

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 73355

(P2003 - 73355A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 D213/16		C 0 7 D213/16	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	660	C 0 9 K 11/06	4 C 0 5 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 H 0 5 0
// C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	C
			E
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13数)			

(21)出願番号 特願2001 - 267867(P2001 - 267867)

(22)出願日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 竹内 久人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 梶岡 孝則

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

最終頁に続く

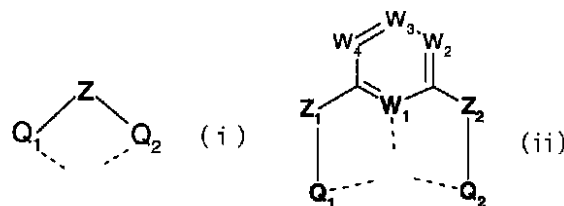
(54)【発明の名称】 金属錯体化合物及びこれを用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光素子等に有用な安定な燐光化合物を実現する。

【解決手段】 下式 (i)、(i i)

【化 2 8】



Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
 2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
 Z、Z₁及びZ₂: Cまたは任意の原子、又は原子団
 W₁~W₄: C又はC以外の原子

などに示される2座配位子、3座配位子の環構造のQ₁及びQ₂のZ及びZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位、3座配位子では更にW₁が遷移金属からなる中心金属Mに結合した金属錯体化合物により安定で燐光発光

機能を実現できる。これらの配位子では、Z、Z₁及びZ₂を介して、芳香族環などの環が結合することで、発光波長の幅が広く、また化合物として安定である。

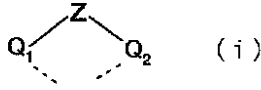
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(i)

【化1】



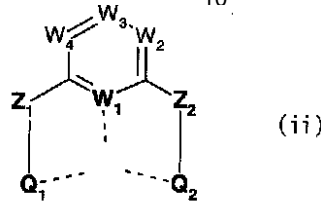
Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z: Cまたは任意の原子、又は原子団

*で表されるようにQ₁とQ₂とがZによって結合された配位子が、該Q₁及びQ₂のZとの結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物。

【請求項2】 イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(ii)

【化2】

10

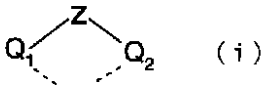


Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z₁及びZ₂: Cまたは任意の原子、又は原子団
W₁~W₄: C又はC以外の原子

で表される配位子の前記Q₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位と、式中のW₁が、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物。

【請求項3】 有機電界発光素子において、遷移金属を中心金属Mとし、下式(i)

【化3】



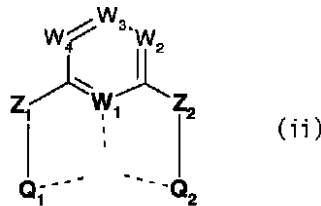
Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z: Cまたは任意の原子、又は原子団

*で表されるようにQ₁とQ₂とがZによって結合された配位子が、該Q₁及びQ₂のZとの結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 有機電界発光素子において、遷移金属を中心金属Mとし、下式(ii)

【化4】

30



Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z₁及びZ₂: Cまたは任意の原子、又は原子団
W₁~W₄: C又はC以外の原子

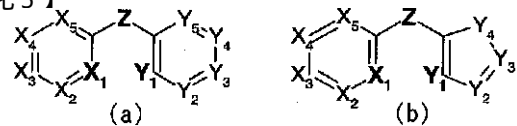
で表される配位子の前記Q₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位と、式中のW₁位置が、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項5】 前記中心金属Mは、Ir、Pt、Pdのいずれかであることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記式(i)に示される配位子は、下式

(a)又は(b)

【化5】



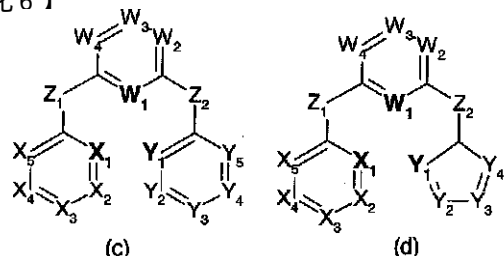
で表され、

式中のX₁及びY₁が中心金属Mと結合し、該X₁及びY₁

の少なくとも一方は窒素原子であることを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【請求項7】 前記式(i i)に示される配位子は、下式(c)又は(d)

【化6】



で表され、

式中のX₁、Y₁及びW₁が中心金属Mと結合し、該X₁、Y₁及びW₁の少なくとも1つが窒素原子であることを特徴とする請求項2又は請求項4に記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【請求項8】 前記Z、又は前記Z₁及びZ₂は、C、R₂、O、S、NR、SiR₂(但し、Rは、H又はアルキル基又はアリール基のいずれか又はそれらの誘導体)のいずれかであることを特徴とする請求項1~請求項6のいずれか一つに記載の金属錯体化合物又は有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機電界発光素子の発光材料などに好適な金属錯体化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、省電力で、高視野角かつ高輝度発光が可能であるという特性を備えており、次世代平面ディスプレイ素子や、その平面光源として注目されている。

【0003】このような有機EL素子において、実用化のためには、現在の有機層の発光効率、寿命(耐久性)、色純度などについてのさらなる改良が要求されている。

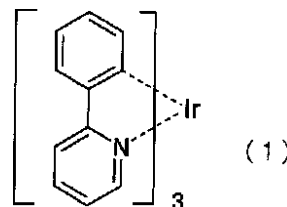
【0004】最近では、燐光型発光材料として用い、蛍光型発光材料よりも非常に高効率の燐光EL素子の開発が進められている。このような燐光型発光材料用いることで従来の蛍光素子の外部量子効率における理論限界の5%を超え、量子効率が8%にも達する高効率素子が報

告されている(M.A.Baldo et al; Appl. Phys. Lett., 75,4(1999))。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来提案されている燐光型発光材料としては、例えば下式(1)

【化7】



に示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(tris(2-phenylpyridine)iridium(III) [Ir(ppy)₃])などが知られている。提案されているこれらIr(ppy)₃等は、十分な発光効率が得られているが、高温における安定性がまだ十分でないという問題があった。また、表示装置、例えばカラー表示装置への適用のためには、純度の高い白色発光を実現する必要があった。

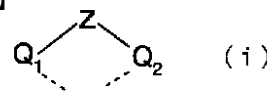
【0006】上記課題を解決するために、この発明では、安定性に優れ、燐光発光材料として優れた化合物を提案することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、以下のような特徴を有する。

【0008】本発明に係る金属錯体化合物は、イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(i)

【化8】



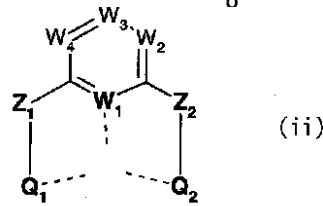
Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z: Cまたは任意の原子、又は原子団

で表されるようにQ₁とQ₂とがZによって結合された配位子が、該Q₁及びQ₂のZとの結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合している。

【0009】本発明の他の態様に係る金属錯体化合物では、イリジウム又はパラジウムを中心金属Mとし、下式(i i)

【化9】

(4)
6

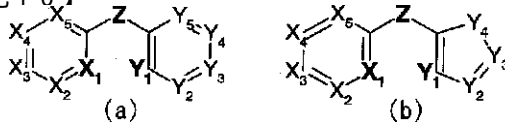


Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z₁及びZ₂: Cまたは任意の原子、又は原子団
W₁~W₄: C又はC以外の原子

で表される配位子の前記Q₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位と、式中のW₁が、前記中心金属Mと結合する。

【0010】本発明の他の態様において、前記式(i)に示される配位子は、下式(a)又は(b)

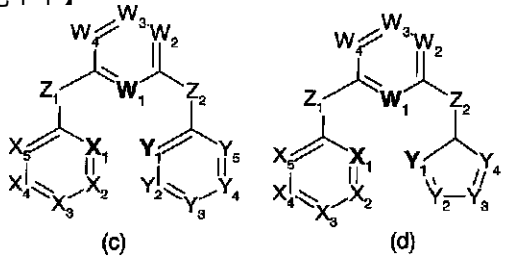
【化10】



で表され、式中のX₁及びY₁が中心金属Mと結合し、該X₁及びY₁の少なくとも一方は窒素原子である。

【0011】また、本発明の他の態様において、前記式(ii)に示される配位子は、下式(c)又は(d)

【化11】



で表され、式中のX₁、Y₁及びW₁が中心金属Mと結合し、該X₁、Y₁及びW₁の少なくとも1つが窒素原子である。

【0012】本発明の他の態様において、前記Z、Z₁及びZ₂は、例えば、CR₂、O、S、NR、SiR₂(Rは、H又はアルキル基又はアリール基のいずれか又はそれらの誘導体)である。

【0013】以上のような金属錯体化合物では、配位子が芳香族環やヘテロ環などが、Z、Z₁及びZ₂で表されるCやその他の原子又は原子団によって橋掛けされた構造を備えており、配位子に採用可能な構造の自由度が高く、発光波長が幅広くなるように分子設計することができる。

【0014】また、上記配位子にZ、又はZ₁及びZ₂を備えるため、中心金属Mと結合する原子の軌道に歪みを小さくでき錯体としての化学的安定性を高めることが可能である。更に、このような金属錯体化合物では中心金属の重原子効果により発光効率の高い燐光型発光を実現

することができる。

【0015】更に、上記式(ii)、又はより具体的な式(c)及び式(d)に示すような3座配位子は、中心金属Mに対して3つの原子が結合するため、中心金属Mと配位子との結合力が強く、安定な錯体を得ることができる。

【0016】本発明の他の態様では、有機電界発光素子において、Ir、Pt、Pdなどの遷移金属を中心金属Mとし、上記式(i)、又は具体例として式(a)又は式(b)などに示すように、環構造のQ₁とQ₂とがZによって結合された配位子が、該Q₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位において、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする。

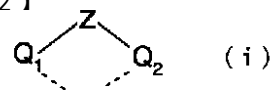
【0017】本発明の他の態様では、有機電界発光素子において、Ir、Pt、Pdなどの遷移金属を中心金属Mとし、上記式(ii)、又は具体例として式(c)又は式(d)などに示すように、環構造のQ₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位と、式中のW₁位置が、前記中心金属Mと結合した金属錯体化合物が発光材料に用いられていることを特徴とする。

【0018】上述の式(i)や(ii)などに代表されるような配位子を備えた金属錯体化合物は、燐光を発光することができ、これらを有機電界発光素子の発光材料として用いることで、高い発光効率の表示装置や光源を得ることができる。また本発明に係る金属錯体化合物を用いることで、波長領域の広い発光が容易に得られ、白色の燐光発光が得られる。

【0019】

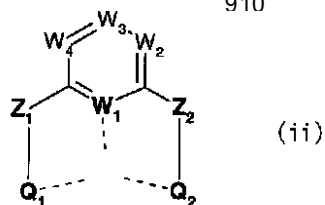
【発明の実施の形態】[実施形態1]本発明の実施形態に係る金属錯体化合物は、一般式(i)

【化12】



Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体であり、
2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
Z: Cまたは任意の原子、又は原子団

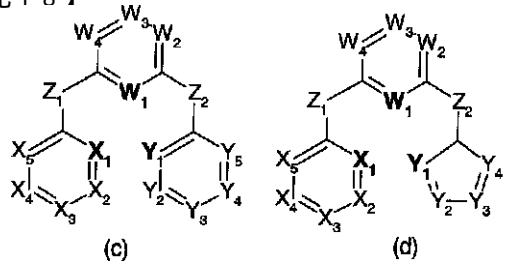
に示されQ₁とQ₂とがZによって結合された配位子が、Q₁及びQ₂のZとの結合位置に対する各オルト位におい



Q₁及びQ₂: 芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
 2つのうち少なくとも一方がベンゼン環又はその誘導体
 Z₁及びZ₂: Cまたは任意の原子、又は原子団
 W₁~W₄: C又はC以外の原子

に示されるような構造を備え、式中のQ₁及びQ₂のZ₁及びZ₂との結合位置に対するオルト位と、式中のW₁が中心金属Mと結合して金属錯体化合物を構成する。具体的には、この配位子の構造は、下記式(c)、式(d)

【化18】



で表すことができる。ここで、もちろん、式(d)の五員環と六員環との、W₁を有する環に対する位置関係

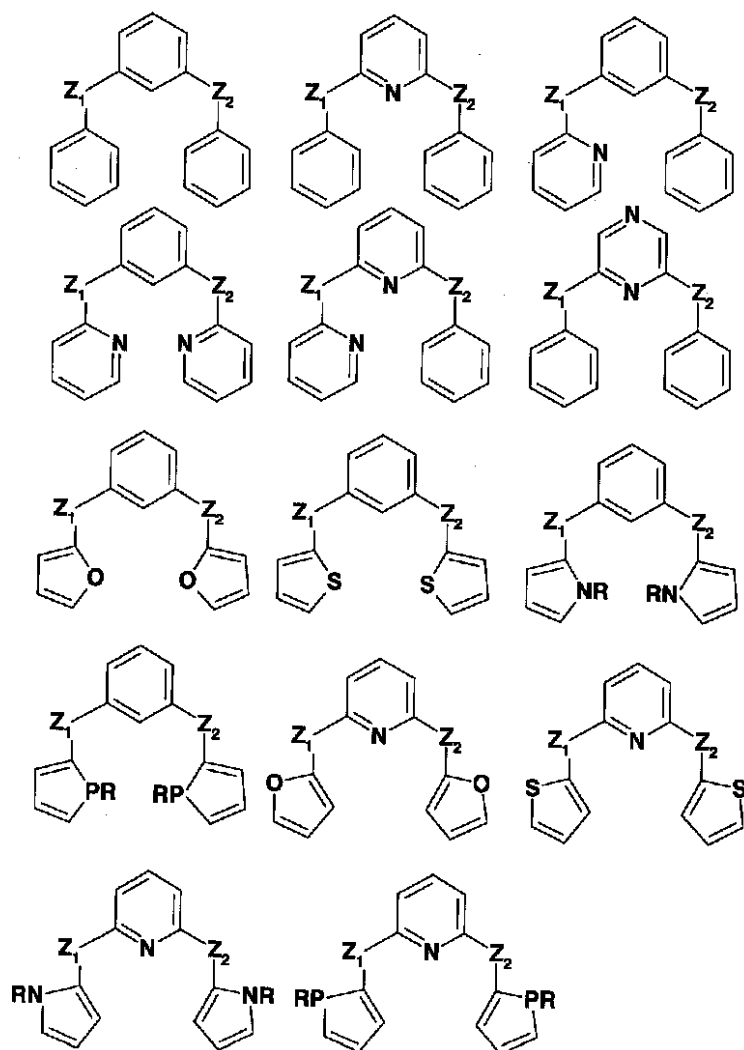
は、式(d)の構造と左右逆の構造を含む。式(c)及び(d)において、X₁~X₅、Y₁~Y₅及びW₁~W₄は、Cの他、N、O、S、P等が採用可能であり、またこれらの原子に結合するのは、Hに限らず、アルキル基やアリール基などの置換基であってもよい。なお、中心金属と配位結合するX₁及びY₁及びW₁の少なくとも1つは、N原子であることがより好ましい。

【0024】また、この3座配位子のZ₁とZ₂については、2座配位子のZと同様の原子や原子団などが採用可能である。

【0025】これら配位子のより具体的な例としては下記

【化19】

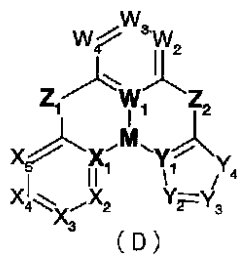
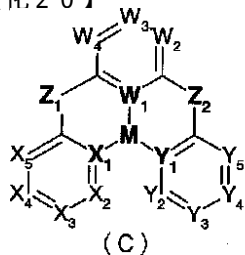
3座配位子の具体例



のような構造があげられる。

【0026】以上のような3座配位子が結合した金属錯体化合物の一般的構造は、例えば、下式(C)又は(D)

【化20】



で表される。このような3座配位子を備えた金属錯体化合物では、配位子中の3つの原子が中心金属Mと結合するので、配位子と金属との結合力が強くなり、安定な錯体が実現される。

【0027】このような金属錯体化合物は、中心金属Mの重原子効果により高効率発光の可能な燐光発光機能を発揮させることができる。また、Z、又はZ₁及びZ₂を介してQ₁やQ₂などの環を結合させており、環構造同士

が直接結合していないので配位子の分子設計の自由度が高く、様々な機能を容易に金属錯体化合物に与えることができ、また、中心金属Mへの配位結合手の軌道の歪みを低減でき、化学的に安定な錯体が得られる。

【0028】また、以上に説明した金属錯体化合物は、中心金属に対して一般式(i)又は(ii)で表されるような配位子が1以上配位結合していればよく、異なる配位子が同一金属を中心金属として配位していても良い。例えば上記式(i)や式(ii)に示す配位子と、

10 これと異なる配位子が結合した金属錯体化合物は、対象性の低い錯体構造となり、このような非対称な構造により発光させた場合に多くの波長成分を含むように設計することができ、発光波長を広くすることが可能となる。

【0029】[実施形態2]図1は、燐光型発光材料を用いた有機電界発光素子の概略断面構造を示している。ガラスなどの透明基板10には、ITO(Indium Tin oxide)などを用い、ここでは陽極として機能する透明電極12が形成され、透明電極12上には積層構造の有機層20が形成されている。有機層20は、少なくとも発光層24を備え、用いる有機化合物の機能等によって層

構造が異なる。発光層単層構造の他、正孔輸送層 / 発光層、発光層 / 電子輸送層、正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層などの多層構造が採用可能である。本実施形態 2 では、透明電極 1 2 側から順に正孔輸送層 2 2 / 発光層 (燐光発光層) 2 4 / 正孔ブロック層 2 6 / 電子輸送層 2 8 が積層されている。有機層 2 0 上には、ここでは陰極として機能する金属電極 1 4 が形成されており、例えばこの金属電極 1 4 は、図示するように Li F 層 (電子注入層) と Al 電極等との積層体により構成することができる。また、Al 電極単独層により金属電極 1 4 を構成することもできる。また、Al の他、例えば Mg - Ag 合金、Al - Li 合金などを使用することができる。また、図示しないが、透明電極 1 2 と正孔輸送層 2 2 との間には Cu P c やスターバーストアミン、バナジウム酸化物等をホール注入層として挿入してもよい。

【0030】以上のような構成の有機電界発光素子は、本実施形態 2 において燐光型発光機能を備え、上記有機層 2 0 の発光層材料として、高効率で安定性の高い燐光発光材料を用いている。そして、この燐光発光材料として、実施形態 1 で説明した一般式 (i) の 2 座配位子が中心金属 M に配位結合した金属錯体化合物、又は上記一般式 (i i) の 3 座配位子が中心金属 M に配位結合した金属錯体化合物を用いる。本実施形態 2 で採用可能な金属錯体化合物の具体的な構成としては、上記式 (A) ~ (D) があげられる。

【0031】中心金属 M としては、Ir、Pt、Pd などの遷移金属を採用する。このような遷移金属を用いることで重電子効果が起きやすく、金属錯体化合物が燐光発光機能を発揮しやすくなる。

【0032】配位子の Z、Z₁、Z₂ について採用される原子、又は原子団については、実施形態 1 と同様である。つまり、2 座配位子については、芳香族環やヘテロ環又はそれらの誘導体である Q₁ と Q₂ とが、基本的に Z で表した 1 原子を介して結合し、3 座配位子については、W₁ ~ W₄ を備える環と、Q₁ 及び Q₂ とがそれぞれ Z₁、Z₂ で表される 1 原子を介して結合している。このように配位子が Z 又は Z₁ 及び Z₂ を介して芳香族環等が結合することで、配位子の採りうる構造についての自由度が高く、発光波長域を幅広くでき、白色発光素子を実現する上で非常に有利となる。また、中心金属 M に対するオルト位 (X₁ 及び Y₁) の結合の角度が Q₁ 及び Q₂ とが直接結合する構造よりも歪みが小さく、化学的に安定な結合となり、金属錯体化合物の安定性が高まる。さらに、3 座配位子では、中心金属 M との結合が 3 カ所であって結合力が一層強いいため、錯体としての安定性がより高くなる。このため、素子の発光材料として用いた場合に、特に発光層の耐熱性向上に役立ち、素子寿命の向上に寄与できる。

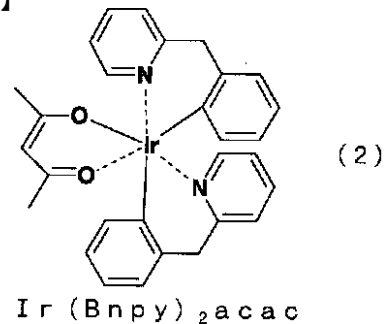
【0033】以上に説明したような 2 座配位子又は 3 座配位子は、例えばジアリールメタン、エーテル、チオエ*

*ーテルなどであり、これらが中心金属 M に対して 1 つ以上結合することで燐光発光機能を発揮する。同じ中心金属 M に複数同じ配位子が結合していても良いが、異なる配位子が結合していても良い。但し、これらの金属錯体化合物は本実施形態 2 のように有機電界発光素子の発光材料に用いられることから、化学的に安定であることが非常に重要であり、中心金属 M に対して H が直接結合した化学的に活性で不安定なヒドリド錯体は、本実施形態 2 のような有機電界発光素子の発光材料に用いる金属錯体化合物として適切でない。

【0034】また、配位子の X₁ ~ X₅、Y₁ ~ Y₅、及び 3 座配位子の W₁ ~ W₄ は、実施形態 1 と同様、C の他、N、O、S、P 等が採用可能であり、またこれらの原子に結合するのは、H に限らず、アルキル基やアリール基などの置換基であってもよい。中心金属 M と結合する 2 座配位子については、X₁ 及び Y₁ のいずれか、3 座配位子については X₁ 及び Y₁ 及び W₁ の少なくとも 1 つが N 原子であることがより好ましい。

【0035】以上に説明したような金属錯体化合物の具体例としては、下記式 (2)

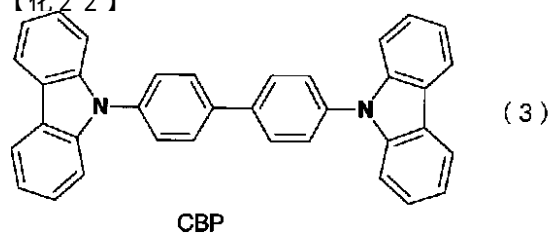
【化 2 1】



に示すような Ir (B n p y)₂ a c a c があげられる。

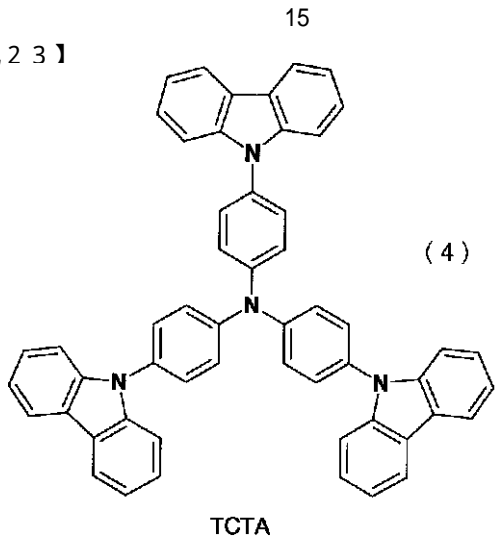
【0036】本実施形態 2 に係る有機電界発光素子において、燐光発光層 2 4 は、上述のような金属錯体化合物を単独で用いて形成することも可能であるが、上記金属錯体化合物をドーパント (ゲスト材料) として所定のホスト材料中にドーブされている。ホスト材料としては、カルバゾール基を含む化合物を採用することができ、例えば、下記式 (3)

【化 2 2】



に示すようなバイポーラ性の 4, 4' - N, N' - ジカルバゾール - ビフェニル (4, 4' - N, N' - d i c a r b a z o l e - b i p h e n y l ; C B P) を用いることができる。また、下記式 (4)

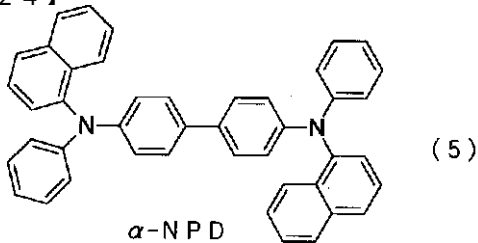
【化 2 3】



に示すようなホール輸送性の 4, 4', 4'' - トリス (カルbazolリル) - トリフェニルアミン (TCTA) を用いることも可能である。上記 CBP よりもこの TCTA の方が耐熱性が高い為、より高温にさらされやすい有機電界発光素子に特に有用である。

【0037】正孔輸送層 22 としては、正孔輸送機能を備えていれば特に限定されないが、例えば、トリフェニルアミンの多量体を採用することができ、一例としては下記式 (5)

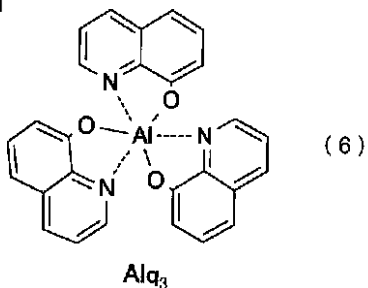
【化 2 4】



に示す α -NPD を使用することができる。

【0038】電子輸送層 28 としては、電子輸送機能を備えていれば特に限定されないが、一例として下記式 (6)

【化 2 5】



に示すようなアルミキノリノール錯体 (Alq₃) を用いることができる

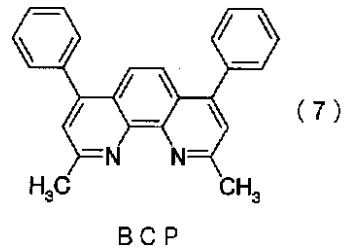
ところで、上述のように燐光発光層 24 のホスト材料としてバイポーラ性の CBP や、ホール輸送性の TCTA などの化合物を用いる場合、発光層 24 から電子輸送層 28 に正孔が流れ出てしまうことを防止するため発光層

10

16

24 と電子輸送層 28 との間に正孔ブロック層 26 を形成することが好適である。上述のように電子輸送層 28 に Alq₃ 等を用いている場合、電子輸送層に正孔が流れ込むことでこの Alq₃ が発光したり、正孔を発光層に閉じこめることができずに発光効率が低下するなどといった問題を防止することができる。正孔ブロック層 26 の材料としては、一例として下記式 (7)

【化 2 6】



に示すようなバソクプロイン (BCP) を用いることができる。

【0039】次に、上述したような金属錯体化合物を燐光発光のためのドーパントとして用いた本実施形態 2 に係る有機電界発光素子の発光原理について説明する。

【0040】陽極である透明電極 12 と、陰極である金属電極 14 から正孔及び電子を有機層 20 に注入すると、正孔は正孔輸送層 22 を介し、電子は電子輸送層 28 及び正孔ブロック層 26 を介して輸送され、発光層 24 に到達し、再結合する。この電子とホールとの再結合によりまず発光層 24 のホスト材料が励起状態となる。ここで、分子の励起状態には、電子スピンの向きが反平行の一重項励起状態と、電子スピンの向きが平行となる三重項励起状態とがあり、単純な量子力学的推論から、一重項励起状態と三重項励起状態の生成比率は 1 : 3 である。蛍光は一重項励起状態のみが寄与する発光形態であるが、燐光は、一重項励起状態から遷移したものを含め三重項励起状態が発光に寄与する。上記ホスト材料の励起状態は、一重項励起状態が 25%、三重項励起状態が 75% となっている。このような割合のホスト材料の励起エネルギーは、本発明に係る上述の金属錯体化合物に移動し、金属錯体化合物は、それぞれ一重項励起状態及び三重項励起状態となる。金属錯体化合物の一重項励起状態は、さらに三重項励起状態に移動し、最終的に全て三重項励起状態からの燐光発光となる。これによって、発生した励起状態のエネルギーのほぼ全てが発光エネルギーとして使用されることとなる。そして、本実施形態 2 において、上述の金属錯体化合物に起因した燐光は、ホスト材料として例示の CBP 及び TCTA のいずれを用いた場合においても、該金属錯体化合物の配位子が Z₁、又は Z₂、及び Z₃ を備えていることから配位子の自由度が高く、その発光波長域が広く白色を呈する。

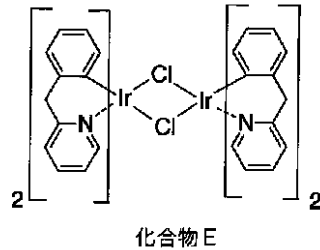
【0041】以上のように本実施形態 2 に係る有機電界発光素子は、燐光を用いることで高効率発光で、かつ白色発光が実現する。また、燐光発光機能を有する上記金

50

属錯体化合物が化学的に安定であることから、素子としての耐久性の向上も図られる。

【0042】

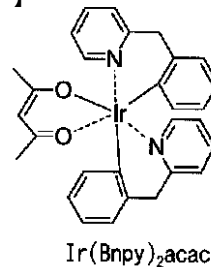
【実施例】次に、上記実施形態の具体例を実施例として



説明する。

【0043】[Ir(Bnpy)₂acacの合成]

【化27】



反応式(8)

燐光発光機能を備える本発明の金属錯体化合物である Ir(Bnpy)₂acac は、まず、上記反応式に示す化合物Eを合成し、この化合物Eを更に反応させることで行った。

【0044】まず、三塩化イリジウム水和物(0.0256g; 0.070mmol)と、2-ベンジルピリジン(0.0711g; 0.420mmol)をフラスコに入れ、反応容器内を窒素置換した後、2-メトキシエタノール(2.8mL)を加え窒素雰囲気下80℃で20時間攪拌した。減圧下で反応溶媒を留去した後、少量の塩化メチレンに溶解しエーテルを加え、析出した結晶をろ過することで目的とするChloro-bridged dimer(化合物E)を得た(0.0286g; 0.0254mmol; 73%)。

【0045】次に、得られた化合物E(0.0225g; 0.0200mmol)と、炭酸ナトリウム(0.0212g; 0.200mmol)をフラスコに入れ、反応容器内を窒素置換した後、アセチルアセトン(0.0050g; 0.0500mmol)と、2-エトキシエタノール(2mL)を加え、窒素雰囲気下80℃で20時間攪拌した。減圧下反応溶媒を留去した後、残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製(20%酢酸エチル-ヘキサン)することで、目的とするIr(Bnpy)₂acacを得た(0.0194g; 0.0309mmol; 77%)。また、合成した化学式(2)に示す金属錯体化合物の融点を調べたところ330℃であった(従来の化学式(1)の金属錯体化合物の融点は328℃)。

【0046】[白色燐光有機電界発光素子の作成]

(実施例1)上述のようにして合成したIr(Bnpy)₂acacを燐光発光材料として用いて有機電界発光素子を作製した。この素子について図1を参照して説明する。ITOの透明電極12が予め形成されているガラス基板10上に真空蒸着により(真空度: 5×10⁻⁷Torr; 1Torr=133Pa)、-NPDを40nm堆積して正孔輸送層22を形成した。次

に、発光層24のホスト材料としてバイポーラ性の上記CBPを用い、ドーパントとして上記Ir(Bnpy)₂acacとをドーパントが6重量(wt)%の割合となるように同時蒸着して発光層24を20nmの厚さに形成した。さらに、BCPを用いて正孔ブロック層26を10nm積層し、電子輸送層28としてAlq₃を30nm蒸着した。さらに、この後LiF層を0.5nm、Alを150nm蒸着して金属電極14を形成し、以上により素子部を得た。

【0047】このような素子部の形成された基板を高真空に排気したチャンバーへ搬送し、そのチャンバー内を1気圧の窒素で置換した後、紫外線硬化樹脂を用いて封止ガラスの端部を端子部では透明電極12、端子部以外ではガラス基板10の素子形成側表面に接着し、UVランプを用いて紫外線をこの樹脂部に照射し、素子部を密封した。

【0048】以上にして作製した有機電界発光素子の透明電極12と金属電極14との間に直流電圧を印加して素子に電流を流してこの素子を連続駆動させ、その発光スペクトル、発光効率を測定した。

【0049】実施例1に係る素子を電流密度0.1mA/cm²の条件で駆動して得られた発光スペクトルは、図2(a)に示す通りであり、波長500~600nm付近の広い範囲で発光層のドーピング材料である金属錯体化合物に起因したピークが観察される。また、本実施例1では、発光層24のホスト材料として上述のようにバイポーラ性のCBPを用いるので、電子が発光層24から正孔輸送層22に到達し、正孔輸送層の-NPDも発光する。この-NPDに起因した光は447nm付近のピークである。本実施例1では、このように燐光を発する金属錯体化合物からの光と、正孔輸送層の-NPDからの光との加色による非常に広い発光波長域が実現され、自然な白色に近い白色光が得られている。

【0050】この素子は、上記電流密度0.1mA/cm²において最大2.5cd/Aの発光効率を得た。図3は、実施例1及び後述する実施例2の素子の駆動電圧

(V)と発光輝度(cd/m^2)との関係を示している。実施例1の素子は、電流密度 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ において輝度 $189.1\text{cd}/\text{m}^2$ で、駆動電圧は 6.7V であった。図4(a)は、実施例1の素子の電流密度(mA/cm^2)と外部量子効率(%) [角度分布補正後]との関係を示している。外部量子効率は最大で1.5%に到達しており、高効率発光が実現されていることがわかる。

【0051】なお、図2(a)には示されていないが、実施例1に係る有機電界発光素子の発光スペクトルは、素子への供給電流量が比較的小さい時、つまり発光輝度が低い時に白色に近い光となり、輝度が高くなると、長波長側のスペクトルが小さくなるという特性を示す。従って、実施例1の素子は、最大輝度で常時駆動される例えば光源用途ではなく、白色表示装置など多くの時間は最大輝度未満の領域で駆動される用途に適していることがわかる。但し、特に、用途が表示装置に限定されるわけではない。

【0052】(実施例2)上記実施例1と同様の手順で実施例2に係る有機電界発光素子を作製した。実施例1と相違する点は、発光層24のホスト材料として、ホール輸送性の上述のTCCTAを用いたことである。そして、この素子の発光層24は、ホスト材料であるTCCTAに対し、ドーパントとしての $\text{Ir}(\text{Bnpy})_2\text{acac}$ を5wt%の割合で同時蒸着して形成した。

【0053】得られた有機電界発光素子に対し、直流電圧を印加し、連続駆動してその発光スペクトル、発光効率、輝度半減寿命を測定した。図2(b)は、実施例2に係る素子を電流密度 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ の条件で駆動したときの発光スペクトルを示している。図示されるように、実施例2においても素子は、広い波長域で発光し、得られる発光色は白色光であった。図2(a)に示す実施例1の素子の発光スペクトルとの違いは、図2(b)では、正孔輸送層22の-NPDに起因した発光ピークが小さいことである。しかしこのような特徴は、すべての駆動条件下において当てはまるものではない。実施例2の素子は、上記実施例1とは反対に、素子への供給電流量が比較的小さい時、つまり発光輝度が低い時には図2(b)のように比較的短波長側のスペクトル強度が小さいが、最大発光輝度の領域(高電圧印加または供給電流大のとき)では、-NPDに起因した短波長側の発光強度が図2(a)と同様に十分高くなり、最大発光輝度条件下では非常に白色に近い発光色を示すことがわかった。このため、実施例2の素子は、最大発光条件での駆動が多い白色光源用途などに特に優れていることがわかる。しかし、もちろん、用途が光源に限られるわけではない。

【0054】実施例2の素子は、電流密度 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ で最大 $2.6\text{cd}/\text{A}$ の発光効率が達成された。実施例2の素子は、電流密度 $11\text{mA}/\text{cm}^2$ にお

*いて輝度 $236.7\text{cd}/\text{m}^2$ で、駆動電圧は 4.9V であった。図3に示されるように、実施例2の素子は、実施例1の素子と比較しても駆動電圧の低電圧側での発光輝度が非常に高く、低電圧駆動が可能、つまり発光効率が高いことがわかる。

【0055】図4(b)は、実施例2の素子の電流密度(mA/cm^2)と外部量子効率(%) [角度分布補正後]との関係を示しており、実施例2の素子においても、外部量子効率は最大で1.5%に到達しており、高効率発光が実現されていることがわかる。また実施例2においては、電流密度が $0.1\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$ の広範囲で外部量子効率が高くかつほぼ一定値を示しており、安定した発光特性が達成されていることがわかる。

【0056】実施例1と実施例2の素子のこのような特性の差は、特にホスト材料の差によるものであると考えられる。すなわち、ホール輸送性を示すが電子輸送性の低い上述のTCCTAをこのホスト材料として用いることで、比較的低い輝度発光条件下では正孔輸送層22(-NPD)への電子の注入量が少なく、全体としては発光率が高まる。また、実施例2の素子では、実施例1とは反対に、高輝度発光条件下になると正孔輸送層22への電子の注入が起きて-NPDも発光し、このときには非常に広い波長域での発光が安定して起こり、高輝度で長寿命の白色発光が達成される。

【発明の効果】以上説明したように、この発明に係る金属錯体化合物では、燐光発光機能を備えると共に、配位子が芳香族環やヘテロ環などが、Z、Z₁及びZ₂で表されるCやその他の原子又は原子団によって橋掛けされた構造を備え、発光波長が幅広く、また安定な金属錯体化合物を実現できる。

【0057】また、このような金属錯体化合物を例えば有機電界発光素子の発光材料として用いることで、高い発光効率の表示装置や光源を得ることができる。また本発明に係る金属錯体化合物を用いることで、波長領域の広い発光が容易に得られ、白色の燐光発光が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態2、実施例にかかる有機電界発光素子の概略構成を示す図である。

【図2】実施例1および実施例2の素子の発光スペクトルを示す図である。

【図3】実施例1および実施例2の素子の印加電圧に対する発光輝度の関係を示す図である。

【図4】実施例1および実施例2の素子の電流密度に対する外部量子効率の関係を示す図である。

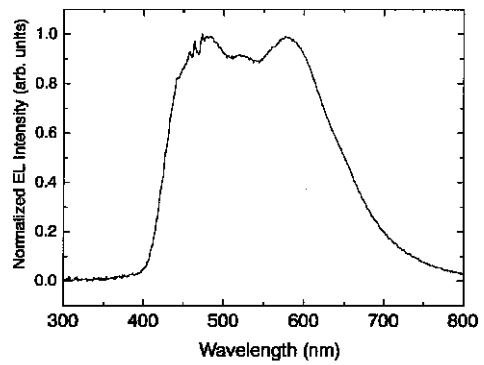
【符号の説明】

10 透明基板、12 透明電極(陽極)、14 金属電極(陰極)、20 有機層、22 正孔輸送層、24 燐光発光層、26 正孔ブロック層、28 電子輸送層。

【図1】

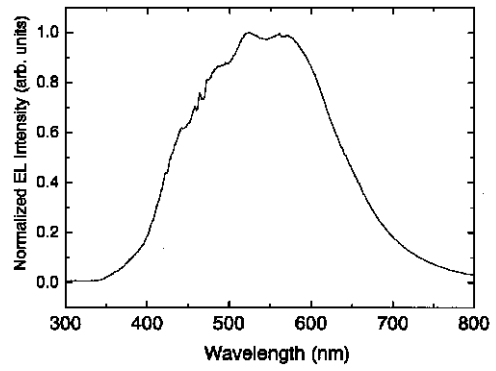
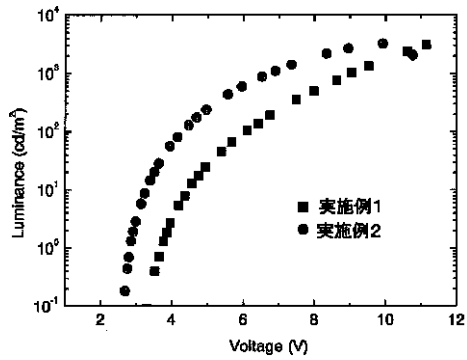


【図2】



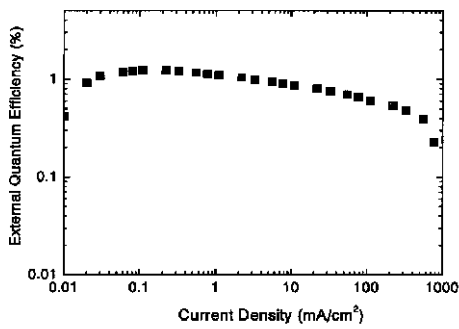
(a) 実施例1の素子のスペクトル(ホスト: CBP)

【図3】

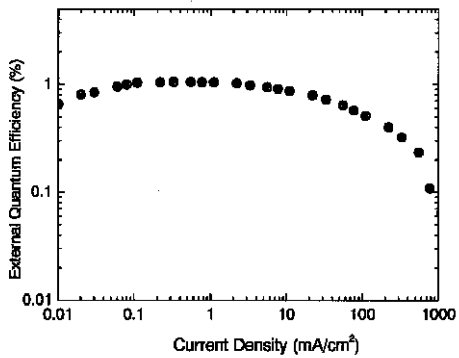


(b) 実施例2の素子のスペクトル(ホスト: TCTA)

【図4】



(a) 実施例1(ホスト: CBP)



(b) 実施例2(ホスト: TCTA)

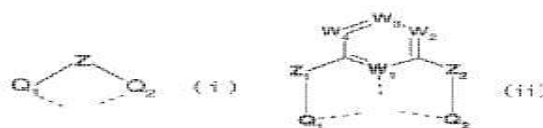
フロントページの続き

(72)発明者 猪飼 正道	F ターム(参考)	3K007 AB02 AB03 AB04 CA01 CB01
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番		DA00 DB03 EB00 FA01
地の1 株式会社豊田中央研究所内		4C055 AA01 BA02 BA06 BB04 CA01
(72)発明者 藤川 久喜		DA01 GA02
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番		4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14
地の1 株式会社豊田中央研究所内		WB17

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	JP2003073355A	公开(公告)日	2003-03-12
申请号	JP2001267867	申请日	2001-09-04
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
[标]发明人	竹内久人 梶岡孝則 猪飼正道 藤川久喜		
发明人	竹内 久人 梶岡 孝則 猪飼 正道 藤川 久喜		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/16 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07D213/16 C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F15/00.C C07F15/00.E		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA06 4C055/BB04 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB17 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：实现对有机电致发光器件等有用的稳定的磷光化合物。 解决方案：以下公式 (i) 和 (ii) [化学28] 在所示的二齿和三齿配体的环结构中，相对于Q1和Q2与Z和Z1和Z2的结合位置为邻位和三齿。此外，在配体中，其中W1结合到由过渡金属制成的中心金属M上的金属络合物可以实现稳定的磷光功能。在这些配体中，芳族环等环经由Z，Z1和Z2键合，因此发射波长范围宽且化合物稳定。



Q₁ 及び Q₂：芳香族環又はヘテロ環又はこれらの誘導体、
 Z、Z₁ 及び Z₂：2 つのうち少なくとも一方がπ-π*遷移又はその誘導体
 である、Z₁ 及び Z₂：中心金属に任意の原子、又は原子種
 W₁～W₄：中心金属以外の原子