

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>             | 識別記号 | F I           | テ-マ-コ-ト* ( 参 考 ) |
|---------------------------------------|------|---------------|------------------|
| H 0 5 B 33/14                         |      | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7      |
| C 0 7 F 7/08                          |      | C 0 7 F 7/08  | C 4 H 0 4 9      |
| 7/22                                  |      | 7/22          | A                |
| 7/30                                  |      | 7/30          | Z                |
| C 0 9 K 11/06                         | 660  | C 0 9 K 11/06 | 660              |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L ( 全 8 数 ) 最終頁に続く |      |               |                  |

|          |                                 |               |                                                                                                                        |
|----------|---------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2001 - 263162(P2001 - 263162) | (71)出願人       | 000005201<br>富士写真フイルム株式会社<br>神奈川県南足柄市中沼210番地                                                                           |
| (22)出願日  | 平成13年8月31日(2001.8.31)           | (72)発明者       | 田口 敏樹<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ<br>イルム株式会社内                                                                             |
|          |                                 | (74)代理人       | 100080012<br>弁理士 高石 橘馬                                                                                                 |
|          |                                 | F タ-ム ( 参 考 ) | 3K007 AB02 AB03 CA01 CB01 DA01<br>DB03 EB00 FA01<br>4H049 VN01 VN02 VN03 VP02 VP03<br>VP04 VP05 VQ07 VR24 VU29<br>VW01 |

(54)【発明の名称】 発光素子及び有機金属化合物

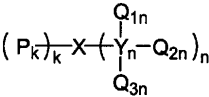
(57)【要約】

【課題】 優れた発光効率で高輝度発光する発光素子、並びに該発光素子に利用できる有機金属化合物を提供する。

【解決手段】 少なくとも発光層を含む有機層を有し、第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物を含有する発光素子。この有機金属化合物は好ましくは下記一般式(1)又は(2)で表される。

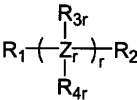
【化 1】

一般式(1)



【化 2】

一般式(2)



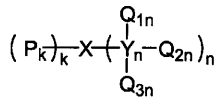
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも発光層を含む有機層を有する発光素子において、前記有機層が第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の発光素子において、前記有機金属化合物が下記一般式(1)で表されることを特徴とする発光素子。

## 【化 1】

一般式(1)

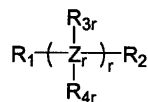


一般式(1)中、X及びY<sub>n</sub>はそれぞれSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、P<sub>k</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、kは0～3の整数を表し、nは1～4の整数を表す。ただし、P<sub>k</sub>、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>が同時に水素原子になることはない。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の発光素子において、前記有機金属化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする発光素子。

## 【化 2】

一般式(2)



一般式(2)中、Z<sub>r</sub>はSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、rは3以上の整数を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>が同時に水素原子になることはない。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の発光素子において、前記発光層が三重項励起子から発光する発光材料を含有することを特徴とする発光素子。

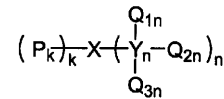
【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の発光素子において、前記有機層が少なくとも1種の高分子化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の発光素子において、前記有機層の少なくとも1層が塗布により形成された層であることを特徴とする発光素子。

【請求項 7】 下記一般式(1)又は(2)で表されることを特徴とする化合物。

## 【化 3】

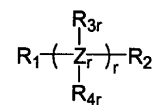
一般式(1)



一般式(1)中、X及びY<sub>n</sub>はそれぞれSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、P<sub>k</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、kは0～3の整数を表し、nは1～4の整数を表す。ただし、P<sub>k</sub>、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>が同時に水素原子になることはない。

## 【化 4】

一般式(2)



一般式(2)中、Z<sub>r</sub>はSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、rは3以上の整数を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>が同時に水素原子になることはない。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発光素子、特に高輝度で発光効率が高い発光素子に関し、更に該発光素子に利用できる有機金属化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発に行われており、中でも有機エレクトロルミネセンス(EL)素子は低電圧で高輝度の発光が可能であるため有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により形成した有機薄膜を有する有機EL素子が知られている(Applied Physics Letters, 51, 9 13頁, 1987年)。この有機EL素子は電子輸送材料と正孔輸送材料を積層した構造を有し、従来の単層型素子に比べて大幅に向上した発光特性を示す。有機EL素子に用いられる薄膜は上記のように真空蒸着法により形成することができ、またスパッタ法、CVD法、PVD法、溶剤を用いた塗布法等の種々の方法を使用することもできる。有機EL素子の薄膜形成法については、「ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES」(OPA, Amsterdam, 1997)、「有機EL素子とその工業化最前線」(エヌ・ティー・エス, 1998)等、いくつかの成書にも記述されている。しかしながら、従来の発光素子は発光特性が十分でなく、発光輝度及び発光効率の改良が求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は優れた

発光効率で高輝度発光する発光素子、並びに該発光素子に利用できる有機金属化合物を提供することである。

【0004】

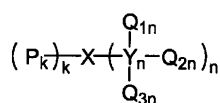
【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定の有機金属化合物を使用した発光素子は高輝度・高効率発光が可能であることを発見し、本発明に想到した。

【0005】即ち、本発明の発光素子は少なくとも発光層を含む有機層を有し、該有機層が第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物を含有することを特徴とする。

【0006】本発明の発光素子に使用する有機金属化合物は下記一般式(1)又は(2)で表されることが好ましい。

【化5】

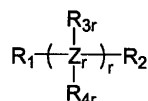
一般式(1)



一般式(1)中、X及びY<sub>n</sub>はそれぞれSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、P<sub>k</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、kは0～3の整数を表し、nは1～4の整数を表す。ただし、P<sub>k</sub>、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>が同時に水素原子になることはない。

【化6】

一般式(2)



一般式(2)中、Z<sub>r</sub>はSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、rは3以上の整数を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>が同時に水素原子になることはない。

【0007】本発明の発光素子において、発光層は三重項励起子から発光する発光材料を含有するのが好ましく、有機層は少なくとも1種の高分子化合物を含有するのが好ましい。また、有機層のうち少なくとも1層は塗布により形成された層であるのが好ましい。

【0008】

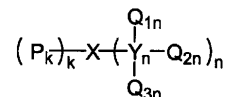
【発明の実施の形態】本発明の発光素子は少なくとも発光層を含む有機層を有する。有機層は第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物を含有する。ここで第4B族ヘテロ原子とは短周期型周期表における第4B族(長周期型周期表における第14族)のヘテロ原子、即ちケイ素原子Si、ゲルマニウム原子Ge、スズ原子Sn及び鉛原子Pbのいずれかを指す。また、本発明において「第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物」とは、第4B族ヘテロ原子から選ば

れる金属原子(Si、Ge、Sn及びPbのいずれか)又はそのイオンに有機原子団中の炭素原子が直接結合している化合物を意味する。

【0009】上記有機金属化合物は下記一般式(1)で表されることが好ましい。

【化7】

一般式(1)

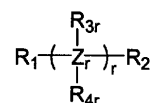


【0010】一般式(1)中、X及びY<sub>n</sub>はそれぞれSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、P<sub>k</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、kは0～3の整数を表し、nは1～4の整数を表す。ただし、P<sub>k</sub>、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>及びQ<sub>3n</sub>が同時に水素原子になることはない。

【0011】上記有機金属化合物は下記一般式(2)で表されることが好ましい。

【化8】

一般式(2)



【0012】一般式(2)中、Z<sub>r</sub>はSi、Ge及びSnからなる群から選ばれる原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、rは3以上の整数を表す。ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>が同時に水素原子になることはない。

【0013】上記P<sub>k</sub>、Q<sub>1n</sub>、Q<sub>2n</sub>、Q<sub>3n</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3r</sub>及びR<sub>4r</sub>はそれぞれ更に置換基を有してよく、その例としてはハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、ホルミル基、アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～15であり、例えばメチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～15であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～15であり、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含み、好ましくは5又は6員環であり、他の環と縮合しているてもよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサ

ゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等)、1~3級アミノ基(例えばアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基等。好ましくは3級アミノ基であり、その場合好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等)、イミノ基( $-\text{CR}_{11}=\text{NR}_{12}$ 又は $-\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$ で表される基。ここで $\text{R}_{11}\sim\text{R}_{14}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は1~3級アミノ基を表す。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基等)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばアセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えば無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えば無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等)、アリールカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタ

レンスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等)、アリールカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等)、ウレタン基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基等)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されていてもよい。

【0014】本発明の発光素子に用いる有機金属化合物は、ポリマー化合物であってもよい。このポリマー化合物はラジカル重合、イオン重合、縮重合、開環重合等の重合方法により調製できる。これらの重合方法については大津・木下共著「高分子合成の実験法」(化学同人刊、1972年)等に詳細が記載されている。このようなポリマー化合物の平均分子量(Mw)は好ましくは1000~1000000、より好ましくは2000~1000000、特に好ましくは5000~500000である。

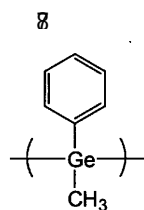
【0015】本発明の発光素子に用いる有機金属化合物は単独で使用しても他の化合物と併用してもよい。併用する他の化合物は有機化合物であっても無機化合物であってもよく、また低分子化合物であってもポリマーであってもよい。

【0016】上記有機金属化合物は正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料等として機能するものであってよく、複数の機能を併せ持っていてよい。有機金属化合物は正孔注入材料又は正孔輸送材料として使用するのが好ましく、正孔注入材料として使用するのがより好ましい。本発明の発光素子に用いる有機金属化合物の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はそれらによって限定されるものではない。

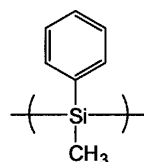
【0017】

【化9】

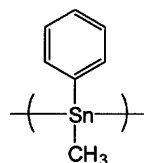
H-1



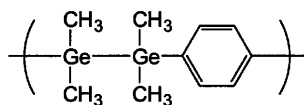
H-2



H-3

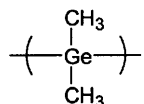


H-4

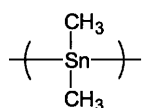


【0018】

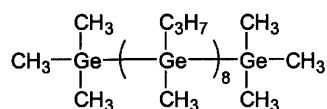
【化10】H-5



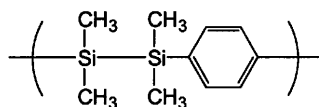
H-6



H-7



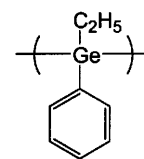
H-8



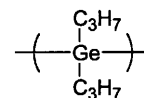
【0019】

【化11】

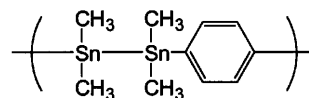
H-9



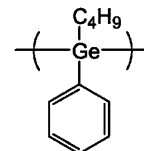
H-10



H-11



H-12



【0020】本発明の発光素子は通常、一对の電極（陽極及び陰極）間に少なくとも発光層を含む有機層（有機化合物薄膜）を有する。上記第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物は発光層及び／又は他の有機層に含有されてよい。有機層は少なくとも1種の高分子化合物を含有するのが好ましい。有機金属化合物を含有する層の形成方法は特に限定されず、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、インクジェット法等の方法が使用可能である。中でも、

10 素子の特性及び製造面から抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。また、有機層のうち少なくとも1層は塗布により形成された層であるのが好ましい。

【0021】本発明の発光素子は発光層の他に正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。第4B族ヘテロ原子を含む有機金属化合物はこれらの層のいずれに含有されていてもよいが、正孔注入層又は正孔輸送層に含有されるのが好ましく、正孔注入層に含有されるのがより好ましい。以下、各層について詳述する。

20

【0022】(A)陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものである。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、金属（金、銀、クロム、ニッケル等）、導電性金属酸化物（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)、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質(ヨウ化銅、硫化銅等)、有機導電性材料(ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等)及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。陽極は導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点からITOが特に好ましい。

【0023】陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾル-ゲル法等)、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm~5 $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、50nm~1 $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、100~500nmとするのが特に好ましい。

【0024】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダライムガラス基板を用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコートを形成するのが好ましい。基板の厚さは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

#### 【0025】(B)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。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、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択すればよい。具体例としては、アルカリ金属(Li、Na、K、Cs等)及びそのフッ化物、アルカリ土類金属(Mg、Ca等)及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム及びカリウムを含む合金及び混合金属、リチウム及びアルミニウムを含む合金及び混合金属、マグネシウム及び銀を含む合金及び混合金属、希土類金属(インジウム、イッテルビウム等)、それらの混合物等が挙げられる。陰極は仕事関数が4eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウムとアルミニウムを含む合金又は混合金属、或いはマグネシウムと銀を含む合金又は混合金属からなるのがより好ましい。

【0026】陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成すること

ができる。蒸着法の場合、材料を単独で蒸着すること、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着してもよい。陰極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm~5 $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、50nm~1 $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、100nm~1 $\mu\text{m}$ とするのが特に好ましい。

#### 【0027】(C)正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び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、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラズロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、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)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子、これらの誘導体等が挙げられる。

【0028】正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料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。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、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、ポリ酢酸ビニル、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、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常1nm~5 $\mu\text{m}$ とするのが好ましく、5nm~1 $\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、10~500nmとするのが特に好ましい。

#### 【0029】(D)発光層

発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料は、電界印加時に

陽極等から正孔を受け取る機能、陰極等から電子を受け取る機能、電荷を移動させる機能、及び正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば特に限定されない。発光層の材料は一重項励起子及び三重項励起子のいずれから発光するものであってもよく、またその両者から発光するものであってもよく、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体等）、高分子発光材料（ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等）、これらの誘導体等が使用できる。発光層は単一材料で形成されてもよいし、複数の材料で形成されてもよい。

【0030】本発明の発光素子において、発光層は三重項励起子から発光する発光材料を含有するのが好ましい。三重項励起子からの発光を利用した発光素子としては、イリジウム錯体  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) を用いた緑色発光素子が報告されている (Applied Physics Letters, 75, 4 (1999))。この緑色発光素子は外部量子収率 8% を達成しており、従来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。

【0031】発光層の形成方法は特に限定されず、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、ディップコート法等）、インクジェット法、LB法等が使用可能である。中でも抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  とするのが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  とするのがより好ましく、 $10 \sim 500\text{ nm}$  とするのが特に好ましい。

【0032】(E) 電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに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。具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンやペリレン等の芳香環を有するテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、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等）、これらの誘導体等

が挙げられる。

【0033】電子注入層及び電子輸送層は 1 種又は 2 種以上の上記材料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。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、通常  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  とするのが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  とするのがより好ましく、 $10 \sim 500\text{ nm}$  とするのが特に好ましい。

【0034】(F) 保護層

保護層は水分、酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有する。保護層の材料としては、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni 等）、金属酸化物（ $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等）、金属フッ化物（ $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{CaF}_2$  等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1% 以上の吸水性物質、吸水率 0.1% 以下の防湿性物質等が使用できる。

【0035】保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、ガスソース CVD 法、コーティング法、インクジェット法等が適用できる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0037】透明支持基板をエッチング、洗浄した後、これにポリ[(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン]・ポリスチレンスルホン酸分散物「Baytron P」（Bayer 社製、固形分：1.3%）をスピンコートし、150 で 2 時間真空乾燥して膜厚 100nm の塗布層（以下「第 1 層」と称する）を形成した。なお、透明支持基板としては  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$  のガラス基板上に ITO 膜を 150nm の厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を用いた。得られた第 1 層の上に 40mg のポリ(N-ビニルカルバゾール)

(PVK)、12mgの2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-(フェニル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) 及び 1 mgの発光材料クマリン-6を 2 mlの1,2-ジクロロエタンに溶解した溶液をスピンコートし、発光層を形成した。発光層の膜厚は約120nmであった。次に、得られた発光層の上に発光面積が 5 mm × 5 mmとなるようにパターンニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀 (マグネシウム : 銀 = 10 : 1) を250nm共蒸着し、更に銀を300nm蒸着して、比較用の発光素子101を作製した。得られた発光素子101に東陽テクニカ製「ソースメ 10 ジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」を用いて測定し、発光波長を浜松ホトニクス社製「スペクトルアナライザーPMA-11」を用いて測定した。その結果、発光素子101の印可電圧19Vでの発光輝度は1300cd/m<sup>2</sup>、更に電圧を上昇させたときの最高輝度(Lmax)は3000cd/m<sup>2</sup>であった。また、発光スペクトルを測定の上、その全スペクトル領域の発光エネルギーを積分して得られた値と入力エネルギー値の比から換算した発光の外部量子効率を評価したところ、入力エネルギーに対する最高発 20 光外部量子効率 (Qexmax) は0.72%であった。

【0038】第1層の材料及び発光材料を下記表1に示すものに変えたこと以外は上記発光素子101の作製方法と同様にして、発光素子102~112を作製し、発光特性を評価した。結果を表2に示す。また、発光材料TL-1の構造を以下に示す。

【0039】

【表1】

| 発光素子      | 発光材料   | 第1層の材料    |
|-----------|--------|-----------|
| 101 (比較例) | クマリン-6 | Baytron P |
| 102 (本発明) | クマリン-6 | H-1       |
| 103 (本発明) | クマリン-6 | H-3       |
| 104 (本発明) | クマリン-6 | H-6       |
| 105 (本発明) | クマリン-6 | H-11      |
| 106 (比較例) | TL-1   | Baytron P |
| 107 (本発明) | TL-1   | H-1       |
| 108 (本発明) | TL-1   | H-3       |
| 109 (本発明) | TL-1   | H-4       |
| 110 (本発明) | TL-1   | H-6       |
| 111 (本発明) | TL-1   | H-7       |
| 112 (本発明) | TL-1   | H-11      |

\*【0040】

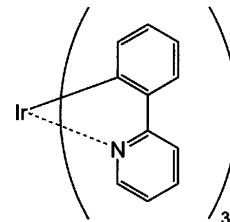
【表2】

| 発光素子      | Lmax                   | Qexmax |
|-----------|------------------------|--------|
| 101 (比較例) | 3000 cd/m <sup>2</sup> | 0.72 % |
| 102 (本発明) | 4500 cd/m <sup>2</sup> | 0.82 % |
| 103 (本発明) | 4300 cd/m <sup>2</sup> | 0.80 % |
| 104 (本発明) | 4600 cd/m <sup>2</sup> | 0.83 % |
| 105 (本発明) | 4200 cd/m <sup>2</sup> | 0.81 % |
| 106 (比較例) | 6100 cd/m <sup>2</sup> | 1.4 %  |
| 107 (本発明) | 8900 cd/m <sup>2</sup> | 2.0 %  |
| 108 (本発明) | 8800 cd/m <sup>2</sup> | 2.0 %  |
| 109 (本発明) | 9200 cd/m <sup>2</sup> | 2.2 %  |
| 110 (本発明) | 9000 cd/m <sup>2</sup> | 2.1 %  |
| 111 (本発明) | 9500 cd/m <sup>2</sup> | 2.3 %  |
| 112 (本発明) | 9300 cd/m <sup>2</sup> | 2.2 %  |

【0041】

【化12】

TL-1



【0042】表2より、比較用の発光素子101及び106と比較して、上記有機金属化合物を用いた本発明の発光素子は発光輝度及び発光効率ともに優れていることがわかる。

【0043】

\* 【発明の効果】以上詳述したように、第48族ヘテロ原子を含む有機金属化合物を用いた本発明の発光素子は優れた発光効率で高輝度の発光が可能である。 30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 B 33/10  
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10  
33/22

テマコード (参考)

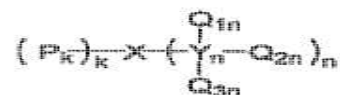
D

|                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光器件和有机金属化合物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2003077666A</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 公开(公告)日 | 2003-03-14 |
| 申请号            | JP2001263162                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 申请日     | 2001-08-31 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 富士胶片株式会社                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 富士胶片有限公司                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| [标]发明人         | 田口敏樹                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |            |
| 发明人            | 田口 敏樹                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C07F7/08 C07F7/22 C07F7/30 C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22                                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C07F7/08.C C07F7/22.A C07F7/30.Z C09K11/06.660 H05B33/10 H05B33/22.D                                                                                                                                                                                                                                               |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4H049/VN01 4H049/VN02 4H049/VN03 4H049/VP02 4H049/VP03 4H049/VP04 4H049/VP05 4H049/VQ07 4H049/VR24 4H049/VU29 4H049/VW01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD80 3K107/GG06 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |            |

#### 摘要(译)

解决的问题：提供一种发光元件，该发光元件以优异的发光效率发出高亮度的光，以及可以用于该发光元件的有机金属化合物。一种发光器件，其具有有机层，该有机层至少包括发光层，并包含含有4B族杂原子的有机金属化合物。该有机金属化合物优选由以下通式（1）或（2）表示。[化学1][化学2]

一般式(1)



一般式(2)

