

(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2002 - 235076

(P2002 - 235076A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/06	660	C 0 9 K 11/06	3 K 0 0 7
C 0 7 D213/26		C 0 7 D213/26	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	E
			A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 33684(P2001 - 33684)

(22)出願日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 五十嵐 達也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ
イルム株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

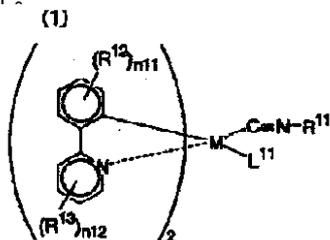
(54)【発明の名称】 遷移金属錯体及びそれからなる発光素子用材料、並びに発光素子

(57)【要約】 (修正有)

0 ~ 4 の整数、L¹¹は1価の配位子。]

【課題】 高輝度発光が可能で耐久性に優れた発光素子を得るために使用する発光素子用材料、それを用いた発光素子、並びに該発光素子用材料として使用できる新規遷移金属錯体を提供する。

【解決手段】 イソニトリル配位子並びにイリジウム、ルテニウム又はロジウムの遷移金属錯体からなる発光素子材料。好ましくは、この遷移金属錯体は一般式1で表わされる。また一対の電極間に有する発光層又は複数の有機化合物層のうち一層以上がこの発光素子材料を含有する発光素子。



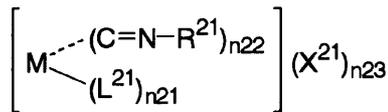
[Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウム、R¹¹ ~ R¹³はそれぞれ置換基、n 1 1及びn 1 2はそれぞれ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソニトリル配位子、並びにイリジウム、ルテニウム及びロジウムからなる群から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属錯体からなることを特徴とする発光素子用材料。

【請求項2】 請求項1に記載の発光素子用材料において、前記遷移金属錯体が下記一般式(2)により表されることを特徴とする発光素子用材料。

【化1】 一般式(2)



一般式(2)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R²¹は置換基を表し、L²¹は配位子を表し、X²¹は対イオンを表す。n21は0～5の整数を表し、n22は1～6の整数を表し、n23は0～3の整数を表す。

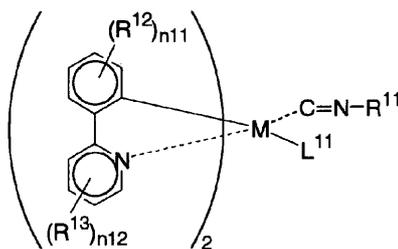
【請求項3】 一对の電極間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有する発光素子において、前記発光層又は前記複数の有機化合物層のうち少なくとも一層が、請求項1又は2に記載の発光素子用材料を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項4】 請求項3に記載の発光素子において、前記発光素子用材料を含有する層が塗布プロセスで成膜した層であることを特徴とする発光素子。

【請求項5】 下記一般式(1)で表されることを特徴とする遷移金属錯体。

【化2】

一般式(1)



一般式(1)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R¹¹、R¹²及びR¹³はそれぞれ置換基を表し、n11及びn12はそれぞれ0～4の整数を表し、L¹¹は1価の配位子を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電気エネルギーを光に変換して発光する発光素子に関し、特に表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等に好適に使用できる発光素子に関する。更に本発明はその発光素子に用いる発光素子用材

料、及び該発光素子用材料として使用できる新規遷移金属錯体に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発に行われており、中でも有機電界発光(EL)素子は低電圧で高輝度の発光が可能であるため注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により形成した有機薄膜を有する発光素子が知られている(アプライド フィジックス レターズ、51巻、913頁、1987年)。この発光素子は、電子輸送材料(トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体(Alq))と正孔輸送材料(アミン化合物)を積層した構造を有し、従来の単層型素子に比べて大幅に向上した発光特性を示す。

【0003】また、オルトメタル化イリジウム錯体(Ir(ppy)₃: Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine)からの発光を利用することにより、発光特性を改善した緑色発光素子が報告されている(Applied Physics Letters, 75, 4 (1999))。この素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕しているが、発光輝度、耐久性及び発光色の点で改良が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高輝度発光が可能で耐久性に優れた発光素子を得るために使用する発光素子用材料、それを用いた発光素子、並びに該発光素子用材料として使用でき、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、光学記録材料等にも適用できる新規遷移金属錯体を提供することである。

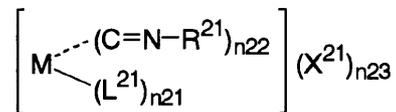
【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定の構造を有する遷移金属錯体を発光素子用材料として使用した発光素子は高輝度発光が可能であり、且つ耐久性に優れていることを発見し、本発明に想到した。

【0006】本発明の発光素子用材料は、イソニトリル配位子、並びにイリジウム、ルテニウム及びロジウムからなる群から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属錯体からなることを特徴とする。

【0007】上記遷移金属錯体は下記一般式(2)により表されるのが好ましい。

【化3】 一般式(2)



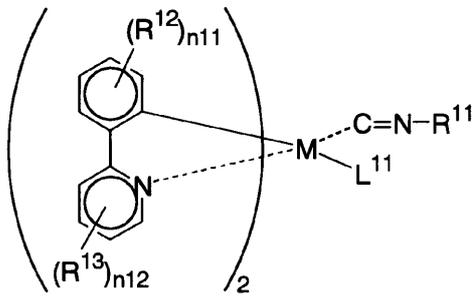
一般式(2)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R²¹は置換基を表し、L²¹は配位子を表し、X²¹

は対イオンを表す。n21は0～5の整数を表し、n22は1～6の整数を表し、n23は0～3の整数を表す。

【0008】本発明の発光素子は一对の電極間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有し、この発光層又は複数の有機化合物層のうち少なくとも一層が上記発光素子用材料を含有することを特徴とする。発光素子用材料を含有する層は塗布プロセスで成膜するのが特に好ましい。

【0009】また、本発明の遷移金属錯体は下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

【化4】
一般式(1)



一般式(1)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R¹¹、R¹²及びR¹³はそれぞれ置換基を表し、n11及びn12はそれぞれ0～4の整数を表し、L¹¹は1価の配位子を表す。この遷移金属錯体は発光素子用材料として使用でき、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、光学記録材料等にも適用できる。

【0010】

【発明の実施の形態】[1]発光素子用材料

本発明の発光素子用材料はイソニトリル配位子及び遷移金属を含有する遷移金属錯体からなる。遷移金属錯体は遷移金属原子を複数含んでもよく、即ち、いわゆる複核錯体であってもよい。この場合、複数の遷移金属原子は同じでも異なってもよい。遷移金属の少なくとも1つはイリジウム、ルテニウム及びロジウムからなる群から選ばれるが、他の金属イオンを同時に含有してもよい。遷移金属原子は好ましくはイリジウム又はルテニウムであり、より好ましくはイリジウムである。

【0011】本発明で用いる遷移金属錯体は、イソニトリル配位子以外に、他の配位子を有していてもよい。他の配位子は特に限定されず、例えばH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、Springer-Verlag社(1987年)、山本明夫著「有機金属化学-基礎と応用-」、裳華房社(1982年)等に記載の配位子が使用できる。中でも、ハロゲン配位子(塩素配位子等)、含窒素ヘテロ環配位子(ピピリジル系配位子、フェナントロリン系配位子、フェニルピリジン系配位子等)、ジケトン配位子、ニトリル配位子、CO配位子、リン配位子(ホスフィン系配位子、亜リン酸エステル系配位子、ホスフィニン系配位子等)、及びカルボン

10

酸配位子(酢酸配位子等)が好ましい。

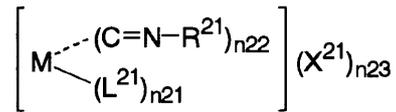
【0012】遷移金属錯体は複数種の配位子を含んでもよいが、好ましくは1～3種類、より好ましくは1又は2種類の配位子を含む。

【0013】遷移金属錯体は中性錯体であっても、対イオンを有するイオン性錯体であってもよい。対イオンは特に限定されず、好ましくはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、パークロレートイオン、PF₆イオン、アンモニウムイオン(テトラメチルアンモニウムイオン等)、ボレートイオン又はホスホニウムイオンであり、より好ましくはパークロレートイオン又はPF₆イオンである。遷移金属錯体は中性金属錯体であることが好ましい。

【0014】本発明で用いる遷移金属錯体は、好ましくは下記一般式(2)で表され、より好ましくは下記一般式(1)で表される。

【0015】

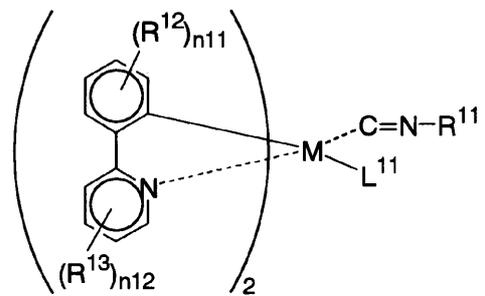
【化5】
一般式(2)



20

【0016】

【化6】
一般式(1)



【0017】以下一般式(2)について説明する。一般式(2)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R²¹は後述のR¹¹と同義であり、好ましい範囲も同じである。L²¹は配位子を表し、該配位子の例としては、上記イソニトリル配位子以外の「他の配位子」の例として示したものが挙げられる。L²¹は好ましくはハロゲン配位子(塩素配位子等)、含窒素ヘテロ環配位子(ピピリジル系配位子、フェナントロリン系配位子、フェニルピリジン系配位子等)、ジケトン配位子、ニトリル配位子、CO配位子、リン配位子(ホスフィン系配位子、亜リン酸エステル系配位子、ホスフィニン系配位子等)、又はカルボン酸配位子(酢酸配位子等)である。X²¹は対イオンを表す。対イオンX²¹は特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、パークロレートイオン、PF₆イオン、アンモニウムイオン(テトラメチルアンモニウムイ

30

40

50

オン等)、ボレートイオン又はホスホニウムイオンであり、より好ましくはパークロレートイオン又はPF₆イオンである。

【0018】n₂₁は0～5の整数を表し、1～3の整数であるのが好ましい。n₂₁が2以上のとき、複数のL²¹は同じであっても異なってもよい。n₂₂は1～6の整数を表し、1～4の整数であるのが好ましい。n₂₂が2以上のとき、複数のイソニトリル配位子は同じであっても異なってもよい。n₂₃は0～3の整数を表し、0又は1であるのが好ましい。n₂₃が2又は3のとき、複数のX²¹は同じであっても異なってもよい。n₂₁、n₂₂及びn₂₃は、本発明の発光素子用材料として用いる遷移金属錯体が中性錯体となるような組み合わせであるのが好ましい。

【0019】以下一般式(1)について説明する。一般式(1)中、Mはイリジウム、ルテニウム又はロジウムであり、R¹¹、R¹²及びR¹³はそれぞれ置換基を表す。該置換基の例としては、アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル基、3-ペンチニル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等)、アミノ基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基等)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、ヘテロアリーロキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ基、ピラジリルオキシ基、ピリミジリルオキシ基、キノリルオキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル基、ベン

ゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ基等)、ヘテロアリールチオ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジリルチオ基、2-ベンズイミゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基等)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチル基、トシル基等)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等)、リン酸アミド基

(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を含み、脂肪族ヘテロ環基であってもヘテロアリール基であってもよく、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基等)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等)、ホスフィノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~12であり、例えばジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基等)等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、また置換基同士が結合して環構造を形成してもよい。

【0020】 R^{11} は好ましくはアルキル基又はアリール基である。 R^{11} は L^{11} と結合してキレート配位子を形成してもよい。 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、フッ素原子又は置換アミノ基であり、より好ましくはアルキル基又はフッ素原子である。

【0021】 L^{11} は1価の配位子を表し、好ましくはハ

ロゲン配位子、スルホン酸配位子、カルボン酸配位子、アルコキシ配位子又はニトリル配位子である。また $n11$ 及び $n12$ はそれぞれ0~4の整数を表す。

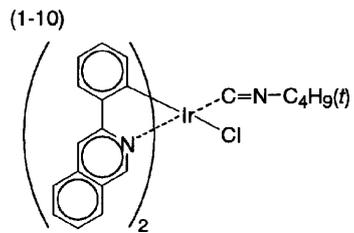
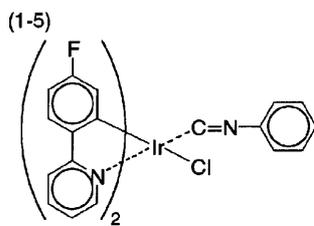
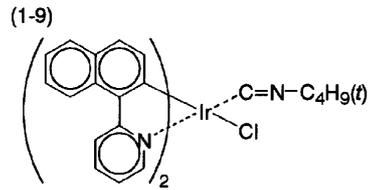
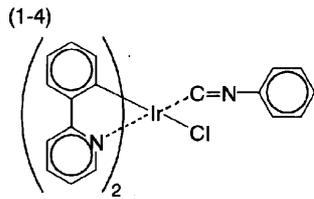
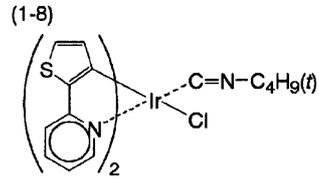
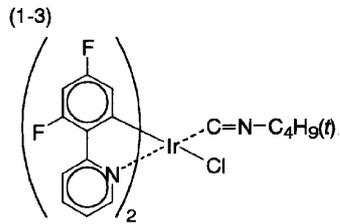
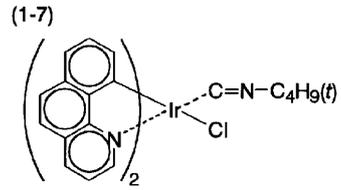
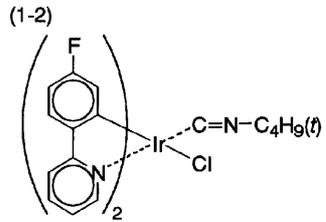
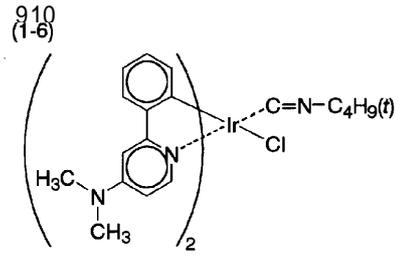
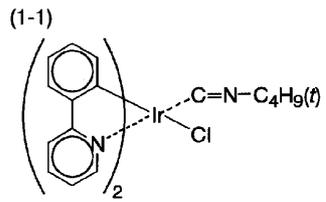
【0022】本発明で用いる遷移金属錯体は低分子量であるのが好ましいが、繰り返し単位を有するいわゆるオリゴマーやポリマーであってもよい。オリゴマー又はポリマーである場合、その例としては上記一般式(1)で表される残基がポリマー主鎖に結合した高分子量化合物(例えば、一般式(1)中のフェニルピリジン配位子、 R^{11} 又は L^{11} がポリマー主鎖に結合した高分子量化合物)、一般式(1)で表される骨格を主鎖に持つ高分子量化合物(例えば、一般式(1)中のフェニルピリジン配位子、 R^{11} 又は L^{11} がポリマー主鎖に含まれる高分子量化合物)等が挙げられ、質量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000~5000000、より好ましくは2000~1000000、特に好ましくは3000~100000である。ここでポリマーはホモポリマーであっても、他のモノマーとの共重合体であってもよく、共重合体である場合はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

【0023】遷移金属錯体からなる本発明の発光素子用材料は正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料等として機能するものであってよく、複数の機能を併せ持ってもよい。本発明の発光素子用材料は発光材料又は電荷輸送材料として使用するのが好ましい。以下、本発明で用いる遷移金属錯体の具体例を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

【0024】

【化7】

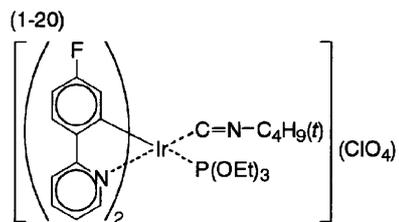
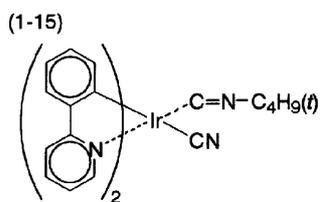
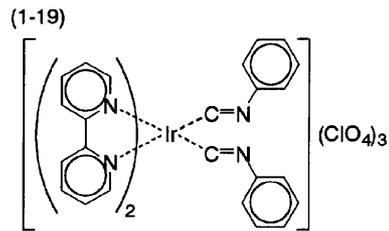
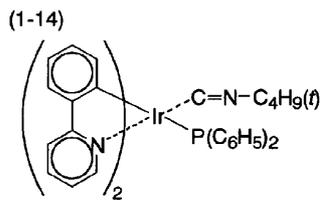
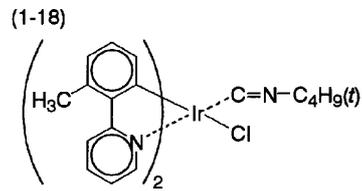
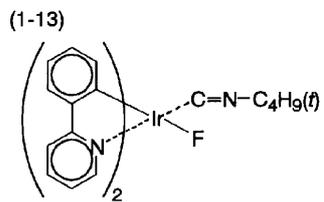
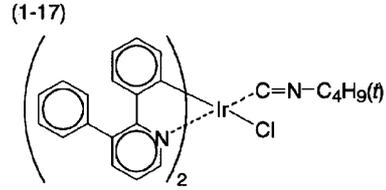
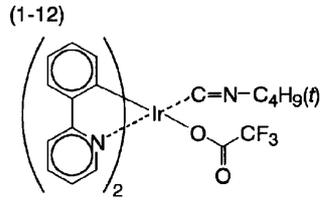
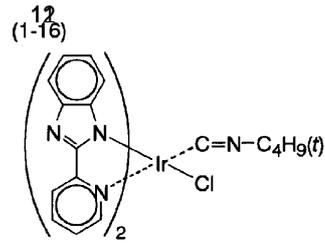
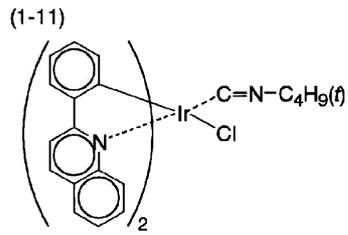
(6)



【0025】

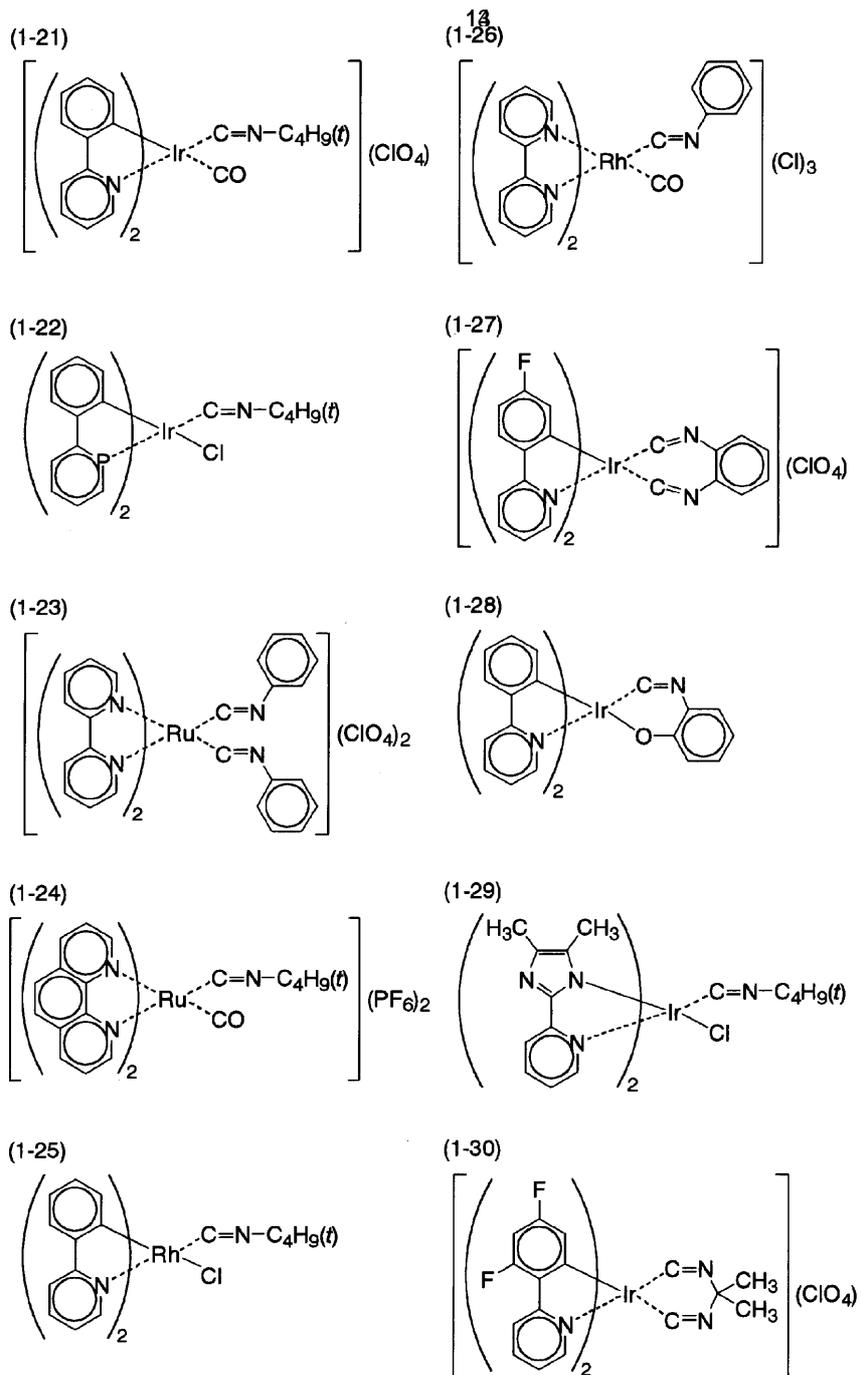
【化8】

(7)



【 0 0 2 6 】

【 化 9 】



【0027】本発明で用いる遷移金属錯体は種々の手法で合成することができる。例えば、配位子又はその解離体と遷移金属化合物とを、室温以下又は加熱しながら混合して得ることができる。加熱する場合、通常の加熱以外にマイクロウェーブで加熱する手法も有効である。必要に応じて、溶媒（ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、水等）や、塩基（無機塩基であっても有機塩基であってもよく、例えばナトリウムメトキシド、*t*-ブトキシカリウム、トリエチルアミン、炭酸カリウム等）を用いてもよい。

【0028】[2]発光素子

本発明の発光素子は、一对の電極（陽極及び陰極）間に、発光層又は発光層を含む複数の有機化合物層を有する。この発光層又は複数の有機化合物層のうち少なくとも

も一層は、前述した本発明の発光素子用材料を含有する。本発明の発光素子のシステム、駆動方法、利用形態等は特に問わないが、本発明の発光素子用材料を発光材料又は電荷輸送材料として利用したものであるのが好ましい。代表的な発光素子として、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子を挙げることができる。

【0029】本発明の発光素子用材料を含有する層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法等の方法が使用可能である。中でも、素子の特性及び製造面から抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光素子用材料を含有する層は塗布プロセスで成膜するのが特に好ましい。

【0030】本発明の発光素子は、発光層に加えて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を含んでいてよく、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前述の通り、本発明の発光素子用材料はこれらの層のいずれに含まれていてもよく、好ましくは発光層又は電荷輸送層に含まれる。以下、各層について詳述する。

【0031】(A)陽極

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

【0032】陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル-ゲル法等）、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百 / 以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μmとするのが好ましく、50nm～1 μmとするのがより好ましく、100～500nmとするのが特に好ましい。

【0033】陽極は通常、ソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダ石灰ガラス基板を用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコートを形成するのが好ましい。基板の厚さは機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

【0034】(B)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択すればよい。具体例としては、アルカリ金属

（Li、Na、K等）及びそのフッ化物や酸化物、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）及びそのフッ化物や酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム及びカリウムを含む合金及び混合金属、リチウム及びアルミニウムを含む合金及び混合金属、マグネシウム及び銀を含む合金及び混合金属、希土類金属（インジウム、イッテリビウム等）、それらの混合物等が挙げられる。陰極は仕事関数が4 eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウムとアルミニウムを含む合金又は混合金属、或いはマグネシウムと銀を含む合金又は混合金属からなるのがより好ましい。

【0035】陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。例えば、アルミニウム/フッ化リチウム、アルミニウム/酸化リチウム等の積層構造が好ましい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法の場合、材料を単独で蒸着することも、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着してもよい。陰極のシート抵抗は数百 / 以下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μmとするのが好ましく、50nm～1 μmとするのがより好ましく、100nm～1 μmとするのが特に好ましい。

【0036】(C)正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリアルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、これらの誘導体、カーボン膜、本発明の発光素子用材料等が挙げられる。

【0037】正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法、転写法等が用いられる。コーティング法の場合、

上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常1 nm ~ 5 μmとするのが好ましく、5 nm ~ 1 μmとするのがより好ましく、10 ~ 500nmとするのが特に好ましい。

【0038】(D)発光層

発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料は、電界印加時に陽極等から正孔を受け取る機能、陰極等から電子を受け取る機能、電荷を移動させる機能、及び正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば特に限定されない。発光層の材料は一重項励起子及び三重項励起子のいずれから発光するものであってもよく、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタリイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等)、高分子発光材料(ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンピニレン等)、有機シラン、これらの誘導体、本発明の発光素子用材料等が使用できる。

【0039】発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法等が使用可能である。中でも抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1 nm ~ 5 μmとするのが好ましく、5 nm ~ 1 μmとするのがより好ましく、10 ~ 500nmとするのが特に好ましい。

【0040】(E)電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。具体例としては、トリアゾール、オ

キサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンやペリレン等の芳香環を有するテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等)、有機シラン、これらの誘導体、本発明の発光素子用材料等が挙げられる。

【0041】電子注入層及び電子輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法、印刷法、転写法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、通常1 nm ~ 5 μmとするのが好ましく、5 nm ~ 1 μmとするのがより好ましく、10 ~ 500nmとするのが特に好ましい。

【0042】(F)保護層

保護層は水分、酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有する。保護層の材料としては、金属(In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等)、金属酸化物(MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂等)、窒化物(SiN, SiN_xO_y等)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が使用できる。

【0043】保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法等が適用できる。

【0044】

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

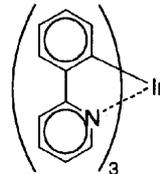
【0045】比較例1

40mgのポリ(N-ビニルカルバゾール)、12mgのPBD(2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)、及び1mgの下記化合物Aを2.5mlのジクロロエタンに溶解し、得られた溶液を洗浄した基板の上にスピコート(1500rpm、20sec)して有機層を形成した。得られた有機層の膜厚は98nmであった。次に得られた有機層上に発光面積が4mm×5mmとなるようにパターニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀(マグネシウム：銀=10：1(モル比))を50nm共蒸着し、更に銀を50nm蒸着して、比較例1の発光素子を作成した。得られた発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」*

*を用いて測定した。その結果、緑色発光が得られ、最高輝度は3300cd/m²であり、最低駆動電圧(発光が得られる駆動電圧の最低値)は11Vであった。また発光素子を大気下に1日放置し再度測定したところ、最高輝度は410cd/m²であった。

【0046】

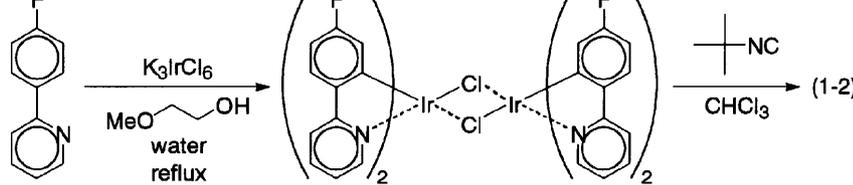
【化10】
化合物A



【0047】実施例1

以下のように遷移金属錯体(1-2)を合成した。

【化11】



a

3.5gの2-(4-フルオロフェニル)-ピリジン及び5gのK₃IrCl₆に、50mlの2-メトキシエタノール及び30mlの水を加え、還流下撹拌した。6時間撹拌した後、室温に冷却し、析出した黄色固体をろ別して3.4gの化合物aを得た。続いて0.2gの化合物aに20mlのクロロホルムを加え、更に0.06mlのt-C₄H₉NCを加えた。この溶液を還流下で4時間撹拌し、室温に冷却した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルム)で精製した後、クロロホルム/ヘキサン系で再結晶し、0.1gの遷移金属錯体(1-2)を得た。FAB-MSスペクトル(posi 655, 620, 572, 535)により錯体(1-2)の生成を確認した。

例1と同様に発光素子を作成したところ、高輝度、高耐久性の赤色発光素子を得ることができた。

【0050】実施例3

1mgの化合物Aに替えて遷移金属錯体(1-1)及び(1-25)の混合物を用い、上記比較例1と同様に発光素子を作成したところ、高輝度、高耐久性の青緑色発光素子を得ることができた。

【0051】実施例4

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、TPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン)を40nm蒸着し、この上に下記化合物Bと遷移金属錯体(1-2)を9対1の比率(質量比)で20nm共蒸着し、更にこの上に下記アゾール化合物Cを40nm蒸着して有機薄膜を形成した。次に得られた有機薄膜上に発光面積が4mm×5mmとなるようにパターニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀(マグネシウム：銀=10：1(質量比))を50nm共蒸着し、更に銀を50nm蒸着して、実施例4の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度を上記比較例1と同様に測定した結果、青緑色発光が得られ、最高輝度は2400cd/m²であった。

【0048】化合物Aに替えて上記のように得た遷移金属錯体(1-2)を用いたこと以外は上記比較例1と同様に、実施例1の発光素子を作成した。得られた発光素子の発光輝度を上記比較例1と同様に測定した結果、青緑色発光が得られ、最高輝度は3500cd/m²であり、最低駆動電圧は10Vであった。また発光素子を大気下に1日放置し再度測定したところ、最高輝度は3000cd/m²であった。

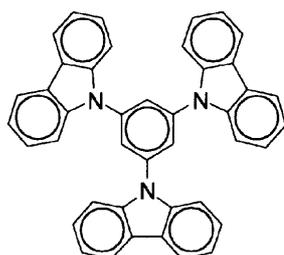
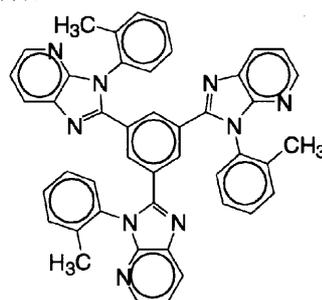
【0049】実施例2

化合物Aに替えて遷移金属錯体(1-23)を用い、上記比較

【0052】

【化12】

化合物B

22
化合物C

【0053】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の発光素子用材料を用いた発光素子は高輝度発光が可能であり、耐久性に優れており、発光素子用材料を適宜選択することにより種々の発光色が可能である。そのため本発明の発光素子は表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子

写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信デバイス等に好適に使用できる。また、本発明の発光素子用材料をなす遷移金属錯体は、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、光学記録材料等に適用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 7 F 15/00

識別記号

F I

C 0 7 F 15/00

テ-マコード⁴ (参考)

B

专利名称(译)	过渡金属络合物和用于发光元件的材料包括发光元件		
公开(公告)号	JP2002235076A	公开(公告)日	2002-08-23
申请号	JP2001033684	申请日	2001-02-09
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	五十嵐達也		
发明人	五十嵐 達也		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/26 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.660 C07D213/26 H05B33/14.B C07F15/00.E C07F15/00.A C07F15/00.B		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB13 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA13 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4H050/AA01 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD87 3K107/GG06		
其他公开文献	JP3988915B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(带更正) 解决的问题: 提供一种用于获得能够发出高亮度光并具有优异的耐久性的发光元件的发光元件材料, 使用该发光元件的发光元件以及可用作该发光元件的材料的新颖过渡金属配合物。.. 一种包含异腈配体和铈, 钪或铈的过渡金属配合物的发光器件材料。该过渡金属络合物优选由通式1表示。其中包含在一对电极之间的一个或多个发光层或多个有机化合物层中的一个或多个发光元件包含发光元件材料。[M是铈, 钪或铈, R11至R13是取代基, n11和n12分别是0至4的整数, L11是一价配体。]

