

(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2005-247791

(P2005-247791A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07D 213/04	C O 7 D 213/04	3 K O O 7
C07D 213/26	C O 7 D 213/26	4 C O 3 4
C07D 215/04	C O 7 D 215/04	4 C O 5 5
C07D 217/02	C O 7 D 217/02	4 H O 5 0
C07F 15/00	C O 7 F 15/00 E	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-63427 (P2004-63427)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成16年3月8日 (2004.3.8)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	小澤 文幸
			京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所内
		Fターム(参考)	3K007 AB04 AB11 DB03 FA01
			4C034 AA09
			4C055 AA01 BA02 BA08 BA39 CA01
			DA01 GA02
			4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14
			WB16 WB21

(54) 【発明の名称】 金属錯体化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 青色系発光し、発光効率が高く、長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規金属錯体化合物を提供する。

【解決手段】 sp^2 型P原子を含む金属錯体化合物、並びに、一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

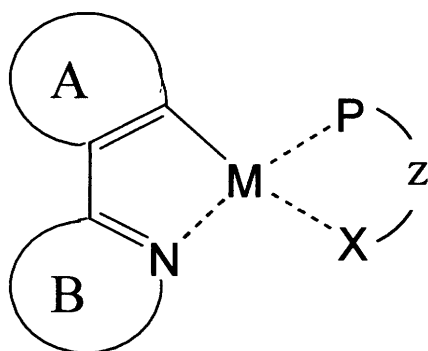
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される部分構造を有する金属錯体化合物。

【化 1】



(I)

10

20

40

50

[式中、環構造 A は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環残基、

環構造 B は、少なくとも 1 つの炭素 - 窒素二重結合を含む炭素数 5 ~ 20 の環構造を表し、置換基を有していてもよく、

X は置換基を有していてもよいリン (P) 原子又は窒素 (N) 原子、M は周期律表第 7 族、第 8 族又は第 9 族原子であり、

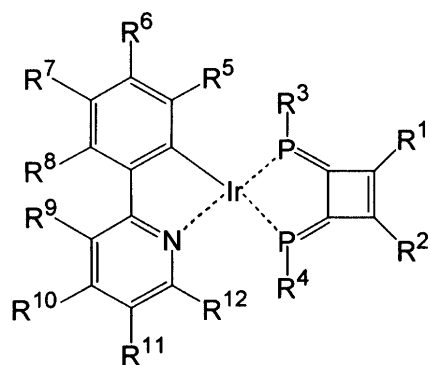
Z は、P 及び X とそれぞれ二重結合で結合した炭素数 2 ~ 10 のアルカン残基、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルカン残基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルケン残基であり、置換基を有していてもよく、P 及び / 又は X の置換基と結合して環を形成していてもよい。

環構造 A 及び環構造 B は互いに炭素原子で連結し、M と環構造 A との結合は共有結合、M と環構造 B、P 及び X との結合はそれぞれ π 結合であり、少なくとも一つの P 原子は sp^2 型 P 原子である。]

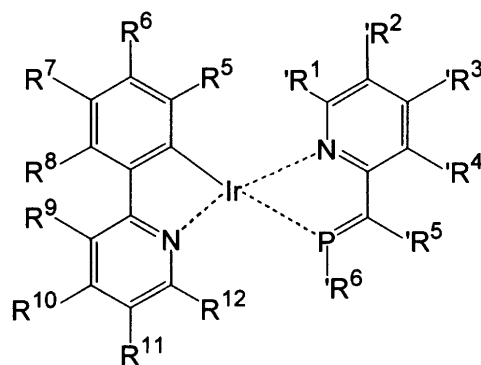
【請求項 2】

下記一般式 (II) 又は (III) で表される部分構造を有する請求項 1 に記載の金属錯体化合物。

【化 2】



(II)



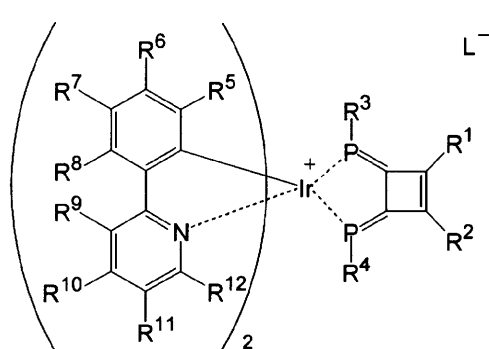
(III)

[一般式 (II) 及び (III) 式中、 $R^1 \sim R^{12}$ 及び $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。また、 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接するものは、互いに結合し環を形成していてもよい。]

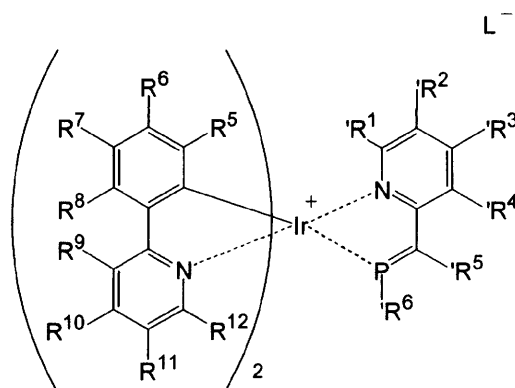
【請求項 3】

下記一般式 (II') 又は (III') で表される部分構造を有する請求項 1 に記載の金属錯体化合物。

【化 3】



(II')



(III')

10

[一般式 (II) 及び (III) 式中、 $R^1 \sim R^{12}$ 及び $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。また、 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接するものは、互いに結合し環を形成していてもよい。

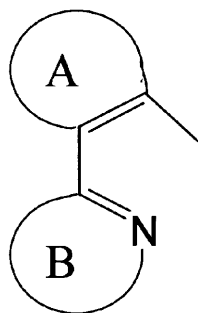
20

L は、周期律表第 13 ~ 16 族元素のいずれかを含有価数 - 1 のアニオンを表す。]

【請求項 4】

前記一般式 (I) における

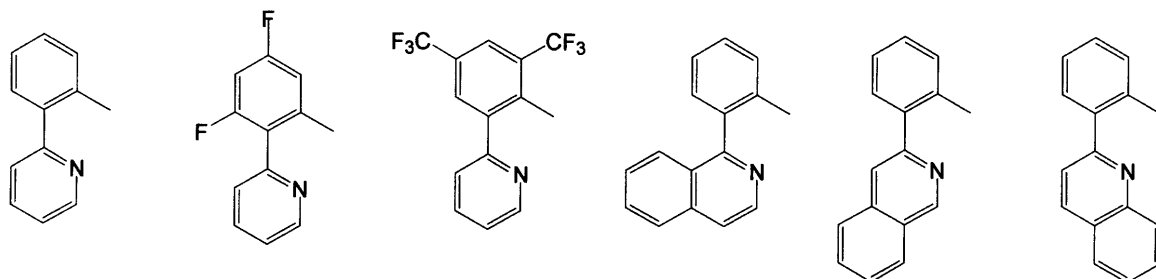
【化 4】



30

で表される構造が、

【化 5】



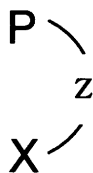
40

のいずれかで表される構造である請求項 1 に記載の金属錯体化合物。

【請求項 5】

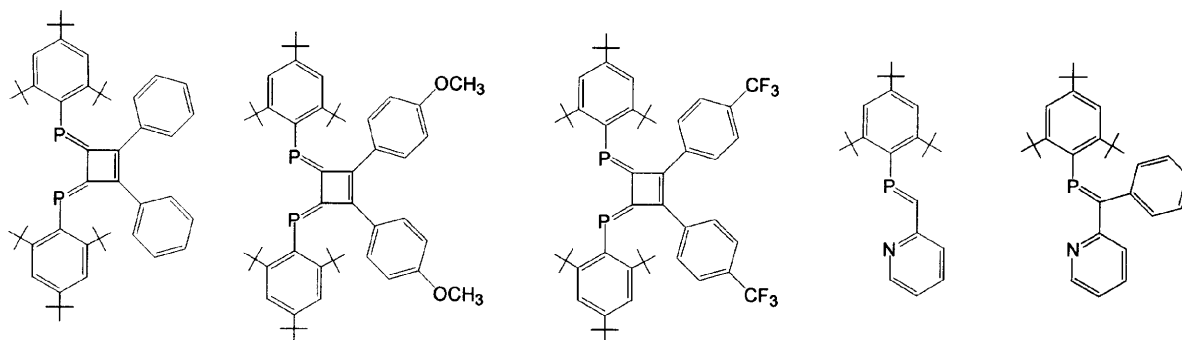
前記一般式 (I) における

【化 6】



で表される構造が、

【化 7】



10

のいずれかで表される構造である請求項 1 に記載の金属錯体化合物。

20

【請求項 6】

一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記発光層が、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属錯体化合物を含有する請求項 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

青色系りん光発光する請求項 6 又は 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 9】

金属錯体化合物を含有する層が、塗布により成膜されてなる請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規金属錯体化合物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関し、特に、青色系発光し、発光効率が高く、長寿命の有機 EL 素子及びそれを実現する新規金属錯体化合物に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

近年、有機 EL 素子を液晶に代わるカラーディスプレイ用表示装置として用いることが活発に検討されている。しかし、大画面化を実現するには未だその発光素子性能は不足している。この有機 EL 素子の性能向上手段として、りん光発光材料としてオルソメタル化イリジウム錯体 (fac-tris(2-phenylpyridine)iridium) を発光材料に用いた緑色発光素子が提案されている (例えば、非特許文献 1 ; 非特許文献 2)。

りん光発光を利用した有機 EL 素子は、現状では緑色発光に限られるために、カラーディスプレイとしての適用範囲は狭いため、他の色についても発光特性が改善された素子の開発が望まれていた。特に青色発光素子については、外部量子収率 5 % を超えるものは報告されておらず、青色発光素子の改善ができればフルカラー化及び白色化が可能となり、

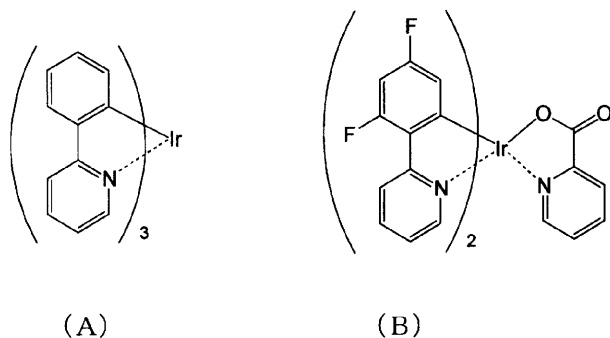
50

りん光 E L 素子の実用化に向けて大きく前進する。

現状、りん光発光材料として用いるりん光発光錯体として、Ir を含む化合物の開発が活発に行われており、緑色発光素子用としては下記化合物 (A) が知られている。一方、青色発光するりん光発光錯体としては、下記化合物 (B) が知られているが、有機 E L 素子に用いた際の素子の寿命、効率の点で実用的でない。そこで、新たな青色発光するりん光発光錯体の開発が望まれていた。

【 0 0 0 3 】

【 化 1 】



10

【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 D.F.O'Brien and M.A.Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics Letters Vol.74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

20

【 非特許文献 2 】 M.A.Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics Letters Vol. 75 No.1, pp4-6, July 5, 1999

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、青色系発光し、発光効率が高く、長寿命の有機 E L 素子及びそれを実現する新規金属錯体化合物を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

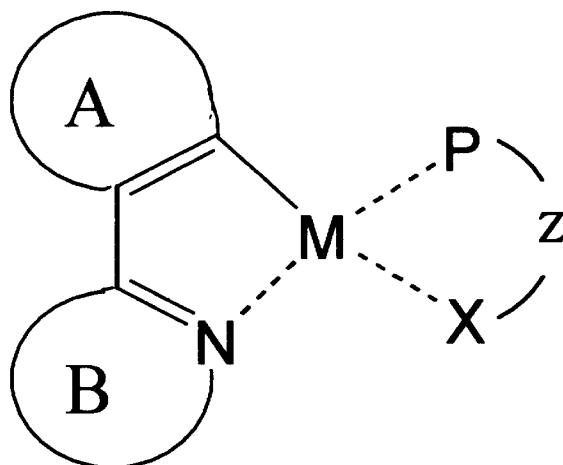
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、 sp^2 型 P 原子を含む化合物を配位子とする錯体を用いることで、発光波長が短波長化することを見出し、青色化の新規な構造因子を明らかにすることにより、本発明を完成したものである。また、本発明の有機 E L 素子は、りん光発光現象を利用したもので、外部量子収率 8 % に達しており、従来の蛍光発光素子の限界といわれていた外部量子収率 5 % を凌駕している。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) で表される部分構造を有する金属錯体化合物を提供するものである。

40

【化 2】



(I)

10

【 0 0 0 8 】

20

[式中、環構造 A は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環残基、
環構造 B は、少なくとも 1 つの炭素 - 窒素二重結合を含む炭素数 5 ~ 20 の環構造を表し、置換基を有していてもよく、

X は置換基を有していてもよいリン (P) 原子又は窒素 (N) 原子、M は周期律表第 7 族、第 8 族又は第 9 族原子であり、

Z は、P 及び X とそれぞれ二重結合で結合した炭素数 2 ~ 10 のアルカン残基、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルカン残基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルケン残基であり、置換基を有していてもよく、P 及び / 又は X の置換基と結合して環を形成していてもよい。

環構造 A 及び環構造 B は互いに炭素原子で連結し、M と環構造 A との結合は共有結合、M と環構造 B、P 及び X との結合はそれぞれ π 結合であり、少なくとも一つの P 原子は sp^2 型 P 原子である。]

30

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、本発明の前記金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光する有機 EL 素子を提供するものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明の新規金属錯体化合物を用いた有機 EL 素子は、青色系発光し、発光効率が高く、長寿命である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

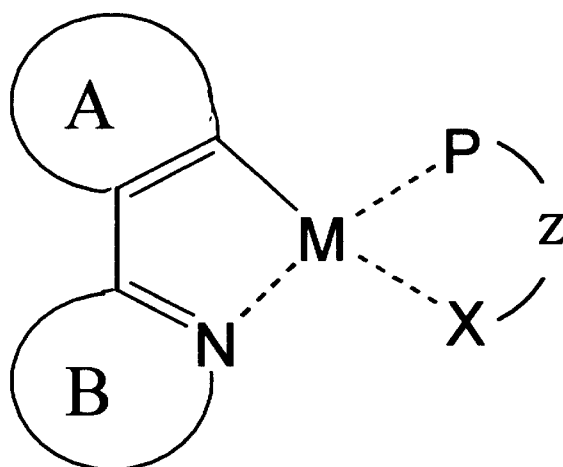
40

【 0 0 1 1 】

本発明の金属錯体化合物は、下記一般式 (I) で表される部分構造を有するものである。

。

【化 3】



(I)

10

【0012】

一般式 (I) において、環構造 A は、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環残基である。この芳香族環の例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン等が挙げられ、ベンゼンが好ましい。

20

一般式 (I) において、環構造 B は、少なくとも 1 つの炭素 - 窒素二重結合を含む炭素数 5 ~ 20 の環構造を表し、置換基を有していてもよい。

この環構造としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール等の 1 価の基が挙げられ、ピリジンが好ましい。

一般式 (I) において、X は、置換基を有していてもよいリン (P) 原子又は窒素 (N) 原子である。

一般式 (I) において、M は、周期律表第 7 族、第 8 族又は第 9 族原子であり、第 9 族原子が好ましく、イリジウム (Ir) が特に好ましい。

30

【0013】

一般式 (I) において、Z は、P 及び X とそれぞれ二重結合で結合した炭素数 2 ~ 10 のアルカン残基、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルカン残基又は炭素数 4 ~ 20 のシクロアルケン残基であり、置換基を有していてもよく、P 及び / 又は X の置換基と結合して環を形成していてもよい。

Z のアルカンの例としては、メタン、エタン、プロパン、n - ブタン、i - ブタン等が挙げられ、エタン等が好ましい。

Z のシクロアルカンの例としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられ、シクロブタン等が好ましい。

40

Z のシクロアルケンの例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等が挙げられ、シクロブテン等が好ましい。

また、Z と P 及び / 又は X の置換基とが結合して形成する環としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール等の 1 価の基が挙げられる。

【0014】

前記環構造 A、環構造 B、P、X、Z の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシル基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置

50

換のアリールアルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

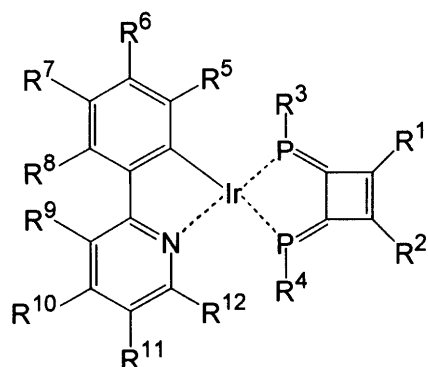
一般式 (I) において、環構造 A 及び環構造 B は互いに炭素原子で連結し、M と環構造 A との結合は共有結合、M と環構造 B、P 及び X との結合はそれぞれ π 結合であり、少なくとも一つの P 原子は sp^2 型 P 原子である。

この sp^2 型 P 原子とは、P 原子上に二重結合を有する 3 価の P 原子である。

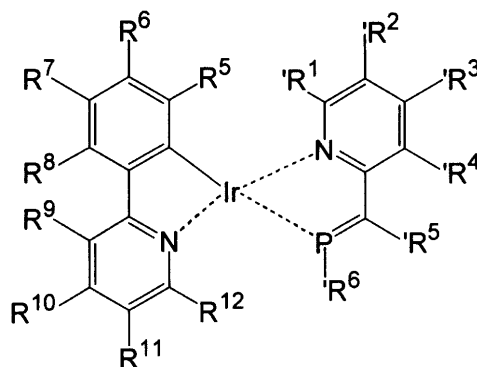
【0015】

本発明の金属錯体化合物は、下記一般式 (II) 又は (III) で表される部分構造であると好ましい。

【化 4】



(II)



(III)

【0016】

一般式 (II) 及び (III) 式中、 $R^1 \sim R^{12}$ 及び $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族環基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表す。また、 $R^5 \sim R^{12}$ のうち隣接するものは、互いに結合し環を形成していてもよい。

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等が挙げられ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

前記芳香族環基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、ピフェニル、ターフェニル、ピロール、フラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、オキサジアゾリン、ジフェニルアントラセン、インドリン、カルバゾール、ピリジン、ベンゾキノン、フルオランテン、アセナフトフルオランテン等の 1 価の残基が挙げられる。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

前記アルキル基及び芳香族環基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換のアリールアルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0017】

さらに、本発明の金属錯体化合物は、下記一般式 (II') 又は (III') で表される部分構造であると好ましい。

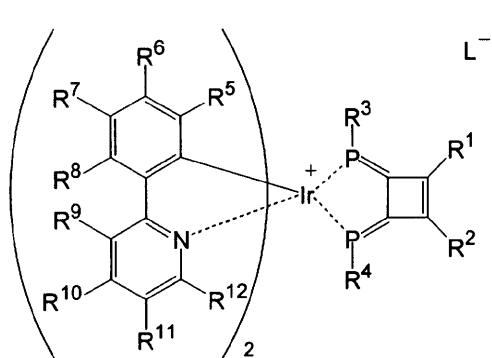
10

20

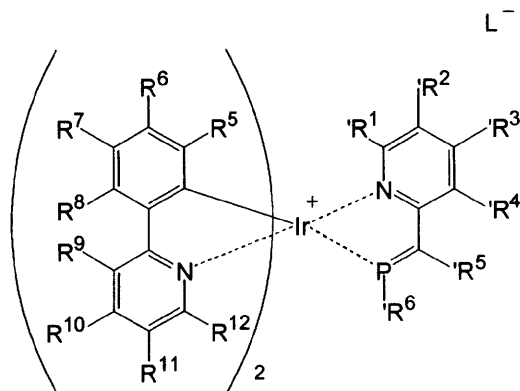
30

40

【化5】



(II')



(III')

10

【0018】

一般式(II')及び(III')式において、 $R^1 \sim R^{12}$ 及び $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、それぞれ前記と同じであり、具体例及び置換基等も同じである。

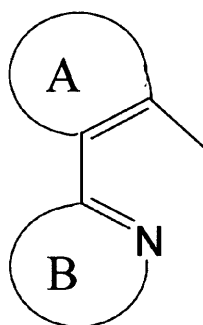
一般式(II')及び(III')式において、Lは、周期律表第13～16族元素のいずれかを
含む価数-1のアニオンを表し、具体例としては、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 OTf^- 、 OTs^- 、 BF_4^- 、 BPh_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 等が挙げられ、 OTs^- 、 PF_6^-
が好ましい。

20

【0019】

前記一般式(I)において

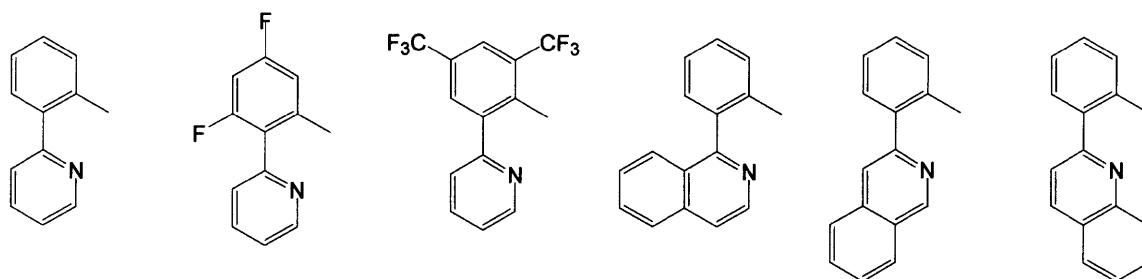
【化6】



30

で表される構造が、

【化7】

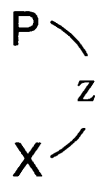


40

のいずれかで表される構造であると好ましく、

【0020】

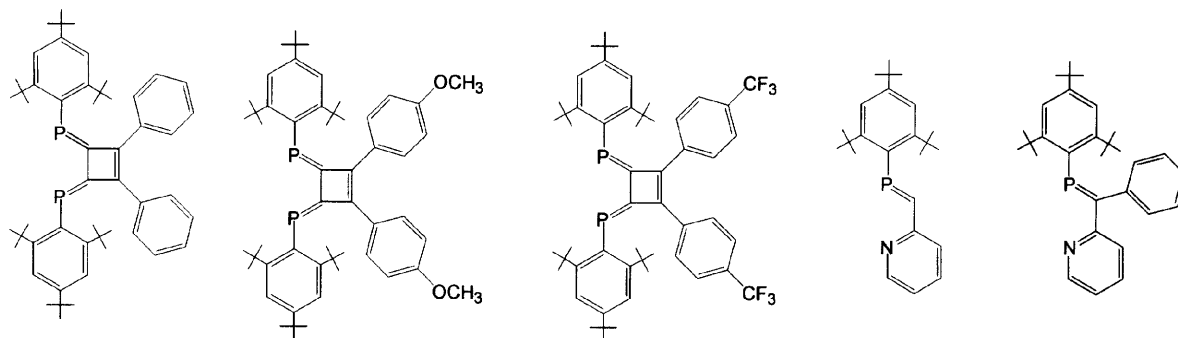
【化 8】



で表される構造が、

【化 9】

10



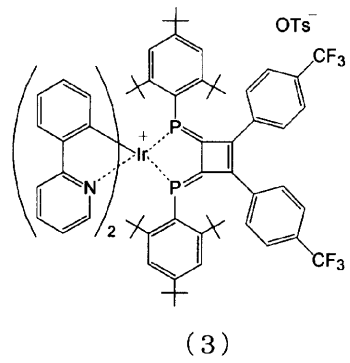
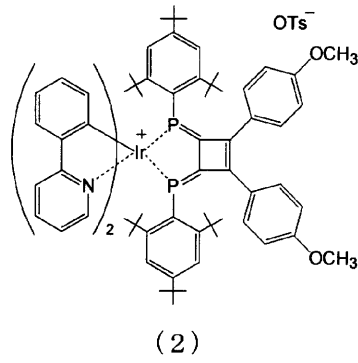
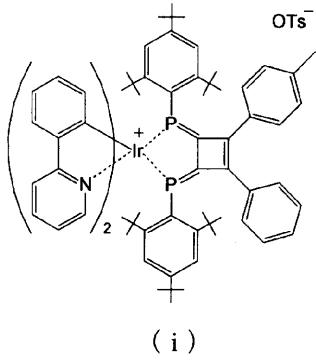
20

のいずれかで表される構造であると好ましい。

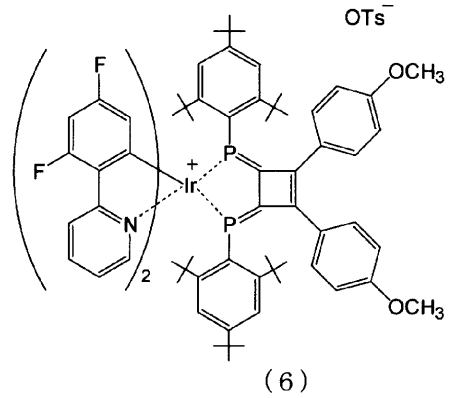
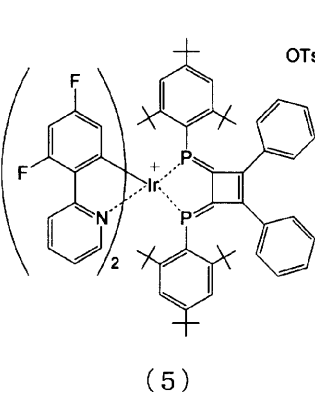
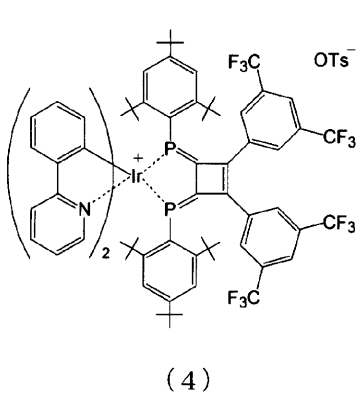
【 0 0 2 1】

本発明の一般式 (I) で表される部分構造を有する金属錯体化合物の具体例を以下に例示するが、これら例示化合物に限定されるものではない。

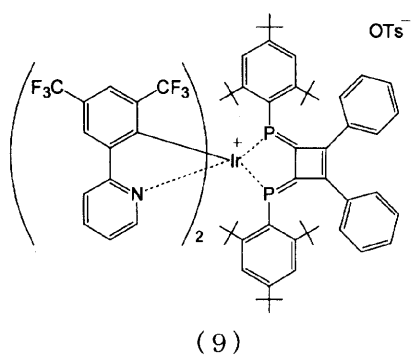
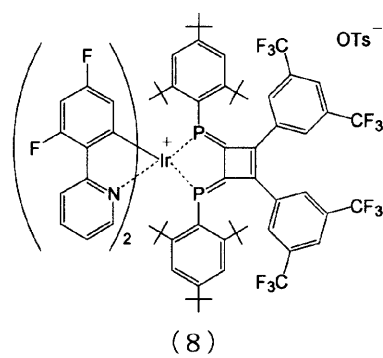
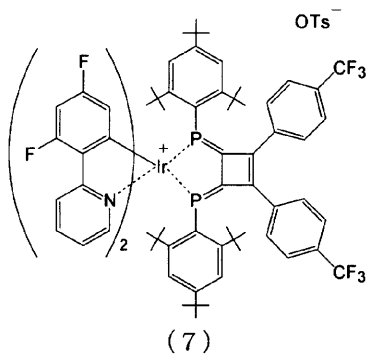
【化 1 0】



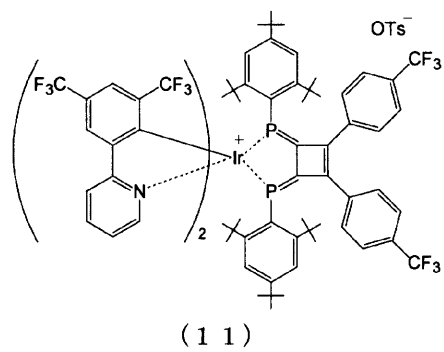
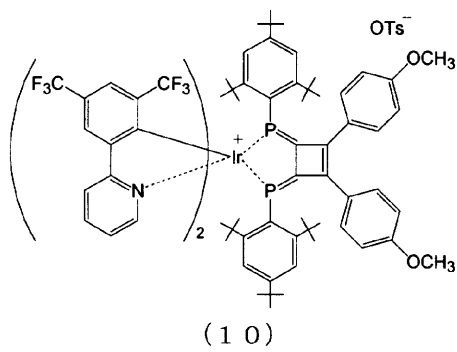
10



20



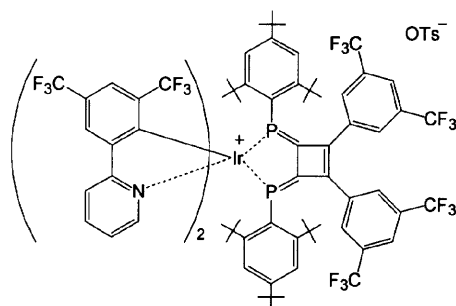
30



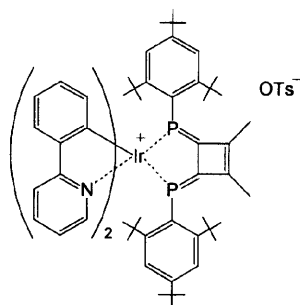
40

【 0 0 2 2 】

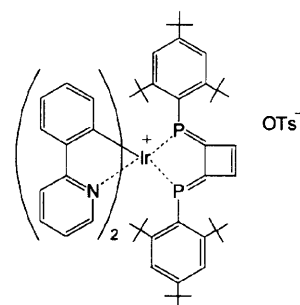
【化 1 1】



(12)

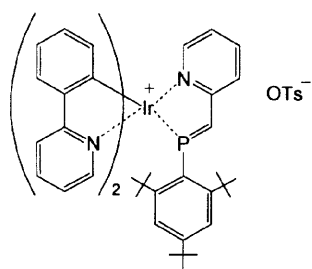


(13)

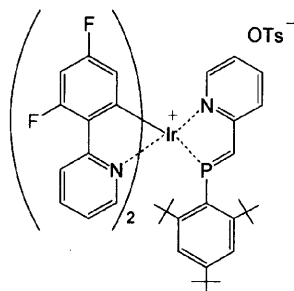


(14)

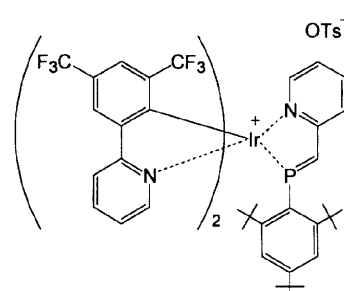
10



(15)

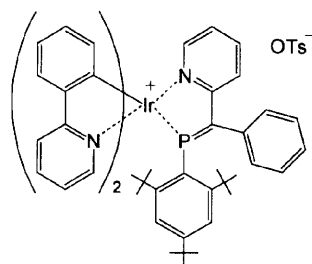


(16)



(17)

20



(18)

30

【0023】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極からなる一対の電極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、本発明の金属錯体化合物を含有し、両極間に電圧を印加することにより発光するものである。

前記有機薄膜層中の本発明の金属錯体化合物の含有量としては、有機薄膜層全体の質量に対し、通常0.1～100重量%であり、1～30重量%であると好ましい。

本発明の有機EL素子は、前記発光層が、本発明の金属錯体化合物を含有すると好ましい。また、本発明の金属錯体化合物を含有する層は、通常、真空蒸着又は塗布により薄膜化するが、塗布の方が製造プロセスが簡略化できることから、塗布により成膜されてなる

40

【0024】

本発明の有機EL素子において、有機薄膜層が単層型のものとしては有機薄膜層が発光層であり、この発光層が本発明の金属錯体化合物を含有する。また、多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層(正孔輸送層)/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層(電子輸送層)/陰極)、(陽極/正孔注入層(正孔輸送層)/発光層/電子注入層(電子輸送層)/陰極)等が挙げられる。

【0025】

本発明の有機EL素子の陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、陽極の材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又は

50

これらの混合物などを用いることができる。陽極の材料の具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、又は金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの導電性金属酸化物と金属との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOを用いることが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能である。

【0026】

本発明の有機EL素子の陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができる。陰極の材料の具体例としては、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、アルカリ土類金属（例えば、Mg、Ca等）及びそのフッ化物もしくは酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金もしくはナトリウム - カリウム混合金属、リチウム - アルミニウム合金もしくはリチウム - アルミニウム混合金属、マグネシウム - 銀合金もしくはマグネシウム - 銀混合金属、又はインジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられる。これらの中でも好ましくは、アルミニウム、リチウム - アルミニウム合金もしくはリチウム - アルミニウム混合金属、マグネシウム - 銀合金もしくはマグネシウム - 銀混合金属等である。陰極は、前記材料の単層構造であってもよいし、前記材料を含む層の積層構造であってもよい。例えば、アルミニウム / フッ化リチウム、アルミニウム / 酸化リチウムの積層構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能である。

【0027】

本発明の有機EL素子の正孔注入層及び正孔輸送層は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N - ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の金属錯体化合物等が挙げられる。また、前記正孔注入層及び前記正孔輸送層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0028】

本発明の有機EL素子の電子注入層及び電子輸送層は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8 - キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の金属錯体化合物等が挙げられる。また、前記電子注入層及び前記電子輸送層は、前記材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0029】

本発明の有機EL素子の発光層は、電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入す

ることができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能、注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能、電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有するものである。本発明の有機EL素子の発光層は、少なくとも本発明の金属錯体化合物を含有すると好ましく、この金属錯体化合物をゲスト材料とするホスト材料を含有させてもよい。前記ホスト材料としては、例えば、カルバゾール骨格を有するもの、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの及びアリールシラン骨格を有するもの等が挙げられる。前記ホスト材料のT1（最低三重項励起状態のエネルギーレベル）は、ゲスト材料のT1レベルより大きいことが好ましい。前記ホスト材料は低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。また、前記ホスト材料と前記金属錯体化合物等の発光材料とを共蒸着等することによって、前記発光材料が前記ホスト材料にドーピングされた発光層を形成することができる。

10

【0030】

本発明の有機EL素子において、前記各層の形成方法としては、特に限定されるものではないが、真空蒸着法、LB法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法などの種々の方法を利用することができ、本発明においては塗布法であるコーティング法が好ましい。

前記コーティング法では、本発明の金属錯体化合物を溶媒に溶解して塗布液を調製し、該塗布液を所望の層（あるいは電極）上に、塗布・乾燥することによって形成することができる。塗布液中には樹脂を含有させてもよく、樹脂は溶媒に溶解状態とすることも、分散状態とすることもできる。前記樹脂としては、非共役系高分子（例えば、ポリビニルカルバゾール）、共役系高分子（例えば、ポリオレフィン系高分子）を使用することができる。より具体的には、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

20

【実施例】

30

【0031】

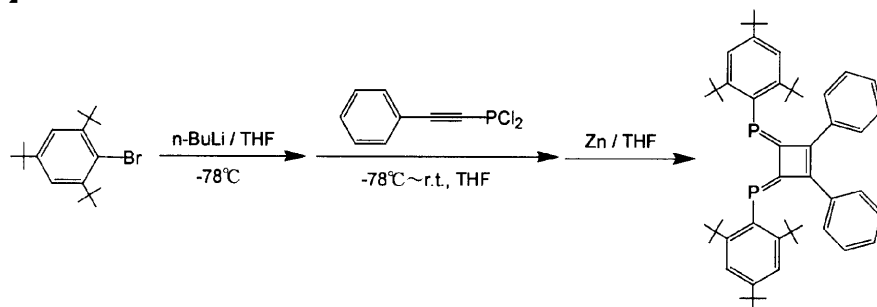
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1（金属錯体化合物（1）の合成）

（1）1,2-ジフェニル-3,4-ビス[(2,4,6-トリ（t-ブチルフェニル）ホスフィニデン）]-1-シクロブテン（DPCB-H）の合成

【0032】

【化12】



40

【0033】

50mlフラスコに 2,4,6-トリ-t-ブチルプロモベンゼン（3.58g, 11.0mmol）及び無水テトラヒドロフラン（THF）（20ml）を加え、-78 に冷やし n-ブチルリチウム（7.4ml, 1.6 M

50

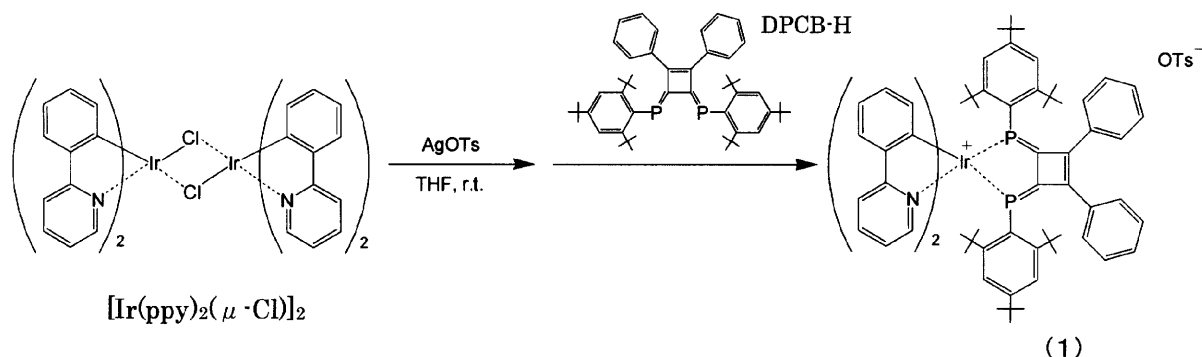
ヘキサン溶液, 12.0mmol)を加えた。 - 78 で30分間撹拌した後、ジクロロ(フェニルエチニル)ホスフィン(2.17g, 11.0mmol)の無水THF溶液(5.0ml)を加えた。反応混合物を - 78 で30分間撹拌した後、室温で12時間撹拌した。減圧下で溶媒を除き、残渣を無水ヘキサン(40ml)に溶かし、無機塩をろ過で除き、濃縮した。残渣を無水THF(40ml)に溶かし、亜鉛末(1.5g, 22.9mmol)を加え、遮光して12時間撹拌した。反応混合物をセライトろ過した後、濃縮した。残渣をヘキサンで結晶化して、黄色結晶の1,2-ジフェニル-3,4-ビス[(2,4,6-トリ(t-ブチルフェニル)ホスフィニデン]-1-シクロブテン(DPCB-H)(1.92g, 収率46%)を得た。 ^1H -NMR及び ^{31}P [^1H]-NMR測定により目的物であることを確認した。その測定結果を以下に示す。

^1H -NMR(CDCl_3 , 室温): δ 1.37(s, 18H, t-Bu), 1.54(s, 36H, t-Bu), 6.51(d, $^3J_{\text{H-H}}=8.7\text{Hz}$, 4H, o-Ph), 6.78(t, $^3J_{\text{H-H}}=7.5\text{Hz}$, 4H, m-Ph), 6.97(t, $^3J_{\text{H-H}}=7.5\text{Hz}$, 2H, p-Ph), 7.34(s, 4H, m-Ar).
 ^{31}P [^1H]-NMR(CDCl_3 , 室温): δ 171.8(s).

【0034】

(2) 金属錯体化合物(1)の合成

【化13】



20

【0035】

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (83.7mg, 0.078mmol)、銀トリフラート(44.0mg, 0.157mmol)にTHF 10mlを加え室温で1時間撹拌した。塩化銀の析出を確認した後、DPCB-H(118mg, 0.156mmol)を加え室温で24時間撹拌した。セライトろ過により塩化銀を除去した後、真空ポンプで溶媒を留去しジエチルエーテルで洗浄した。塩化メチレンとジエチルエーテルから再結晶すると化合物(1)の赤色結晶(63mg, 0.044mmol)が収率28.7%で得られた。なお、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ は、J. Am. Chem. Soc. 106, 6647(1984)に記載の方法を参考に調製した。得られた化合物(1)について、質量分析、 ^1H -NMR、 ^{31}P [^1H]-NMR及び融点(mp)を測定した結果を以下に示す。

30

化合物(1) ($\text{C}_{75}\text{H}_{84}\text{F}_3\text{IrN}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$): calcd. C 64.13, H 6.03, N 1.99; found C 64.48, H 5.99, N 2.04.

^1H -NMR(300.1MHz, CDCl_3 , 20): δ = 0.78(s, 18H), 1.27(s, 18H), 1.73(s, 18H), 5.76(dd, $J_{\text{H-H}}=7.7, 2.9\text{Hz}$, 2H), 6.44(d, $J_{\text{H-H}}=7.7\text{Hz}$, 4H), 6.74(t, $J_{\text{H-H}}=7.7\text{Hz}$, 2H), 6.82(t, $J_{\text{H-H}}=7.2\text{Hz}$, 2H), 6.91(t, $J_{\text{H-H}}=7.9\text{Hz}$, 4H), 7.13(d, $J_{\text{H-H}}=2.6\text{Hz}$, 2H), 7.15(d, $J_{\text{H-H}}=8.1\text{Hz}$, 2H), 7.44(d, $J_{\text{H-H}}=6.8\text{Hz}$, 2H), 7.46(s, 2H), 7.54(t, $J_{\text{H-H}}=6.1\text{Hz}$, 2H), 7.99(d, $J_{\text{H-H}}=7.1\text{Hz}$, 2H), 8.20(t, $J_{\text{H-H}}=7.5\text{Hz}$, 2H), 9.93(d, $J_{\text{H-H}}=4.9\text{Hz}$, 2H)

40

^{31}P [^1H]-NMR(121.5MHz, CDCl_3 , 20): δ = 119.7ppm (s)

mp: 256

また、得られた化合物(1)の吸収及び発光スペクトルを測定したところ、吸収の λ_{max} = 360nm (ϵ = 37000)、発光の λ_{max} = 516nm (励起波長475nm)、蛍光量子収率は0.3%であった。

【0036】

実施例2(金属錯体化合物(2)の合成)

(1) 1,2-ビス(p-メトキシフェニル)-3,4-ビス[(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ホスフ

50

イニデン]-1-シクロブテン(DPCB-OMe)の合成

実施例1において、ジクロロ(フェニルエチニル)ホスフィンの代わりにジクロロ(p-メトキシフェニルエチニル)ホスフィンを用い、1,2-ビス(p-メトキシフェニル)-3,4-ビス[(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ホスフィニデン]-1-シクロブテン(DPCB-OMe)を黄色結晶として得た(収率52%)。¹H-NMR及び³¹P[¹H]-NMR測定により目的物であることを確認した。その測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCl₃, 室温): δ 1.39(s, 18H, p-t-Bu), 1.55(s, 36H, o-t-Bu), 3.67(s, 6H, OCH₃), 6.31(d, ³J_{H-H}=9.0Hz, 4H, o-Ph), 6.43(d, ³J_{H-H}=9.0Hz, 4H, m-Ph), 7.37(s, 4H, PAR).

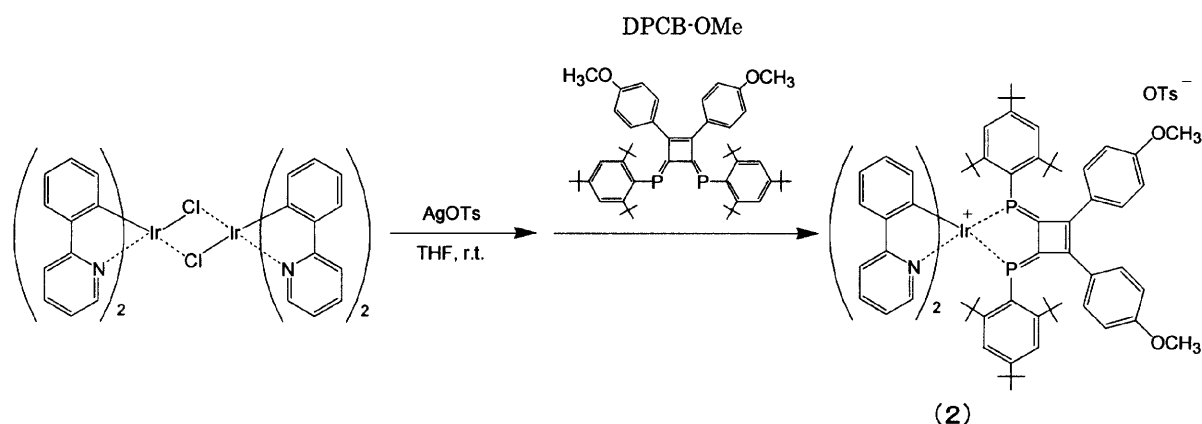
³¹P[¹H]-NMR(CDCl₃, 室温): δ 162.2(s)

【0037】

10

(2) 金属錯体化合物(2)の合成

【化14】



20

【0038】

[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (34.0mg, 0.0317mmol)、銀トリフラート (15.9mg, 0.0569mmol) に THF 4ml を加え室温で1時間攪拌した。塩化銀の析出を確認した後、DPCB-OMe (50.9mg, 0.0624mmol) を加え室温で24時間攪拌した。セライトろ過により塩化銀を除去した後、真空ポンプで溶媒を留去しジエチルエーテルで洗浄した。塩化メチレンとジエチルエーテルから再結晶すると、化合物(2)の赤色結晶(16mg, 0.107mmol)が収率17.9%で得られた。得られた化合物(2)について、質量分析、¹H-NMR、³¹P-NMR及び融点(mp)を測定した結果を以下に示す。

30

化合物(2) (C₇₇H₈₈F₃IrN₂O₅P₂S): calcd. C 63.14, H 6.06, N 1.91; found C 63.15, H 6.01, N 1.67.

¹H-NMR(300.1MHz, CDCl₃, 20): δ = 0.79(s, 18H), 1.30(s, 18H), 1.72(s, 18H), 3.72(s, 6H), 5.76(d, J_{H-H}=5.1Hz, 2H), 6.34(d, J_{H-H}=9.0Hz, 4H), 6.42(d, J_{H-H}=9.0Hz, 4H), 6.73(t, J_{H-H}=6.9Hz, 2H), 6.82(t, J_{H-H}=7.5Hz, 2H), 7.19(s, 2H), 7.44(d, J_{H-H}=7.5Hz, 2H), 7.50(t, J_{H-H}=6.0Hz, 2H), 7.47(s, 2H), 7.97(d, J_{H-H}=7.7Hz, 2H), 8.15(t, J_{H-H}=7.4Hz, 2H), 9.94(d, J_{H-H}=5.1Hz, 2H)

³¹P-NMR(121.5MHz, CDCl₃, 20): δ = 110.8ppm(s)

mp: 197

また、得られた化合物(2)の吸収及び発光スペクトルを測定したところ、吸収のλ_{max} = 382nm (ε = 38000)、発光のλ_{max} = 503nm (励起波長466nm)であった。

40

【0039】

実施例3 (金属錯体化合物(3)の合成)

(1) 1,2-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)-3,4-ビス[(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ホスフィニデン]-1-シクロブテン(DPCB-CF₃)の合成

実施例1において、ジクロロ(フェニルエチニル)ホスフィンの代わりにジクロロ(p-トリフルオロメチルフェニルエチニル)ホスフィンを用い、1,2-ビス(p-トリフルオロメチルフェニル)-3,4-ビス[(2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル)ホスフィニデン]-1-シクロブ

50

テン(DPCB-CF₃)を黄色結晶として得た(収率54%)。¹H-NMR及び³¹P[¹H]-NMR測定により目的物であることを確認した。その測定結果を以下に示す。

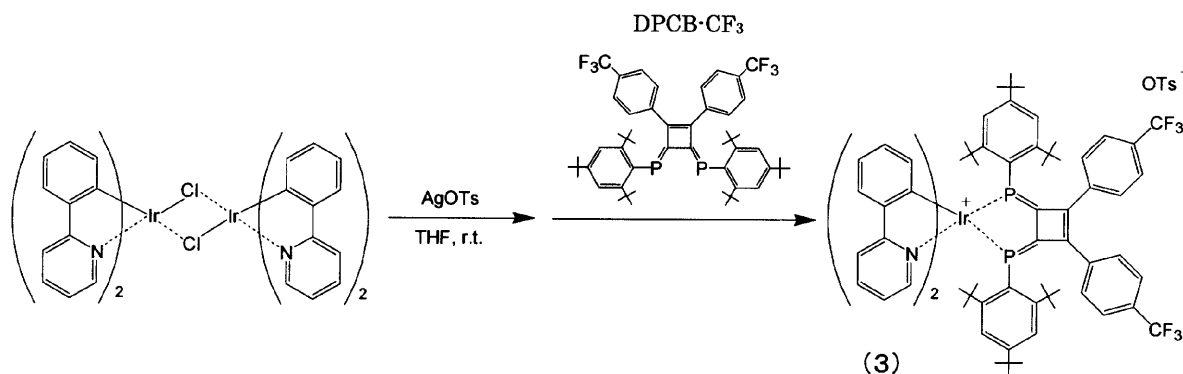
¹H-NMR(CDCl₃, 室温): δ 1.36(s, 18H, p-t-Bu)、1.54(s, 36H, o-t-Bu)、6.57(d, ³J_{H-H}=8.1Hz, 4H, o-Ph)、7.06(d, ³J_{H-H}=8.1Hz, 4H, m-Ph)、7.43(s, 4H, PAr)。

³¹P[¹H]-NMR(CDCl₃, 室温): δ 181.0(s)

【0040】

(2) 金属錯体化合物(3)の合成

【化15】



【0041】

[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (29.9mg, 0.0278mmol)、銀トリフラート(15.4 mg, 0.0552mmol)に塩化メチレン 4 mlを加え室温で1時間攪拌した。塩化銀の析出を確認した後、DPCB-CF₃ (54.7mg, 0.0613mmol)を加え室温で24時間攪拌した。セライトろ過により塩化銀を除去した後、真空ポンプで溶媒を留去しペンタンで洗浄すると化合物(3)の黄色粉末(28.5mg, 0.0182mmol)が収率33.0%で得られた。得られた化合物(3)について、¹H-NMR及び³¹P-NMRを測定した結果を以下に示す。

¹H-NMR(300.1MHz, CDCl₃, 20): δ = 0.77(s, 18H), 1.26(s, 18H), 1.75(s, 18H), 5.75(d, J_{H-H}=7.3Hz, 2H), 6.55(d, J_{H-H}=8.2Hz, 4H), 6.76(t, J_{H-H}=7.0Hz, 2H), 6.85(t, J_{H-H}=7.1Hz, 2H), 7.13(s, 2H), 7.20(d, J_{H-H}=8.6Hz, 4H), 7.47(d, J_{H-H}=7.0Hz, 2H), 7.50(s, 2H), 7.60(t, J_{H-H}=5.9Hz, 2H), 8.01(d, J_{H-H}=7.5Hz, 2H), 8.22(t, J_{H-H}=7.7Hz, 2H), 9.88(d, J_{H-H}=5.5Hz, 2H)

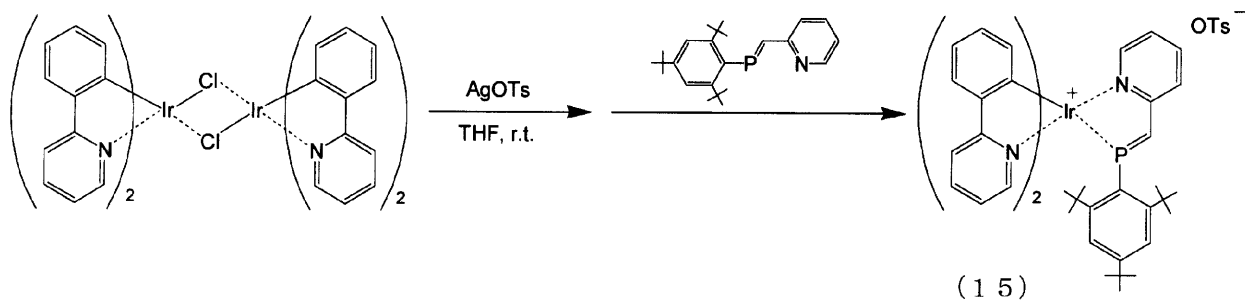
³¹P-NMR(121.5MHz, CDCl₃, 20): δ = 130.6ppm(s)

また、得られた化合物(3)の吸収及び発光スペクトルを測定したところ、吸収のλ_{max} = 356nm (ε = 29000)、発光のλ_{max} = 498nm (励起波長465nm)であった。

【0042】

実施例4(金属錯体化合物(15)の合成)

【化16】



【0043】

[Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (49.9mg, 0.0465mmol)、銀トリフラート(27.5mg, 0.0985mmol)に塩化メチレン 5 mlを加え室温で1時間攪拌した。塩化銀の析出を確認した後、(E)-2-(1-(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)-2-ホスファエテニルピリジン(35.6mg, 0.0968mmol)を加え

温で24時間攪拌した。セライトろ過により塩化銀を除去した後、真空ポンプで飽和溶液になるまで濃縮し静かにジエチルエーテルを加え二層にした。析出した固体をジエチルエーテルで洗浄すると化合物(15)の黄土色粉末(42.7mg, 0.0410mmol)が収率45.0%で得られた。得られた化合物(15)について、 ^1H -NMR及び ^{31}P -NMRを測定した結果を以下に示す。

^1H -NMR(300.1MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 0.86(s, 9H), 1.32(s, 9H), 1.66(s, 9H), 5.64(t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.1Hz, 1H), 6.30(d, $J_{\text{H-H}}$ = 7.7Hz, 1H), 6.79(t, $J_{\text{H-H}}$ = 6.9Hz, 1H), 6.87(t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.1Hz, 1H), 6.92-6.98(m, 2H), 7.07(t, $J_{\text{H-H}}$ = 7.5Hz, 1H), 7.13-7.20(m, 2H), 7.42(s, 1H), 7.50(s, 1H), 7.51(d, $J_{\text{H-H}}$ = 8.4Hz, 1H), 7.61-7.66(m, 2H), 7.88(m, 1H), 8.04(d, $J_{\text{H-H}}$ = 5.7Hz, 1H), 8.55(d, $J_{\text{H-P}}$ = 22.3Hz, 1H), 9.07(d, $J_{\text{H-H}}$ = 6.2Hz, 1H)

10

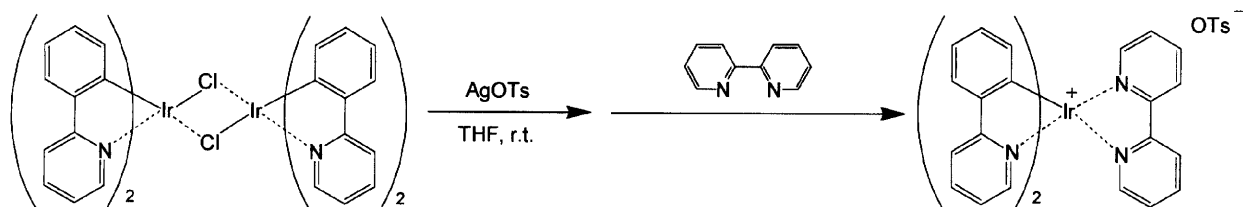
^{31}P -NMR(121.5MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 244.2ppm(s)

また、得られた化合物(15)の吸収及び発光スペクトルを測定したところ、吸収の λ_{max} = 382nm (ϵ = 9300)、発光の λ_{max} = 499nm (励起波長466nm)であった。

【0044】

比較例1

【化17】



20

(C)

上記化合物(C)をInorg.Chem., 27, 3464(1988)記載の方法を参照して合成した。化合物(C)の吸収及び発光スペクトルを測定したところ、発光の λ_{max} = 565nm (励起波長280nm)であった。

【0045】

30

以上の実施例及び比較例より、窒素原子二座キレート配位子の窒素をリン原子に変えた sp^2 型P原子を含む二座キレート配位子は、錯体の発光波長をより短波長化する効果があることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

以上詳細に説明したように、本発明の新規金属錯体化合物を用いた有機EL素子は、青色発光し、発光効率が高く、長寿命であり、青色をはじめとした各色りん光有機EL用材料として使用可能であり、各種表示素子、ディスプレイ、バックライト、照明光源、標識、看板、インテリア等の分野に適用でき、特にカラーディスプレイの表示素子として適している。

40

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

6 6 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

// C 0 7 M 1:00

C 0 7 M 1:00

专利名称(译)	金属络合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005247791A	公开(公告)日	2005-09-15
申请号	JP2004063427	申请日	2004-03-08
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	小澤文幸		
发明人	小澤 文幸		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/04 C07D213/26 C07D215/04 C07D217/02 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14 C07M1/00		
FI分类号	C07D213/04 C07D213/26 C07D215/04 C07D217/02 C07F15/00.E C09K11/06.660 H05B33/14.B C07M1/00		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4C034/AA09 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA39 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB16 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC03 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD64 3K107/DD67		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供发射蓝色光的有机电致发光元件，具有高发光效率和长寿命，以及能够实现相同的新金属络合物。溶剂：该电致发光元件支持金属络合物含有sp²型P原子和由至少一层或在一对电极之间具有发光层的多层组成的有机薄膜具有至少一层有机薄膜薄膜层含有金属配位化合物，有机电致发光元件通过在两个电极之间施加电压而发光。

