

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4525119号
(P4525119)

(45) 発行日 平成22年8月18日 (2010. 8. 18)

(24) 登録日 平成22年6月11日 (2010. 6. 11)

(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

C O 7 D 401/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

C O 7 D 401/04

請求項の数 9 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2004-70730 (P2004-70730)
 (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004. 3. 12)
 (65) 公開番号 特開2005-255890 (P2005-255890A)
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005. 9. 22)
 審査請求日 平成18年10月2日 (2006. 10. 2)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 鬼久保 俊一
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 須田 康政
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 鳥羽 泰正
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

審査官 木村 伸也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

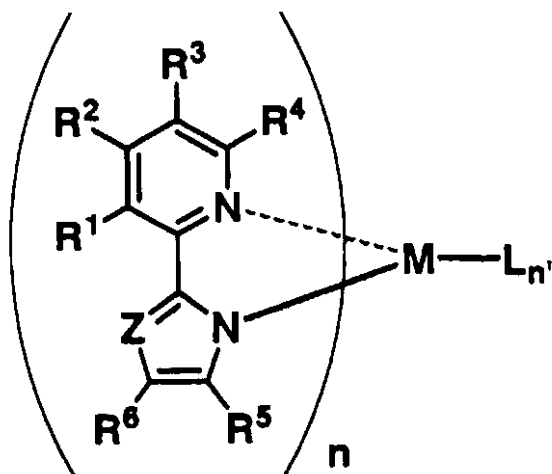
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔2〕で示される金属錯体化合物(A)と、燐光発光材料(B)とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔2〕

【化 1】



10

20

[式中、Z は、置換もしくは未置換の炭素原子もしくは窒素原子である。

Z 上の置換基、5 員環上の上記置換基、および $R^1 \sim R^6$ は互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換の炭素環基、置換もしくは未置換の複素環基である。 R^1 と Z 上の置換基や、その他の近接する置換基同士で一体となって環を形成していても良い。ただし、 R^5 と R^6 とが一体となって 6 員環を形成して、M と共有結合する 5 員環と共にインドール環またはベンゾイミダゾール環となる。

6 員窒素環側の N は金属原子 M と配位結合し、5 員環側の N は金属原子 M と共有結合している。上記構造からなる配位子は 1 価のアニオン性配位子となり、複数個配位する場合はそれぞれが同一でも異なるものを含んでいても良い。

30

n は、1 以上、M のカチオン価数までである。

M は周期表 1 族、2 族、3 族、12 族、または 13 族から選ばれる金属を表す。

L は、上記配位子以外の有機化合物もしくは有機残基からなる単座もしくは二座配位子か、あるいは酸素原子もしくは有機配位子を介して多核錯体におけるもう一方の金属と結合した部分構造を表す。L は同一または異なるものを 2 個以上有していても良い。

n' は L の個数を表し、0 でも良い。]

【請求項 2】

M が、Mg、Ca、Zn、Al、Ga のいずれかである請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

【請求項 3】

n' が、0 である請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

燐光発光材料 (B) が、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなるイリジウムもしくは白金錯体を含んでなる請求項 1 ~ 3 いずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載の有機

50

エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

発光層中において、請求項 1 ~ 4 いずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料中の金属錯体化合物 (A) の含有量が発光層全体の 50 重量 % 以上を占める請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする請求項 5 または 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする請求項 5 ~ 8 いずれか一項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】

本発明は平面光源や表示に使用される有機燐光発光素子用材料および高輝度・高効率の発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機 EL 素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (非特許文献 1 参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6 ~ 7V の直流電圧で輝度は数 1000 cd/m²、最大発光効率は 1.5 lm/W を達成して、実用領域に近い性能を持っている (非特許文献 1 参照)。

【0004】

さらには、従来の一重項励起状態を利用した有機 EL 素子に比べ、効率が大幅に改善された三重項励起状態からの発光を利用した有機 EL 素子 (以下、有機燐光発光素子と略す) が報告され、注目を集めている (非特許文献 2、3 参照)。

【0005】

これまでの有機燐光発光素子の多くは下記化合物 (以下、CBP と省略する) に示されるようなカルバゾール骨格を有する化合物を含んでいる。しかし、これらの化合物は非常に結晶性が高く、安定した膜を得ることが困難である。よって、これらの材料を使った有機燐光発光素子は、寿命が短いといった問題を抱えている。また、これらの化合物は正孔輸送性を有しているが、イオン化ポテンシャルが高いために、注入された正孔が陰極側に抜けやすいという傾向があった。これを改良するために正孔ブロッキング層を陰極側に挿入することが行われるが、よく使用されるバソフェナントロリン、バソクプロインなども非常に結晶性が高く、不安定な膜になることが多かった。また、その他のブロッキング材

10

20

30

40

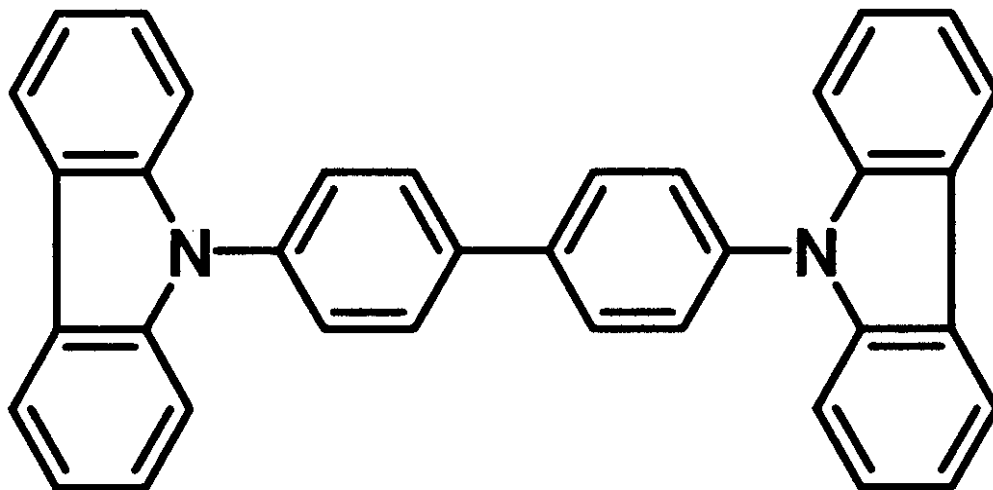
50

料では十分な特性がなかなか得られなかった。そのため少なくともどちらかの材料の改良により寿命または初期の特性の大幅な改良が期待できる。

【 0 0 0 6 】

C B P

【 化 1 】



【 0 0 0 7 】

一方、有機化合物もしくは有機残基を配位子として有する金属錯体は、光ルミネッセンス特性と電子輸送性を有し、さらに錯体化で立体的に嵩高い構造となっているため、成膜安定性が高いことが期待できる。このため、有機 E L 素子の電子注入・輸送層や電子輸送性発光層に好適に使用できることが期待され、実際に有機 E L 素子へ応用した例はすでに数多く知られている。この中で、窒素原子が金属に配位する例としては、非特許文献 1 ないしは 3 に記載されるものを始めとして多くのものが知られているが、その殆どは窒素原子上の孤立電子対が金属原子に配位結合したものであり、窒素原子 2 個でキレート錯体を形成する場合は、中性配位子が金属カチオンに配位したカチオン性錯体であることが主であった。2 個の窒素原子のうちの 1 個が水素を脱離した形でアニオン性配位子となり、金属カチオンに共有結合すれば、対イオンがいらず、蒸着も容易な中性錯体を得ることが出来る。このような例の 1 つとして、含窒素 6 員環であるピリジン環と含窒素 5 員環であるアゾール環が結合したピリジルアゾール類を配位子とする錯体が挙げられるが、この構造を有する配位子を有する錯体を用いた有機 E L 素子の例としては、下記文献に挙げられるイリジウムなどの遷移金属錯体を主に燐光性ドーパントとして用いたのみである。(特許文献 1 参照)。それ以外の典型金属からなる錯体を使用した例や、燐光性ドーパント以外の発光層ホスト材料や電子注入層や輸送層、正孔ブロック層などに使用した例は見られない。

【非特許文献 1】アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年

【非特許文献 2】ネイチャー、395 巻、151 ページ、1998 年

【非特許文献 3】アプライド・フィジクス・レターズ、75 巻、4 ページ、1999 年

【特許文献 1】特開 2003 - 133074 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

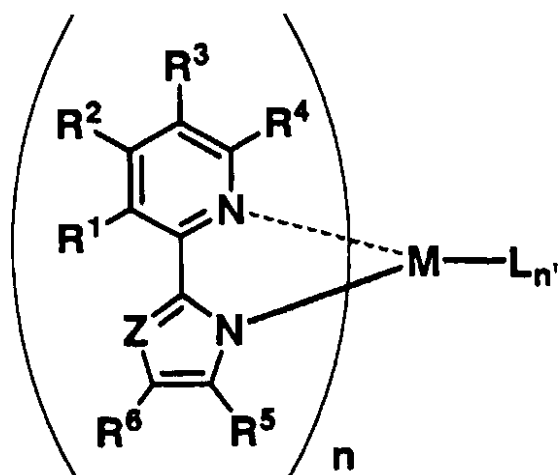
【 0 0 0 9 】

本発明は、下記一般式 [2] で示される金属錯体化合物 (A) と、磷光発光材料 (B) とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【 0 0 1 0 】

一般式 [2]

【 化 1 】



10

20

【 0 0 1 4 】

[式中、Z は、置換もしくは未置換の炭素原子もしくは窒素原子である。

Z 上の置換基、5 員環上の上記置換基、および $R^1 \sim R^6$ は互いにそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換の炭素環基、置換もしくは未置換の複素環基である。 R^1 と Z 上の置換基や、その他の近接する置換基同士で一体となつて環を形成していても良い。ただし、 R^5 と R^6 とが一体となつて 6 員環を形成して、M と共有結合する 5 員環と共にインドール環またはベンゾイミダゾール環となる。

30

6 員窒素環側の N は金属原子 M と配位結合し、5 員環側の N は金属原子 M と共有結合している。上記構造からなる配位子は 1 価のアニオン性配位子となり、複数個配位する場合はそれぞれが同一でも異なるものを含んでいても良い。

n は、1 以上、M のカチオン価数までである。

M は周期表 1 族、2 族、3 族、12 族、または 13 族から選ばれる金属を表す。

L は、上記配位子以外の有機化合物もしくは有機残基からなる単座もしくは二座配位子か、あるいは酸素原子もしくは有機配位子を介して多核錯体におけるもう一方の金属と結合した部分構造を表す。L は同一または異なるものを 2 個以上有していても良い。

40

n' は L の個数を表し、0 でも良い。]

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、M が、Mg、Ca、Zn、Al、Ga のいずれかである上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、n' が、0 である上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

50

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

また、本発明は、発光層中において、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料中の金属錯体化合物（A）の含有量が発光層全体の50重量%以上を占める上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

10

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、さらに、電子注入層と発光層との間に正孔ブロッキング層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、さらに、陽極と発光層との間に正孔注入層を形成することを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、特に安定性に優れ、それを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、輝度、発光効率等の初期特性に優れるとともに、長い発光寿命と良好な対環境特性を持つ有機エレクトロルミネッセンス素子である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5 】

即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入により三重項励起状態から発光する有機物質を構成要素として含む有機燐光発光素子において、前記有機層に本発明で示される化合物が含まれることにより、その電気的物性と化学的安定性によって、素子の性能と耐久性に優れることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

以下、本発明の金属錯体化合物（A）について具体的に説明する。

【 0 0 2 8 】

本発明の金属錯体化合物（A）の構造は一般式〔2〕に示したものである。 R^5 と R^6 とは、 R^5 と R^6 とが一体となって6員環を形成してインドール環またはベンゾイミダゾール環になっている。

30

$R^1 \sim R^6$ は後述の一般的な置換基である。これらの置換基同士は結合して縮合環を形成してもよく、 R^1 とZ上の置換基が結合して全体で1つの縮合環を形成していても良い。また、それぞれの環上の金属と結合した窒素原子およびZ以外の、環を構成する炭素原子は他のヘテロ原子に置き換わっても構わない。

【 0 0 2 9 】

本発明の金属錯体化合物（A）において、前記一般式〔2〕のZ上を含む5員環上の置換基もしくは $R^1 \sim R^6$ は水素原子または下記に挙げる一般的な置換基である。具体的な種類としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、または置換もしくは未置換の炭素環基または複素環基などが挙げられる。以下にそれぞれの置換基についてさらに詳細な代表例を示すが、これらに限定されるものではなく、またこれらの置換基にはさらに置換基が結合していても良い。さらには、これらの置換基は近接する置換基同士で環を形成しても良い。ただし、 R^5 と R^6 とが一体となって6員環を形成してインドール環またはベンゾイミダゾール環となる。

40

【 0 0 3 0 】

50

本発明における置換基となるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

【0031】

本発明における置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェノキシベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、 α , α -メチルフェニルベンジル基、 α , α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。

【0032】

本発明における置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、オクチルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基といった未置換のアルコキシ基や、3, 3, 3-トリフルオロエトキシ基、ベンジルオキシ基といった置換アルコキシ基があげられる。

【0033】

本発明における置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンズリルオキシ基といった未置換のアリールオキシ基や、4-ニトロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換アリールオキシ基があげられる。

【0034】

本発明における置換もしくは未置換のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった未置換のアルキルチオ基や、1, 1, 1-テトラフルオロエチルチオ基、ベンジルチオ基、トリフルオロメチルチオ基といった置換アルキルチオ基があげられる。

【0035】

本発明における置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-*tert*-ブチルフェニルチオ基といった未置換のアリールチオ基や、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換アリールチオ基があげられる。

【0036】

本発明における置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基などがある。アルキルアミノ基の具体例としてはエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、(3-メチルフェニル)アミノ基、(4-メチルフェニル)アミノ基等があり、アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジピフェニルアミノ基、ジ(4-メチルピフェニル)アミノ基、ジ(3-メチルフェニル)アミノ基、ジ(4-メチルフェニル)アミノ基、ナフチルフェニルアミノ基、ビス[4-(α , α '-ジメチルベンジル)フェニル]アミノ基等がある。アルキルアリールアミノ基の具体例としては、N-エチル-N-フェニルアミノ基、N-メチル-N-ナフチルアミノ基等がある。また、ビス(メトキシフェニル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基等のアミノ基への置換基がさらに置換された構造も含む。

【0037】

本発明における置換もしくは未置換のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などのアルキル基置換のアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、ナフトイル基などのアリール置換のアシル基や、その他シクロヘキシルカルボニル基、クロロホルミル基、アルコキシカルボ

10

20

30

40

50

ニル基、アリールオキシカルボニル基、(N-置換)カルバモイル基などがある。

【0038】

本発明における置換もしくは未置換の炭素環基としては、単環基もしくは縮合多環基がある。

【0039】

単環基の具体例としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基がある。

【0040】

単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基がある。

【0041】

単環アリール基としては、フェニル基がある。

【0042】

置換もしくは未置換の縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環シクロアルキル基等がある。

【0043】

縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基等がある。

【0044】

本発明における置換もしくは未置換の複素環基としては、単環複素環基もしくは縮合多環複素環基がある。

【0045】

単環複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ビリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダジアゾリル基等がある。

縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、ベンゾフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、ピラニル基等がある。その他の縮合多環基として、1-テトラリル基、2-テトラリル基、テトラヒドロキノリル基等がある。

【0046】

ここで、前記一般式[2]に対応する配位子構造から、5員環側の窒素窒素原子上の水素原子が脱離することにより、前記配位子は1価のアニオン性配位子となり、金属原子と錯形成することができる。ただし、錯体形成後は結合を組替えずに共鳴構造によって入れ替えることができるので、通常は結合性の区別の必要は生じない。

【0047】

金属原子Mは、通常、何らかの錯形成を行う原子であれば何でもよい。しかし、本発明においては、周期表1族、2族、3族、12族、または13族から選ばれる金属であり、より具体的には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、亜鉛族およびホウ素族に属する金属である。さらに好ましくはMg、Ca、Zn、Al、Gaのいずれかである。なお、本発明において、特に好ましい金属から2族のBeを除いているのは、有毒性が指摘されているため工業的に広く用いることが好ましくないとされるためであり、決して他の金属よりも特性的に劣ったり、技術的に問題があるということではない。これらの金属からなる錯体化合物(A)の場合は、後述する発光層中のホスト材料として使用すると好適である。またホスト材料としての発光層中での比率は発光層全体の50重量%以上であることが好ましい。

【0048】

本発明において、金属原子に複数個の配位子が配位する場合には、本発明を特徴付ける

10

20

30

40

50

上記配位子は、全く同一でも、置換基の種類やヘテロ原子などの部分構造が一部異なっても構わない。また、上記配位子の範疇ではない有機化合物もしくは有機残基からなる配位子Lを有していても良い。この配位子Lは、1原子のみで金属に配位する単座配位子か、2原子が配位する二座配位子である。ただし、錯体の安定性の面からは二座配位子の方が好ましい。また、3原子以上が1つの原子に同時に配位することも考えられるが、この場合は配位子同士が結合を作ったと見なすことができる。さらに、1つの配位子が2個またはそれ以上の金属原子に同時に配位する多核錯体も考えられる。この場合、2個以上の金属原子をつなぐ架橋配位子は有機配位子でも良いし、2価のアニオン性の酸素原子であっても良い。この多核錯体において、本発明の配位子は一方の金属のみに配位していても良いし、複数ないしは全ての金属上に存在しても良い。ただし、好ましくは架橋配位子以外が本発明の配位子であることである。

10

【0049】

本発明において、どのような配位子がいくつ配位するかは、金属原子の配位数の他、配位子の空間に占める大きさや配位原子の位置関係など、各種の複雑な要素があり一言では言い表すことができないが、一般的にはカチオン価数が2価以上の金属原子の場合、配位数は4配位または6配位が多い。1価のアルカリ金属の場合は2配位で、トリボロン系配位子1個のみが配位する場合は殆どである。また、希土類金属では、8配位をとる場合もある。配位子によっては、空間的な制約や安定性から、同時に6原子が配位座に入ることができず、5配位になる場合もある。しかし、本発明の場合、蒸着で成膜する場合や、湿式塗工においても電気物性的に安定度の高い膜を作る観点から、錯体全体で電荷的に中性になることが望ましい。このため、本発明を特徴付ける配位子とそれ以外の配位子Lからなるアニオン価数の総和は、金属のカチオン価数と一致する必要がある。よって、配位数が価数の2倍の場合、即ち2価4配位のZnや3価6配位のAlの場合は1価のアニオン性配位子である本発明の配位子のみ、あるいはその他の1価配位子とで中性錯体を形成できるが、配位数が価数の2倍にならない場合には、電荷的中性の0価配位子を加える必要がある。また、単座配位子を用いた場合にも全体で価数調整が必要となる。

20

【0050】

本発明において、1金属原子に入る複数の配位子の種類が異なることは制約されてはいないが、錯体の安定性の面からは、性質の似通った配位子が入ることが、結合の弱い部分が出来難いので好ましい。つまり、中性錯体であることや空間的な制約を受けない限り、1価のアニオン性配位子だけで形成した錯体が好ましい。本発明においては、さらに好ましくは、本発明の配位子のみで形成した錯体である。

30

【0051】

本発明において、本発明の配位子同士、それ以外の配位子同士、あるいは本発明の配位子とそれ以外の配位子とは、金属原子M以外の部分で結合していても良い。場合によっては連結によって1個の縮合環となっても良い。

【0052】

本発明の金属錯体化合物(A)は、対応する本発明の配位子を有機溶媒に溶解した溶液に、中心原子となる金属の塩を溶解した水溶液などを加え、必要に応じてアルカリで中和することにより得ることができる。また、アルカリ金属錯体の場合はアルカリ金属水酸化物を使用することもできる。アルカリ金属以外の錯体の場合は、一度アルカリ金属錯体を合成した後、この水溶液と対応する金属塩の水溶液を混合することでも得ることができる。金属塩としては、金属無機塩もしくは金属有機塩を用いることができる。具体的には、金属無機塩として、塩酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩などがあげられ、金属有機塩としては、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、グルコン酸塩、ナフテン酸塩などがあげられるが特にこれらに限定されるものではない。また、配位子を溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール系溶媒やジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの他の可溶性極性溶媒を用いることができる。2種以上の本発明の配位子からなる場合や、それ以外の配位子を含む場合、多核錯体の場合は、配位子となる化合物の比率や、加える順番、金属や配位子の置

40

50

換を利用することにより調製する。必要に応じて分離精製を行う。

【 0 0 5 3 】

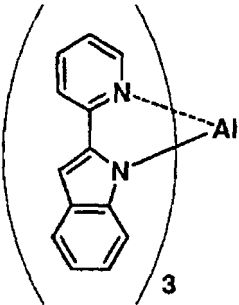
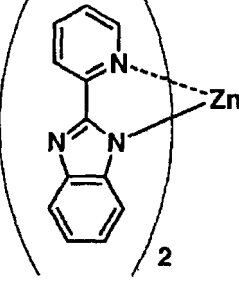
本発明の配位子を合成する方法の例としては、環同士のクロスカップリング反応がある。Pd(0)またはNi(0)触媒下、含窒素環のハロゲン化物と別の含窒素環のマグネシウムハロゲン化物(グリニャール試薬)、ボロン酸誘導体、スズ塩などをカップリングさせて、含窒素結合型である本発明の配位子を作ることが出来る。また、片方がイミダゾール構造の場合は、ジアミン(ベンゾイミダゾールの場合はo-フェニレンジアミン)ともう一方の環構造のカルボン酸またはその無水物やハロゲン化アシル誘導体などとの閉環反応で合成することもできる。

【 0 0 5 4 】

以下に、本発明の金属錯体化合物(A)の代表例を具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。なお、構造式中の単結合と二重結合、配位結合と共有結合の位置は、前述のように共鳴により入れ替わることが可能なため、区別して書き分けたものではなく、また原子種が異なる場合や(特に極性の強い)環置換基が存在する場合において、より安定な構造を選択したわけでもない。

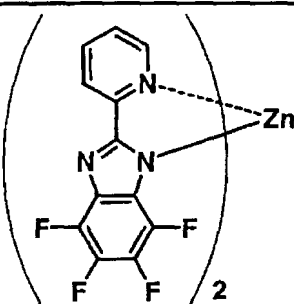
【 0 0 5 5 】

【表 1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	

【 0 0 5 7 】

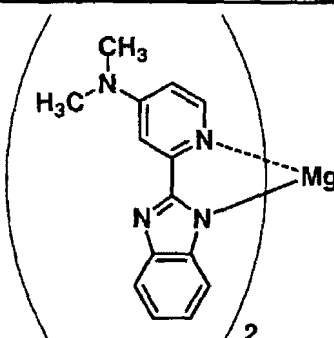
【表 1】

化合物	化学構造
(7)	

10

【 0 0 5 8 】

【表 1】

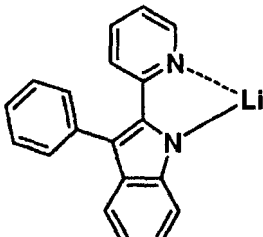
化合物	化学構造
(9)	

20

30

【 0 0 6 1 】

【表 1】

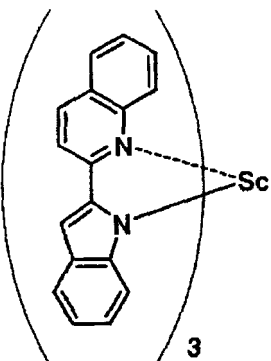
化合物	化学構造
(21)	

40

【 0 0 6 2 】

50

【表 1】

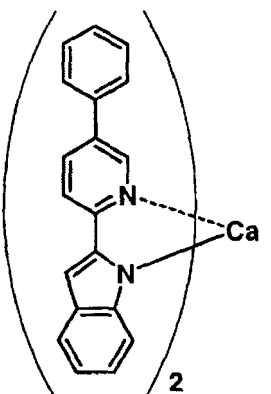
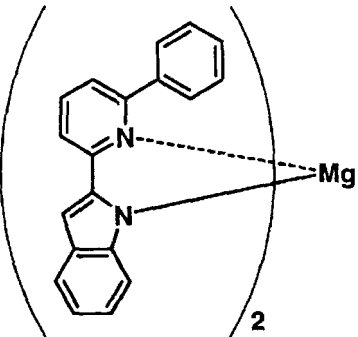
化合物	化学構造
(25)	

10

【 0 0 6 8 】

【表 1】

20

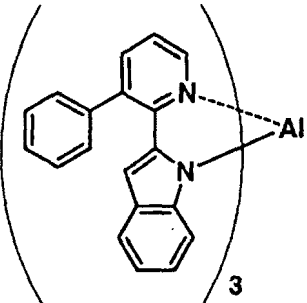
化合物	化学構造
(49)	
(51)	

30

40

【 0 0 6 9 】

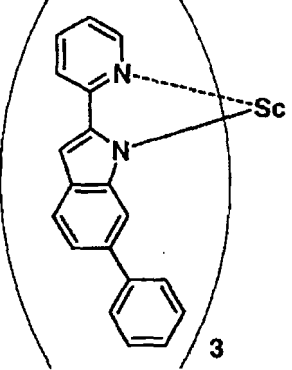
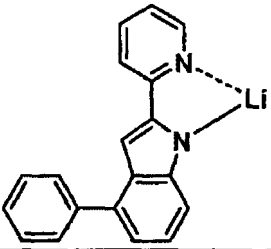
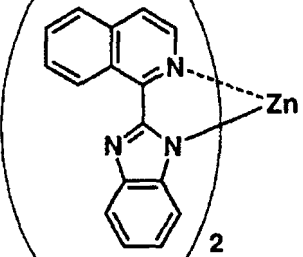
【表 1】

化合物	化学構造
(53)	

10

【 0 0 7 0 】

【表 1】

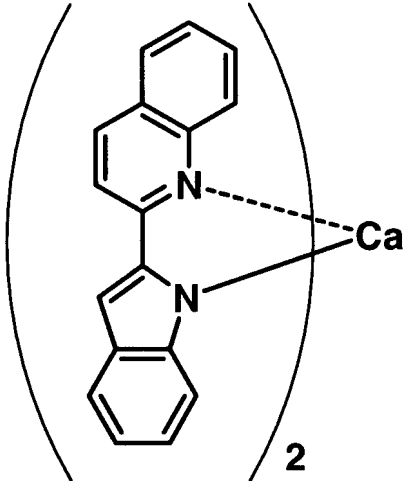
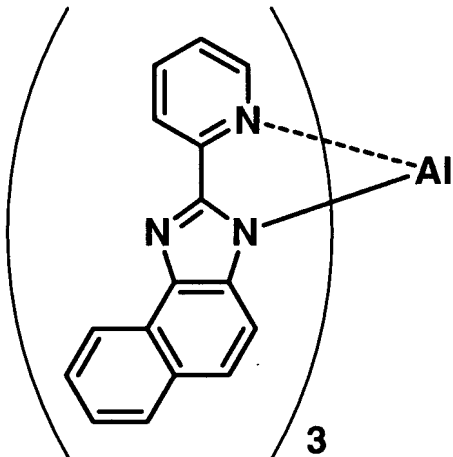
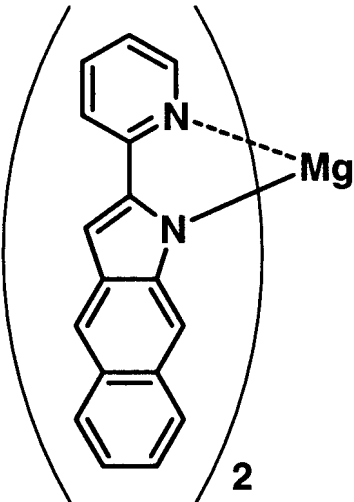
化合物	化学構造
(56)	
(57)	
(58)	

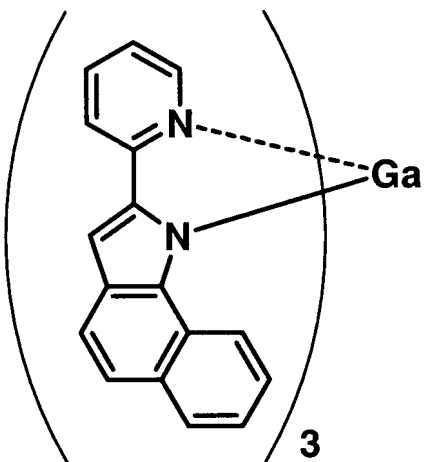
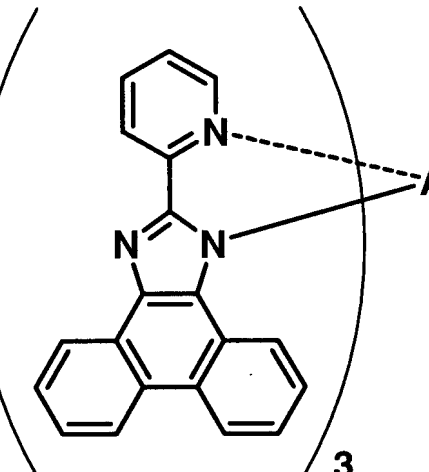
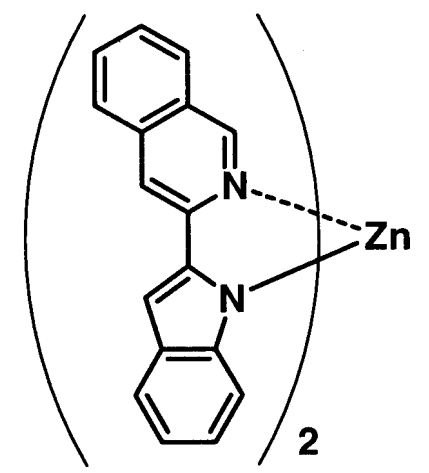
20

30

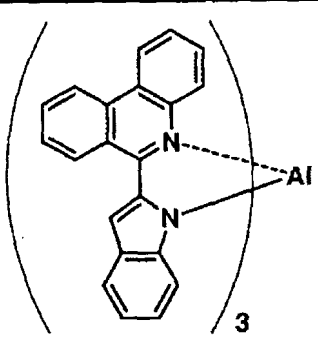
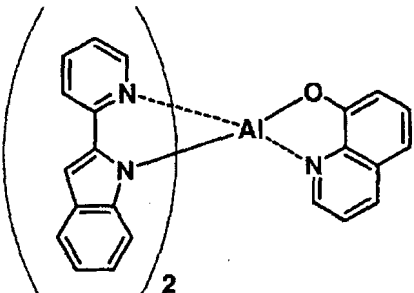
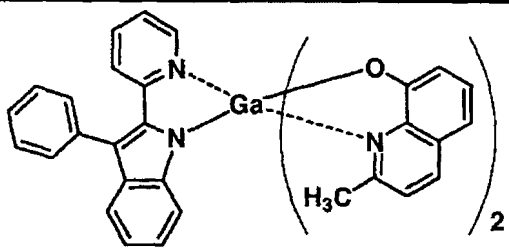
40

【 0 0 7 1 】

化合物	化学構造
(59)	
(60)	
(61)	

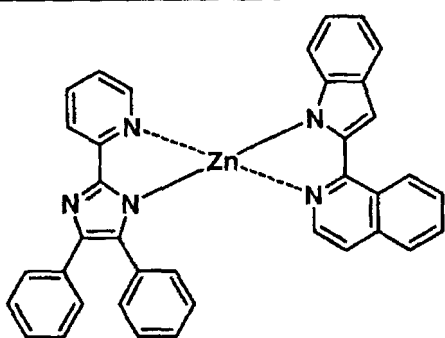
化合物	化学構造
(62)	
(63)	
(64)	

【表 1】

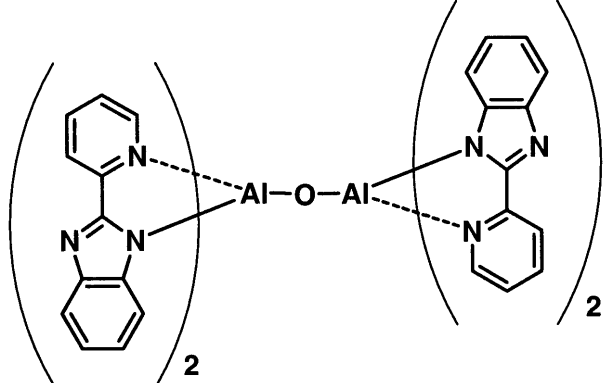
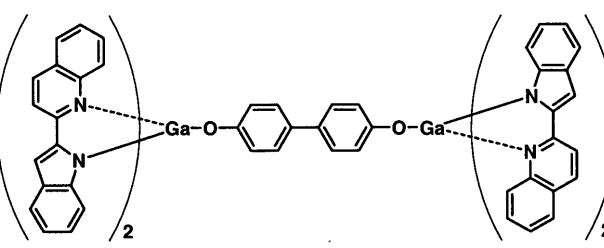
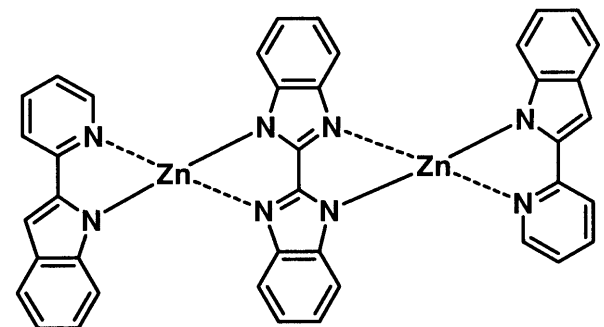
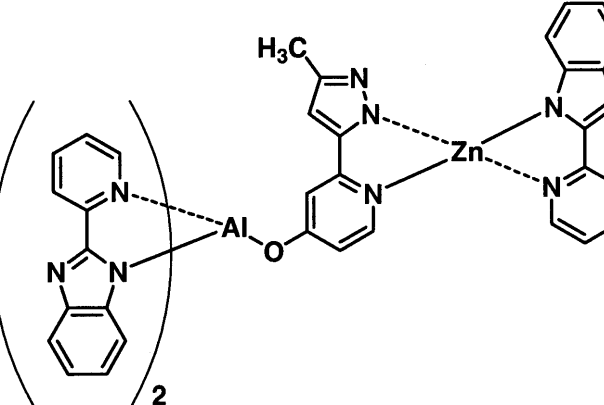
化合物	化学構造
(65)	
(66)	
(67)	

【 0 0 7 4 】

【表 1】

化合物	化学構造
(69)	

【 0 0 7 5 】

化合物	化学構造
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	

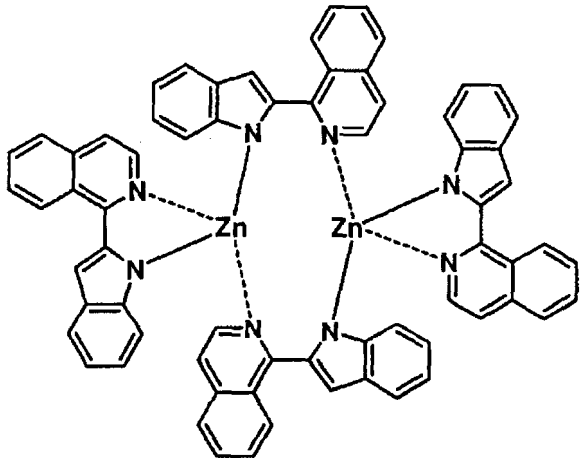
10

20

30

40

【表 1】

化合物	化学構造
(78)	

10

【0077】

20

本発明における金属錯体化合物（A）は、配位子に電子求引性の構造を持つため、概ね電子輸送性が良好である。また、含窒素芳香環は、三重項励起状態を安定化させる効果が期待できる。これらの構造が、配位子内での共役と錯体化による共役の増強効果、さらには錯形成によって金属原子との間や金属原子を介して他の配位子との電子的相互作用が強められるため、これらの相互作用や、電子的影響の分子全体への波及がなされ、電子輸送性と三重項励起状態の安定性に対してより強い効果を発揮することになる。また、錯体化により、分子の剛直性が増し、構造的に高い安定性を有し、ガラス転移点や融点が高くなっている。このため、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機燐光発光素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

30

【0078】

また、電子求引性部位や含窒素芳香環は、三重項励起状態を安定化させる効果が想定できるため、一重項励起状態のみを利用する従来の蛍光型の有機EL素子よりも、有機燐光発光素子において燐光発光材料（B）と同時に用いる場合に発光を増強する効果が期待できるため、発光層に好適に使用できる。

【0079】

有機燐光発光素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。基本構成は従来の有機EL素子と同様であるが、三重項励起状態のエネルギーを発光に利用できるよう材料の選択と層構成の工夫を施したところが特徴となる。なお、本発明において、「燐光発光素子」とは、発光材料またはドーピング材料が三重項状態から直接的に光を放出する場合だけでなく、両極から注入された電荷の再結合によって生じた三重項励起状態を光以外のエネルギー放出に回すことなく、素子中で有効に発光に利用するような機構、過程を有するように設計された構成の素子全般を含む。この意味において、本発明の金属錯体化合物（A）は、構造的、物性的に三重項励起状態を生成、保持しやすいため、各層を構成する材料として好適である。特に素子駆動中に三重項励起状態が最も多く存在する発光層の一成分に使用すると最大の効果を発揮する。

40

【0080】

有機EL素子または有機燐光発光素子は、一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材

50

料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。多層型は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（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／陰極）、（陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極）、の多層構成で積層した有機燐光発光素子がある。多層型の正孔輸送層および電子輸送層は複数の層からなってもよい。ここで、正孔注入層と正孔輸送層、場合によっては正孔輸送性の強い発光層までを正孔注入帯域、電子注入層と電子輸送層、場合によっては電子輸送性の強い発光層までを電子注入帯域とそれぞれ呼ぶことがあり、各帯域に使用する材料を一括りで正孔注入材料（または正孔輸送材料）もしくは電子注入材料（または電子輸送材料）と呼ぶこともある。また、有機燐光発光素子の場合、素子の特性や使用材料の点で、電子輸送層に要求される特性として、電子の輸送性より正孔が発光層から陰極側へ抜けてしまうことを阻止するブロック性をより重視するため、正孔ブロッキング層または正孔ブロック層と呼ばれることが多く、この層に用いられる材料を特に正孔ブロッキング材料と呼ぶことがある。これらの呼称は目的とする素子に対する材料の必要特性の一面を強調するために付けられているので、呼び方の違いにより材料の本質が異なることはない。これらの各層の材料とその構成は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択され、決定される。

【 0 0 8 1 】

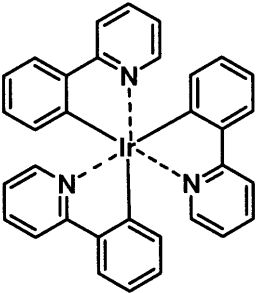
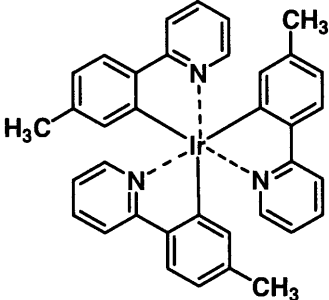
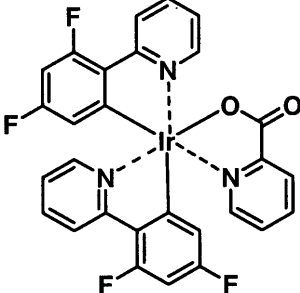
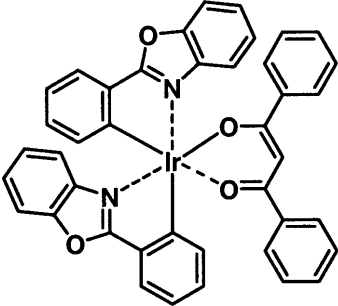
発光層には、必要があれば、本発明の材料に加えて、さらなる既存の有機蛍光色素を含む公知の発光材料、ドーピング材料および正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機燐光発光素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、青色から赤色にわたる発光を得ることもできる。

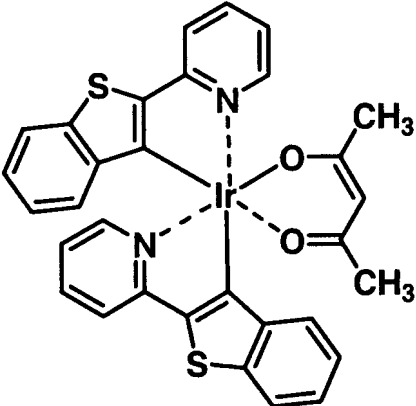
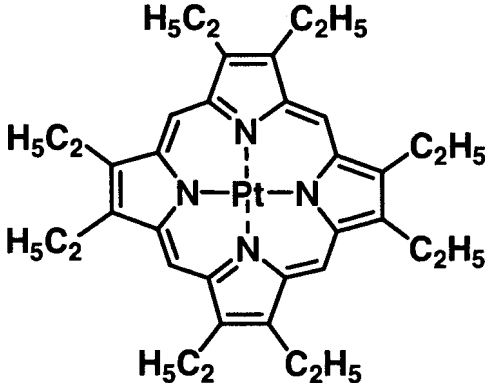
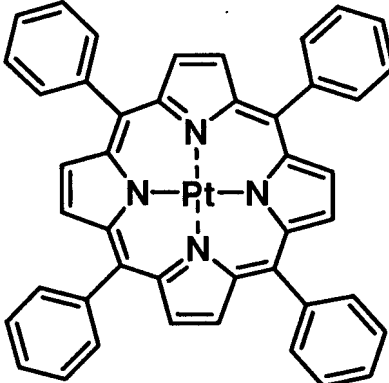
【 0 0 8 2 】

本発明の金属錯体化合物（Ａ）と共に発光層に使用できる燐光発光材料（Ｂ）またはドーピング材料としては、有機化合物もしくは有機残基の配位子からなる金属錯体がある。金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第５周期または第６周期、族では６族から１１族、さらに好ましくは８族から１０族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては２－フェニルピリジンや２－（２’－ベンゾチエニル）ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがある。中心金属としては白金などが挙げられる。燐光発光材料の代表例を以下に具体的に例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。なお、本例は三重項励起状態から直接発光するとの知見が得られている材料の例であり、素子内で三重項励起エネルギーが失われずに有効に発光に利用できる何らかの機構が別に存在する場合には、さらに多くの材料を発光材料またはドーピング材料として用いることができ、既存の有機

【 0 0 8 3 】

【表 2】

化合物	化学構造
(D1)	
(D2)	
(D3)	
(D4)	

化合物	化学構造
(D5)	
(D6)	
(D7)	

【 0 0 8 5 】

共に発光層に使用できる上記の材料および本発明の化合物の発光層中での存在比はどれが主成分であってもよいが、好ましくは、上記、燐光発光材料（B）またはドーピング材料に対して本発明の金属化合物（A）の存在比が50%以上であるホスト材料として使用することである。

【 0 0 8 6 】

金属錯体化合物（A）と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフ

10

20

30

40

50

ェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0088】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0089】

本発明の有機燐光発光素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、アリーールアミン誘導体、フタロシアニン化合物ないしはトリフェニレン誘導体である。アリーールアミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - m - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N, N', N' - テトラ (p - トリル) - p - フェニレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (1 - ナフチル) - 4, 4' - ビフェニルジアミン、N, N' - ジ (4 - n - ブチルフェニル) - N, N' - ジ - p - トリル - 9, 10 - フェナントレンジアミン、4, 4', 4'' - トリス (N - フェニル - N - m - トリルアミノ) トリフェニルアミン、1, 1 - ビス [4 - (ジ - p - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

フタロシアニン (Pc) 化合物の具体例としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

トリフェニレン誘導体の具体例としては、ヘキサメトキシトリフェニレン、ヘキサエトキシトリフェニレン、ヘキサヘキシルオキシトリフェニレン、ヘキサベンジルオキシトリフェニレン、トリメチレンジオキシトリフェニレン、トリエチレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアルコキシトリフェニレン類、ヘキサフェノキシトリフェニレン、ヘキサナフチルオキシトリフェニレン、ヘキサビフェニルオキシトリフェニレン、トリフェニレンジオキシトリフェニレンなどのヘキサアリーールオキシトリフェニレン類、ヘキサアセトキシトリフェニレン、ヘキサベンゾイルオキシトリフェニレンなどのヘキサアシロキシトリフェニレン類等があるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオ

10

20

30

40

50

レニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0093】

本発明の有機燐光発光素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウム、ビス(o-(2-ベンゾオキサゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラート)亜鉛、ビス(o-(2-ベンゾトリアゾリル)フェノラート)亜鉛等があるが、これらに限定されるものではない。

【0094】

また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ピフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0095】

正孔ブロッキング材料としては、正孔が陰極へ輸送されるのを阻止する能力を持ち、発光層で生成した励起子の電子注入帯域への移動を防止する効果を兼ね備え、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。前記の電子注入材料の多くは正孔ブロッキング材料として使用できるが、例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-トリアゾールや2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに代表されるアゾール(含窒素五員環)類、バソクプロインに代表されるフェナントロリン誘導体、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(4-ピフェニルオキサラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートガリウムに代表される金属錯体などの含窒素六員環類とそれらを配位子に有する金属錯体、シラシクロブテン(シロール)誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0097】

本発明により得られた有機燐光発光素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0098】

有機燐光発光素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e Vより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0099】

陰極に使用される導電性物質としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。また、陰極としてフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化リチウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物、酸化物を有機層上に1 nm以下の膜厚で成膜し、その上にアルミニウム、銀などの比較的導電性の高い金属を成膜してもよい。また、陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0100】

有機燐光発光素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエチレンテレフレート板、ポリエーテルサルフォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0101】

本発明に係わる有機燐光発光素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0102】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0103】

以上のように、有機燐光発光素子の発光層に本発明の化合物を用いることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機燐光発光素子特性を改良することができた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0104】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

【0105】

化合物(1)の合成方法

2 - ブロモピリジン 4 . 7 g、インドール - 2 - ボロン酸 4 . 8 g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0 . 8 g、水酸化バリウム 8 水和物 1 2 g を 1 , 2 - ジメトキシエタン 1 5 0 m l、水 2 5 m l の混合溶媒に溶解し、窒素雰囲気下で 5 時間加熱環流した。放冷後、ろ過し、有機物をクロロホルムで抽出し、分離精製して、4 . 6 g (収率 8 0 %) の配位子を得た。

10

水 2 0 g に 9 6 % 水酸化ナトリウム 0 . 2 7 g を溶解して水酸化ナトリウム水溶液を調製した。該水溶液に合成した上記配位子 1 . 9 g を加え、5 0 °C で 1 0 分間攪拌して溶解させ、Na 錯体の水溶液を得た。該水溶液に対し、塩化アルミニウム 0 . 8 g を水 1 0 g に溶解して調製した塩化アルミニウム水溶液を滴下し、固体を析出させた。析出物をろ過、乾燥し、1 . 7 g (収率 8 5 %) の目的化合物(1)を得た。さらに昇華精製を行った。

【0106】

化合物(2)の合成方法

1 , 2 - フェニレンジアミン 3 . 2 g、ピコリン酸 3 . 7 g、8 5 % ポリリン酸 5 0 m l を混合し、3 時間で 1 6 0 °C までゆっくりと昇温させた。その後 1 6 0 ~ 1 7 0 °C で 2 0 時間攪拌した。放冷後、氷水中にかけ、アンモニア水で中和後、ろ過、水洗、乾燥し、4 . 0 g (収率 7 0 %) の配位子を得た。

20

2 . 0 g の合成した上記配位子を 2 0 m l のメタノールに溶解し、1 . 1 g の $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ を 5 0 m l の水に溶解した水溶液を混合した。塩化メチレン 2 0 m l で 3 回抽出し、溶媒および酢酸を減圧留去した。この固体をエタノールから再結晶し、口過した後、1 0 0 °C で減圧乾燥して、1 . 8 g (収率 8 0 %) の目的化合物(2)を得た。さらに昇華精製を行った。

【0107】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着(真空蒸着)は 10^{-6} Torr の真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、電極面積 2 mm × 2 mm の有機 EL 素子の特性を測定した。測定は 1 V ずつ上昇しながら各電圧で電流、輝度、色度を記録した。最大発光輝度および効率 は各電圧ごとの測定値の最大値であり、その時の電圧は素子により異なる。

30

【0108】

実施例 1

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物(7)、化合物(D2)、N,N'-(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を 20:5:15:10:50 の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 100 nm の発光層を得た。このとき得られた膜は非常に安定で、凝集し結晶化をおこすといった現象は観察されなかった。その上に、マグネシウムと銀を 10:1 で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して有機発光素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 10 V での発光輝度 180 (cd/m²)、最大発光輝度 7600 (cd/m²)、発光効率 4.4 (cd/A) の緑色発光が得られた。

40

【0109】

実施例 2

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、N,N'-(1-ナフチル)-N,N'-ジフ

50

エニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (NPD) を真空蒸着して膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (1) と化合物 (D1) を 93 : 7 の比率で共蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでビス (2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート) フェノラートガリウム錯体を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧 10 V での発光輝度 2200 (cd/m^2)、最大発光輝度 79300 (cd/m^2)、発光効率 36 (cd/A) の緑色発光が得られた。

【0112】

実施例 5

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (74) と化合物 (D6) を 98 : 2 の比率で塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚 50 nm の正孔注入型発光層を得た。次いでバソクプロインを蒸着して膜厚 5 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを 0.5 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 270 (cd/m^2)、最大発光輝度 8900 (cd/m^2)、発光効率 5.4 (cd/A) の赤色発光が得られた。

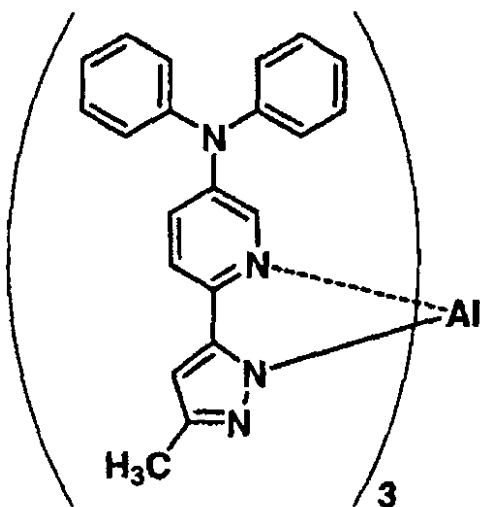
【0114】

実施例 7

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。次いで、化合物 (32) を真空蒸着して、膜厚 30 nm の正孔輸送層を得た。さらに、化合物 (21) と化合物 (D1) を 93 : 7 の比率で共蒸着して、膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いでバソクプロインを蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層、さらに Alq3 を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウム (LiF) を 0.7 nm、次いでアルミニウム (Al) を 150 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 2800 (cd/m^2)、最大発光輝度 86400 (cd/m^2)、発光効率 49 (cd/A) の緑色発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの半減寿命は 5600 時間であった。

化合物 (32)

【化 11】



【 0 1 1 5 】

実施例 8

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚10nmの正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚40nmの正孔輸送層を得た。次いで、化合物(78)と化合物(D4)を92:8の比率で共蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、さらに3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層を作成し、次に、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vで発光輝度2870(cd/m²)、最大発光輝度34200(cd/m²)、発光効率13(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は4800時間であった。

10

【 0 1 1 6 】

実施例 9

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(58)と化合物(D7)を97:3の比率で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いで、化合物(58)のみを単独で蒸着して膜厚30nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚20nmの電子注入層を作成した。その上にまず、フッ化リチウムを0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度1450(cd/m²)、最大発光輝度19700(cd/m²)、発光効率9.2(cd/A)の赤色発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は4600時間であった。

20

【 0 1 1 7 】

実施例 10

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(73)と化合物(D3)を85:15の重量比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。さらにその上に、まず、フッ化マグネシウムを0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度1670(cd/m²)、最大発光輝度66200(cd/m²)、発光効率5.9(cd/A)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は2600時間であった。

30

【 0 1 1 8 】

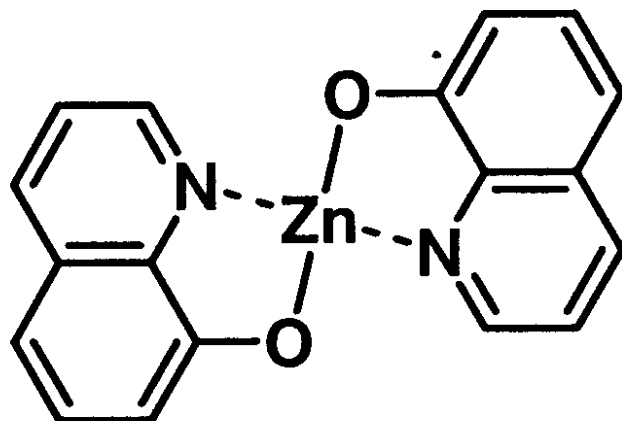
比較例 1

化合物(7)に代わりに下記化合物(C1)を用いた他は実施例1と同様にして素子を作成した。そのスパインコート膜は容易に凝集し結晶化を起こしてしまうといった欠点を持っていた。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度50(cd/m²)、最大発光輝度2300(cd/m²)、発光効率1.8(cd/A)の発光は得られたが、均一の発光ではなく明るい部分と暗い部分が混在していた。また発光輝度500(cd/m²)で定電流駆動すると1時間ほどで短絡してしまった。

40

化合物(C1)

【化 4】



10

【 0 1 1 9 】

比較例 2

化合物 (1) に代わりに C B P を用いた他は実施例 2 と同様にして素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧 1 0 V での発光輝度 1 7 0 0 (c d / m²)、最大発光輝度 4 8 0 0 0 (c d / m²)、発光効率 2 5 (c d / A) の発光は得られた。しかし、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 8 2 0 時間であった。

20

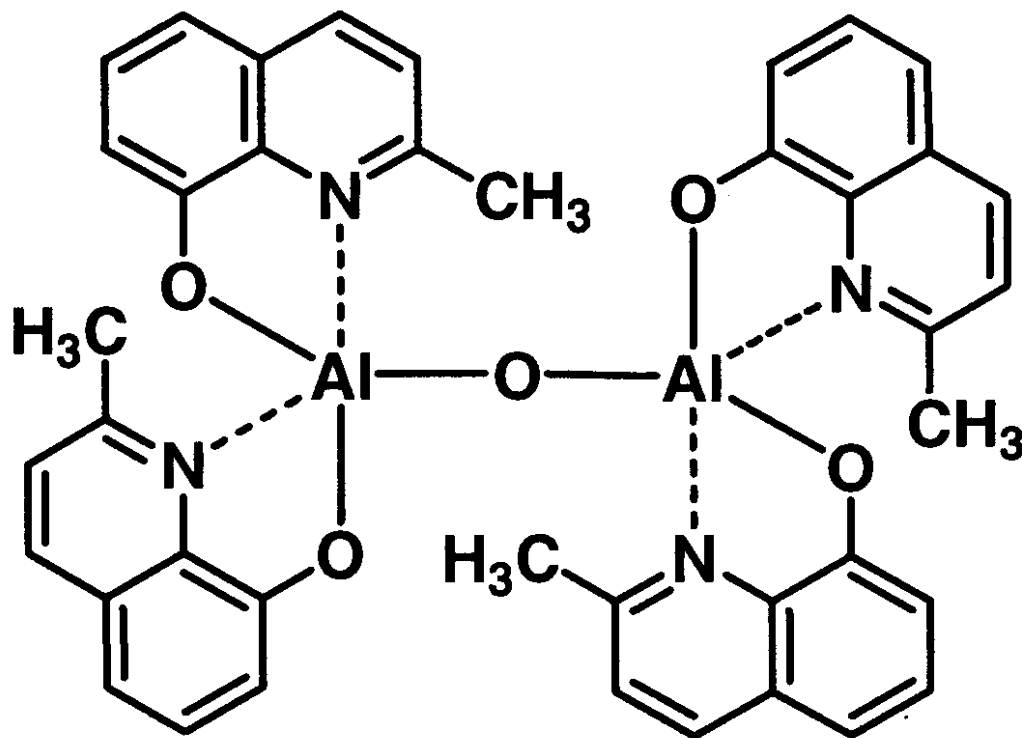
【 0 1 2 0 】

比較例 3

化合物 (7 3) に代わりに下記化合物 (C 2) を用いた他は実施例 1 0 と同様にして素子を作成した。この素子の発光特性は、直流電圧 1 0 V での発光輝度 8 9 0 (c d / m²)、最大発光輝度 3 9 8 0 0 (c d / m²)、発光効率 4 . 8 (c d / A) の発光は得られた。しかし、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 1 5 0 時間であった。

化合物 (C 2)

【化 5】



【 0 1 2 4 】

実施例 1 4

発光層において、化合物（21）の代わりに化合物（69）を用いた他は実施例7と同様にして素子を作成した。この素子は直流電圧10Vでの発光輝度6660（cd/m²）、最大発光輝度57900（cd/m²）、発光効率44（cd/A）の緑色発光が得られた。また、発光輝度500（cd/m²）で定電流駆動したときの半減寿命は7600時間であった。

【 0 1 2 5 】

実施例 1 5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4, 4', 4''-トリス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔輸送層を得た。さらに、化合物（59）と化合物（D6）を97：3の比率で共蒸着して、膜厚40nmの発光層を作成し、次いでバソフェナントロリンを蒸着して膜厚5nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを0.7nm、次いでアルミニウムを200nm真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧10Vでの発光輝度4940（cd/m²）、最大発光輝度13200（cd/m²）、発光効率5.0（cd/A）の発光が得られた。また、発光輝度500（cd/m²）で定電流駆動したときの半減寿命は8400時間であった。

【 0 1 2 7 】

実施例 1 7

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物（25）と化合物（D1）を95：5の比率で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）フェノラートアルミニウム錯体を蒸着して膜厚10nmの正孔ブロッキング層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを1nm

、次いでアルミニウムを200 nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度3360 (cd/m²)、最大発光輝度84900 (cd/m²)、発光効率48 (cd/A)の緑色発光が得られた。

【0128】

実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを真空蒸着して膜厚30 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(67)と化合物(D1)を93:7の比率で共蒸着し膜厚40 nmの発光層を作成し、次いでビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)フェノラートアルミニウム錯体を蒸着して膜厚10 nmの正孔ブロック層、さらにAlq3を蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を得た。その上に、まずフッ化リチウムを1 nm、次いでアルミニウムを200 nm蒸着して電極を形成して有機燐光発光素子を得た。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度3130 (cd/m²)、最大発光輝度102000 (cd/m²)、発光効率54 (cd/A)の緑色発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は9800時間であった。

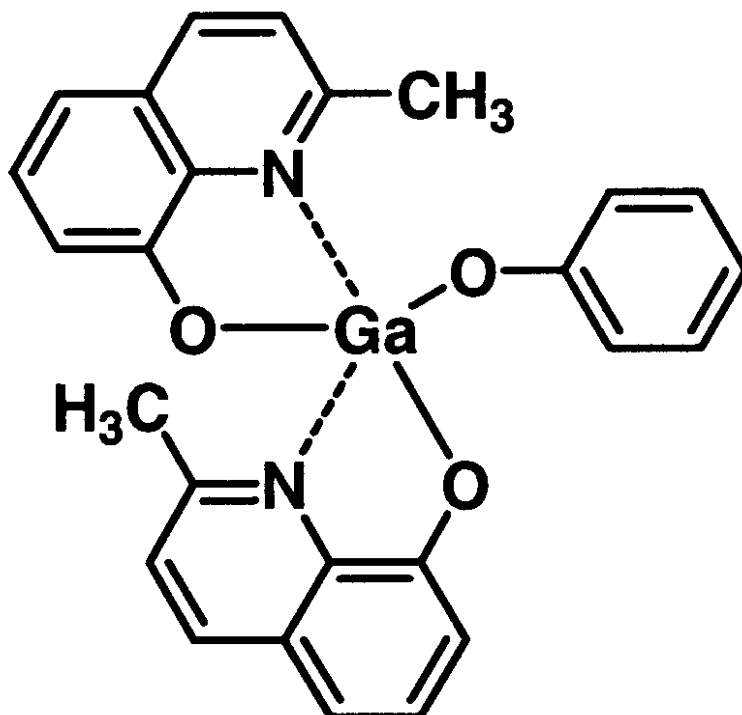
【0129】

比較例4

化合物(67)の代わりに下記化合物(C3)を用いた他は実施例18と同様にして素子を作成した。この素子は直流電圧10 Vでの発光輝度940 (cd/m²)、最大発光輝度9800 (cd/m²)、発光効率12 (cd/A)であり、また、発光輝度500 (cd/m²)で定電流駆動したときの半減寿命は580時間であった。

化合物(C3)

【化6】



【0138】

実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを真空蒸着して膜厚50 nmの正孔注入層を得た。さらに、化合物(2)と化合物(D2)を88:12の比率で共蒸着して、膜厚50 nmの発光層を作成し、次いで化合物(46)を蒸着して膜厚10 nmの正孔ブロック層、さらにビス(2-メ

チル - 8 - ヒドロキシキノリナート)シアノフェノラートガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成した。その上に、フッ化リチウムを 1 nm、次いでアルミニウムを 200 nm 真空蒸着することで電極を形成して、有機燐光発光素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での発光輝度 9100 (cd/m^2)、最大発光輝度 95400 (cd/m^2)、発光効率 51 (cd/A) の発光が得られた。

【0144】

本実施例で半減寿命を明記した例以外の素子において、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したところ、全ての実施例の素子において 1000 時間の時点で初期輝度の 8 割より低下したものはなかった。

【産業上の利用可能性】

10

【0145】

本発明の有機燐光発光素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。また、本発明の材料は、従来型の有機 EL 素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-241255(JP,A)

特開2004-221062(JP,A)

特開2004-327313(JP,A)

特開2003-133074(JP,A)

S.-F. Liu et al., "Syntheses, Structures, and Electroluminescence of New Blue/Green Luminescent Chelate Compounds: Zn(2-py-in)2(THF), BPh2(2-py-in), Be(2-py-in)2, and BPh2(2-py-aza) [2-py-in = 2-(2-pyridyl)indole; 2-py-aza = 2-(2-pyridyl)-7-azaindole]", Journal of the American Chemical Society, 2000年, Vol.122, No.15, p.3671-3678

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06 - 11/07

H01L 51/50 - 51/56

C07D 401/04

CAPLUS(STN)

REGISTRY(STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4525119B2	公开(公告)日	2010-08-18
申请号	JP2004070730	申请日	2004-03-12
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	鬼久保 俊一 須田 康政 鳥羽 泰正		
发明人	鬼久保 俊一 須田 康政 鳥羽 泰正		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D401/04 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B C07D401/04		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD76 3K107/DD80 3K107/FF14 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC12 4C063/DD06 4C063/EE10		
审查员(译)	木村慎也		
其他公开文献	JP2005255890A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为重复使用时提供具有高发光亮度和发光效率并具有优异稳定性的有机电致发光元件的材料，并提供使用其的有机电致发光元件。
 ŽSOLUTION：这种用于有机电致发光元件的材料包括由通式[Q 1表示的金属络合物 (A)，Q 2 各自独立地用于形成含氮环结构；X和Y各自为C或N；X和Y同时不是N；(n) 为阳离子价数M的1；M是金属；L是除上述配体外的有机化合物等。(n≠39;) 是L的数量。Ž

