(19)日本国特許庁(JP) (12) **公開特許公報**(A) (11)特許出願公開番号

特開2003 - 146996

(P2003 - 146996A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51) Int.CI ⁷	識別記号	FI	テーマニ	1-ŀ,	(≸	参考)	
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	В	3	K	0	0	7
			С	4	С	0	5	5
			E	4	Н	0	4	9
			F	4	Н	0	5	0

C 0 7 D213/61 C 0 7 D213/61

審査請求 未請求 請求項の数 260 L (全 33数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 284599(P2001 - 284599)

(22)出願日 平成13年9月19日(2001.9.19)

(31)優先権主張番号 特願2000 - 292492(P2000 - 292492)

(32)優先日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2000 - 292493(P2000 - 292493)

(32)優先日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2000 - 358741(P2000 - 358741) (32)優先日 平成12年11月27日(2000.11.27)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 滝口 隆雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 坪山 明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ

ン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

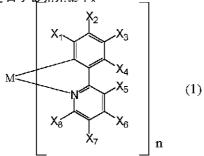
最終頁に続く

(54) 【発明の名称 】 発光素子、表示装置及び発光素子用金属配位化合物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電 劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 一般式1の金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子。



 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される金属配位化 合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光 素子。

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
X_1 & X_2 \\
X_1 & X_3 \\
X_4 & X_5 \\
X_8 & X_7 & & \\
\end{array}$$
(1)

{式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または 3 である。 X, ~ X。はそれぞれ独立して水素原子または 置換基[ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル 基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独 立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアル キル基である。)、炭素原子数2から20の直鎖状また20下記一般式(1)で示されることを特徴とする発光素子 は分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは 隣接しない2つ以上のメチレン基は - O - 、 - S - 、 - $CO - \ \ \ -CO - O - \ \ \ -O - CO - \ \ \ -CH = CH$ - 、 - C C - で置き換えられていてもよく、該アルキ ル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよ い。)を示す。ただし、X₁~X₈のうち少なくとも1つ は水素原子以外の置換基であり、且つX₃、X₃が同時に フッ素原子になることはない。 }

【請求項2】 前記一般式(1)において、X,~X。の うち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であること 30 を特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記一般式(1)において、X₂~X₀の うち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であること を特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記一般式(1)において、X,~X,の うち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であること を特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の発光素

前記一般式(1)において、X₂~X₄の 【請求項5】 うち少なくとも一つが、0.2以上のハメットの置換基 40 定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温である25 におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下で あることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の 発光素子。

【請求項6】 前記一般式(1)において、Mに結合し ている炭素原子に対するX₂~X₄のハメットの置換基定 数の和が0.41以上であり、且つ該金属配位化合物の 常温である25 におけるトルエン中の発光極大波長が 490 n m以下であることを特徴とする請求項1~5の いずれかに記載の発光素子。

*【請求項7】 前記置換基定数の和が0.50以上であ ることを特徴とする請求項6に記載の発光素子。

【請求項8】 ハメットの置換基定数が0.2以上の置 換基を有し、且つ常温である25 におけるトルエン中 の発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物 を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素

【請求項9】 ハメットの置換基定数がそれぞれ0.2 以上の置換基を複数有することを特徴とする請求項8に 10 記載の発光素子。

【請求項10】 前記金属配位化合物を含む有機化合物 層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧 を印加することにより発光する電界発光素子であること を特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の発光素

【請求項11】 請求項1~10のいずれかに記載の発 光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴 とする表示装置。

【請求項12】 発光素子用金属配位化合物であって、 用金属配位化合物。

【化2】

$$\begin{array}{c|c}
X_2 \\
X_1 \\
X_3 \\
X_4 \\
X_5 \\
X_7 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
X_1 \\
X_4 \\
X_5 \\
X_7 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
X_1 \\
X_6 \\
X_7 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
X_1 \\
X_6 \\
X_7 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
X_1 \\
X_6 \\
X_7 \\
\end{array}$$

{式中MはIr, RhまたはPdであり、nは2または 3 である。 X, ~ X。はそれぞれ独立して水素原子または 置換基[ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル 基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独 立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアル キル基である。)、炭素原子数2から20の直鎖状また は分岐状のアルキル基(該アルキル基中の1つもしくは 隣接しない2つ以上のメチレン基は - O - 、 - S - 、 -CO-, - CO-O-, - O-CO-, - CH = CH - 、 - C C - で置き換えられていてもよく、該アルキ ル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよ い。)を示す。ただし、X₁~X₈のうち少なくとも1つ は水素原子以外の置換基であり、且つX。、X。が同時に フッ素原子になることはない。 }

【請求項13】 前記一般式(1)において、X,~X。 のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であるこ とを特徴とする請求項12に記載の発光素子用金属配位 化合物。

*50 【請求項14】 前記一般式 (1) において、 X _x ~ X _a 3

のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であるこ とを特徴とする請求項12または13に記載の発光素子 用金属配位化合物。

【請求項15】 前記一般式(1)において、X,~X, のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であるこ とを特徴とする請求項12~14のいずれかに記載の発 光素子用金属配位化合物。

【請求項16】 前記一般式(1)において、X₂~X₄ のうち少なくとも一つが、0.2以上のハメットの置換 基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温である25 10 求項21記載の発光素子。

におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下 であることを特徴とする請求項12~15のいずれかに 記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項17】 前記一般式(1)において、Mに結合 している炭素原子に対するX₂~X₄のハメットの置換基 定数の和が0.41以上であり、且つ該金属配位化合物 の常温である25 におけるトルエン中の発光極大波長 が490nm以下であることを特徴とする請求項12~ 16のいずれかに記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項18】 前記置換基定数の和が0.50以上で20 用金属配位化合物。 あることを特徴とする請求項17に記載の発光素子用金 属配位化合物。

【請求項19】 発光素子用金属配位化合物であって、 ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且 つ常温である25 におけるトルエン中の発光極大波長 が490nm以下であることを特徴とする発光素子用金 属配位化合物。

【請求項20】 ハメットの置換基定数がそれぞれ0. 2以上の置換基を複数有することを特徴とする請求項1 9に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項21】 下記一般式(2)で示される金属配位 化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発 光素子。

【化3】

$$X_1$$
 X_2 X_2 X_3 X_4 X_4 X_5 X_6

[式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2 または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン 基(該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つの メチレン基は - O - 、 - S - 、 - C O - で置き換えられ ていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子 数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換 されていてもよい。)を示す。X,、X,はそれぞれ独立 から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20 の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の 1 つもしくは隣接しない 2 つ以上のメチレン基は - O -, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, - CH = CH - 、 - C C - で置き換えられていてもよ く、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換され ていてもよい。)を示す。]

【請求項22】 前記一般式(2)において、 X_1 、 X_2 の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請

【請求項23】 前記金属配位化合物を含む有機化合物 層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧 を印加することにより発光する電界発光素子であること を特徴とする請求項21または22に記載の発光素子。

【請求項24】 請求項21~23のいずれかに記載の 発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特 徴とする表示装置。

【請求項25】 発光素子用金属配位化合物であって、 下記一般式(2)で示されることを特徴とする発光素子

【化4】

$$X_1$$
 X_2 X_2 X_3 X_4 X_4 X_5 X_6

30 [式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2 または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン 基(該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つの メチレン基は - 〇 - 、 - S - 、 - CO - で置き換えられ ていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子 数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換 されていてもよい。)を示す。X,、X。はそれぞれ独立 して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1 から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20 の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の 40 1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は - 0 -, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, - CH = CH - 、 - C C - で置き換えられていてもよ く、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換され ていてもよい。)を示す。]

【請求項26】 前記一般式(2)において、X₁、X₂ の少なくとも一方が水素原子であることを特徴とする請 求項25記載の発光素子用金属配位化合物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 50 【発明の属する技術分野】本発明は、発光素子用金属配

5

位化合物及びそれを用いた発光素子及び表示装置に関するものであり、さらに詳しくは前記一般式(1)あるいは(2)で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】有機 E L 素子は、高速応答性や高効率の ている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底発光素子として、応用研究が精力的に行われている。そ 状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重の基本的な構成を図 1 (a)・(b)に示した[例えば 項励起子を経由した蛍光発光を利用するのでなく、三重 Macromol.Symp.125,1~48(1910 項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討が 97)参照]。 なされている。発表されている代表的な文献は、文献

【0003】図1に示したように、一般に有機 EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さ20な金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、以下に示すA1q3)が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体(代表例は、以下に示す - NPD)など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】以上の構成をした素子は整流性を示し、金30属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12/ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】さらに、図1(b)では、図1(a)の金 属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設け40

られている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】これまで、一般に有機EL素子に用いられ ている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底 状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重 項励起子を経由した蛍光発光を利用するのでなく、三重 なされている。発表されている代表的な文献は、文献 1: Improved energy transfe in electrophosphorescen device(D.F.O'Brien5、App lied Physics Letters Vol 74, No3 p422(1999))、文献2: Ve ry high-efficiencygreen o rganic light-emitting dev icesbasd on electrophosph orescence (M.A.Baldob, Appl ied Physics Letters Vol 7 5, No1 p4(1999))である。

【0010】これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、以下に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

A1 q3:アルミ-キノリノール錯体

- N P D : N 4 , N 4 ' - D i - n a p h t h a l e n - 1 - y l - N 4 , N 4 ' - d i p h e n y l - b i p h e n y l - 4 , 4 ' - d i a m i n e

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole -biphenyl

B C P: 2,9 - dimethyl - 4,7 - diphenyl - 1,10 - phenanthroline P t O E P: 白金 - オクタエチルポルフィリン錯体 I r (ppy)3: イリジウム - フェニルピリジン錯体 【0011】

【化5】

Alq3

$$\alpha$$
 -NPD

Alq3

 CBP
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_6
 C_2H_6

【0012】文献1,2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に - NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)3を混入して構成したものである。

【0013】りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光効率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の効率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光効率が期待できる。

【0014】他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報(有機EL素子及びその製造方法)、特開平11-256148号公報(発光材料およびこれを用いた有機EL素子)、特開平8-319482号公報(有機エレクトロルミネッセン

ト素子)等がある。

【0015】また、Inorg.Chem.,1991,30,1685-1687.には無置換イリジウム-フェニルピリミジン錯体および6種の置換イリジウム-フェニルピリミジン錯体が記載されているが、溶液の発光スペクトルの最も短波長側のピ-ク波長などが記載されているだけで、有機EL素子に関連する記載は全くない。

の理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1 【0016】また、第61回応用物理学会学術講演会講 重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3 10 演予稿集,第三分冊,P1117,6p-ZH-1(2 である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から 000年)には本発明に近いメチル基置換したイリジウ 基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出してい ム-フェニルピリミジン錯体が記載されている。

【0017】また、Polymer Preprints,2000,41(1),770-771.には本発明に近い4-位および5-位がフッ素原子で置換したイリジウム-フェニルピリミジン錯体(金属配位化合物Aとする。)が記載されている。

[0018]

【発明が解決しようとする課題】上記、りん光発光を用20 いた有機 E L 素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微

9

細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0019】いずれにしても、りん光発光素子は、高発 光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0020】そこで、本発明は、高効率発光で、長い期以下であること、間高輝度を保つ(通電劣化が小さい)発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。また、その様な発光素子及び表示装置に用いられる金属配位化合物を提供することを目的とする。尚、求める性能によって値は異なることを目的とする。尚、求める性能によって値は異ないまであり、且つ該会の話ではあるが、例えば、入力電流値に対する発光効率10ことが好ましい。が1cd/W以上を高効率といったり、また初期輝度1ことが好ましい。「0026】本列の0cd/m²で発光させた場合の輝度半減期間が50以上の置換基を利力さいという。

[0021]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子を提供する。

[0022]

【化6】

$$X_{1}$$

$$X_{2}$$

$$X_{3}$$

$$X_{4}$$

$$X_{5}$$

$$X_{6}$$

$$X_{7}$$

$$n$$

$$(1)$$

【 0 0 2 3 】 { 式中MはI r , R hまたはP d であり、 30 n は 2 または 3 である。 $X_1 \sim X_3$ はそれぞれ独立して水素原子または置換基 [ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、トリアルキルシリル基(該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数 1 から 8 の直鎖状または分岐状のアルキル基である。)、炭素原子数 2 から 2 0 の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の 1 つもしくは隣接しない 2 つ以上のメチレン基は - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C O - O - 、 - O - C O - 、 - C H = C H - 、 - C C - で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換され 40 ていてもよい。)を示す。ただし、 $X_1 \sim X_3$ のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の置換基であり、且つ X_2 、 X_3 が同時にフッ素原子になることはない。 }

【 0 0 2 4 】本発明の発光素子は、前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_8$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式(1)において、 $X_5 \sim X_8$ のうち少なくとも1つが水素原子以外の置換基であること、前記一般式(1)において、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも二つが水素原子以外の置換基であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】 また、前記一般式 (1) において、 X_2 ~ X_4 のうち少なくとも一つが、 0 . 2 以上のハメットの 置換基定数を有し、且つ該金属配位化合物の常温である 2 5 におけるトルエン中の発光極大波長が 4 9 0 n m 以下であること、前記一般式 (1) において、Mに結合している炭素原子に対する X_2 ~ X_4 のハメットの置換基定数の和が 0 . 4 1 以上、より好ましくは 0 . 5 0 以上であり、且つ該金属配位化合物の常温である 2 5 におけるトルエン中の発光極大波長が 4 9 0 n m以下である

【0026】本発明は、ハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且つ常温である25 におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物を含む有機化合物層を有する他の発光素子を提供し、ハメットの置換基定数がそれぞれ0.2以上の置換基を複数有することが好ましい。

【0027】また、上記発光素子は、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界20発光素子であることが好ましい。

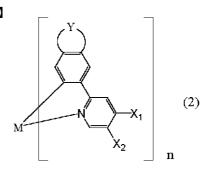
【0028】更に、本発明は、上記発光素子と該発光素 子を駆動する部分を有する表示装置を提供する。

【0029】また、本発明は、上記一般式(1)で示される発光素子用金属配位化合物、及びハメットの置換基定数が0.2以上の置換基を有し、且つ常温である25におけるトルエン中の発光極大波長が490nm以下である金属配位化合物を提供する。

【0030】また、本発明は、下記一般式(2)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する更に他30 の発光素子を提供する。

[0031]

【化7】



【0032】[式中MはIr,Pt,RhまたはPdであり、nは2または3である。Yは炭素原子数2から4のアルキレン基(該アルキレン基中の1つもしくは隣接しない2つのメチレン基は-O-、-S-、-CO-で置き換えられていてもよく、該アルキレン基中の水素原子は炭素原子数1から10の直鎖状または分岐状のアルキル基に置換されていてもよい。)を示す。X₁、X₂はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該ア

(7)

12

ルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレ ン基は - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C O - 、 - O - CO-、- CH = CH - 、- C C - で置き換えられ ていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子 に置換されていてもよい。)を示す。]

11

【0033】本発明の更に他の発光素子は、前記一般式 (2)において、X,、X,の少なくとも一方が水素原子 であることが好ましい。

【0034】また、前記金属配位化合物を含む有機化合 物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電10 りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の 圧を印加することにより発光する電界発光素子であるこ とが好ましい。

【0035】更に、本発明は、上記更に他の発光素子と 該発光素子を駆動する部分を有する表示装置を提供す

【0036】また、本発明は、上記一般式(2)で示さ れる発光素子用金属配位化合物を提供する。

[0037]

【発明の実施の形態】発光層が、キャリア輸送性のホス ト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励 20 起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいく つかの過程からなる。

- 1.発光層内での電子・ホールの輸送
- 2. ホストの励起子生成
- 3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
- 4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
- 5. ゲストの三重項励起子生成

6. ゲストの三重項励起子 基底状態時のりん光発光 【0038】それぞれの過程における所望のエネルギー 移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0039】EL素子の発光効率を高めるためには、発 光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言う までもない。しかしながら、ホスト - ホスト間、あるい はホスト - ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的に できるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣 化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発 光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光 材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0040】そこで本発明者らは種々の検討を行い、前 記一般式(1)で示される金属配位化合物(以下、材料 40 (1)と称する場合がある)を発光中心材料に用いた有 機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い 期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。 【0041】前記一般式(1)で示される金属配位化合

物のうち、X、~X。のうち少なくとも二つが水素原子以 外の置換基である場合が好ましい。また、X₂~X₂のう ち少なくとも1つが水素原子以外の置換基である場合及 び/またはX,~X。のうち少なくとも二つが水素原子以 外の置換基である場合が好ましい。

【0042】この材料(1)である金属配位化合物は、*50【0048】

りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重 項状態のMLCT(Metal-to-Ligand charge tlansfer)励起状態か *励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に 遷移するときにりん光発光が生じる。

【0043】材料(1)のりん光収率は、0.1から 0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~60µse c と短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素 子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、 分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下す ると言う問題があった。この材料(1)は、高りん光収 率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適 した材料である。尚、りん光収率は、F(m)/F $(s) = S(m) / S(s) \cdot A(s) / A(m) h$ ら、F(m)を求める。Fは発光材料のりん光収率で、 Sは発光材料の光励起の発光スペクトル積分強度で、A は励起する光の波長の吸収スペクトルで、 s はりん光収 率既知の材料で、mは未知の材料を示す。

【0044】また、この材料(1)である金属配位化合 物の置換基X、~X。を換えることにより発光波長を調節 することが可能であることが判明した。これに関連して 490nm以下に発光極大波長を持つことが要求される 青色発光材料を探索するために種々のりん光発光性金属 配位化合物を検討した。その結果、ハメットの置換基定 数が0.2以上の置換基を導入することが発光極大波長 の短波長化に非常に有効であることを見出した。

【0045】以下に本発明の一般式(1)で示される金 属配位化合物を例として説明する。次式で示される金属 30 配位化合物のイリジウム金属に結合している炭素原子に 注目し、この炭素原子に対する置換基X。、X。、X。の ハメットの置換基定数と金属配位化合物のトルエン溶液 の室温、つまり25 における発光極大波長の関係を調 べた。

[0046]

【化8】

$$\begin{pmatrix} X_3 & X_4 \\ X_2 & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

【0047】X。およびX。についてはメタ位に対するハ メットの置換基定数 mを用い、X₃についてはパラ位 に対するハメットの置換基定数 pを用いた。置換基が 複数存在する場合はそれぞれの置換基定数の和を用い た。ここでは化学の領域増刊122号「薬物の構造活性 相関」, 出版社: 南江堂の96ページから103ページ の表 1 に記載されたハメットの置換基定数 mおよび pを使用した。一部の置換基定数を表1に示す。

【表1】

m l4: ++	Hammett	: の定数
置換基	σp	σm
F	0.06	0.34
C1	0. 23	0.37
CF ₃	0. 54	0.43

【0049】たとえば、例示化合物(121)(X。= F, X = CF) についてハメットの置換基定数 を計 算すると0 . 3 4 + 0 . 5 4 = 0 . 8 8 となる。同様に 10 合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検 して例示化合物(1),(32),(122),(11 1)および金属配位化合物Aについてハメットの置換基 定数を求めた。この計算結果とトルエン溶液の発光極 大波長を表2にまとめた。また、表2の結果を、横軸に ハメットの置換基定数 、縦軸に発光極大波長をとった グラフに示した(図2)。

[0050]

【表2】

₽.	18 4 4		
	化合物	σ	発光極大波長(nm)
	例示化合物(1)	0.06	522
	金属配位化合物 A	0. 40	505
	例示化合物(32)	0. 54	487
	例示化合物(122)	0. 68	471
ľ	例示化合物(121)	0. 88	466
Ī	例示化合物(111)	0. 91	479

【0051】図2から明らかなように、ハメットの置換 基定数 の大きい置換基を導入することが発光極大波長 の短波長化に非常に有効である。さらにハメットの置換 基定数の和が0.41以上、より好ましくは0.50以 上の場合に青色発光材料に適している。また、本発明の 30 遷移するときにりん光発光が生じる。 金属配位化合物以外の金属配位化合物においても、同様 の効果が期待できる。以上のような観点からも、本発明 の金属配位化合物は EL 素子の発光材料として適してい る。

【0052】さらに、以下の実施例に示すように、通電 耐久試験において、本発明の化合物は、安定性において も優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の 特徴である置換基が導入されたことによりホスト材料な どとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の 原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考え 40 られ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が 向上したものと考えている。また、前述の第61回応用 物理学会学術講演会講演予稿集,第三分冊, P 1 1 1 7,6p-ZH-1(2000年)に記載されたメチル 基置換したイリジウム - フェニルピリミジン錯体のメチ ル基は、本発明のエチル基やメトキシ基などに比べて嵩 高さが小さく、本発明のハロゲン原子やトリフルオロメ チル基やメトキシ基などに比べて電子効果(電子供与性 や電子吸引性で分子に極性を持たせる効果)も小さいた

110

【0053】また後で実施例で示すように、Polym er Preprints, 2000, 41(1), 7 70-771. に記載された4-位および5-位をフッ 素原子で置換したイリジウム - フェニルピリミジン錯体 に比べて、本発明の金属配位化合物を用いた発光素子の 方が高い耐久性を有することが明らかとなった。

【0054】また、りん光発光材料の場合、発光特性 が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場 討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子 の極性の強さ、温度、固体 / 液体に依存するので、フォ トルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映 しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一 部の特性を除いてEL特性を見積もることは一般にでき

【0055】また、本発明者らは種々の検討を行い、前 記一般式(2)で示される金属配位化合物(以下、材料 (2)と称する場合がある)を発光中心材料に用いた有 20 機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い 期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。 【0056】前記一般式(2)で示される金属配位化合 物のうち、X、X。の少なくとも一方が水素原子である 場合が好ましい。

【0057】この材料(2)である金属配位化合物は、 りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重 項状態のMLCT*(Metal-to-Ligand charge tlansfer)励起状態か *励起状態と考えられる。これらの状態から基底状態に

【0058】光励起によるフォトルミネッセンスからの 発光実験により、りん光収率およびりん光発光寿命が得 られる。この材料(2)のりん光収率は、0.15から 0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~40µse c と短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素 子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、 りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の 分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下す ると言う問題があった。この材料(2)は、高りん光収 率を有し、短りん光寿命をもつ E L 素子の発光材料に適 した材料である。また、前記一般式(2)で示される金 属配位化合物のアルキレン基Yや置換基X、、X。を換え ることにより発光波長を調節することが期待できる。以 上のような観点からも、この材料(2)の金属配位化合 物はEL素子の発光材料として適している。尚、りん光 収率は、材料(1)について説明したのと同様にして求 める。

【0059】さらに、以下の実施例に示すように、通電 耐久試験において、この材料(2)の化合物は、安定性 め本発明の分子間相互作用を制御する効果が期待できな 50 においても優れた性能を有することが明らかとなった。

(9)

特にアルキレン基Yや置換基が導入されたことによる分 子間相互作用により、ホスト材料などとの分子間相互作 用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合 体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減 少したりすることにより素子特性が向上したものと考え ている。

15

【0060】本発明の発光素子は、図1に示す様に、材 料(1)あるいは材料(2)である金属配位化合物を含 む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該 電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素 10 【0062】<実施形態1>実施形態1は、材料(1) 子であることが好ましい。

【0061】本発明で示した高効率な発光素子は、省工 ネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応 用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、 液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装 置としては、省エネルギーや高視認性・軽量なフラット

*パネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの 光源としては、現在広く用いられているレーザビームプ リンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換 えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ 上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画 像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を 大幅に減少することができる。照明装置やバックライト に関しては、本発明による省エネルギー効果が期待でき る。

とその発光素子に関する。本発明で用いられる前記一般 式(1)で示される金属配位化合物の合成経路をイリジ ウム配位化合物を例として示す。

【0063】配位子Lの合成

[0064]

【化9】

【0065】イリジウム配位化合物の合成

[0066]

3 X L Ir(CH₃COCHCOCH₃)₃ $Ir(L)_3$

*【化10】

【0067】または *【化11】 [0068]

【0069】Rh配位化合物はイリジウム配位化合物と

同様の方法で合成できる。

【0071】Pd配位化合物の合成法 [0072]

【0073】以下本発明に用いられる金属配位化合物の 具体的な構造式を以下に示す。但し、これらは、代表例 を例示しただけで、本発明は、これに限定されるもので はない。 [0074] 【表3】

		(10)							特	開 2
					18					
No.	М	n	X	X ₂	X ₃	X_4	X ₅	X ₆	X ₇	XΒ
(1)	lr	3	Н	Н	F	Н	Н	Н	Н	Н
(2)	1r	3	Н	F	H	Н	H	Н	Н	H
(3)	lr	3	Н	Н	<u>Cl</u>	Н	Н	H	Н	Н
(4)	lr	3	H	H	F	Н	H	OCH3	Н	H
(5)	<u>Ir</u>	3	H	H	F	<u>H</u>	Н	H	Br H	H
(6)	lr	3	H	C ₂ H ₅	H	Н	Н			
(7)	Ir	3	H	Н	NO ₂	Н	Н	Н	Н	Н
(8)	lr	3	Н	H	NO ₂	Н	H	Н	CF ₃	Н
(9)	Ir	3	н	Н	NO ₂	Н	H	NO ₂	Н	Н
(10)	Ir	3	н	н	NO ₂	Η	Ξ	OC ₁₁ H ₂₃	Н	Н
(11)	Îr	3	Н	Н	C ₃ H ₇	Н	Η	Н	Н	Н
(12)	İr	3	Н	C₂H₅	OCH ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(13)	lr	3	Н	Н	C₃H₁	Н	Η	OC₄H ₉	Н	Н
(14)	Ir	3	Н	C ₂₀ H ₄₁	Н	Н	Н	Н	H	Н
(15)	Ir	3	Н	Н	OCH ₃	Н	Н	Н	I	Н
(16)	Īr	3	Н	OCH ₃	OCH ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(17)	Ir	3	Н	Н	OCH(CH₃) ₂	Н	Н	Н	Η	Н
(18)	Ir	3	Н	Н	OC₅H ₁₁	Н	Н	Н	Н	Н
(19)	Ir	3	Н	Н	OC ₁₆ H ₃₃	Н	Н	Н	Н	Н
(20)	İr	3	Н	Н	OCH ₃	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(21)	Ir	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(22)	Ir	3	Н	Н	OC ₁₀ H ₂₁	Н	Н	NO ₂	Н	Н
(23)	Ir	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н	н	CF ₃	Н
(24)	Ir	3	Н	Н	SCH₃	Н	Н	Н	Н	Н
(25)	İr	3	Н	OCH ₂ CH=CH ₂	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(26)	İr	3	Н	Н	OCH₂C≡CCH₃	Н	Н	Н	Н	Н
(27)	İr	3	Н	Н	COCH₃	Н	Н	Н	Н	Н
(28)) Ir	3	Н	Н	COCH₃	Н	Н	NO ₂	Н	Н
(29)] Ir	3	Н	Н	COCH₃	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(30)) Ir	3	Н	Н	COCH₃	Н	Н	OCH3	H	Н

[0075] 【表4】

					(11)			特	開20() 3 -
No.	м	n	X ₁	X ₂		X ₄	X ₅	X ₆	Х,	Χ ₈
(31)	Îr	3	Н	H	COC ₉ H ₁₉	Н	н	H	H	H
(32)	Ìr	3	Н	Н	CF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(33)	Īr	3	Н	Н	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(34)	Ir	3	Н	н	CF₃	Н	Н	NO ₂	H	Н
(35)	İr	3	Н	Н	CF₃	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н
(36)	Ir	3	Н	C₃F ₇	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(37)	İr	3	Н	Н	OCF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(38)	Īr	3	Н	OCF ₃	Н	Н	Н	Н	I	н
(39)	Îr	3	Н	н	OCF ₃	Н	Н	NO ₂	Ι	Н
(40)	Īr	3	Н	Н	OCF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(41)	Ir	3	Н	Н	OCF ₃	Н	I	OCH₃	H	Н
(42)	lr	3	Н	H	OCH ₂ C ₃ F ₇	Н	H	Н	I	Н
(43)	Ir	3	Η	O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅	Н	Н	Н	Н	I	Н
(44)	Ir	3	Н	Н	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	Н	Н	Н	Ι	Н
(45)	Ir	3	Н	Н	COOC₂H₅	Н	Н	н	I	Н
(46)	lr	3	H	OCOCH₃	Н	Н	Н	Н	Ι	Н
(47)	Ir	3	Н	Н	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	Н	Н	Н	C ₅ F ₁₁	Н
(48)	Ir	3	Н	Н	Н	Н	Н	OCH₃	Ι	H
(49)	Ir	3	H	Н	H	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(50)	Īr	3	Н	Н	Ħ	Н	Н	H	NO ₂	Н
(51)	Īr	3	Н	H	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	H	Η	Н
(52)	Ir	3	Н	Н	Si(CH ₃)₂C₄H ₉	Н	Н	H	Н	Н
(53)	Ir	3	H	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	Н	Н	Н	H	Η	Н
(54)	I r	3	H	Н	Si(C ₂ H ₅) ₃	Н	Н	H	Н	Н
(55)	Ir	3	Н	Н	Н	Н	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃	Η	Н
(56)	Ir	3	H	C₂H₅	och₃	Н	Η	OCH₃	Ι	Н
(57)	lr	3	Н	F	Н	F	Н	OCH₃	Η	Н
(58)	I r	3	포	F	Н	F	H	OCH₃	CF ₃	Н
(59)	Ir	3	Н	H	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	Н	Br	Н
(60)	Ir	3	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH₃	Н	Н	Н	Н	Н

[0076] 【表5】

					(12)			‡	寺開 2	0 0
No.	М	n	X ₁	X ₂	22 X ₃	X ₄	X ₅	X _e	X ₇	X ₈
(61)	Rh	3	Н	Н	F	Н	Н	H	Н	Н
(82)	Rh	3	F	F	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(63)	Rh	3	Н	Н	F	Н	Н	OCH₃	Н	H
(64)	Rh	3	Н	Н	NO ₂	Н	Н	Н	Ι	Н
(65)	Rh	3	Ŧ	Н	NO ₂	Н	I	OC ₈ H ₁₇	Η	Н
(66)	Rh	3	I	Н	C₂H₅	Н	Н	Н	Н	Н
(67)	Rh	3	Н	C₂H₅	OCH₃	Н	Н	Н	I	Н
(68)	Rh	3	I	C ₁₂ H ₂₅	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(69)	Rh	3	H	C₃H ₇	Н	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(70)	Rh	თ	Н	н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н	н	Н	Н
(71)	Rh	3	Н	Н	OC ₁₅ H ₃₁	Н	Н	Н	Н	Н
(72)	Rh	3	Н	Н	OC ₆ H ₁₃	Н	Н	NO ₂	Н	Н
(73)	Rh	3	Н	Н	OCH₃	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(74)	Rh	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(75)	Rh	3	H	Н	OCH2CH=CH2	Н	Н	Н	Н	Н
(78)	Rh	3	I	OC≣CC₄H ₉	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(77)	Rh	3	Н	Н	SC₂H₅	Н	Н	Н	Н	Н
(78)	Rh	3	Н	Н	SCH₃	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(79)	Rh	3	Н	SCH₃	SCH₃	Н	Н	Н	Н	Н
(80)	Rh	3	Н	Н	COCH₃	Н	Н	Н	Н	Н
(81)	Rh	3	Н	Н	COCH ₃	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(82)	Rh	3	Н	Н	CF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(83)	Rh	3	Н	Н	CF ₃	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	Н
(84)	Rh	3	Н	Н	OCF ₃	Н	Н	H	CF ₃	Н
(85)	Rh	3	Н	Н	OCH ₂ C ₄ F ₉	Н	Н	Н	Н	Н
(86)	Rh	3	Н	Н	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅	Н	Н	Н	Н	Н
(87)	Rh	3	Н	Н	Н	Н	Н	OCH₃	Н	Н
(88)	Rh	3	Н	Н	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(89)	Rh	3	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃	Н	Н	Н	Н	Н	Н
(90)	Rh	3	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH ₃	Н	Н	Н	Н	Н

[0077] 【表6】

	(13) 28									詩開 2 (
No.	М	n	Χı	X ₂	X ₃	Χ ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
(91)	Pd	2	Н	Н	F	Н	Н	Н	Н	Н
(92)	Pd	2	Н	F	Н	F	Н	Н	Н	_н_
(93)	Pd	2	Н	Н	F	Н	Н	OC ₇ H ₁₅	Н	Н
(94)	Pd	2	Н	Н	NO ₂	H	Н	Н	Н	н_
(95)	Pd	2	Н	Н	NO ₂	Н	Н	OC₅H ₁₁	Н	H
(96)	Pd	2	H	C₂H₅	OCH₃	Ħ	Н	Н	Н	H
(97)	Pd	2	Η	Н	C ₅ H ₁₁	H	H	OCH₃	Н	Н
(98)	Pd	2	Ξ	C ₁₅ H ₃₁	Н	Н	I	Н	Н	Н
(99)	Pd	2	Ι	H	OCH(CH ₃) ₂	Н	Ι	H	Н	Η
(100)	Pd	2	Н	H	OC₃H₁	Н	Τ	Н	Н	Н
(101)	Pd	2	Η	Ξ	COC ₈ H ₁₇	Н	Η	Ħ	Ħ	Н
(102)	Pd	2	H	Ξ	CF ₃	Н	Η	H	Н	Η
(103)	Pd	2	Н	Н	CF ₃	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	H	H
(104)	Pd	2	Н	Н	OCF ₃	Н	Н	Ξ	CF ₃	Н
(105)	Pd	2	Н	Н	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	Н	Н	Η
(106)	Pd	2	Н	Н	F	Н	Н	OC₅H ₁₁	Н	Н
(107)	Pd	2	Н	Н	NO ₂	Ħ	Н	OC ₃ H ₇	Η	Υ
(108)	Pd	2	Н	Н	C₂H₅	Н	Н	OCH₃	Η	Η
(109)	Pd	2	Н	C ₁₀ H ₂₁	Н	Н	Н	Н	Ι	Н
(110)	Pd	2	Н	Н	COCH₃	Н	Н	Н	H	Н
(111)	Ir	3	Н	CI	CF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(112)	Îr	3	Н	CI	CF₃	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(113)	Ir	3	Н	Cl	CF ₃	Н	Н	OCH ₃	Н	Н
(114)	Rh	3	Н	CI	CF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(115)	Rh	3	Н	CI	CF₃	Н	Н	Н	CF ₃	Н
(116)	Rh	3	н	CI	CF ₃	Н	Н	CF₃	Н	Н
(117)	Rh	3	Н	CI	CF ₃	Н	Н	OCH3	Н	Н
(118)	Rh	3	Н	CI	CF ₃	Н	Н	C ₂ H ₅	Н	Н
(119)	Pd	2	Н	CI	CF ₃	Н	Н	Н	Н	Н
(120)	Pd	2	Н	CI	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	CF ₃

[0078] 【表7】

					(14)			特別	見20	03
			· ·		26	· ·	· · · ·	· ·	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	
No.	М	n	X,	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Χ _θ	X ₇	X ₈
(121)	lr	3	Н	F F	CF ₃	H	Н	Н	H	H
(122)	Ir Ir	3	Н		<u>H</u>	F CF ₃	H	Н	: I	Η:
	_		Н	CF₃	H		Н	Н	Н	Н
(124)	İr	3	H	CF₃	H	F	H	Н	Н	H
(125)	<u>Ir</u>	3	H	CF₃	CF₃	H	Н	Н	Br	Н
(126)	Ir	3	F	C₂H₅	Н	Н	Н	H	Н	Н
(127)	lr	3	F	Н	NO ₂	Н	Н	Н	Н	Н
(128)	İr	3	F	Н	NO ₂	F	Н	Η	CF ₃	Н
(129)	İr	3	F	Н	NO ₂	Н	Н	NO ₂	Н	Н
(130)	lr	3	F	Н	NO ₂	Н	Н	OC ₁₁ H ₂₃	Н	Н
(131)	Ir	3	F	Н	C₃H₁	Н	Н	Η	Ι	H
(132)	lr	3	F	C₂H₅	OCH ₃	Н	Ξ	Ι	Ι	Н
(133)	ir	4	F	I	C ₃ H ₇	Н	H	OC₄H ₉	Н	Н
(134)	Ir	3	Н	C ₂₀ H ₄₁	Н	F	Н	Н	Н	Н
(135)	Ir	3	Н	Н	OCH ₃	F	Н	Н	Н	Н
(136)	Īr	3	Н	OCH ₃	OCH ₃	F	Н	Н	Н	Н
(137)	lr	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	F	Н	H	Н	Н
(138)	lr	3	Н	Н	OC ₅ H ₁₁	F	Н	Н	Н	Н
(139)	Ir	3	Н	Н	OC ₁₆ H ₃₃	F	Н	Н	Н	Н
(140)	İr	3	Н	Н	OCH ₃	F	Н	OCH₃	Н	Н
(141)	Ir	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	F	OCH ₃	н	Н
(142)	Îr	3	Н	Н	OC ₁₀ H ₂₁	Н	F	NO ₂	Н	Н
(143)	Ir	3	Н	Н	OCH(CH ₃) ₂	Н	F	Н.	CF ₃	Н
(144)	İr	3	Н	Н	SCH ₃	Н	C ₂ H ₅	Н	Н	Н
(145)	lr.	3	Н	OCH ₂ CH=CH ₂	Н	H	C ₂ H ₅	Н	H	Н
(146)	lr	3	Н	Н	OCH ₂ C≡CCH ₃	H	H	Н	Н	F
(147)	lr	3	H	Н	COCHa	H	Н	Н.	Н.	F
(148)	lr	3	Н	H	COCH ₃	Н	Н	NO ₂	H	F
(149)	lr	3	Н	Н	COCH ₃	Н	Н	H	CF ₃	F
(150)	Īr	3	CF₃	Н	COCH ₃	Н.	Н	OCH ₃	H	H

[0079] 【表8】

					28					
No.	M	n	X ₁	X ₂	Χ _a	X ₄	X ₅	X ₆	X,	Xa
(151)	Ir	3	F	Н	COC ₈ H ₁₉	Τ	Н	Н	Н	Н
(152)	lr	3	Н	CF₃	Н	F	Н	Н	Н	H
(153)	1r	3	F	Н	CF₃	Ι	H	Н	CF ₃	Ι
(154)	Ir	3	Н	Н	CF ₃	F	I	NO ₂	H	Н
(155)	Ir	3	Η	н	CF ₃	F	I	OCH(CH ₃) ₂	Н	Η
(156)	Ir	3	Ι	C₃F₁	Н	CF ₃	Ι	H	H	Ι
(157)	Ir	3	Н	Н	OCF ₃	Н	CF ₃	Н	Н	Н
(158)	Īr	3	Н	OCF ₃	Н	Н	C ₂ H ₅	Н	Н	Н
(159)	Īr	3	Н	CF ₃	H	CF ₃	Н	Н	Н	Н
(160)	Ir	3	Η	Н	OCF ₃	Н	F	Н	CF ₃	Н
(161)	lr	3	H	Н	OCF ₃	Н	Н	OCH₃	Н	F
(162)	Ir	3	I	Н	OCH ₂ C ₃ F ₇	Н	Н	Н	Н	F
(163)	Īr	3	I	$O(CH_2)_3C_2F_5$	Н	Н	I	Н	Н	F
(164)	Ir	3	Н	Н	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	CI	Н	Н	Н	Н
(165)	Ir	3	Η	Н	COOC₂H₅	F	Н	Н	Н	Н
(166)	Rh	3	I	OCOCH3	Н	Н	F	Н	Н	Н
(167)	Rh	3	Н	H	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	Н	C ₂ H ₅	Н	C ₅ F ₁₁	Н
(168)	Rh	3	Н	Н	Н	Н	Н	OCH ₃	Н	F
(169)	Rh	3	Ι	н	Н	н	Н	Н	CF ₃	F
(170)	Rh	3	Н	Н	Н	Н	Н	Н	NO ₂	F
(171)	Rh	3	Н	Н	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	Н	Н	F
(172)	Rh	3	Η	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉	Н	Н	Н	Н	F
(173)	Rh	3	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	F	Н	Н	Н	Н
(174)	Rh	3	Н	Н	Si(C ₂ H ₅) ₃	F	Н	Н	Н	Н
(175)	Rh	3	Н	н	Н	F	Н	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₃	Н	Н
(176)	Pd	2	Н	Ċ₂H₅	ÓCH₃	F	Н	OCH₃	Н	Н
(177)	Pd	2	F	Н	F	F	Н	OCH ₃	Н	Н
(178)	Pd	2	F	Н	F	F	Н	OCH ₃	CF₃	Н
(179)	Pd	2	F	Н	Si(CH ₃) ₃	Н	Н	Н	Br	Н
(180)	Pd	2	F	Si(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₅	OCH₃	Н	Н	Н	Н	Н

【0080】<実施例1~20>実施例1~20は、材料(1)とその発光素子に関する。

【0081】(実施例1~10、比較例1)本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0082】素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm): - NP

有機層2(発光層12)(30nm):CBP:金属配位化合物(金属配位化合物重量比5重量%)

有機層3(電子輸送層16)(30nm):Alq3

金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1

【 0 0 8 3】I T O側を陽極にA 1 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 70 mA/cm^2 とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は $70 \text{ ~~} 210 \text{ cd/m}^2$ であった。

10 【 0 0 8 4 】素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出しな、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【 0 0 8 5 】比較例 1 では従来の発光材料として上記文献 2 に記載されている I r (p p y) 3 を用いた。

[0086]

【表9】

	Δ	19				
実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)				
1	(4)	750				
2	(7)	500				
3	(17)	900				
4	(18)	850				
5	(21)	850				
6	(23)	500				
7	(32)	600				
8	(56)	700				
9	(67)	400				
10	(74)	450				
比較例1	Ir (ppy) ₃	350				

【0087】各化合物を用いた素子の通電耐久テストの 結果を表9に示す。従来の発光材料を用いた素子より明 らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定 性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

【0088】(実施例11~13、比較例2)本実施例 では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層 の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に1 00nmのITO(透明電極14)をパターニングし て、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そ のITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁴Pa 10 (lm/W)は ×発光効率(cd/A)÷印加電圧 の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続 製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm): - NP

有機層2(発光層12)(30nm): CBP:所定の 配位化合物(重量比7重量%)

有機層3(励起子拡散防止層17)(10nm)BCP 有機層4(電子輸送層16)(30nm):Alq3 金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量 1.8重量%)

金属電極層2(100nm):A1

【0089】本発明の金属配位化合物として(1)、 (32)、(49)を用いた。これらの配位化合物の発 光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定し た。分光蛍光光度計(日立製: F4500)で、配位化 合物の濃度10⁻⁴mol/lの25 のトルエン溶媒中 で溶液状態で測定を行った。励起光は350nm前後を 用いた。フォトルミネセンスのスペクトルは、ほぼ電圧 印加時のEL素子のスペクトルの値と合致し、EL素子

の発光が配位化合物からの発光であることが確認され た。

【0090】上記フォトルミネセンスとEL素子の実験 結果を表10に示した。

【0091】EL素子の特性は、電流電圧特性(電流) をヒューレッドパッカード社製・微小電流計4140B で測定し、発光スペクトル(発光最大波長)と発光輝度 (発光効率)は、トプコン社製蛍光分光光度計SR1と 輝度計BM7でそれぞれ測定した。エネルギー変換効率 (V) で求める率である。本実施例の各配位化合物に対 応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0092】比較例であるIr(ppy)。が510n mの発光スペクトルの極大値 (発光最大波長)を有して いるが、本実施例に用いた配位化合物を用いたEL素子 は、Ir(ppy)。より15~35nm程度長波長化 していることがわかる。また、エネルギー変換効率や発 光効率に関しては、 Ir (ppy)。より本実施例の方 が小さい値が得られているが、これは比視感度が長波長 20 化するに従い小さくなるためであり、本実施例の配位化 合物の発光特性が本質的に劣っているためではないと考 えられる。

【0093】輝度半減時間に関しては、実施例1~11 と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の 方がIr(ppy)〟より長時間化していることがわか

[0094]

【表10】

				32				
学を な	▼ \$ \ / ++\ \ \	トルエン 中の フォトル ミネスセンス		EL 素-	EL 素子特性			
実施例 No.	発光材料 No.	発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	ェネルキ゛ー 変換効率 (1m/W)	発光効率 (cd/A)	電流 (mA/cm² at12V)	時間 (時間)	
比較例2	Ir (ppy) 3	510	510	6.0	19. 0	20	150	
11	(1)	522	525	4.0	13. 6	170	300	
12	(32)	487	525	0.4	2. 4	130	400	
13	(49)	537	545	2. 1	7. 0	25	250	

【0095】次に本発明に用いる金属配位化合物の合成 例を以下に示す。

【0096】(実施例14)

例示化合物(1)の合成

1 L の 3 つ 口 フ ラ ス コ に 2 - ブ ロ モ ピ リ ジ ン 2 0 . 0 g (126.4mmole), 3-フルオロフェニルボロ ン酸17.7g(126.4mmole),トルエン1 30ml,エタノ-ル65mlおよび2M-炭酸ナトリ ウム水溶液130m1を入れ、窒素気流下室温で撹拌し ながらテトラキス - (トリフェニルホスフィン)パラジ 10 I)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmo ウム(0)4.60g(3.98mmole)を加え た。その後、窒素気流下で6時間還流撹拌した。反応終 了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽 出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾 固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:ト ルエン/酢酸エチル:5/1)で精製し、2-(3-フ ルオロフェニル)ピリジンの淡褐色液体を6.0g(収 率34.6%)を得た。

[0097] 【化13】

* 20 Ir(CH3COCHCOCH3)3

【0100】(実施例15)

例示化合物(32)の合成

1 L の 3 つ口フラスコに 2 - ブロモピリジン 2 0 . 8 g (131.6mmole), 3-トリフルオロメチルフ30 ラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1) ェニルボロン酸25.0g(131.6mmole), トルエン130ml,エタノール65mlおよび2M-炭酸ナトリウム水溶液130mlを入れ、窒素気流下室 温で撹拌しながらテトラキス - (トリフェニルホスフィ ン)パラジウム(0)4.76g(4.12mmol e)を加えた。その後、窒素気流下で7時間還流撹拌し

*【0098】100mlの4つ口フラスコにグリセロー ル50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~1 40 で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100 まで放冷し、2-(3-フルオロフェニル)ピリジン 1.04g(6.00mmole),イリジウム(II 1 e)を入れ、窒素気流下で10時間還流撹拌した。反 応物を室温まで冷却して1N-塩酸300mlに注入 し、沈殿物を濾取・水洗し、100 で5時間減圧乾燥 した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカ ゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)ト リス[2-(3-フルオロフェニル) ピリジン]の黄色 粉末0.22g(収率31.0%)を得た。

[0099]

【化14】

た。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエン を加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶 媒を減圧乾固した。得られた淡褐色液体をシリカゲルカ で精製し、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)ピ リジンの微褐色液体を6.0g(収率21.1%)得

[0101] 【化15】

$$F_{3}C$$

$$Br \longrightarrow 33$$

$$F_{3}C$$

$$F_{3}C$$

$$N$$

【0102】200mlの4つ口フラスコにグリセロー ル100mlを入れ、窒素バブリングしながら130~ 140 で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100 まで放冷し、2-(3-トリフルオロメチルフェニ ル)ピリジン2.68g(12.0mmole),イリ ジウム(III)アセチルアセトネート1.00g (2.04mmole)を入れ、窒素気流下で10時間 還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸6 00m1に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100

*5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムに溶か して不溶物を濾去し、クロロホルムを溶離液としたシリ カゲルカラムクロマトで精製した。さらにクロロホルム - メタノール混合溶媒で再結晶し、イリジウム(II I)トリス[2-(3-トリフルオロメチルフェニル) ピリジン]の黄色粉末0.62g(収率35.3%)を 得た(max = 487 nm: トルエン中25)。

[0103]

【化16】 Ir(CH₃COCHCOCH₃)₃

B(OH)₂

【0104】(実施例16)

例示化合物(49)の合成

1 L の 3 つ口フラスコに 2 - クロロ - 5 - トリフルオロ メチルピリジン25.6g(141.0mmole), 20 * 【 0 1 0 6 】 2 0 0 m l の 4 つ口フラスコにグリセロー フェニルボロン酸17.2g(141.0mmol e),トルエン140ml,エタノール70mlおよび 2M-炭酸ナトリウム水溶液140mlを入れ、窒素気 流下室温で撹拌しながらテトラキス - (トリフェニルホ スフィン) パラジウム(0)5.10g(4.41mm ole)を加えた。その後、窒素気流下で6時間還流撹 拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトル エンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗 し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロ マト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製 し、得られたクリ-ム色の結晶をアルミナカラムクロマ 30 リカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(II ト(溶離液:トルエン)で精製した。さらにエタノール で再結晶して2-フェニル-5-トリフルオロメチルピ リジンの無色結晶 1 3 . 1 g (収率 4 1 . 6 %)を得 た。

ル100mlを入れ、窒素バブリングしながら130~ 140 で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100 まで放冷し、2-フェニル-5-トリフルオロメチル ピリジン2.68g(12.0mmole),イリジウ 4mmole)を入れ、窒素気流下で8時間還流撹拌し た。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600mlに 注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100 で4時間減圧 乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシ I)トリス(2-フェニル-5-トリフルオロメチルピ リジン)の橙色粉末0.43g(収率24.5%)を得 た。

[0107] 【化18】

[0105] 【化17】

【0108】(実施例17) 例示化合物(122)の合成 100mlの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン3.

16g(19.9mmole),2,4-ジフルオロフ

ェニルボロン酸3.16g(20.0mmole),ト ルエン15ml,エタノ-ル7.5mlおよび2M-炭 酸ナトリウム水溶液15m1を入れ、窒素気流下室温で 攪拌しながらテトラキス - (トリフェニルホスフィン)

パラジウム(0)0.72g(0.62mmole)を 加えた。その後、窒素気流下で8時間40分還流攪拌し た。反応終了後、反応物を冷却して冷水および酢酸エチ ルを加えて抽出した。有機層を水洗し、溶媒を減圧乾固 した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トル エン/酢酸エチル:10/1)で精製し、2-(2,4 - ジフルオロフェニル)ピリジンの淡黄色油状物3.2 8g(収率86.0%)を得た。

35

[0109]

【0110】100mlの4つ口フラスコにグリセロ-N50m1を入れ、窒素バブリングしながら130~1

【化20】 Ir(CH₃COCHCOCH₃)₃

【0112】(実施例18)

例示化合物(121)の合成

500mlの3つ口フラスコに5-ブロモ-2-フルオ ロベンゾトリフルオライド11.0g(45.3mmo 1e), 乾燥テトラヒドロフラン90mlを入れ、窒素 気流下室温で攪拌しながらテトラキス - (トリフェニル ホスフィン)パラジウム(0)2.60g(2.25m mole)を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内300時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-温を20~21 に保って、2-ピリジルジンクブロミ ドの0.5M-テトラヒドロフラン溶液90mlをゆっ くり滴下した。滴下終了後同じ温度で4時間攪拌した。 反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを加 え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネシ ウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカ ゲルカラムクロマト(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル: 20/1)で精製し、2-(4-フルオロ-3-トリフ ルオロメチルフェニル)ピリジンの淡褐色油状物1.8 0g(収率16.6%)を得た。

[0113]

*40 で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100 まで放冷し、2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリ ジン0.96g(5.02mmole),イリジウム (III) アセチルアセトネート0.50g(1.02 mmole)を入れ、窒素気流下で10時間還流攪拌し た。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300mlに 注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100 で5時間減圧 乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシ リカゲルカラムクロマトで精製し、クロロホルム - メタ 10 ノール混合溶媒で再結晶してイリジウム(III)トリ ス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジン]の 黄色粉末0.25g(収率32.1%)を得た。この化 合物のトルエン溶液の室温(25)における発光スペ クトルの maxは471nmだった。

[0111]

*【0114】100mlの4つ口フラスコにグリセロー ル50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~1 40 で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100 まで放冷し、2-(4-フルオロ-3-トリフルオロメ チルフェニル) ピリジン1.21g(5.02mmo1 e), III) III) III50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で1 塩酸300m1に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、10 0 で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルム を溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、ク ロロホルム - メタノール混合溶媒で再結晶してイリジウ ム(III)トリス「2-(4-フルオロ-5-トリフ ルオロメチルフェニル)ピリジン1の黄色粉末0.20 g (収率21.5%)を得た。この化合物のトルエン溶 液の室温における発光スペクトルの maxは466n mだった。

[0115]

【化22】

*【0118】100mlの4つ口フラスコにグリセロー

ル50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~1

まで放冷し、2-(4-クロロ-3-トリフルオロメチ

e),イリジウム(III)アセチルアセトネート0.

50g(1.02mmole)を入れ、窒素気流下で8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩

酸300mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100

溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、クロ

(I I I) トリス [2 - (4 - クロロ - 3 - トリフルオ

(収率25.4%)を得た。この化合物のトルエン溶液

の室温における発光スペクトルの maxは479nm

ロホルム - ヘキサン混合溶媒で再結晶してイリジウム

ロメチルフェニル)ピリジン]の黄色粉末0.25g

で5時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを

40 で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100

ルフェニル) ピリジン1.29g(5.01mmol

【0116】(実施例19)

例示化合物(111)の合成

500mlの3つロフラスコに5-プロモ-2-クロロ ベンゾトリフルオライド11.8g(45.5mmol e),乾燥テトラヒドロフラン90mlを入れ、窒素気 流下室温で攪拌しながらテトラキス - (トリフェニルホ スフィン)パラジウム(0)2.60g(2.25mm ole) を加えた。その後、窒素気流下で氷冷して内温 を13.5~14 に保って、2-ピリジルジンクブロ ミドの0.5M-テトラヒドロフラン溶液90mlをゆ10 っくり滴下した。滴下終了後20 付近で3時間攪拌し た。反応終了後、反応物を冷水に注入して酢酸エチルを 加え、不溶物を濾去した。有機層を水洗し、硫酸マグネ シウムで乾燥した後、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリ カゲルカラムクロマト(溶離液:ヘキサン/酢酸エチ ル:10/1)で精製し、2-(4-クロロ-5-トリ フルオロメチルフェニル)ピリジンの淡褐色油状物3. 70g(収率31.9%)を得た。

[0117]

【化23】 * 20 F_3C

$$\mathbb{F}_3\mathbb{C} \longrightarrow \mathbb{F}_3\mathbb{C} \longrightarrow \mathbb{F$$

だった。 [0119]

【化24】

【0120】(比較例3)

金属配位化合物Aの合成

実施例17の2,4-ジフルオロフェニルボロン酸の代 わりに3,4-ジフルオロフェニルボロン酸を用いる以 外は実施例17と同様にしてPolymerPrepr ints,2000,41(1),770-771.に 記載されているイリジウム(III)トリス[2化合物A)を得た。この化合物のトルエン溶液の室温に おける発光スペクトルの maxは505nmだった。 【0121】(実施例20、比較例4)例示化合物(1 22)と比較例3で合成した金属配位化合物Aを用いて 実施例1と同じ構成の素子を作成し、同様の通電耐久テ ストを行った結果を表11に示す。

[0122]

(4,5-ジフルオロフェニル)ピリジン1(金属配位 【表11】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)		
20	(122)	630		
比較例4	金属配位化合物 A	310		

40

に記載されている発光材料を用いた素子より本発明の発 光材料を用いた素子の方が明らかに輝度半減時間が大き く、耐久性の高い素子が可能になる。

【0124】以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物(材料(1))は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基 $X_1 \sim X_s$ を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【 0 1 2 5 】その結果、該金属配位化合物を含む有機化 合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみな*10

*らず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【0126】<実施形態2>実施形態2は、材料(2) とその発光素子に関する。本発明で用いられる前記一般 式(2)で示される金属配位化合物の合成経路をイリジ ウム配位化合物を例として示す。

【0127】配位子Lの合成

[0128]

【化25】

$$Y$$
 $B(OH)_2$
 X_2
 Y
 X_1
 X_2 : I

(21)

【0129】イリジウム配位化合物の合成

*【化26】

[0130]

 $Ir(CH_3COCHCOCH_3)_3 \xrightarrow{3 X L} Ir(L)_3$

[0131]

$$IrCl_3 \xrightarrow{2 \times L} [Ir(L)_2Cl]_2 \xrightarrow{L} Ir(L)_3$$

【0132】R h配位化合物はイリジウム配位化合物と同様の方法で合成できる。

【 0 1 3 4 】 P d 配位化合物の合成法

[0135]

【0133】Pd配位化合物を以下に例示する。

【化28】

【0136】以下本発明に用いられる金属配位化合物の 具体的な構造式を表12から表18に示す。但し、これ らは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定 されるものではない。表12~表18に使用しているA40 ~ C 'は以下に示した構造を表している。

[0137]

【化29】

(22) 特別

A:
$$-\text{CH}_2\text{CH}_2$$
— \mathbf{B} : $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ — \mathbf{C} : $-\text{CH$

[0138] 【表12】

					(23)		特開2003
- I				1	43		
No.	М .	n	Y	R ₁	R ₂	X _i	X ₂
2001	<u>lr</u>	3	A	<u> </u>		H	Н
2002	lr .	3	A	_		OCH₃	H
2003	lr	3	В	Н		Н	Н
2004	lr	3	В	Н		OCH₃	
2005	<u>lr</u>	3	В	Н		Н	CF₃
2006	lr	3	В	Н		Н	CI
2007	lr	3	В	CH ₃	_	Н	H
2008	lr	3	В	CH₃	-	F	н
2009	ŀ	3	В	CH₃	_	NO ₂	н
2010	ŀ	3	В	C₂H₅		н	Н
2011	lr .	3	В	C₃H₁	_	н	CF ₃
2012	lr	3	В	C₂H₅(CH₃)CHCH₂	_	Н	Н
2013	ŀ	4	В	C _e H ₁₈	_	OCH(CH ₃)₂	Н
2014	ŀr	3	В	C ₁₀ H ₂₁	_	Si(CH ₃) ₃	Н
2015	lr	3	C	Н	Н	Н	Н
2016	Ir	3	C	Н	н	OCH ₃	н
2017	lr.	3	С	Н	Н	н	OF ₃
2018	Îr	3	С	н	Н	F	Н
2019	Ir	3	С	н	н	NO ₂	Н
2020]r	3	C	H	Н	OC ₅ H ₁₁	н
2021	ŀ	3	С	н	Н	O(CH ₂) ₂ C ₃ F ₇	Н
2022	k	3	С	н	н	н	Si(C ₂ H ₅) ₃
2023	ŀ	3	С	н	Н	Н	Br
2024	r	3	C	н	н	CH ₃	Н
2025	ŀ	3	Ç	CH ₃	Н	CH ₃	Н
2026	ŀ	3	C	н	CH₃	н	Н
2027	jr	3	С	CH₃	CH₃	Н	Н
2028	ŀ	3	C	O ₃ H ₇	н	Si(OH ₃) ₃	H
2029	ir	3	C	Н	C ₅ H ₁₁	Н	<u></u> н
2030	<u> </u>	3		C _B H ₁₇	H	CI	<u>,,</u> Н

[0139] 【表13】

					(24)		特開2003
					46		
No.	М	n	Y	R ₁	R ₂	X ₁	X _i
2031	lr	3	С	C ₂ H ₅	C₂H ₅	н	C ₇ F ₁₅
2032	lr	3	С	н	C ₆ H ₁₃	NO _z	Н
2033	lr	3	С	C ₁₀ H ₂₁	Н	CF ₃	н
2034	lr	3	С	н	C ₉ H ₁₉	н	OC4Ha
2035	İr	3	D	_		Н	н
2036	lr	3	D	_	_	DCH ₃	Н
2037	lr	3	E	н		Н	Н
2038	lr	3	E	н	<u> </u>	Н	NO ₂
2039	ŀ	3	E	CH ₃	_	н	н
2040	lr	3	E	CH₃		OCH ₃	Н
2041	ŀ	3	E	CH ₃	_	н	CF ₃
2042	r	3	E	CH₃		NO ₂	н
2043	k	3	E	CH₃	_	OC₃H₁	н
2044	lr	3	E	C₂H₅	_	Н	н
2045	ŀ	3	E	C₂H₅	_	н	CF ₃
2046	i r	3	E	C₃H₁	_	Н	Н
2047	lr	3	E	C₃H ₇	_	OC ₅ H ₁₁	Н
2048	Îr	3	E	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	_	н	н
2049	lr	3	E	C ₅ H ₁₁	1	н	C ₄ F ₉
2050	ŀ	3	E	C ₆ H₁₃		Н	н
2051	ŀ	3	E	C ₆ H ₁₃		Н	Br
2052	ŀ	3	E	C ₆ H ₁₃		NO ₂	Н
2053	ir	3	E	C ₈ H ₁₇	_	Н	н
2054	lr	3	E	C ₉ H ₁₈		OCH2C≡CCH3	н
2055	<u>Ir</u>	3	E	C ₁₈ H ₂₁	_	н	н
2056	<u>I</u> r	3	E	C ₁₀ H ₂₁		OCH ₂ CH=CH ₂	н
2057	lr	3	F	н		OCH ₃	н
2058	lr	3	F	CH₃	_	Н	Н
2059	lr	3	F	CH₃	_	осн,	Н
2060	lr	3	F	C₂H₅	_	Н	CF,

【表14】 [0140]

					(25)		特開2003
					48		
No.	M	n	Υ	R ₁	R ₂	X ₁	Χ ₂
2061	lr	3	F	C₅H ₁₃	_	OCH(CH ₃) ₂	Н
2062)r	3	F	C ₈ H ₁₇	-	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	Н
2063	ŀ	3	G	н	_	OCH3	Н
2064)r	3	G	н	_	н	CF ₁
2065	lr	3	G	н	_	O(CH ₂) ₃ OCH ₂ C ₂ F ₅	Н
2066	lr	3	G	CH₃	_	н	н
2067	lr	3	н	н	н	н	н
2068	Jr	3	H	CH ₃	Н	Si(CH ₃) ₃	Н
2069	ŀ	3	н	Н	CH _s	н	CI
2070	lr	3	1	н	н	н	Н
2071	lr	3	1	н	н	OCH ₃	Н
2072	lr	3	1	н	н	н	CF ₃
2073	lr	3	1	н	н	H	CH,
2074	lr	3	1	C₂H₅	н	COOC ₂ H ₅	Н
2075	lr	3	1	н	C₅H₁₁	OCH2CH=CH2	н
2076	lr	3	J	н	_	н	н
2077]r	3	7	н	_	NO₂	Н
2078	lr	3	J	CH _s	_	OCH ₃	н
2079	lr	3	K	н		Н	Н
2080	lr	3	K	Н	_	Н	Si(CH ₃) ₃
2081	lr	3	K	C₃H₁	_	Н	CF ₃
2082)r	3	L	н	н	Н	Н
2083	ŀ	3	L	СНа	н	SC₂H ₅	Н
2084	ŀ	3	L	н	CH₃	OC ₆ H ₁₃	Н
2085	ŀ	3	M	н	н	н	Н
2086	lr	3	М	C₂H₅	Н	COOC ₃ H,	Н
2087	lr	3	M	Н	C₂H₅	н	O(CH ₂) ₃ C ₂ F ₅
2088	ìr	3	N	_	Н	н	н
2089	ŀ	3	N	_	C₂H₅	н	NO ₂
2090	· ·	3	N	_	C _e H ₁₈	CI	н

[0141] 【表15】

					(26)		特開2003
					\$ 9		
No.	М	n	Υ	R ₁	R,	X ₁	X ₂
2091	lr	3	0	н	_	н	Н
2092	lr	3	0	Н	_	н	Si(C ₂ H ₅) ₃
2093	lr	3	0	C ₈ H ₁₇		OCH(CH ₃) ₂	Н
2094	lr	3	Р	Н	_	н	н
2095	lr	3	Р	C₃H,	_	Н	соосн₃
2096	lr	3	₽	C ₆ H ₁₃		н	н
2097	lr	3	Q	Н	_	н	н
2098	ir	3	Q	C ₄ H ₉	_	O(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	Н
2099	Ir	3	R	_	_	н	Н
2100	Ir	3	R	_	_	н	CF,
2101	Îr	3	s		_	H	н
2102	lr	3	S	_	_	OC₂H₅	н
2103	lr	3	Т	н	н — н		Br
2104	lr	3	Т	C₂H₅	_	Н	Н
2105	lr	3	U	_		Н	Н
2106	lr	3	U	_	_	Н	C7F18
2107	lr	3	٧	Н		н	Н
2108	lr	3	W	_	_	OCH2C≡CCH3	Н
2109	lr	3	Х	CH3	_	Н	Н
2110	lr	3	Z	_	Н	O(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	Н
2111	lr	3	z		C₃H ₇	Н	Н
2112	1r	3	A'	Н	н	Н	Н
2113	1r	3	В'	н	_	Н	NO ₂
2114	lr	3	B'	CH ₃	_	Н	н
2115	1r	3	Ç	н	C ₉ H ₁₉	OCH3	Н
2116	Pt	2	A	_		н	Н
2117	Pt	2	В	Н	_	н	Н
2118	Pt	2	В	н	_	Н	C₄F,
2119	Pt	2	В	CH ₃		OCH ₃	Н
2120	Pt	2	В	C₃H₁	_	н	CF ₃

[0142] 【表16】

					52		
No.	M	n	Y	R _i	R ₂	X ₁	X ₂
2121	Pt	2	В	C ₈ H₁,	_	н	Н
2122	Pt	2	C	H	н н		Н
2123	Pt	2	C	Н	Н	Н	CF₃
2124	Pt	2	С	CH ₃	CH ₃	н	н
2125	Pt	2	С	C₂H₅	н	н	Н
2126	Pt	2	C	C ₁₀ H ₂₁	н	OCH3	н
2127	Pt	2	D	_	_	н	Н
2128	Pt	2	E	н	_	Н	Н
2129	Pt	2	E	CH₃	_	н	н
2130	Pt	2	E	CH₃	_	н	Н
2131	Pt	2	E	CH ₃	_	Н	NO ₂
2132	Pt	2	E	O ₆ H ₁₃	_	00 ₂ H ₅	Н
2133	Pt	2	F	CH ₃		Н	Н
2134	Pt	2	F	C₂H₅	_	н	CF₃
2135	Pt	2	G	н	-	н	н
2136	Pt	2	G	Н		Н	Si(CH ₃) ₃
2137	Pt	2	G	C4H9	_	Н	CH ₃
2138	Pt	2	Н	Н	C ₆ H ₁₃	н	н
2139	Pt	2	1	Н	Н	н	Н
2140	Pt	2	1	C ₂ H ₅	н	н	Si(C ₂ H ₅) ₃
2141	Pt	2	J	_	н	н	Н
2142	Pt	2	K	C₅H ₁₁	<u> </u>	Н	Н
2143	Pt	2	٦	C₅H₁,	н	SC ₂ H ₅	H
2144	Pt	2	2	_	Н	н	н
2145	Pt	2	0	Н	_	Н	н
2146	Pt	2	P	н	_	Н	н
2147	Pt	2	œ	Н		Н	CH ₃
2148	Pt	2	R		_	н	н
2149	Pt	2	υ		_	Н	Н
2150	Pt	2	٧	н	_	NO _z	Н

【0143】 【表17】

					58		
No.	М	n	Y	R ₁	R,	X ₁	Χ ₂
2151	Pt	2	₩		_	— н	
2152	Pt	2	х	СНа	— н		Н
2153	Pt	2	Z	_	Н	Н	Н
2154	Pt	2	A'	н	Н	н	н
2155	Pt	2	B'	н	_	OCH ₃	н
2156	Pt	2	C,	н	н	н	CF,
2157	Rh	3	В	Н	_	н	Br
2158	Rh	3	В	н	_	OC ₈ H ₁₃	Н
2159	Rh	3	В	CH _a		Н	н
2160	Rh	3	C	Н	н	н	н
2161	Rh	3	C	Н	Н	OCH3	Н
2162	Rh	3	С	н	н	NO ₂	Н
2163	Rh	3	C	н	CH₃	Н	. н
2164	Rh	3	С	C₀H₁₃	Н	н	Si(CH ₃) ₃
2165	Rh	3	D			Н	н
2166	Rh	3	E	н	_	COOC ₂ H ₅	н
2167	Rh	3	E	CH₃	_	Н	Н
2168	Rh	3	E	CH₃	–	н	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅
2169	Rh	3	£	C₃H₁		н	н
2170	Ŕ	3	E	C ₁₀ H ₂₁	_	н	н
2171	Rh	3	F	C₅H ₁₇		Н	н
2172	Rh	3	G	н	_	OCH,CH=CH2	н
2173	Rh	3	G	CH₃	_	Н	CF ₃
2174	Rh	3	Н	Н	н	Н	н
2175	Rh	3	I	Н	н	Н	н
2176	8h	3	K	C₂H₅	_	CI	Н
2177	Rh	3	М	н	н	Н	н
2178	Rh	3	N	_	н	Н	н
2179	Rh	3	P	CH ₃	_	н	NO,
2180	Rh	3	s	_	_	н	н

[0144]	〕144】							
	No.	М	n	Υ	R ₁	R ₂	X ₁	X ₂
2	2181	Rh	3	٧	н		н	н
2	2182	Rh	3	Х	Н	-	SC ₅ H ₁₁	н
2	2183	Rh	3	C'	н		OC ₇ H ₁₅	н
2	2184	Pd	2	В	C ₆ H₁₃	_	н	н
2	2185	₽d	2	С	Н	н	OCH3	Н
2	2186	Pd	2	0	Н	Н	н	н
2	2187	Pd	2	D	_	_	н	н
2	2188	Pd	2	E	н	_	Н	CF ₃
2	2189	Pd	2	E	OH ₃	_	Н	Н
2	2190	Pd	2	F	C ₃ H ₇	_	Н	Н
2	2191	Pd	2	G	Н	_	н	Н
2	2192	Pd	2	G	Н	_	Si(CH ₃) ₃	Н
2	2193	Pd	2	1	CH₃	Н	NO ₂	Н
2	2194	Pd	2	J	-	н	Н	Н
2	2195	Pd	2	L	Н	н	Н	Н
2	2196	Pd	2	М	н	н	C ₄ F ₉	Н
2	2197	Pd	2	0	Н	_	Н	C ₄ H ₉
2	2198	Pd	2	Т	H		н	Н
2	2199	Pd	2	W	_	_	OCH3	OCH ₃
2	2200	Pd	2	A'	CH₃	Н	н	OI

55

【0145】<実施例21~39>実施例21~39は、材料(2)とその発光素子に関する。

【 0 1 4 6 】 (実施例 2 1 ~ 3 5 、比較例 5) 本発明に 用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0147】素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm): - NP

有機層2(発光層12)(30nm):CBP:金属配位化合物(金属配位化合物重量比5重量%)

有機層3(電子輸送層16)(30nm):Alq3 金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量 1.8重量%)

金属電極層 2 (100 n m): A l

*【 0 1 4 8 】 I T O 側を陽極にA 1 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 7 0 m A / c m 2 とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は 6 0 ~ 2 2 0 c d / m 2 であった。

56

【 0 1 4 9 】素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

10 【 0 1 5 0 】比較例 5 では従来の発光材料として上記文献 2 に記載されている I r (p p y) 3 を用いた(比較例 1 と同じである)。

【 0 1 5 1】各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 1 9 に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

【 0 1 5 2 】 【表 1 9 】

実施例 No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)
21	(2010)	750
22	(2015)	950
23	(2017)	800
24	(2021)	850
25	(2039)	900
26	(2043)	750
27	(2046)	900
28	(2085)	500
29	(2096)	650
30	(2122)	650
31	(2131)	600
32	(2146)	550
33	(2163)	600
34	(2177)	450
35	(2182)	450
比較例 5	Ir(ppy)3	350

【0153】(実施例36、37、比較例6)本実施例では、素子構成として、図1(c)に示す有機層が4層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm): - NP D 有機層2(発光層12)(30nm): CBP: 所定の配位化合物(重量比7重量%)

有機層3(励起子拡散防止層17)(10nm)BCP 有機層4(電子輸送層16)(30nm):Alq3 金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量 1.8重量%)

金属電極層 2 (100 nm): A1

【 0 1 5 4 】本発明の金属配位化合物として(2 0 1 5)、(2 0 1 7)を用いた。これらの配位化合物の発 50 光特性を知るために、フォトルミネッセンスを測定し

た。分光蛍光光度計(日立製: F4500)で、配位化 合物の濃度10⁴mol/lのトルエン溶媒中で測定を 行った。励起光は350nm前後を用いた。フォトルミ ネセンスのスペクトルは、ほぼ電圧印加時のEL素子の スペクトルの値と合致し、EL素子の発光が配位化合物 からの発光であることが確認された。

57

【0155】上記フォトルミネセンスとEL素子の実験 結果を表20に示した。

【0156】EL素子の特性は、電流電圧特性をヒュー レッドパッカード社製・微小電流計4140Bで測定 し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製SR1 とBM7でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物 に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0157】比較例2と同じであるこの比較例6はIr

*(発光最大波長)を有しているが、本実施例に用いた配 位化合物を用いた E L 素子は、 I r (ppy) 。より 5 5 nm程度長波長化していることがわかる。また、エネ ルギー変換効率や発光効率に関しては、Ir(ppy) 。より本実施例の方が小さい値が得られているが、これ は比視感度が長波長化するに従い小さくなるためであ り、本実施例の配位化合物の発光特性が本質的に劣って いるためではないと考えられる。

【0158】輝度半減時間に関しては、実施例21~3 10 5と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物 の方がIr(ppy)。より長時間化していることがわ かる。

[0159] 【表20】

(ppy) が <u>5 1 0 n m の発光スペクトルの極大値</u>

実施例	発光材料	トルエン中の フォトルミネスセンス		EL 素-	子特性		輝度半減
天血的 No.	死 /L19/ 44 No.	発光最大 波長 (nm)	発光最大 波長 EL (nm)	エネルギー 変換効率 (1m/W)	発光効率 (cd/A)	電流 (mA/cm² at12V)	時間 (時間)
比較例6	Ir (ppy) 3	510	510	6.0	19. 0	20	150
36	(2015)	524	565	0.9	7. 5	70	250
37	(2017)	554	565	3. 4	9. 6	180	300

(30)

【0160】次に本発明に用いる金属配位化合物の合成 例を以下に示す。

【0161】(実施例38)

例示化合物(2015)の合成

5 L の 3 つ ロフラスコに 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ ナフタレン169.5g(1.28mole)、酢酸3 30 2mmole)を乾燥テトラヒドロフラン435mlに Lを入れた。室温で撹拌しながらベンジルトリメチルア ンモニウムトリブロマイド650g(1.67mol e)、塩化亜鉛244.8g(1.80mole)を順 次加え、70 付近で5時間30分加熱撹拌した。反応 物を室温まで冷却し、氷水約3 L に注入し、メチル t -ブチルエーテルで抽出した。有機層を5%NaHSO。 水溶液、5%NaOH水溶液、蒸留水で順次洗浄した。 溶媒を減圧乾固し、茶褐色液体243.2gを得た。こ の液体を減圧蒸留し、沸点108~110 (667P a)の6-ブロモ-1,2,3,4-テトラヒドロナフ 40 た。 タレン130.2g(収率48.1%)を得た。5Lの 3つ口フラスコに6 - プロモ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラ ヒドロナフタレン 6 7 . 5 5 g および乾燥テトラヒドロ*

*フラン1480mlを入れ、乾燥窒素下ドライアイス -アセトン浴で - 70~ -68 に保ちながら1.6M-ブチルリチウムヘキサン溶液200mlを滴下し、その 後 - 6 7 以下で 2 時間撹拌した。その後、 - 7 0 ~ -68 に保ちながらホウ酸トリメチル69.8g(67 溶かしたものを滴下した。その後 - 67 以下で2時間 撹拌した。徐々に昇温し、室温で一晩放置した。反応物 を10 以下に保った塩酸108mlと水438mlの 混合物にゆっくり滴下し、さらに同じ温度で1時間撹拌 した。その後トルエンで抽出し、有機層を水洗して溶媒 を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶 離液:トルエン/酢酸エチル:2/1)で精製し、ヘキ サンで再結晶して1,2,3,4-テトラヒドロナフタ レン - 6 - ボロン酸30.4g(収率54.0%)を得

[0162] 【化30】

【0163】1Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジ ン17.8g(114mmole),1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン - 6 - ボロン酸20.0g(1 2.7 mmole),トルエン160ml,エタノ-ル8 50 (3.5 mmole)を加えた。その後、窒素気流下で

0 m l および 2 M - 炭酸ナトリウム水溶液 1 6 0 m l を 入れ、窒素気流下室温で撹拌しながらテトラキス - (ト リフェニルホスフィン)パラジウム(0)4.05g

(31)

60

7時間還流撹拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷 水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固し た。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエ ン/ヘキサン:2/1)で精製し、6-(ピリジン-2* *-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの 黄色液体を9.2g(収率38.6%)得た。

[0164]

【化31】

【 0 1 6 5 】 1 0 0 m l の 4 つロフラスコにグリセロー 10 * 1 N - 塩酸 1 0 0 m l に注入し、沈殿物を濾取・水洗し ル50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~1 40 で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100 まで放冷し、6 - (ピリジン - 2 - イル) - 1 , 2 , mmole),イリジウム(III)アセチルアセトネ ート0.50g(1.02mmole)を入れ、窒素気 流下で5時間還流撹拌した。反応物を室温まで冷却して*

た。この沈殿物をアセトンで洗浄し、クロロホルムを溶 離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジ ウム(III)トリス[6-(ピリジン-2-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン]の橙色粉末 0.14g(収率16.8%)を得た。

[0166]

【化32】

【0167】(実施例39)

例示化合物(2017)の合成

200mlの4つDフラスコに2-クロロ-5-トリフ ルオロメチルピリジン5.16g(28.4mmol e),1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-ボロン酸5.00g(28.4mmole),トルエン 30 - (5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)-25ml, エタノール12.5mlおよび2M-炭酸ナ トリウム水溶液25mlを入れ、窒素気流下室温で撹拌 しながらテトラキス - (トリフェニルホスフィン)パラ ジウム(0)1.02g(0.88mmole)を加え た。その後、窒素気流下で3時間15分還流撹拌した

反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加 えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカ ラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:1/1) で精製し、さらにアルミナカラムクロマト(溶離液:ト ルエン)で精製した。そしてメタノールで再結晶して6 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの無色結晶を 3.14g(収率39.9%)得た。

[0168] 【化33】

$$CI \longrightarrow CF_3$$
 CF_3

ル50mlを入れ、窒素バブリングしながら130~1 40 で2時間加熱撹拌した。グリセロールを100 まで放冷し、6 - (5 - トリフルオロメチルピリジン -2 - イル) - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン 1.72g(6.20mmole),イリジウム(II I)アセチルアセトネート0.50g(1.02mmo 1 e)を入れ、窒素気流下で7時間還流撹拌した。反応 物を室温まで冷却して1N-塩酸100mlに注入し、

【0169】100mlの4つロフラスコにグリセロー 40 沈殿物を濾取・水洗した。この沈殿物をアセトンで洗浄 し、クロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロ マトで精製し、イリジウム(III)トリス[6-(5 トリフルオロメチルピリジン - 2 - イル) - 1 , 2 , 3,4-テトラヒドロナフタレン]の橙色粉末0.11 g(収率10.5%)を得た。

[0170]

【化34】

【0171】以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物(材料(2))は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、アルキレン基Yや置換基X、X₂を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【 0 1 7 2 】その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

[0173]

【発明の効果】以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換基を換えることにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長*

*い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

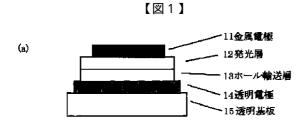
【図面の簡単な説明】

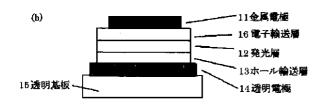
【図1】本発明の発光素子の層構成を示す模式図である。

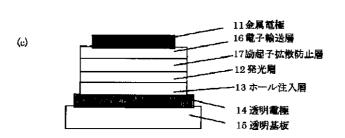
【図2】本発明の金属配位化合物における、ハメットの 置換基定数 と、発光極大波長の関係を示すグラフ図で ある。

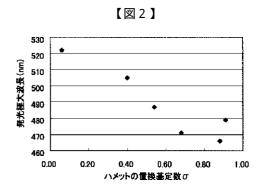
【符号の説明】

- 10 11 金属電極
 - 12 発光層
 - 13 ホール輸送層
 - 14 透明電極
 - 15 透明基板
 - 16 電子輸送層
 - 17 励起子拡散防止層









フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	•	識別記号	FΙ		テーマコード(参考)
C 0 7 D	213/65		C 0 7 D	213/65	
C 0 7 F	19/00		C 0 7 F	19/00	
C 0 9 K	11/06	6 6 0	C 0 9 K	11/06	6 6 0
H 0 5 B	33/14		H 0 5 B	33/14	В
	33/22			33/22	В
					D
// C 0 7 F	7/08		C 0 7 F	7/08	R
(31)優先権主	:張番号	特願2000 - 358742(P2000 - 358742) (72)発明者	水谷	英正
(32)優先日		平成12年11月27日(2000.11.27)		東京都	3大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
(33)優先権主	張国	日本(JP)		ノン树	式会社内
(31)優先権主	張番号	特願2001 - 255537(P2001 - 255537) (72)発明者	井川	悟史
(32)優先日		平成13年8月27日(2001.8.27)		東京都	3大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
(33)優先権主	張国	日本(JP)		ノン树	式会社内
(72)発明者	岡田 作	<u>申二郎</u>	(72)発明者	古郡	学
	東京都力	大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ		東京都	3大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
	ノン株式	 大会社内		ノン株	式会社内
(72)発明者	森山 考	志	(72)発明者	三浦	聖志
	東京都力	大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ		東京都	3大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
	ノン株式			ノン树	式会社内
(72)発明者	鎌谷	7	F ターム(参	考) 3	KOO7 ABO2 ABO3 ABO4 AB11 CAO1
	東京都力	大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ			CB01 DA01 DB03 EB00
	ノン株式	 大会社内		40	CO55 AA15 BA02 BA11 BB13 BB14
					CA01 DA01 EA01 EA02 GA02
				4	H049 VN01 VP02 VQ56 VR24 VU29
				4	H050 AA03 AB92 WB11 WB14 WB21



专利名称(译)	发光元件,显示装置和用于发光元·	件的金属配位化合物	
公开(公告)号	JP2003146996A	公开(公告)日	2003-05-21
申请号	JP2001284599	申请日	2001-09-19
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	滝口隆雄坪山明岡田伸二郎森谷淳水谷英正井川郡学三浦聖志		
发明人	滝口隆雄 坪山明 岡山田 伸二郎 森谷 淳 水谷 阿里 井 西東 古三浦 聖志		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/02 C07D213 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/12		7F15/00 C07F19/00 C09K11/06
CPC分类号	C07F15/0086 C07F15/0033 C07F /1029 C09K2211/185 H01L51/005 /0085 H01L51/0087 H01L51/5012	2 H01L51/0059 H01L51/0062 H	101L51/0081 H01L51/0084 H01L51
FI分类号	C07F15/00.B C07F15/00.C C07F1 /06.660 H05B33/14.B H05B33/22.		61 C07D213/65 C07F19/00 C09K11
F-TERM分类号	4C055/DA01 4C055/EA01 4C055/ /VR24 4H049/VU29 4H050/AA03	4C055/BA02 4C055/BA11 4C05 EA02 4C055/GA02 4H049/VN0 4H050/AB92 4H050/WB11 4H0 BB03 3K107/BB04 3K107/CC04	3K007/CB01 3K007/DA01 3K007 5/BB13 4C055/BB14 4C055/CA01 1 4H049/VP02 4H049/VQ56 4H049 50/WB14 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107
优先权	2000292492 2000-09-26 JP 2000292493 2000-09-26 JP 2000358741 2000-11-27 JP 2000358742 2000-11-27 JP 2001255537 2001-08-27 JP		
其他公开文献	JP4154138B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(带更正) 本发明提供一种发光元件,其发光效率高,长时间保持高亮度,并且导电性几乎没有降低。 具有有机化合物层的发光器件,该有机化合物层包含通式1的金属配位化合物。 (M为Ir,Rh或Pd,n为2或3,X1至X8独立地为氢或卤素,硝基,三氟甲基,三烷基甲硅烷基(烷基独立地为 C1-8直链/支链烷基),C2-20直链/支链烷基(烷基中的一个或两个或多个不相邻的亚甲基为) O-,-S-,-CO-,-CO-O-,-O-CO-,-CH = CH-,-C≡C-可以被取代,并且烷基中的氢被氟取代。 可以执行。)然而,X1至X8中的一个或多个是氢以外的基团,并且X2和X3不同时是氟。}

合物層を有する発光素子。

$$\begin{array}{c|c}
X_1 & X_2 \\
X_4 & X_5 \\
X_8 & X_7 & X_8
\end{array}$$