

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4405561号
(P4405561)

(45) 発行日 平成22年1月27日(2010.1.27)

(24) 登録日 平成21年11月13日(2009.11.13)

(51) Int.Cl.	F 1
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 D
	H05B 33/22 B
	C09K 11/06 660

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-42246 (P2008-42246)
(22) 出願日	平成20年2月22日 (2008.2.22)
(62) 分割の表示	特願平11-503979の分割
原出願日	平成10年6月17日 (1998.6.17)
(65) 公開番号	特開2008-141223 (P2008-141223A)
(43) 公開日	平成20年6月19日 (2008.6.19)
審査請求日	平成20年2月22日 (2008.2.22)
(31) 優先権主張番号	9712483.8
(32) 優先日	平成9年6月17日 (1997.6.17)
(33) 優先権主張国	英国(GB)

(73) 特許権者	308014846 メルク パテント ゲーエムベーハー ドイツ国 64293 ダルムシュタット , フランクフルター シュトラーセ 25 O
(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(74) 代理人	100062409 弁理士 安村 高明
(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(72) 発明者	ブーパシー カシルガマナサン イギリス国 エイチエイ2 7エイピー ミドルセックス, ノース ハロウ, サンド ハースト アベニュー 14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エレクトロルミネセント材料

(57) 【特許請求の範囲】

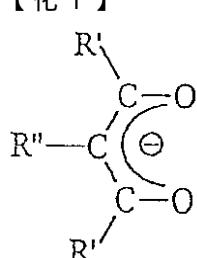
【請求項1】

エレクトロルミネセントデバイスであって、
アノードとして作用する透明基板；
該透明基板上に堆積された正孔伝達層；
該正孔伝達層上に堆積されたエレクトロルミネセント材料の層であって、
該エレクトロルミネセント材料が、式X (Y₁) (Y₂) (Y₃) (Y₄) であり、ここで：

Xが、Eu(III)、Tb(III)、およびDy(III)、から選択され；

Y₁、Y₂、およびY₃が、以下の式

【化1】



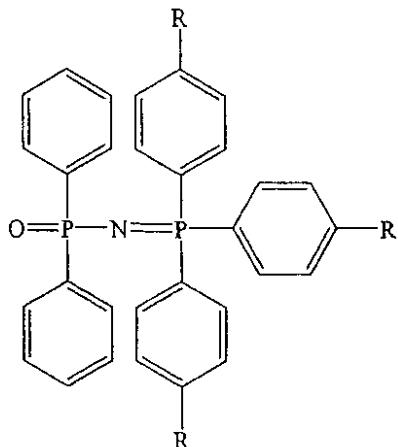
の有機リガンドであり、

ここで、R'が、t-ブチル、フェニルまたはフルオロカルビルであり；そして

10

20

R" が、水素またはフッ素であり；そして
Y₄ が、
【化2】



10

であり、

ここで、置換基 R が水素、メチル、メトキシ、またはフッ素である、エレクトロルミネセント材料の層；および
金属カソード
を含み、

ここで、該正孔伝達層が、テルビウム化合物の場合、芳香族第三級アミン、ポリアニリンまたはポリ(ビニルカルバゾール)を含み、ユーロピウム化合物またはジスプロシウム化合物の場合、芳香族第三級アミンであり；ただし、エレクトロルミネセント材料が下記の化合物でない、エレクトロルミネセントデバイス：

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-フェニルホスホラン、

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(トリルフェニル)ホスホラン、

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(メトキシフェニル)ホスホラン、

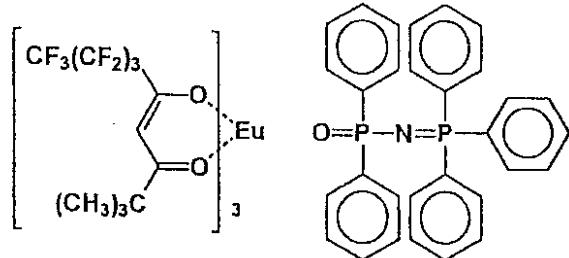
トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(フルオロフェニル)ホスホラン、

ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホラン、

ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリス(メトキシフェニル)ホスホラン、

ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリス(フルオロフェニル)ホスホラン、

【化3】



40

および、

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム

50

(III) ジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホラン。

【請求項 2】

前記正孔伝達層が、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)である、請求項1に記載のデバイス。

【請求項 3】

前記カソードと前記エレクトロルミネセント材料の層との間に1層の電子伝達材料が存在し、該電子伝達材料が金属錯体またはオキサジアゾールまたはオキサジアゾール誘導体である、請求項1または2に記載のデバイス。

【請求項 4】

前記金属錯体がアルミニウムキノレートまたは2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールである、請求項3に記載のデバイス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロルミネンス材料およびそれらを組み込んだデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電流が通過するとき光を発する材料は周知であり、広範囲のディスプレイの適用に使用される。液晶デバイスおよび無機半導体システムに基づくデバイスが広く使用されるが、これらは、高エネルギー消費、製造の高コスト、低量子収率およびフラットパネルディスプレイを作製できないことの不利益を欠点として有する。

20

【0003】

有機ポリマーは、エレクトロルミネセントデバイスにおいて有用であると提唱されているが、純粹な色を得ることは不可能であり、これらを生成することは高価であり、相対的に低い収率を有する。

【0004】

提唱されている別の化合物は、アルミニウムキノレートであるが、これはある範囲の色を得るために使用されるべきドーパントを必要とし、相対的に低い収率を有する。

30

【0005】

非特許文献1の論文において、Kidoらは、テルビウムIIIアセチルアセトナート錯体が緑色エレクトロルミネセントであることを開示し、非特許文献2の論文において、Kidoらは、ユロピウムIIIトリフェニレンジアミン錯体が赤色エレクトロルミネセントであることを開示するが、これらは大気条件下で不安定であり、フィルムとして生成するのは困難であった。

【0006】

これらの論文中に開示された錯体は低い光ルミネセント収率を有し、緑色光または赤色光を生成し得るにすぎず、他の色は生成され得なかった。

【非特許文献1】Kidoら、Chemistry letters 1990年、65 7-660頁

40

【非特許文献2】Kidoら、Applied Physics letters (1994年10月24日) 65 (17)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、高い光ルミネセント収率を有し、従来生成するのが困難であったある範囲の色を生成し得る、エレクトロルミネセント材料を開示する。

【0008】

これらの化合物の高い光ルミネセント収率によって、広範囲の適用が可能になる。

50

【0009】

本願発明は、さらに以下を提供する。

(項目1) エレクトロルミネセントデバイスであって：1層の光ルミネセント材料が形成される透明基板を包含し、該ルミネセント材料が希土類金属、アクチニド、または25%より大きい光ルミネセント収率(PL)を有する遷移金属有機錯体である、デバイス。

(項目2) エレクトロルミネセントデバイスであって：1層の光ルミネセント材料が形成される透明基板を包含し、該ルミネセント材料が希土類金属、アクチニド、または40%より大きい光ルミネセント収率(PL)を有する遷移金属有機錯体である、デバイス。

(項目3) 前記エレクトロルミネセント材料が式X(Y₁)(Y₂)(Y₃)の金属錯体であり、Xが希土類、遷移金属、状態IIのラントニドまたはアクチニドであり、そしてY₁、Y₂、Y₃が同じかまたは異なる有機リガンドである、項目1または2に記載のエレクトロルミネセントデバイス。10

(項目4) 前記エレクトロルミネセント材料が式X(Y₁)(Y₂)の金属錯体であり、Xが希土類、遷移金属、状態IIのラントニドまたはアクチニドであり、そしてY₁、Y₂、Y₃が同じかまたは異なる有機リガンドである、項目3に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目5) 前記エレクトロルミネセント材料が式X(Y₁)(Y₂)(Y₃)(Y₄)の金属錯体であり、Xが希土類、遷移金属、状態IIのラントニドまたはアクチニドであり、そしてY₁、Y₂、Y₃、Y₄が同じかまたは異なる有機リガンドである、項目3に記載のエレクトロルミネセントデバイス。20

(項目6) 前記金属がSm(III)、Eu(III)、Tb(III)、Dy(II)、Yb(III)、Lu(III)、Gd(III)、Eu(II)、Gd(II)、U(III)、UO₂(VI)およびTh(III)から選択される、項目1～5のいずれか1項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目7) 前記リガンドの三重項状態が前記金属イオンの共鳴振動数より0.6eVを越えない、項目1～6のいずれか1項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目8) 前記リガンドの三重項状態が前記金属イオンの共鳴振動数より0.4eVを越えない、項目1～6のいずれか1項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目9) 前記リガンドが以下の式を有し、30

【0010】

【化3】



ここで

R'が分子の異なる部分において同じであるかまたは異なっており、かつ各々のR''およびR'が置換もしくは未置換の芳香族複素環構造またはヒドロカルビルまたはフルオロカーボンであるか、あるいはR''がフッ素もしくは水素であるか、あるいはR''がモノマー(monomer e.g.)と共重合されるか、あるいはR'がt-ブチルであり、かつR''が水素である、項目1～8のいずれか1項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目10) 前記エレクトロルミネセント材料が(a)テルビウム(III)(ジピバトイルメチド)₃、(b)ジ-およびトリ-ピラゾリルボレートならびに(a)のジ-およびトリ-ピラゾリル-N-オキシドボレート付加体、(c)ユーロピウム(III)(2-ナフチルトリフルオロアセチルアセトネート)、または(d)ウラニル(2-ナフチ

10

20

30

40

50

ルトリフルオロアセチルアセトネートもしくは(C)および(d)のジピリジルおよびジピリジル N - オキシド付加体である、項目 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 1) 前記透明基板上に堆積された正孔伝達層が存在し、前記エレクトロルミネセント材料が該正孔伝達層上に堆積される、項目 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 2) 前記エレクトロルミネセント材料と混合された正孔伝達材料が存在し 9 5 ~ 5 % の該正孔伝達化合物に対して該エレクトロルミネセント材料の比率が 5 ~ 9 5 % である、項目 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 3) 前記正孔伝達層が芳香族アミン錯体である、項目 1 1 または 1 2 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 10

(項目 1 4) 前記正孔伝達層がポリ(ビニルカルバゾール)、N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス(3 - メチルフェニル) - 1 , 1 ' - ビフェニル - 4 , 4 ' - ジアミン(T P D)またはポリアニリンである、項目 1 3 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 5) 前記エレクトロルミネセント材料と接触する金属アノードが存在する、項目 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 6) カソードと前記エレクトロルミネセント材料層との間に 1 層の電子注入材料が存在する、項目 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 7) 前記電子注入材料が前記エレクトロルミネセント材料と混合され、そして該エレクトロルミネセント材料と共に堆積(c o - d e p o s i t)される、項目 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 20

(項目 1 8) 前記電子注入材料が金属錯体またはオキサジアゾールまたはオキサジアゾール誘導体である、項目 1 6 または 1 7 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 1 9) 前記電子注入材料がアルミニウムキノレートまたは 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 オキサジアゾールである、項目 1 8 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 2 0) 前記透明基板が前記カソードとして作用する導電性ガラスまたはプラスティック材料である、前述の項目のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 30

(項目 2 1) 前記基板がインジウムスズ酸化物被覆ガラスである、項目 2 0 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 2 2) 前記アノードが金属である、前述の項目のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 2 3) 前記アノードがアルミニウム、マグネシウム、リチウム、カルシウムまたはマグネシウム銀合金である、項目 2 2 に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 2 4) 複数の層のエレクトロルミネセント材料が存在する、前述の項目のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。

(項目 2 5) エレクトロルミネセントの前記層が 2 つ以上の異なるエレクトロルミネセント化合物から形成される、前述の項目のいずれか 1 項に記載のエレクトロルミネセントデバイス。 40

(項目 2 6) X が希土類、遷移金属、状態 I I I のラントニドまたはアクチニドであり、そして Y ₁ 、 Y ₂ 、 Y ₃ が同じかまたは異なる有機リガンドであり、その少なくとも 1 つが

【 0 0 1 1 】

【化4】



または

10

であり、ここで、

R' が分子の異なる部分において同一であるかまたは異なっており、かつ各々の R'' および R''' が置換もしくは未置換の芳香族複素環構造またはヒドロカルビルまたはフルオロカーボンであるか、あるいは R'' がフッ素もしくは水素であるか、あるいは R''' がモノマー (monomer e.g.) と共に重合されるか、あるいは R' が t -ブチルであり、かつ R'' が水素であり、そしてここで X が希土類、遷移金属、ランタニドまたはアクチニドである、式 $X(Y_1)(Y_2)(Y_3)$ のエレクトロルミネセント金属錯体。

(項目27) X が希土類、遷移金属、状態IIのランタニドまたはアクチニドである、式 $X(Y_1)(Y_2)$ の項目26に記載のエレクトロルミネセント金属錯体。

(項目28) X が希土類、遷移金属、状態IIIのランタニドまたはアクチニドである、式 $X(Y_1)(Y_2)(Y_3)(Y_4)$ の項目26に記載のエレクトロルミネセント金属錯体。

(項目29) 前記金属が Sm (III)、Eu (III)、Tb (III)、Dy (III)、Yb (III)、Lu (III)、Gd (III)、Eu (II)、Gd (II)、U (II)、UO₂ (VI) および Th (IV) から選択される、項目26~28のいずれか1項に記載の錯体。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に従い、透明な基板を包含する光ルミネセントデバイスが提供され、この基板上に1層のエレクトロルミネセント材料が形成され、このエレクトロルミネセント材料は、25%より高い光ルミネセント収率 (PL) を有する希土類金属、アクチニドまたは遷移金属の有機錯体である。

【0013】

光ルミネセント収率は吸収光から発光への転換の収率の程度であり、N. C. Greenhamらによる Chemical Physics Letters 241 (1995) 89-96 中の論文に記載されるように測定され得る。

【0014】

収率を測定するために使用される別の測定は、材料による電気の消費 (エレクトロルミネセント収率) に基づく。

【0015】

本発明の金属錯体は、式 $X(Y_1)(Y_2)(Y_3)$ を有し、 X は希土類、遷移金属、状態IIのランタニドまたはアクチニドであり、そして Y_1 , Y_2 , Y_3 は同一かまたは異なる有機錯体である。金属が例えば Eu (II) のような状態IIにある場合、2つの Y 基が存在し、金属が状態IVにある場合、4つの Y 基が存在する。

【0016】

希土類キレートは紫外線照射において蛍光を発することで既知であり、A. P. Sinha (Spectroscopy of Inorganic Chemistry Vol. 2 Academic Press 1971) は、種々の单座配位リガンドおよび二座配位リガンドを有する幾つかのクラスの希土類キレートについて記載する。

【0017】

20

30

40

50

芳香族複合試剤を有する群 III A 金属およびランタニドおよびアクタノイドは G. Kallistratos (Chimica Chronika, New Series, 11, 249-266 (1982) によって記載されている。この引用文献は、特に、ジフェニル-ホスホンアミドトリフェニル-ホスホランの Eu (III)、Tb (III) および U (III) 錯体について開示する。

【0018】

EP 0744451A1 はまた、遷移金属、ランタニド金属またはアクタノイド金属の蛍光キレートについて開示する。

【0019】

使用される既知のキレートは、ジケトンおよびトリケトン部位に基づくものを含む上記の引用文献に開示される。 10

【0020】

高 PL を有し、所望の色で電気蛍光発光する材料を生成するために、リガンドおよび金属の性質が特に選択される。

【0021】

好ましくは、発光振動数および共鳴性の振動数を有し、これらの振動数の間の遷移の収率が良い金属イオンが選択され、リガンドは金属イオンの共鳴レベルより僅かに上の三重項エネルギーレベルを有する。

【0022】

好ましくは、リガンドまたはキレートの三重項状態は金属イオンの共鳴振動数 0.7 eV を越えず、そしてさらに好ましくは金属イオンの共鳴振動数より上の 0.4 eV を越えない。適切な範囲は、0.1 ~ 0.7 eV である。 20

【0023】

これは、添付した図面の図 1 に概略的に例示される。

【0024】

非占内殻を有するいかなる金属イオンも金属として使用され得、好ましい金属は Sm (III)、Eu (III)、Tb (III)、Dy (III)、Yb (III)、Lu (III)、Gd (III)、Eu (II)、Gd (II)、U (III)、UO₂ (II)、Th (III) である。 30

【0025】

好ましいキレート基は以下の式を有し；

【0026】

【化6】



または

ここで、R' は分子の異なる部分において同じであり得るかまたは異なり得、各々の R'' および R' は置換され得る芳香族環式構造または複素環式構造またはヒドロカルビルまたはフルオロカーボンであり、あるいは R'' はフッ素のようなハロゲンまたは水素である。 R'' はまた、例えばスチレンのようなモノマーと共に重合可能であり、R' は t - プチルであり得、R'' は水素であり得る。 40

【0027】

金属キレートの実施例は、テルビウムトリス (2,2,6,6-テトラメチル3,5ヘプタンジオナト) キレートとして知られる (a) テルビウム (III) (ジビパトイルメ

チド) ₃、(b)ジ-およびトリ-ピラゾリルボレートならびに(a)のジ-およびトリ-ピラゾリル-N-オキシドボレート付加体、(c)ユーロピウム(III)(2-ナフチルトリフルオロアセチルアセトネート)、または(d)ウラニル(2-ナフチルトリフルオロアセチルアセトネートまたは(c)および(d)のジピリジルおよびジピリジルN-オキシド付加体である。

【0028】

EP0744451A1は、遷移金属、ランタニドおよびアクチニドキレートの錯体である蛍光化合物およびこれらの製造法について開示し、これらの錯体がエレクトロルミネセントであり、上で引用された金属イオンおよび錯体の選択によって特定の色の高収率エレクトロルミネセント材料が調製され得ることが見出された。

10

【0029】

本発明のデバイスは、カソードとして作用する導電性ガラスまたはプラスティック材料である透明な基板を含み、好ましい基板はインジウムスズ酸化物被覆ガラスのような導電性ガラスであるが、導電性であるかまたは導電性層を有する任意のガラスが使用され得る。導電性ポリマーおよび導電性ポリマーで被覆したガラスまたはプラスティック材料はまた、基板として使用され得る。エレクトロルミネセント材料は、有機溶媒中の材料の溶液からエバボレーションすることによって直接基板上に堆積され得る。使用される溶媒は材料に依存するが、ジクロロメタンのような塩素化炭化水素は多くの場合において適している。

【0030】

あるいは、材料は、固体状態からのスピンドルコーティング、または例えばスパッタリングのような真空蒸着によって堆積され得、または他の任意の従来の方法が使用され得る。

20

【0031】

本発明の1実施態様において、透明の基板上に堆積した正孔伝達層が存在し、エレクトロルミネセント材料が正孔伝達層上に堆積される。正孔伝達層は正孔の伝達および電子の妨害に役立ち、従って、電子が正孔と再結合することなく電極に移動するのを防ぐ。従って、キャリアの再結合は主に発光層中で起こる。

【0032】

正孔伝達層はポリマーエレクトロルミネセントデバイス中で使用され、フィルム形態の任意の既知の正孔伝達材料が使用され得る。

30

【0033】

正孔伝達層はポリ(ビニルカルバゾール)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、ポリアニリンなどのような芳香族アミン錯体のフィルムから形成され得る。

【0034】

正孔伝達材料は、必要に応じて、正孔伝達化合物95-5%に対して、エレクトロルミネセント材料5-95%の比率でエレクトロルミネセント材料と混合され得る。

【0035】

本発明の別の実施態様において、カソードとエレクトロルミネセント材料層との間に1層の電子注入材料が存在し、この電子注入材料は好ましくは、例えば、電流が通過する場合電子を伝達するアルミニウムキノレートのような金属キノレートのような金属錯体である。あるいは、電子注入材料はエレクトロルミネセント材料と混合され得、そしてそれと共に堆積(co-deposit)され得る。

40

【0036】

好ましい構造において、アノードである透明導電性材料から形成される基板が存在し、このアノード上に正孔伝達層が連続的に堆積され、エレクトロルミネセント層および電子注入層がアノードに接続される。アノードは、例えばアルミニウム、カルシウム、リチウム、銀/マグネシウム合金などの任意の低仕事関数金属であり得、アルミニウムが好ましい金属である。

【0037】

50

本発明の別の特徴は、異なる色の光を発するエレクトロルミネセント材料の混合物である基板上に層を形成することによって、発光された光が個々の色の中間色を有することである。

【0038】

本発明の特徴は、基板上に連續的に堆積された、異なる色の光を発光する複数の層を有することにより、個々の色の附加的組み合わせである色が発光し、従って、緑色、赤色、および青色の光を発光する層を有することにより、白色光を発光することである。

【0039】

この構造において、エレクトロルミネセント層中で、電流の経路上における電子と正孔の再結合が起こるような層の厚さが選択される。

10

【0040】

一般に、層の厚さは、20nm～200nmである。

【0041】

発光された光の色が改変され得るように溶液からエレクトロルミネセント金属錯体の混合物を共堆積することは可能であり、この方法において、所望の色が選択され得る。

【0042】

本発明のエレクトロルミネセントデバイスは非常に明るい発光を有する狭い波長バンドの光を与え、ある範囲の色で光を発光することは可能である。

【0043】

本発明に従ったデバイスの概略図は、図13a、13b、13cおよび13d中に例示される。これらの図面において、(1)は発光層であり、(2)はITOであり、(3)は電子伝達層であり、(4)は正孔伝達層である。

20

【0044】

本発明は、以下の実施例に記載される。

【実施例】

【0045】

1. デバイスの製造

ITO被覆ガラス片(Balzers, Switzerlandから購入した大きなシートからカットした $1 \times 1 \text{ cm}^2$)は、ITOを除去するために濃塩酸で腐食した部分を有し、洗浄し、スピンドル(CTS 10 BM, Semitec, Germany)上に配置し、そして30秒間、すなわちエレクトロルミネセント化合物の溶液をピペットでその上に滴下する時間の間、2000 rpmで回転させた。

30

【0046】

あるいは、基板を真空コーダー中に配置しそして $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ torr}$ において基板上にエレクトロルミネセント化合物を蒸着することによって、ITO被覆ガラス片上にエレクトロルミネセント化合物を真空蒸着した。

【0047】

濃塩酸で腐食した部分上の有機コーティングを綿棒で拭いた。

【0048】

被覆電極を真空コーダー中にロードし(Edwards, 10 $^{-6}$ torr)、アルミニウムトップコンタクトが形成されるまで、被覆電極を硫酸カルシウム上の真空デシケーター中に保存した。LEDの活性領域は $0.08 \text{ cm}^2 \sim 0.1 \text{ cm}^2$ であり、次いで、エレクトロルミネセント研究を行うまでデバイスを真空デシケーター中に保存した。

40

【0049】

ITO電極は常に正電極に接続されていた。

【0050】

コンピューター制御 Keithley 2400ソースメーター上で、電流 対 電圧の研究を行った。

【0051】

Insta Spec フォトダイオードアレイシステムモデル77112(Orion)

50

1 Co., Surrey, England) 上のコンピューター制御電荷カップリングデバイスを用いて、エレクトロルミネセントスペクトルを記録した。

【0052】

2. 光ルミネセンス測定

Liconix 4207 NB, He/Cd レーザーの 325 nm 線を使用して、光ルミネセントを励起した。サンプル (0.3 mW cm⁻²) に入射するレーザーのパワーを、Liconix 55PM レーザーパワーメーターによって測定した。Bentham 放射輝度基準 (National Physical Laboratories, England) によって較正された Bentham SPS8, ランプ電流 4,000 A) を使用して、放射輝度の較正を行った。サンプルまたはフィルムについて PL 研究を行った。 10

【0053】

実施例 2 ~ 12 は、本発明のエレクトロルミネセント化合物の合成の実施例であり、実施例 1 は公知の錯体の実施例である。

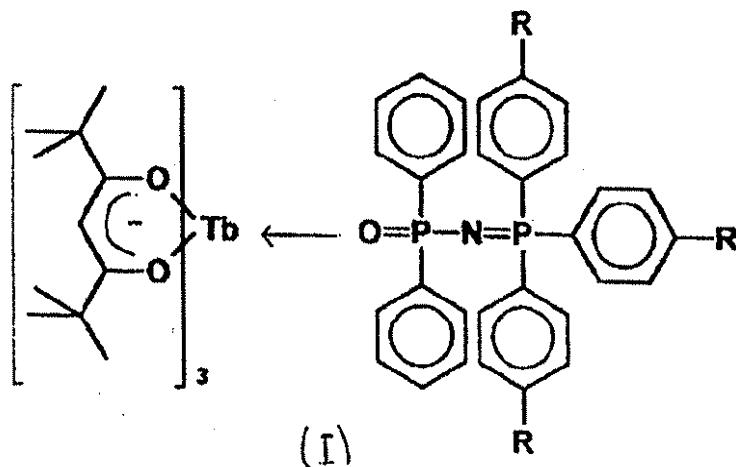
【0054】

実施例 1

トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト) テルビウム (III) [Tb(TMHD)₃] ジフェニルホスホンイミドトリス-フェニルホスホラン- (I) において R は H である。 20

【0055】

【化7】



[Tb(TMHD)₃] (1 mM) を 5 mL トリメチルペンタン中の 1 mM のジフェニルホスフィン酸-アジドと混合し、透明な溶液が得られるまで (約 1 時間)、混合物を加熱還流した。トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト) テルビウム (III) ジフェニルホスホンイミドトリス-フェニルホスホランがほとんど定量的な収率で融点 246 ~ 248 の結晶固体として得られるよう、この溶液を清浄にした。 30

【0056】

実施例 2

トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト) テルビウム (III) ホスホンイミドトリス- (トリルフェニル) ホスホラン- (I) において R は CH₃ である。 40

【0057】

トリス (2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト) テルビウム (III) (0.2 g, 0.28 mmol) とジフェニルホスホンイミドトリス- (トリルフェニル) ホスホラン (0.145 g, 0.28 mmol) を 2.2.4-トリメ 50

チルペンタン中で加熱還流し、全ての固体が溶液中に溶解する(went into)まで(約3時間)行った。次いで、溶液を室温まで冷却した。得られた沈殿物を濾過し、50において真空中で乾燥させ、融点94-98のトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ホスホンイミドトリス-(トリルフェニル)ホスホランの白色固体(0.221g)を得た。

【0058】

実施例3

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(メキシフェニル)ホスホラン-(I)においてRはOC₂H₅である。

10

【0059】

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)(0.2g、0.28mmol)とジフェニルホスホンイミドトリス-(メキシフェニル)ホスホラン(0.159g、0.28mmol)とを2.2.4-トリメチルペンタン中で加熱還流し、全ての固体が溶液中に溶解するまで(約3時間)行った。次いで、溶液を室温まで冷却した。得られた沈殿物を濾過し、50において真空中で乾燥させ、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(メキシフェニル)ホスホランの白色固体(0.211g)を得た。

【0060】

20

実施例4

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(フルオロフェニル)ホスホラン-(I)においてRはFである。

【0061】

トリス-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)(0.2g、0.28mmol)とジフェニルホスホンイミドトリス-(フルオロフェニル)ホスホラン(0.157g、0.28mmol)を2.2.4-トリメチルペンタン中で加熱還流し、全ての固体が溶液中に溶解するまで(約3時間)行った。次いで、溶液を室温まで冷却した。得られた沈殿物を濾過し、50において真空中で乾燥させ、融点104-108のトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリス-(フルオロフェニル)ホスホランの白色固体(0.226g)を得た。

30

【0062】

実施例5

トリス(2,2,6,6'-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)モノ-ジ-(2-ピリジル)ケトン。

【0063】

トリス(2,2,6,6'-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)(0.71g、1mmol)を攪拌しながら40のエタノール(100mL)中に溶解した。ジ-(2-ピリジル)ケトン(0.18g、1mmol)を添加した。この混合物を1時間攪拌し、透明な黄色の溶液を真空中で乾燥させ、トリス(2,2,6,6'-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)テルビウム(III)モノ-ジ-(2-ピリジル)ケトン(収率84%)である淡い黄色の生成物(0.84g)を得た。

40

【0064】

実施例6

ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタン(DBM)ジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホラン

ユーロピウム(III)(DBM)(0.5g、60.2mmol)とジフェニ

50

ルホスホンイミドトリフェニルホスホラン (OPNP) (0.574 g, 1.294 mmol) をオープン中で200 °Cにおいて一緒に融解し1時間その温度で維持した。得られた混合物を熱トルエン (10 ml) 中に溶解し、冷 (氷/水) トリメチルペンタン (150 ml) に滴下し錯体を沈殿させた。沈殿物を濾過し、50 °Cにおいて真空中で乾燥させ、融点272-276 °Cのユーロピウム (III) ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホランの黄色固体 (0.72 g) を得た。

【0065】

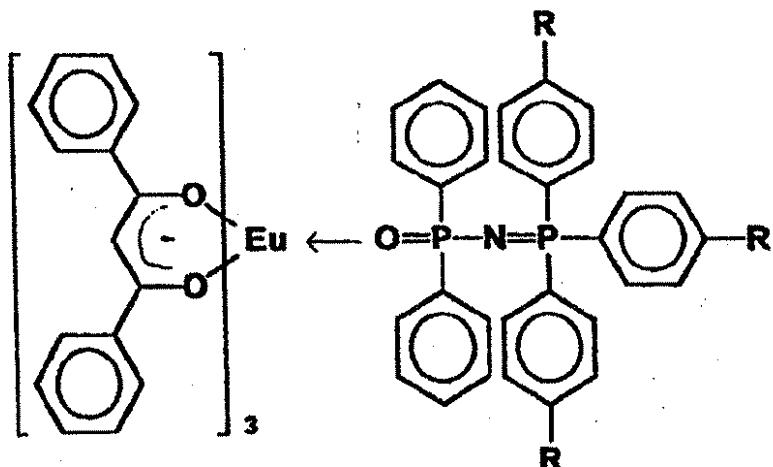
実施例7

ユーロピウム (III) ジベンゾイルメタン (DBM) ジフェニルホスホンイミドトリス (メトキシフェニル) ホスホラン - (II) においてRはOCH₃である。

10

【0066】

【化8】



(II)

ユーロピウム (III) (DBM) (0.5 g, 0.602 mmol) とジフェニルホスホンイミドトリスメトキシホスホラン (OPNPCH₃) (0.683 g, 1.20 mmol) をオープン中で200 °Cにおいて一緒に融解し1時間その温度を維持した。得られた混合物を熱トルエン (10 ml) 中に溶解し、冷 (氷/水) トリメチルペンタン (150 ml) に滴下し、錯体を沈殿させた。沈殿物を濾過し、空気乾燥させ、融点150-154 °Cのユーロピウム (III) ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリメトキシホスホランの黄色固体 (0.503 g) を得た。

30

【0067】

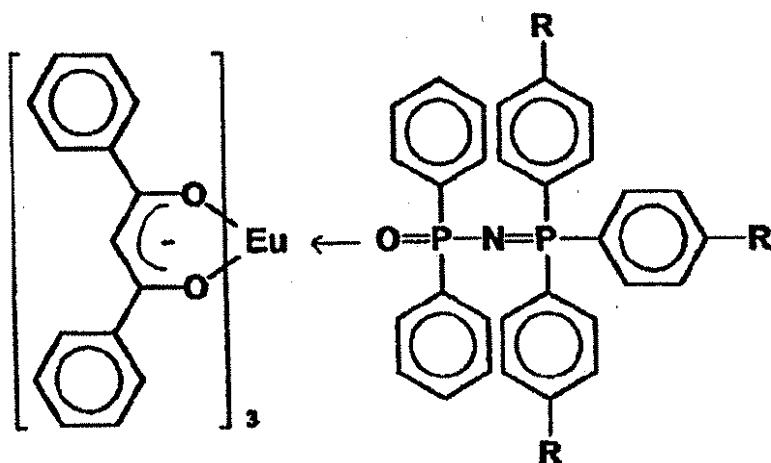
実施例8

ユーロピウム (III) ジベンゾイルメタン (DBM) ジフェニルホスホンイミドトリス (フルオロフェニル) ホスホラン - (II) においてRはFである。

【0068】

40

【化9】



(II)

ユーロピウム(III)(DBM)(0.285 g, 0.343 mmol)とジフェニルジフェニルホスホンイミドトリスフルオロホスホラン(OPNPF)(0.385 g, 0.686 mmol)をオープン中で200において一緒に融解し1時間。その温度を維持した。得られた混合物を熱トルエン(10 ml)中に溶解し、冷(氷/水)トリメチルペンタン(150 ml)に滴下し、錯体を沈殿させた。沈殿物を濾過し、空気乾燥させ、融点218-222のユーロピウム(III)ジベンゾイルメタンジフェニルホスホンイミドトリスフルオロホスホランの黄色固体(0.562 g)を得た。

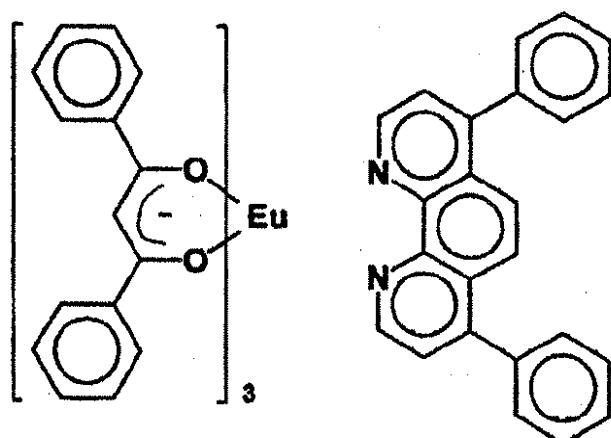
【0069】

実施例9

ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタン(DBM)4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

【0070】

【化10】



ユーロピウム(III)ジベンゾイルメタン(DBM)(0.5 g, 0.6 mmol)をクロロホルム(5 ml)中で4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(0.2 g, 0.6 mmol)と一晩加熱還流した。溶媒を真空中で除去し融点が250より高いユーロピウム(III)ジベンゾイルメタン(DBM)4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンのオレンジ色固体(0.66 g)を得た。

10

20

30

40

50

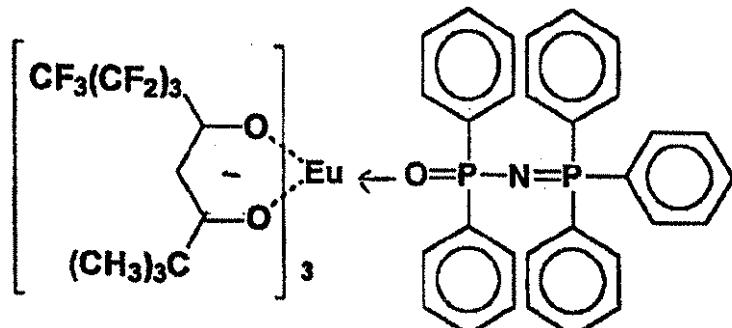
【0071】

実施例10

ユーロピウム(FOD)OPNP

【0072】

【化11】



10

ユーロピウム FOD (0.5 g, 0.482 mmol) と OPNP (0.230 g, 0.484 mmol) をクロロホルム (15 ml) 中に溶解し、得られた溶液を一晩加熱還流した。溶媒を真空中で除去し融点 212 - 214 のユーロピウム (FOD)OPNP の黄色固体を得た。

20

【0073】

実施例11

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム(III)ジフェニルホスホンイミド(phosphonimido)トリフェニルホスホラン。

【0074】

トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム(III) (6.1 g, 19.5 mmol) とジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホラン (4.6 g, 9.5 mmol) をトリメチルベンタン (60 ml) 中で 30 分間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した。放置すると白色の結晶物質を形成した。これをジエチルエーテルから再結晶し、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナト)ジスプロシウム(III)ジフェニルホスホンイミドトリフェニルホスホランを得た。収量: 8 g m., p t. 154。

30

【0075】

実施例12

ビス(イミドテトラフェニルジホスフィン酸)ウラニウムジオキシド。

【0076】

イミドテトラフェニルジホスフィン酸 (4.3 g, 10.3 mmole) と水酸化ナトリウム (0.412 g, 10.3 mmol) を 90% 水性エタノール (100 ml) 中で 60 に加熱した。次いで、ウラニルアセテートを速やかに加え、反応混合物を 20 分間加熱還流した。反応混合物を室温で冷却し、濾過し、エタノール (300 ml) で洗浄し真空中で乾燥させ、ビス(イミドテトラフェニルジホスフィン酸)ウラニウムジオキシド (収量 4.4 g) の黄色固体を得た。

40

【0077】

実施例1~11の生成物はデバイス中で形成し、N. C. Greenham らによる Chemical Physics Letters 241 (1995) 89-96 中の論文に記載される方法に従って、それらの光ルミネセント収率を測定し、その結果を表1に示す。

【0078】

実施例	光ルミネセント収率	
1	8 5 %	
2	9 0 %	
3	9 0 %	
4	9 5 %	
5	4 0 %	
6	9 0 %	
7	3 0 %	
8	5 5 %	
9	6 4 %	10
10	4 3 %	
11	7 7 %	
12	8 7 %	

Tb(HTMHD)₃は、25%の光ルミネセント収率を有し、テルビウム(III)アセチルアセトネート錯体は、20%の光ルミネセント収率を有し、そしてユーロピウム(III)フェナントラネン錯体は19%の光ルミネセント収率を有する。

【0079】

スペクトルは、化合物の色と狭い振動数バンドを示す図1~11に示される。

【0080】

Tb(HTMHD)₃、テルビウム(III)アセチルアセトネート錯体およびユーロピウム(III)フェナントラネン錯体において、リガンドの三重項状態と金属イオンの励起状態との差異は本発明の化合物において0.6 eVより大きいオーダーにあり、テルビウム錯体の場合はその差異は0.4 eV未満またはそれに等しいオーダーであり、そしてユーロピウム錯体の場合は0.3 eV未満またはそれに等しいオーダーであった。

【0081】

明らかなように、高い光ルミネセント収率を有する光ルミネセント材料が作製され得る。

【0082】

実施例13

複合材料デバイスを図13に従って作製し、それらの特性を測定した。この結果を表2に与える。

【0083】

10

20

30

【化12】

表2

系	印加電圧/V Volts	電流/A Amps	最大放射輝度 cdm ⁻²	発光收率 lmw ⁻¹	CIE色	
					X	Y
1	15	11×10^{-3}	540	1.6×10^{-2}	0.31	0.59
2	20	1.5×10^{-5}	3600	60	0.31	0.59
3	18	4×10^{-6}	1935	137	0.31	0.59
4	27	9.7×10^{-3}	1200	2.3	0.31	0.59
5	20	4×10^{-4}	441	0.3	0.64	0.35
6	20	1.0×10^{-3}	9000	0.4	0.65	0.33
7	25	1.5×10^{-2}	50	6.8×10^{-4}	0.65	0.33
8	26	1.4×10^{-2}	100	1.4×10^{-3}	0.47	0.49

10

20

30

表2中

系は以下の層を包含する：

1. ITO | Tb (TMHD)₃ | OPNP | AL
2. ITO | TPD | Tb (TMHD)₃ | OPNP | AL
3. ITO | TPD | Tb (TMHD)₃ | OPNP | ALQ | AL
4. ITO | PANI | Tb (TMHD)₃ | OPNP | AL
5. ITO | TPD | Eu (DBM)₃ | OPNP | AL
6. ITO | TPD | Eu (DBM)₃ | OPNP | ALQ | AL
7. ITO | PANI | Eu (DBM)₃ | OPNP | AL
8. ITO | PANI | Dy (DBM)₃ | OPNP | AL

ここで、ITOはインジウムスズ被覆ガラスであり、PANIはポリアニリンであり、ALQはアルミニウムトリスキノレートであり、そしてTPD、(TMHD)₃、DPNP、(DBM)₃は実施例中に示される通りである。

【図面の簡単な説明】

【0084】

- 【図1】図1は、図を表す。
 【図2】図2は、図を表す。
 【図3】図3は、図を表す。
 【図4】図4は、図を表す。
 【図5】図5は、図を表す。
 【図6】図6は、図を表す。
 【図7】図7は、図を表す。
 【図8】図8は、図を表す。
 【図9】図9は、図を表す。
 【図10】図10は、図を表す。
 【図11】図11は、図を表す。
 【図12】図12は、図を表す。

40

50

【図13】図13は、図を表す。

【図1】

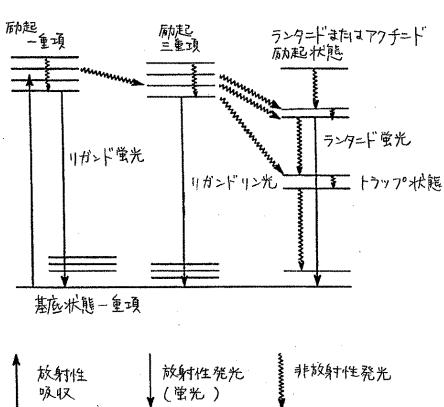
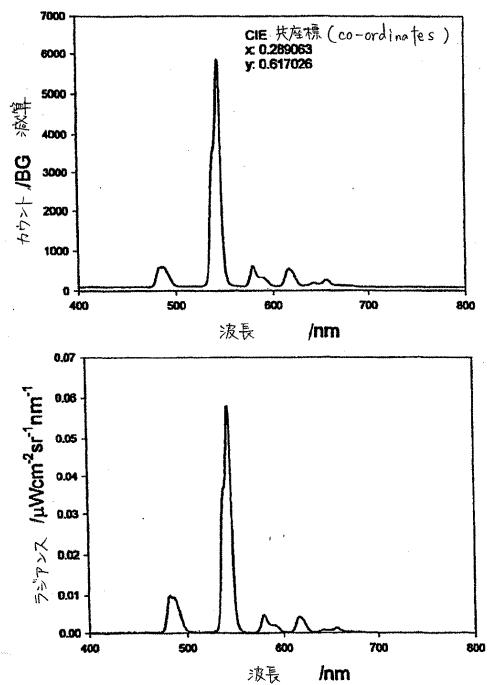


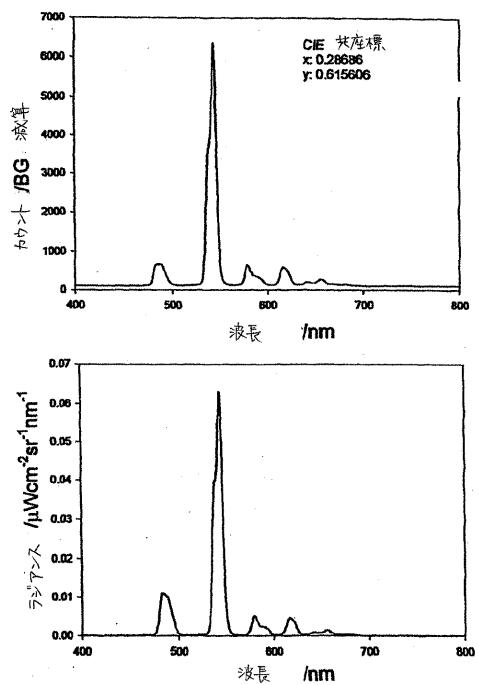
Fig. 1

【図2】



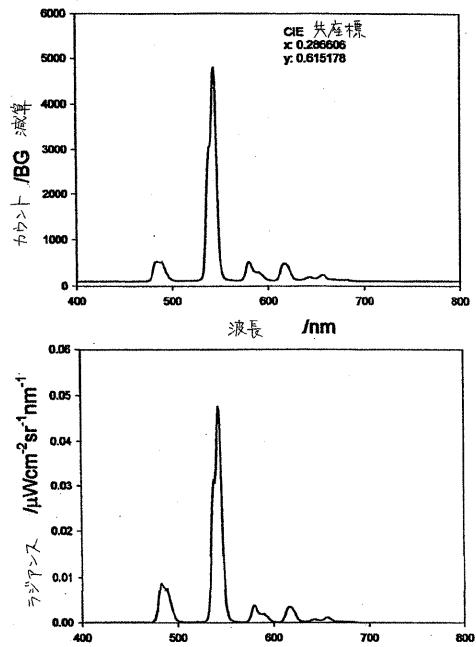
実施例 2

【図3】



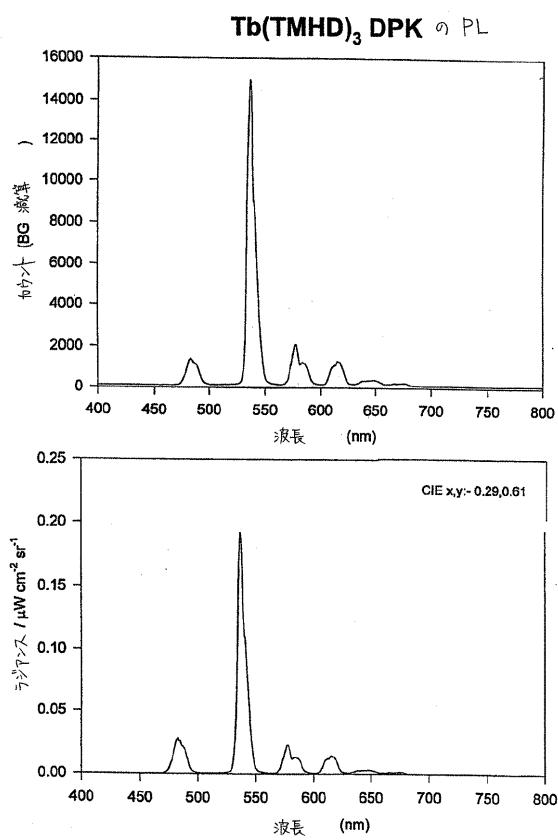
実施例 3

【図4】



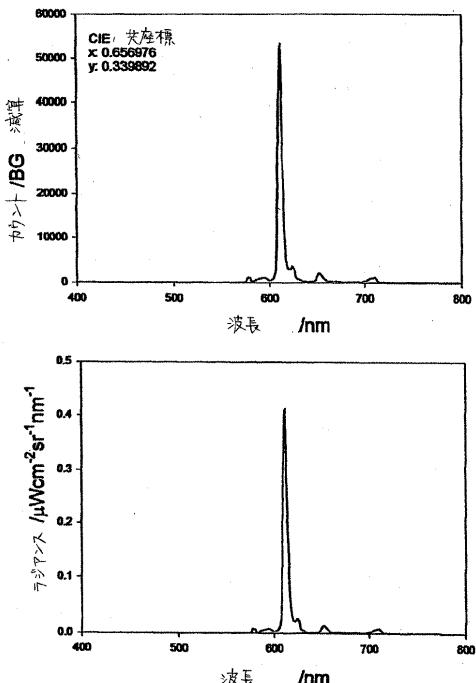
実施例 4

【図5】



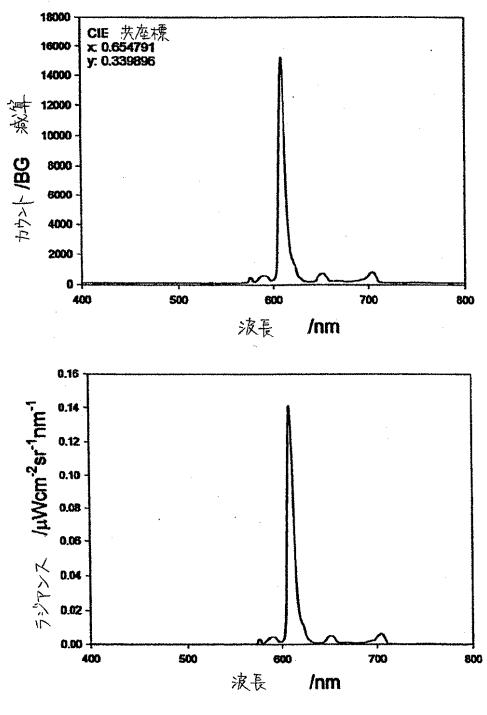
実施例 5

【図6】



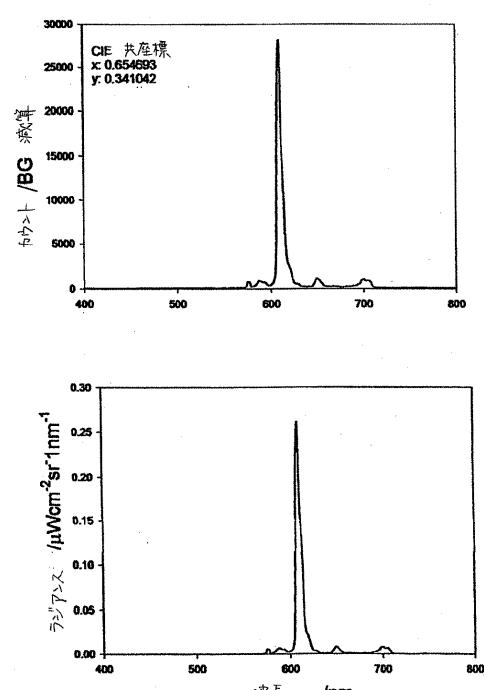
実施例 6

【図7】



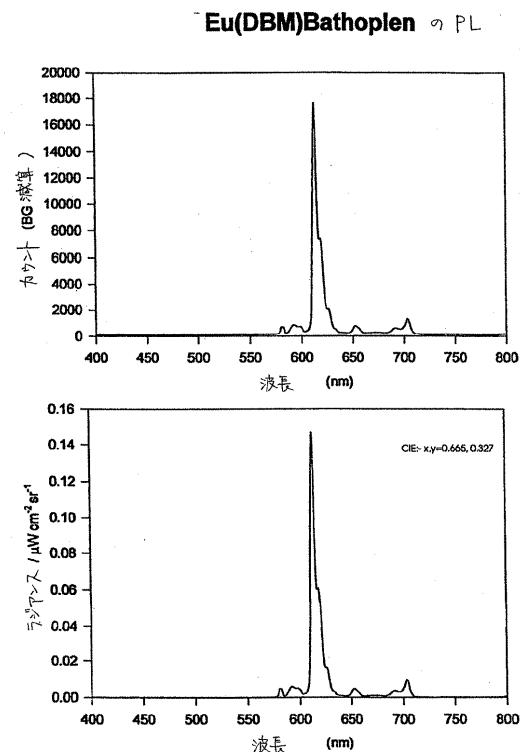
実施例 7

【図8】



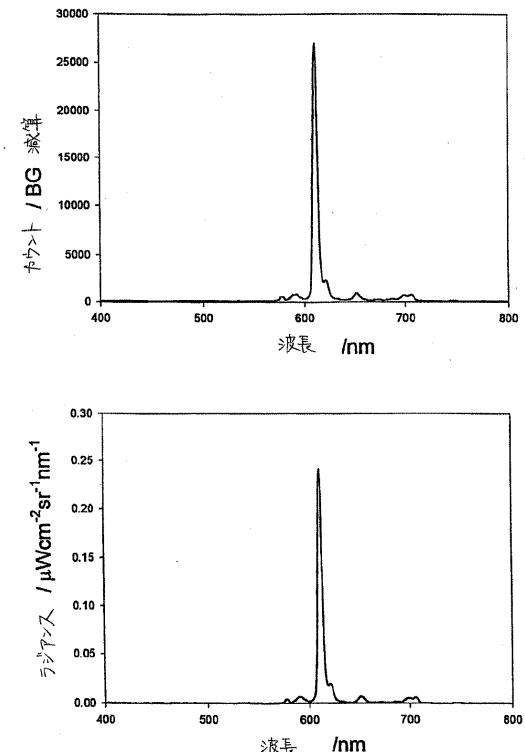
実施例 8

【図9】



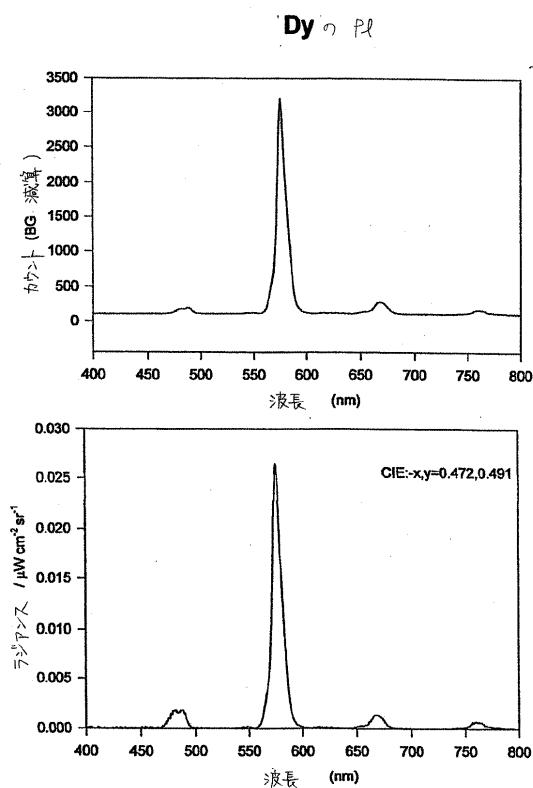
実施例 9

【図10】



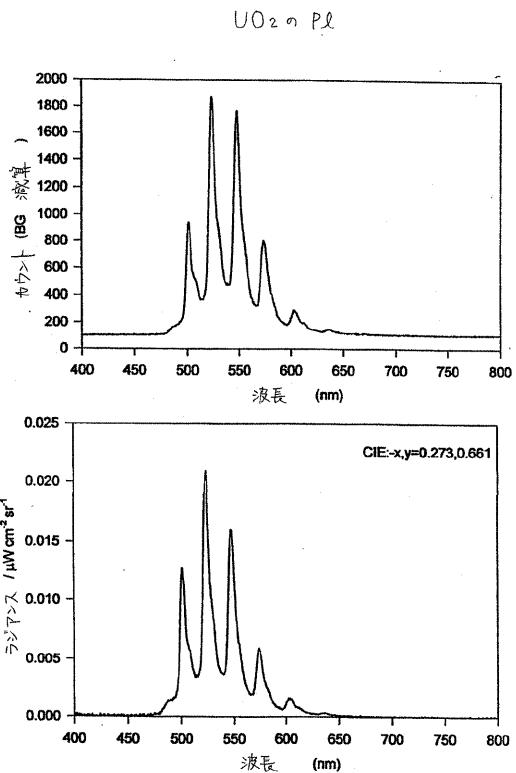
実施例 10

【図11】



実施例 11

【図12】



実施例 12

【図13】

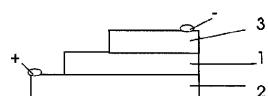


Fig. 13a

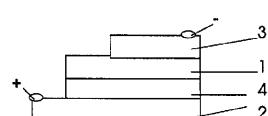


Fig. 13b

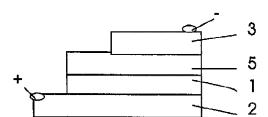


Fig. 13c

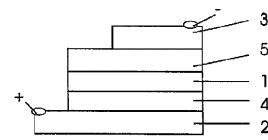


Fig. 13d

フロントページの続き

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平01-256584 (JP, A)
特開平08-319482 (JP, A)
欧州特許出願公開第00556005 (EP, A1)
欧州特許出願公開第00744451 (EP, A1)
特開平01-282291 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/06
H05B33

专利名称(译)	电致发光材料		
公开(公告)号	JP4405561B2	公开(公告)日	2010-01-27
申请号	JP2008042246	申请日	2008-02-22
申请(专利权)人(译)	南岸大学企业Gees的有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	プーパシーカシルガマナサン		
发明人	プーパシーカシルガマナサン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.D H05B33/22.B C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/DD80 3K107/FF12		
代理人(译)	夏木森下		
优先权	1997012483 1997-06-17 GB		
其他公开文献	JP2008141223A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高光致发光效率的电致发光器件。解决方案：具有高光致发光效率的电致发光器件包括透明导电基板，在其上形成一层电致发光材料。电致发光材料是具有大于25%的光致发光效率(PL)的稀土金属，act系元素或过渡金属有机配合物，并且包括选自Sm(III)，Eu(III)，Tb(III)的金属，Dy(III)，Yb(III)，Lu(III)和Gd(III)。

