4012	612	I	4060	704	Br
4013	613	I	4061	705	Br
4014	614	I	4062	706	Br
4015	615	I	4063	707	Br
4016	616	I	4064	708	Br
4017	617	I	4065	601	Cl
4018	618	I	4066	602	Cl
4019	619	I	4067	603	Cl
4020	620	I	4068	604	Cl
4021	621	I	4069	605	Cl
4022	622	I	4070	606	Cl
4023	623	I	4071	607	Cl
4024	624	I	4072	608	Cl
4025	701	I	4073	609	Cl
4026	702	I	4074	610	Cl
4027	703	I	4075	611	Cl
4028	704	I	4076	612	Cl
4029	705	I	4077	613	Cl
4030	706	I	4078	614	Cl
4031	707	I	4079	615	Cl
4032	708	I	4080	616	Cl
4033	601	Br	4081	617	Cl
4034	602	Br	4082	618	Cl
4035	603	Br	4083	619	Cl
4036	604	Br	4084	620	Cl
4037	605	Br	4085	621	Cl
4038	606	Br	4086	622	Cl
4039	607	Br	4087	623	Cl
4040	608	Br	4088	624	Cl
4041	609	Br	4089	701	Cl
4042	610	Br	4090	702	Cl
4043	611	Br	4091	703	Cl
4044	612	Br	4092	704	Cl
4045	613	Br	4093	705	Cl
4046	614	Br	4094	706	Cl
4047	615	Br	4095	707	Cl
4048	616	Br	4096	708	Cl

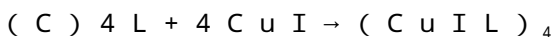
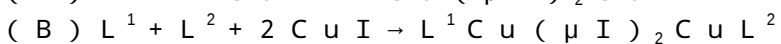
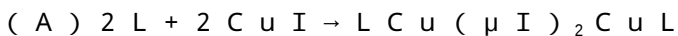
10

20

30

【0098】

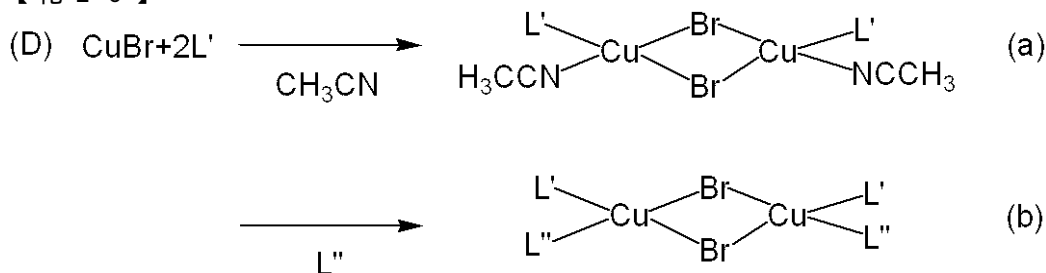
本発明に用いられる金属配位化合物の合成法の一例を以下に示す。



【0099】

40

【化 2 6】



【0100】

10

上記(A)、(B)は、[化10]に示したダイマータイプ2の合成法であり、(A)は同種配位子、(B)は異種配位子で構成される化合物である。ここでL、L¹、L²は、[化17]～[化19]に示した窒素原子またはりん原子が金属に配位する2座配位子である。「Cu(μI)₂Cu」の意味するところは、2つの銅原子間を2つのヨウ素原子で架橋した構造を示す。例えば、[化10]中のダイマータイプ1または2中のXがヨウ素原子になった結合様式を示す。合成法は、20mlのトルエンまたはテトラヒドロフランにヨウ化銅(1mmol)加え、さらに、配位子を反応式中の比率で混合して攪拌する。反応溶液を1～2時間還流すると、反応が完了する。この反応液を室温まで冷却すると、目的物の沈殿が確認されるので、それを濾過して、反応溶媒と同じ溶媒で洗浄する。

【0101】

20

(C)は、[化10]に示したテトラマータイプの合成法であり、上記式中のLは、[化21]、[化22]に示した一座配位子である。反応溶媒などは、上記した(A)、(B)で示した手順と同じである。

【0102】

(D)は[化10]に示したダイマータイプ1の合成法であり、アセトニトリル中で配位子L'とCuBrを攪拌し、(a)を濾過して単離した後、配位子L''をクロロホルム中で加えて、(b)を得る。

【0103】

次に、本発明の発光素子について説明する。本発明の発光素子は、上記銅配位化合物を発光材料として発光層に含まれることを特徴とし、特に、発光層が上記銅配位化合物100%の部分を含むことが好ましい。

30

【0104】

本発明の有機EL素子の基本的な構成を図1に示した。図中、1は金属電極、2は発光層、3はホール輸送層、4は透明電極、5は透明基板、6は電子輸送層である。

【0105】

図1に示したように、一般に有機EL素子は、透明基板5上に透明電極4と金属電極1の間に単層または複数の有機層を挟持した積層体を積層してなる。

【0106】

図1(a)は、最も単純な構成で、有機層が発光層2のみからなるものである。図1(b)と(c)は、有機層が2層からなり、それぞれ発光層2とホール輸送層3と、発光層2と電子輸送層6からなる。図1(d)は、有機層がホール輸送層3、発光層2及び電子輸送層6との3層からなるものである。

40

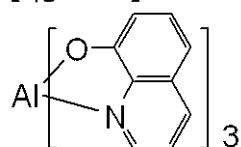
【0107】

発光層2には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、以下に示すAlq)が用いられる。また、ホール輸送層3には、例えばトリフェニルアミン誘導体(代表例は、以下に示すα-NPD)が主に用いられる。また高分子の場合、PVKが用いられる。PVKは、主にホール輸送性であり、PVK自体が青色のEL発光を示す。電子輸送層6としては、例えば、オキサジアゾール誘導体など、または、以下に示すAlq、PhenやBCPを用いることができる。

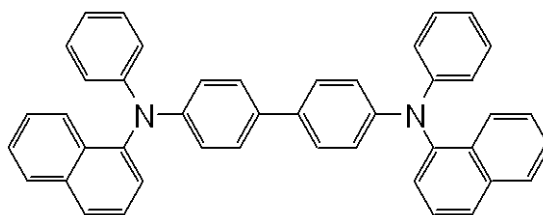
【0108】

50

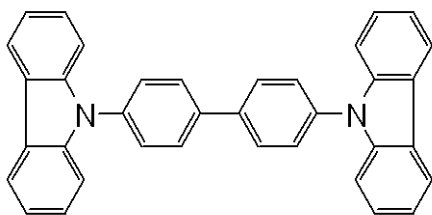
【化 2 7】



Alq

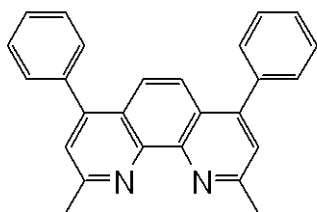
 α -NPD

10

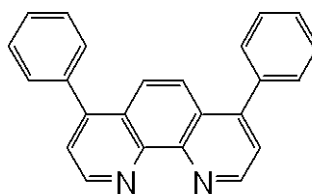


CBP

20

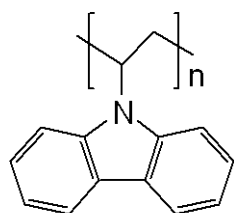


BCP



BPhen

30



PVK

【実施例】

【0109】

40

(実施例 1 ~ 9)

以下の化合物を前記反応式 (A) ~ (C) に従って合成した。これらの構造は、 ^1H -NMR (Bruker DPX-400 NMR) 及び元素分析 (Vario EL CHNOS) によって同定した。元素分析では、CHNの元素重量比の計算値に対し、0.5%以下の誤差でよく一致した。

【0110】

また、光励起による発光特性を測定した。発光スペクトルは、日立測器社製 F4500 (励起波長 350 ~ 450 nm) を用いて測定した。測定はすべて固体粉末状態で行った。発光色は、青緑から赤発光であった。発光スペクトルの測定結果を以下の表 5 に示す。

【0111】

50

【表 5】

実施例	化合物番号	固体粉末の発光波長	半値幅
1	1001	636nm	—
2	1002	632nm	109nm
3	1035	480nm	98nm
4	1138	506nm	78nm
5	1098	629nm	155nm
6	1068	649nm	121nm
7	4001	540nm	—
8	4005	536nm	—
9	4025	580nm	—

表中、「—」は半値幅が 100～150nm。

10

【0 1 1 2】

発光スペクトルの例として、実施例 2、4、8 で用いた、例示化合物 1 0 0 2、1 1 3 8、4 0 0 5 の発光スペクトルを図 2 (a) ~ (c) にそれぞれ示した。全て固体でよく発光し、常温の一般環境下で安定な化合物である。

【0 1 1 3】

20

(実施例 1 0 ~ 1 2)

実施例 2、4、8 で合成した例示化合物 1 0 0 2、1 1 3 8、4 0 0 5 を発光材料として用いて有機 E L 素子を作成した。

【0 1 1 4】

素子構成として、図 1 (d) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 5) 上に厚さ 1 0 0 nm の I T O (透明電極 4) をパターンニングして、電極面積が 3 . 1 4 mm² になるようにした。

【0 1 1 5】

その I T O 基板の上に、バイエル社製の P E D O T (有機 E L 用) を 4 0 nm の膜厚に 1 0 0 0 r p m (2 0 秒) でスピンコートで塗布した。それを 1 2 0 の真空チャンバーで 1 時間乾燥した。その上に、以下の溶液を用いて、窒素雰囲気下で 2 0 0 0 r p m、2 0 秒間でスピンコートすることで、5 0 nm の膜厚の有機膜 (発光層 2) を形成した。

30

クロロベンゼン : 1 0 g

ポリビニルカルバゾール (平均分子量 9 6 0 0) : 9 2 m g

例示化合物 1 0 0 2、1 1 3 8、または 4 0 0 5 : 8 m g

【0 1 1 6】

製膜後、P E D O T の製膜時と同じ条件で乾燥した。この基板を真空蒸着チャンバーに装着して、B p h e n を 4 0 nm の膜厚に真空蒸着成膜した。有機層の総膜厚は 1 3 0 nm である。

【0 1 1 7】

40

次に、以下のような構成の陰極 (金属電極 1) を形成した。

金属電極層 1 (1 5 nm) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 質量 %)

金属電極層 2 (1 0 0 nm) : A l

以上の製膜が終わった後、素子を取り出して評価した。

【0 1 1 8】

金属電極 1 をマイナス、透明電極 4 をプラスにして D C 電圧を印加して素子特性を評価した。

【0 1 1 9】

電圧電流特性は、良好な整流性を示した。発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製、スペクトル測定機 S R 1 及び B M 7 で測定した。電圧印加時の電流値は、ヒューレッド

50

パッカー社製の 4140 Bd で測定した。発光輝度と電流測定値から、発光効率を計算した。EL 発光は、 $200 \text{ cd} / \text{cm}^2$ で発光させた時、良好な発光を示し、10 時間通電しても良好な発光が得られた。結果を表 6 に示す。

【0120】

(実施例 13)

実施例 12 と発光層以外は実施例 12 と同様にして発光素子を作製した。発光層は、例示化合物 4005 を 100 質量% で 30 nm の膜厚でスピンコートで形成した。EL 発光は、 $200 \text{ cd} / \text{cm}^2$ で発光させた時、良好な発光を示し、10 時間通電しても良好な発光が得られた。実施例 12 より、発光効率が高く 100 % で発光層を形成することにより、高い効率が得られることが判った。結果を表 6 に示す。

10

【0121】

(実施例 14)

本実施例では、真空蒸着法で全ての有機層を形成し、有機 EL 素子を作成した。ホール輸送層 3 材料には先に示した αNPD を用い、発光層 2 には実施例 2 で合成した例示化合物 1002 を 100 質量% で用い、電子輸送層 6 には BPhen を用いた。それぞれ厚さは 40 nm である。

【0122】

本実施例の発光素子の電気光特性を測定すると、10 V 印加時の発光波長ピークは 642 nm であることが確認された。この時の発光効率は、 $0.8 \text{ cd} / \text{A}$ であり安定した発光が得られた。実施例 10 より効率が高く、100 % で発光層を形成することにより、高効率素子が得られることが確認された。結果を表 6 に示す。

20

【0123】

【表 6】

実施例	用いた例示化合物番号	発光層	EL 発光波長	発光効率 (cd/A)	8V 印加時の電流値 (mA/cm ²)
10	1002	PVK 中に 8 質量% の 1002	640nm	0.5	41
11	1138	PVK 中に 8 質量% の 1138	520nm	2.2	11
12	4005	PVK 中に 8 質量% の 4005	550nm	2.8	9
13	4005	100 質量% の 4005	565nm	4.1	61
14	1002	100 質量% の 1002	642nm	0.8	25

30

【0124】

(実施例 15 ~ 17)

本実施例は、2 座配位子に [化 20] の配位子 504 を用いた 2 核の金属配位化合物 (例示化合物 1034、1160、1253) の実施例である。合成には、[0098] の (A) の方法を用い合成した。これらの化合物は熱的安定性に優れ昇華性であるため、 10^{-1} Pa の真空下で昇華精製を行い精製した。本化合物の同定には、元素分析及び X 線結晶解析を用いた。元素分析は、元素分析測定機「VariO EL CHNOS」(Elementar 社製) を用いて測定した。X 線結晶解析は、昇華精製時に形成された結晶を用い、理学社製 RAXIS-RAPID イメージングプレートを用いて測定した。X 線は $\text{MoK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71069$) をグラフィートモノクロメータで単色化して用いた。例示化合物 1253 の結晶解析の結果の分子構造を図 4 に示した。

40

【0125】

固体粉末状態の発光スペクトルの発光ピーク波長と発光寿命を以下の表に示す。発光スペクトルを図 3 に示した。

【0126】

【表 7】

実施例	用いた例示化合物番号	EL発光波長 (nm)	発光寿命 (μ sec)
15	1034	502	3.9
16	1160	518	4.2
17	1253	533	4.3

【0127】

以上のように、例示化合物 1034、1160、1253 は、熱的安定性に優れ、かつ 10
、固体状態において緑～黄緑の強い発光を示す。

【0128】

(実施例 18～21)

本実施例では、上記実施例 15 及び 17 で合成した例示化合物 1034 と 1253 を用 20
いて真空蒸着法により、有機 LED 素子を作成しその発光特性を調べた。素子構成は、[化 27] に示した化合物を用いた。その構成は「NPD (50 nm) / CBP : Cu 配位化合物 (10%) (20 nm、60 nm) / Bphen (40 nm)」とした。電極には NPD 側に ITO を Bphen 側に Al を使い、Bphen と Al 電極の間に電子注入層としてフッ化カリウム (KF) を 5 nm 積層した。発光層は、20 nm 及び 60 nm の 2
種類の膜厚の素子を作成した。本実施例の有機 LED 素子は良好な整流性を示した。電流 20
- 電圧 - 輝度特性のデータから、以下のような結果が得られた。

【0129】

実施例 15 及び 17 に示した固体状態の発光スペクトルよりも本実施例の素子の発光ス 30
ペクトルの方が長波長化し、かつ、発光層が厚い方が波長が長いことがわかる。

【0130】

【表 8】

実施例	用いた例示化合物番号	発光層厚 (nm)	パワー効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	EL発光波長 (nm)
18	1034	20	4.5	7	545
19	1034	60	2.1	6.4	565
20	1253	20	3.9	7.2	585
21	1253	60	0.4	5	600

30

【0131】

実施例 15 及び 17 の銅配位化合物を、有機 LED 素子の発光ドーパントとして用いる 35
ことで、高発光効率の有機 LED 素子を作成することができた。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図 1】本発明の発光素子の構成を示す断面模式図である。 40

【図 2】本発明の実施例で合成した化合物の発光スペクトルである。

【図 3】本発明の実施例で合成した化合物の発光スペクトルである。

【図 4】本発明の実施例で合成した化合物の分子構造を示す図である。

【符号の説明】

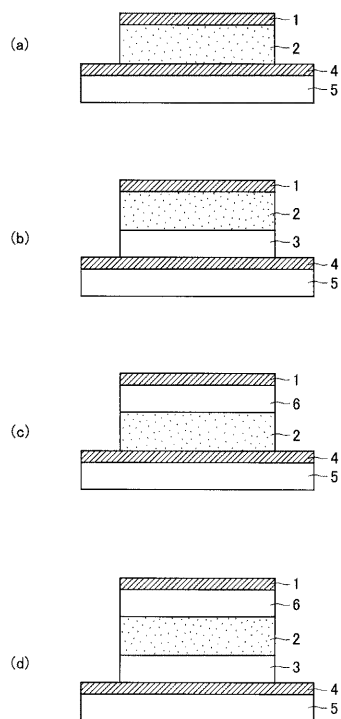
【0133】

- 1 金属電極
- 2 発光層
- 3 ホール輸送層
- 4 透明電極
- 5 透明基板

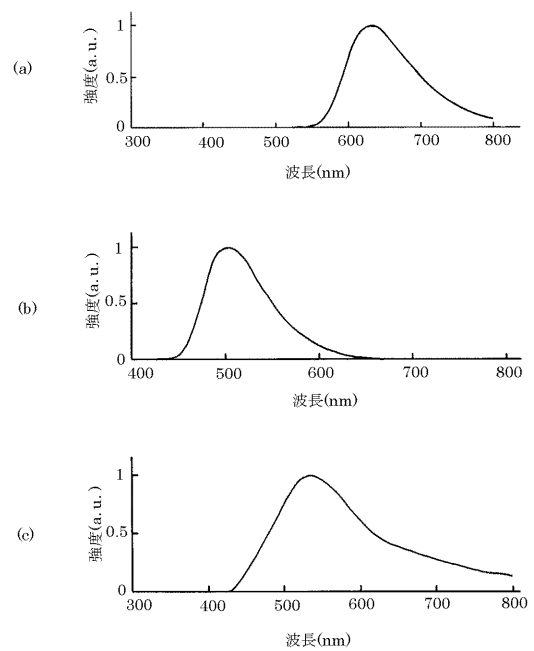
50

6 電子輸送層

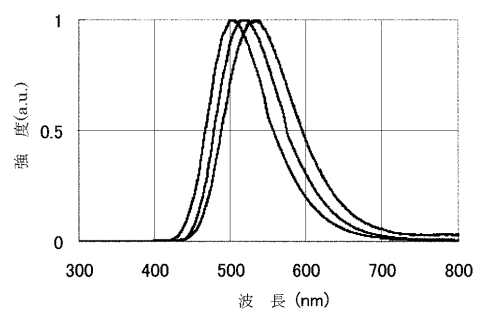
【図 1】



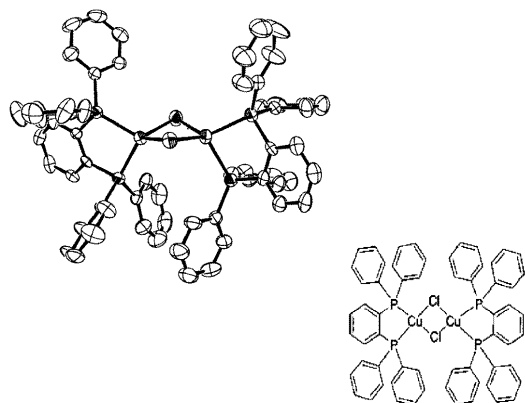
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 滝口 隆雄
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
- (72)発明者 古郡 学
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 久家 克明
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
- Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01

专利名称(译)	发光铜配位化合物和有机发光器件		
公开(公告)号	JP2005129499A5	公开(公告)日	2007-10-04
申请号	JP2004267705	申请日	2004-09-15
[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		
[标]发明人	坪山明 岡田伸二郎 滝口隆雄 鎌谷淳 古郡学 久家克明		
发明人	坪山 明 岡田 伸二郎 滝口 隆雄 鎌谷 淳 古郡 学 久家 克明		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/188 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0077 H01L51/0091 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/FF14		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
优先权	2003343157 2003-10-01 JP		
其他公开文献	JP4557651B2 JP2005129499A		

摘要(译)

使用廉价的铜配位化合物的发光材料，发光效率高，稳定性高，本发明提供一种具有成本低的发光元件。卤原子，硫原子，或含有氮原子的原子团的，与特定的铜配位化合物具有两个铜离子环状交联作为发光材料，有机发光元件的基本结构构成。技术领域