

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4708732号
(P4708732)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 471/04	(2006.01)	C07D 471/04	1 1 2 T
C07D 498/22	(2006.01)	C07D 498/22	C S P
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	6 4 5
H01L 51/50	(2006.01)	C09K 11/06	6 5 5
C07F 1/08	(2006.01)	H05B 33/14	B

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-150496 (P2004-150496)

(22) 出願日

平成16年5月20日 (2004.5.20)

(65) 公開番号

特開2005-330233 (P2005-330233A)

(43) 公開日

平成17年12月2日 (2005.12.2)

審査請求日

平成19年5月7日 (2007.5.7)

(73) 特許権者 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

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 鎌谷 淳

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 岡田 伸二郎

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

最終頁に続く

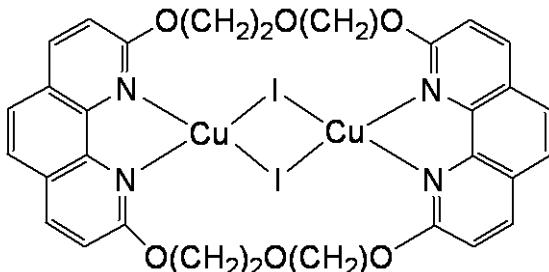
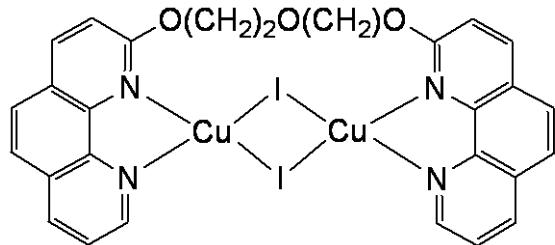
(54) 【発明の名称】発光素子用金属配位化合物及びそれを用いた発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式に示される化合物のいずれかであることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【化 2】

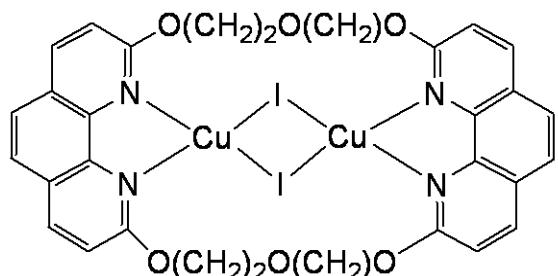


10

【請求項 2】

下記式に示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子用金属配位化合物。

【化3】



【請求項3】

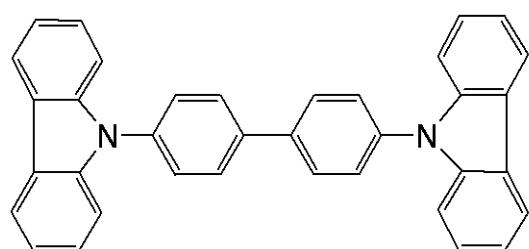
10

陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持されたホール輸送層と、発光層と、電子輸送層と、を有する有機発光素子において、前記発光層が請求項1または2に記載の発光素子用金属配位化合物を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項4】

前記発光層に、さらに下記式に示される化合物が含まれることを特徴とする請求項3に記載の有機発光素子。

【化4】

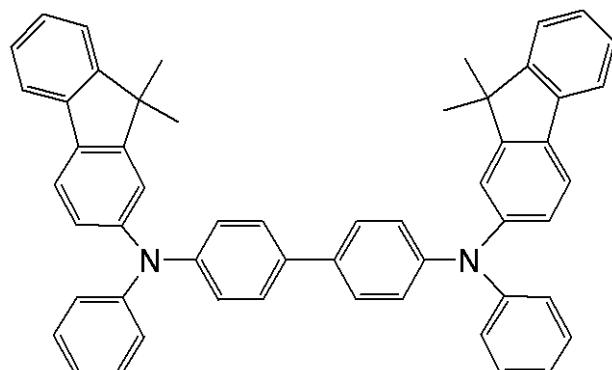


20

【請求項5】

前記ホール輸送層に、下記式に示される化合物が含まれることを特徴とする請求項3または4に記載の有機発光素子。

【化5】



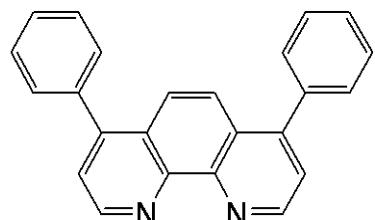
30

【請求項6】

前記電子輸送層に、下記式に示される化合物が含まれることを特徴とする請求項3～5のいずれか一項に記載の有機発光素子。

40

【化6】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子用の金属配位化合物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。

【0003】

その中で、発光に用いられる化合物は一般的に安定性が高い化合物が好ましく、特許文献1には、金属配位化合物を用いることが開示されている。

【0004】

【特許文献1】特許第2940514号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1の金属配位化合物よりも、より安定性が高く、発光効率向上が可能な発光材料が求められている。

【0006】

本発明は、高発光効率・高安定性・低コストである発光材料を提供することを目的とする。

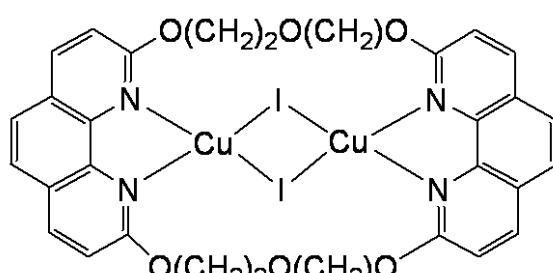
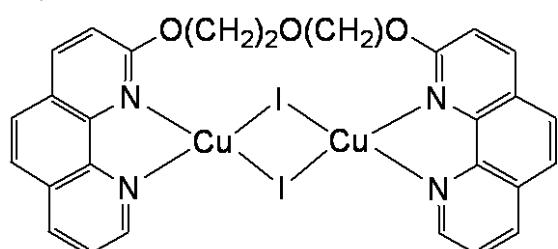
【課題を解決するための手段】

20

【0007】

即ち、本発明の発光素子用金属配位化合物は、下記式に示される化合物のいずれかであることを特徴とする。

【化1-1】



30

【0008】

また、本発明の発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持されたホール輸送層と、発光層と、電子輸送層と、を有する有機発光素子において、前記発光層が上記発光素子用金属配位化合物を含有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の金属配位化合物は、高発光効率・高安定性・低コストであり、有機EL素子の発光材料に有用である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

金属配位化合物を用いる際は、励起状態における配位子の状態変化が、錯体の安定性に影響すると考えられる。安定性を高めるためには、金属に対する配位子の数を少なくする、配座数の多い配位子を用いることによって、化合物を固定化することで励起状態の状態変化を小さくし、化合物の安定性の向上、半値幅を狭くする、発光強度を向上することができる。

【0013】

50

本発明の金属配位化合物は、一つ以上の金属を非イオン性にするために必要な価数を持ち、金属と結合を有する配位原子の中で炭素、窒素、硫黄、またはリン原子が、他の原子を介して全て結合している配位子、即ち1つの複座配位子に金属原子が結合した金属配位化合物である。これは有機EL素子にした際にイオン性の金属配位化合物ではカウンターになる塩が電荷輸送時のトラップになってしまるために発光素子としては適さないからである。よって非イオン性化合物が望ましいと言える。

【0014】

金属配位化合物に用いられる金属は特に限定はしないが配位化合物となった際に発光性を有する金属、例えばイリジウム、白金、金、銀、銅、パラジウム、レニウムなどが好ましく、より好ましくは、イリジウム、金、銅であり、さらに好ましくは一価の銅である。
また、金属の数も特に限定はしないが、1または2であることが好ましい。

10

【0015】

金属と配位する基には発光素子として用いるために発光性配位子であるピリジル基を少なくとも一つ以上有している必要がある。

【0016】

また、ハロゲン等を除く配位子を一つにすることによって、励起状態の分子振動の抑制だけでなく、配位子の配座数がより高い配位子のほうがキレート効果が高くなるために熱安定性が向上し、安定した素子を作ることができる。

【0017】

本発明の金属配位化合物は、熱的に安定で、高い発光効率を示し発光材料に適している。
特に固体もしくは溶液状態において、配位子が複数ある化合物と比べ強い発光を示すことが特徴である。一般には多配位子体を有する金属配位化合物では、基底状態と励起状態の状態変化が生じるために励起状態において分子が不安定化する。本発明の金属配位化合物は、配位子が一つである為に、このような励起状態による状態変化を受けにくい発光材料といえる。従って、高い発光効率を有する発光素子を製造することができる。

20

【0018】

また、平面性を抑制する骨格になりやすい骨格もあり、配位子を多配座にし、一つにすることによってアモルファス性が向上し、結晶化が抑制されるため有機LED素子の耐久性向上のためより望ましい。

【0019】

30

本発明の金属配位化合物は、室温でりん光発光するものであることが好ましい。

【0020】

以下に、本発明の金属配位化合物の具体例を示す〔但し、下記基本構造は、水素、炭素原子の部分に対して、縮合環基または置換基を有しても良い。該置換基は、ハロゲン原子、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、または、置換基を有しても良い芳香環基である。前記アルキル基のCH₂基は、-O-、-SiR₂-または-NR-（Rは水素原子、アルキル基または、置換されても良い芳香環基）に置換されても良く、また、水素原子は芳香環基またはハロゲン原子に置換されても良い。〕。

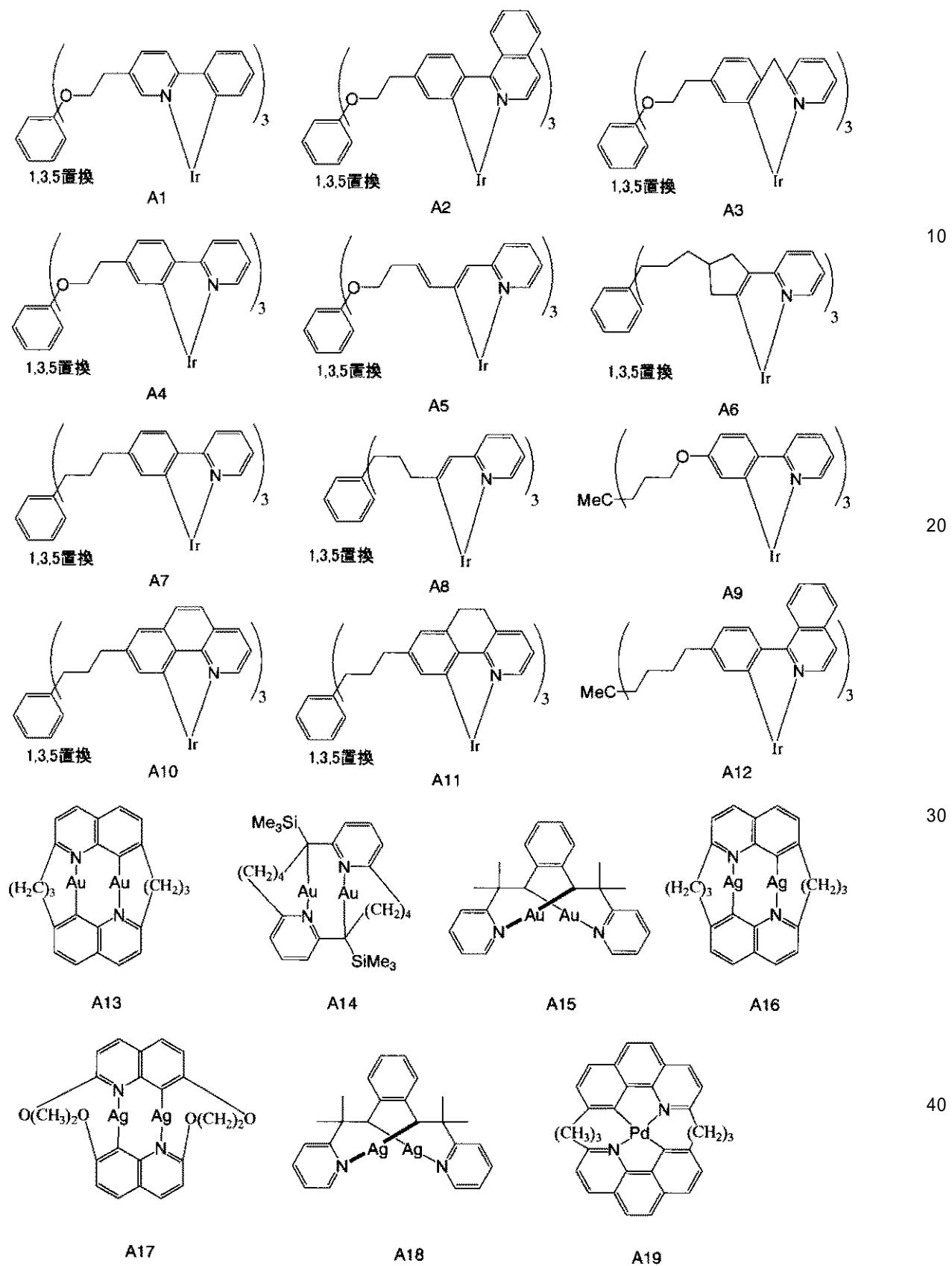
【0021】

尚、A1～A12の化学構造式は表記が困難であるため化学式で表記したが、詳しくは、配位子の中心骨格がベンゼン環（A1～A8，A10，A11）もしくは炭素原子（A9，A12）であり、中心骨格が3置換されて配位子が形成されている。

40

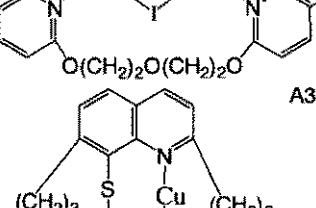
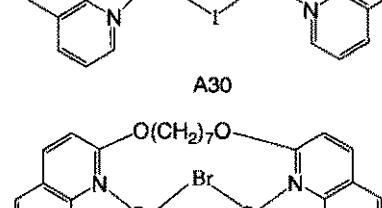
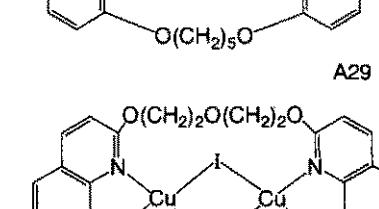
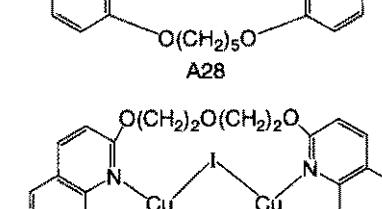
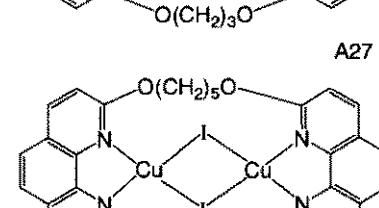
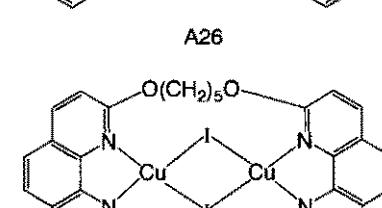
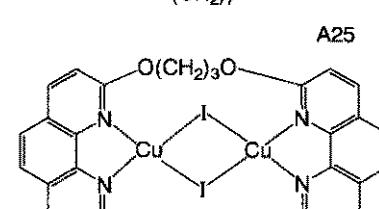
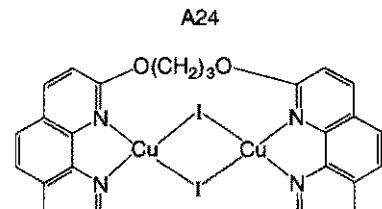
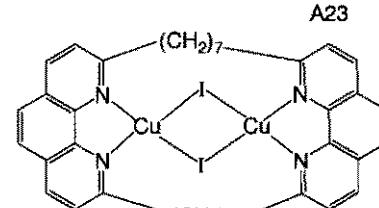
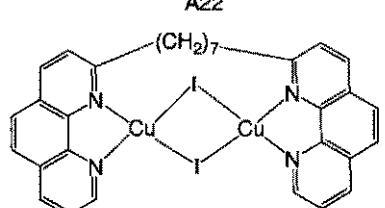
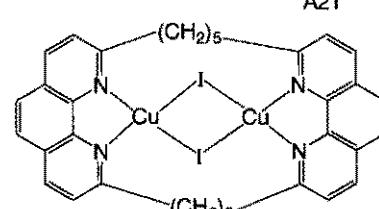
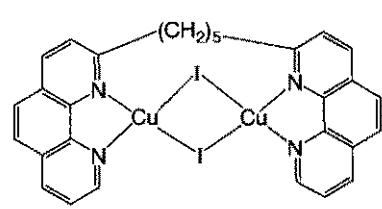
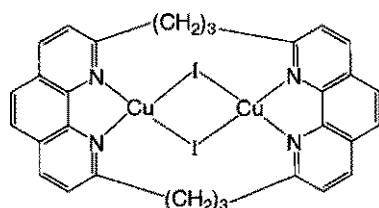
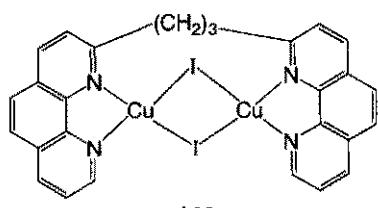
【0022】

【化1】



【0023】

【化2】



10

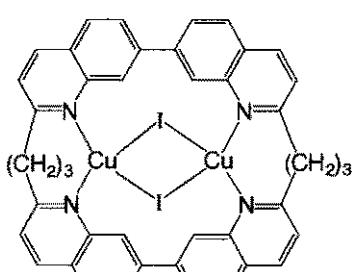
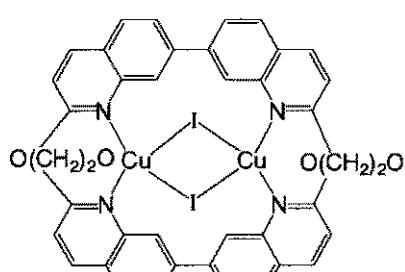
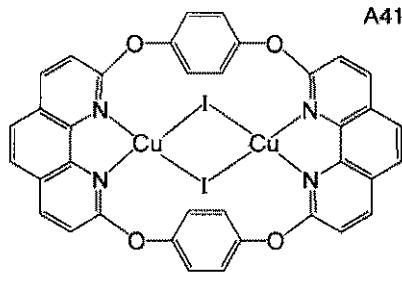
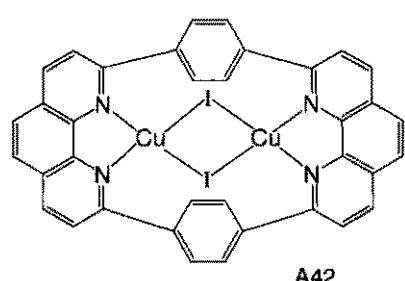
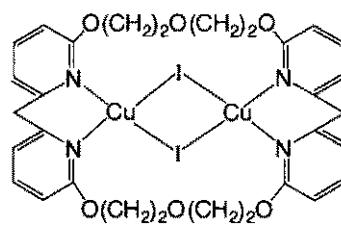
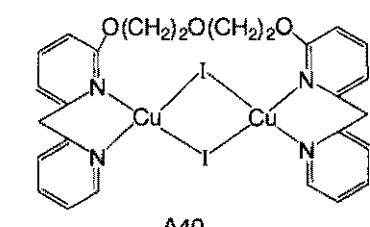
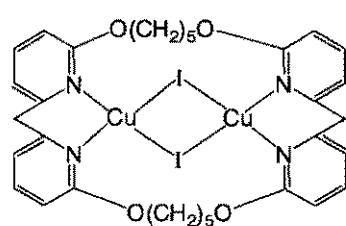
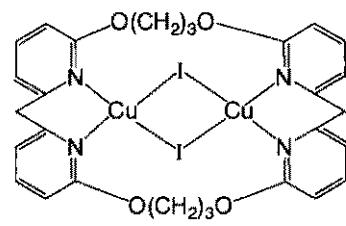
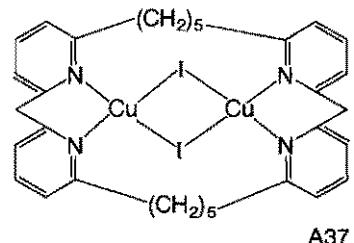
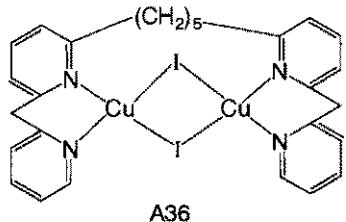
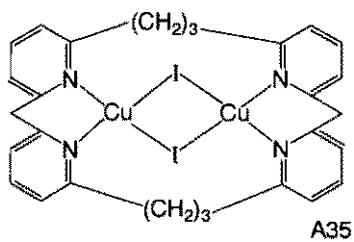
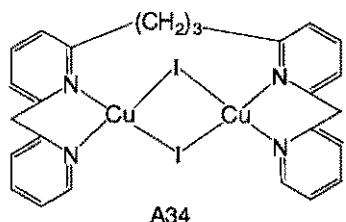
20

30

40

【0024】

【化3】



10

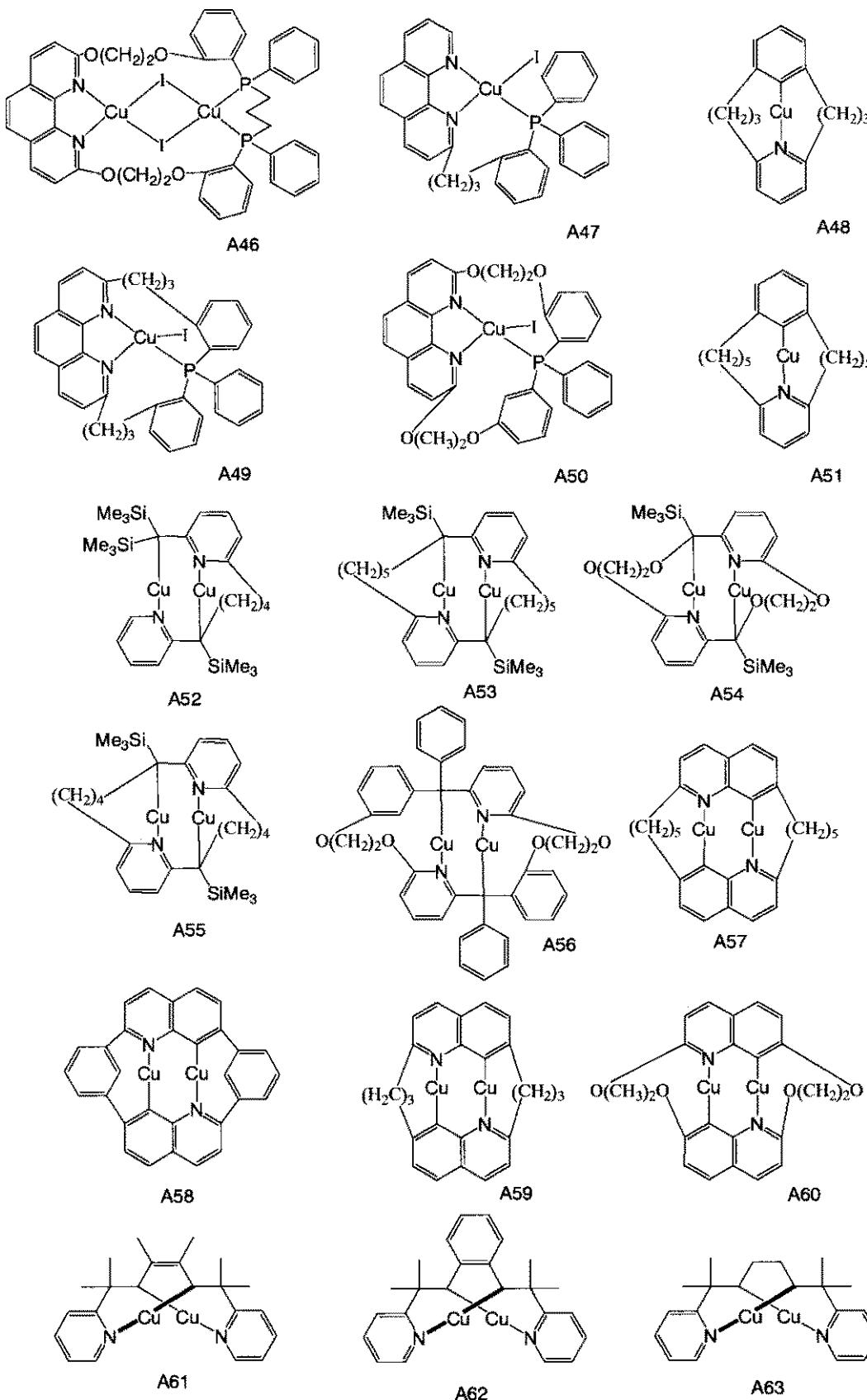
20

30

40

【0025】

【化4】



【0026】

次に、本発明の発光素子について説明する。

【0027】

本発明の発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に挟持され

た一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子であり、有機化合物を含む層の少なくとも一層、好ましくは発光層が上記金属配位化合物を含有する。

【0028】

本発明の有機EL素子の基本的な構成を図1(a)~(d)に示した。

【0029】

図1に示したように、本発明の有機EL素子は、透明基板15上の透明電極14と金属電極11の間に設けられた単層または複数の有機膜層から構成される。

【0030】

図1(a)は、最も単純な構成で、有機層が発光層12のみからなるものである。

【0031】

図1(b)と(c)は、有機層が2層からなり、それぞれ発光層12とホール輸送層13と、発光層12と電子輸送層16からなる。

【0032】

図1(d)は、有機層が3層からなりホール輸送層13、発光層12および電子輸送層16からなるものである。

【0033】

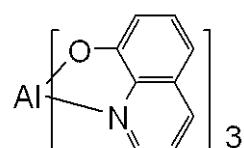
発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、以下に示すAlq)が用いられ、上記金属配位化合物を含有することが好ましい。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルアミン誘導体(代表例は、以下に示すNPD)が主に用いられる。また高分子の場合、PVKが用いられる。PVKは、主にホール輸送性であり、PVK自体が青色のEL発光を示す。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体など、または、以下に示すAlq、BphenやBCPを用いることができる。

【0034】

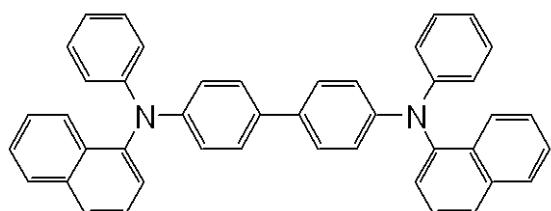
10

20

【化 5】

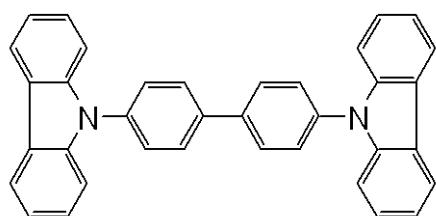


Alg



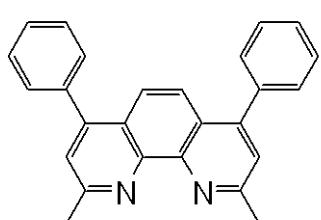
α-NPD

10

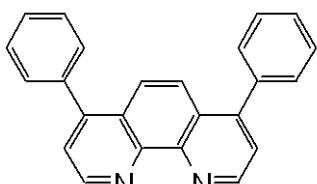


CBP

20

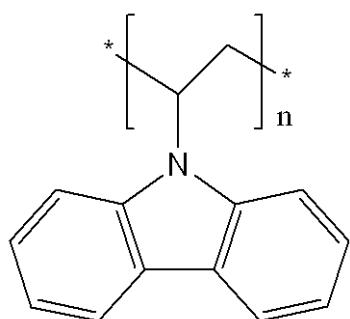


BCP



BPhen

30



PVK

40

【 0 0 3 5 】

本発明の発光素子を複数備えることで、表示装置を構成することも可能である。

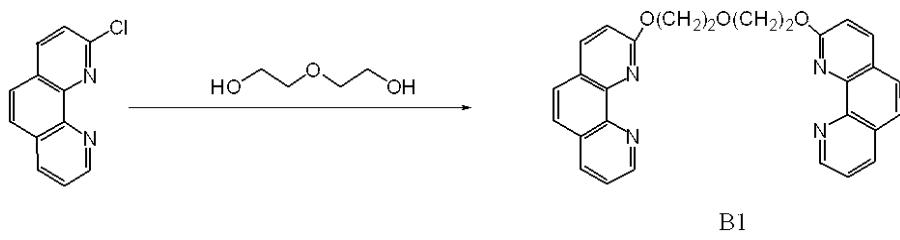
【实施例】

【 0 0 3 6 】

< 実施例 1 >

〔 0 0 3 7 〕

【化 6】

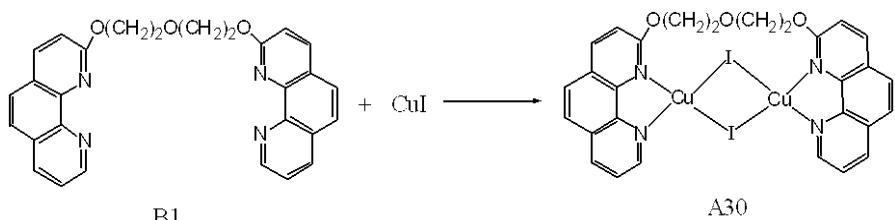


【 0 0 3 8 】

100m1 フラスコに NaH (0.196g, 4.89mmol, 2.1eq) 、無水 DMF (7m1) を加え、氷浴にて 5 に冷却した。この溶液に無水 DMF' (2m1) を溶解させたジエチレングリコール (0.247g, 2.33mmol, 1.0eq) をゆっくり滴下した。滴下後 70 まで昇温させて 30 分攪拌後、この溶液を再び 20 に冷却し 2 - クロロ - 1,10 - フェナントロリン (1.0g, 4.66mmol, 2.0eq) を加えて 70 で 0.5 時間攪拌後さらに 140 に昇温し、3 時間攪拌した。この混合液を 0 に冷却し、水 (50m1) を投入した後、クロロホルムを加えて有機層を分取した後、水層をさらにクロロホルムで抽出し、有機層を集め、MgSO₄ で乾燥後、溶媒を留去し、淡黄色の個体を得た。この固体をカラム精製し、再結晶を行うことで無色の結晶である B1 を 0.95g 得た。

〔 0 0 3 9 〕

【化7】



BR

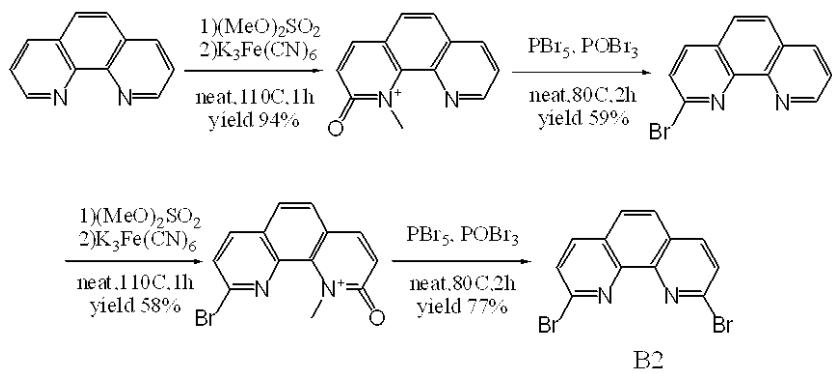
[例示] 50 ml フラスコに窒素雰囲気下中、CuI (0.190 g, 1.00 mmol, 1 eq)、脱水THF 30 mlを入れ、氷浴下中、B1 (0.231 g, 0.50 mmol, 1 eq)を投入し、室温に戻しながら24時間攪拌を行った。反応後、橙色の沈殿物を濾過によって採取し、脱水エタノール、ヘキサンにて洗浄後、乾燥することによって橙色の粉末である例示化合物A30を350 mg (收率83%) 得た。

(0 0 4 1)

< 塞施例 2 >

(0 0 4 2)

【化 8】

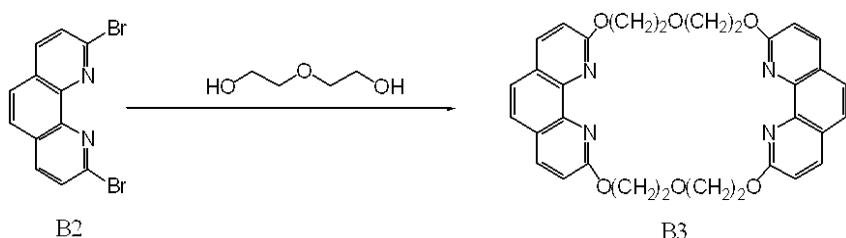


【 0 0 4 3 】

フェナントロリンを出発物質としてオキシ化、臭素化を片方づつ行うことによってフェナントロリン 150 g (833 mmol) から B2 を 70 g (208 mmol) 得た。 50

【0044】

【化9】

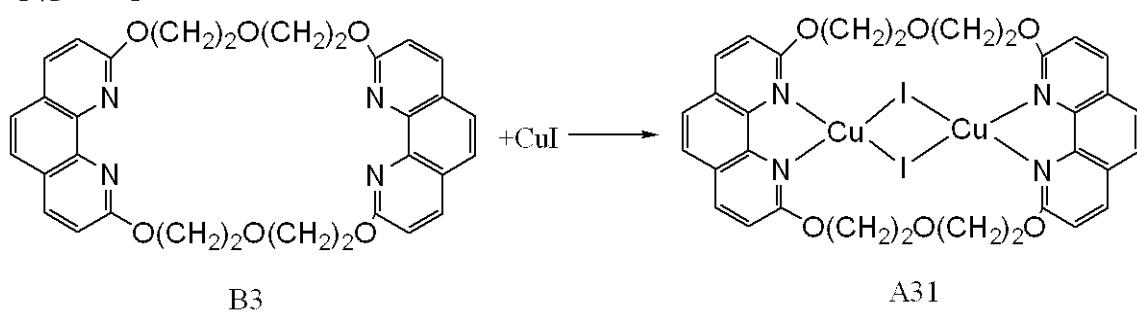


【0045】

2000ml フラスコに DMF (200ml) とジエチレングリコール (4.5ml, 47.5mmol) を加え、0℃に冷却し、アルゴン雰囲気下、攪拌しながら水素化ナトリウム (60% in oil, 4.2g, 105mmol) を少量ずつ加えた。全量加えた後、室温で30分攪拌し、さらにDMF (1.3L) を加えた。これとは別に10L反応容器にアルゴン雰囲気下でDMF (4.5L) とB2 (15g, 44.4mmol) を加え、攪拌しながら50℃に加熱を行った。ここに、先ほど作った2000ml フラスコ中の溶液を5時間かけて滴下を行い、その後48時間反応を行った。反応後、溶媒を減圧留去し、水/クロロホルムで抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、残渣をクロロホルムで4回再結晶を行うことでB3を3.3g (5.8mmol) 得た。

【0046】

【化10】



【0047】

100ml フラスコに窒素雰囲気下中、CuI (0.190g, 1.00mmol, 1eq)、脱水THF 40mlを入れ、冰浴下中、B3 (0.282g, 0.50mmol, 1eq) を投入し、室温に戻しながら24時間攪拌を行った。反応後、橙色の沈殿物を濾過によって採取し、脱水エタノール、ヘキサンにて洗浄後、乾燥することによって橙色の粉末である例示化合物A31を290mg (収率61%) 得た。

【0048】

実施例1、2で作製した例示化合物A30, A31の粉末状態での発光特性の測定を行った。結果を表1に示す。また、発光スペクトルを、それぞれ図2, 図3に示す。

【0049】

【表1】

実施例	例示化合物	発光波長(nm)	半値幅(nm)
1	A30	662	150
2	A31	630	119

【0050】

<実施例3, 4>

本実施例では、素子構成として、図1(d)に示す有機層が3層の素子を使用した。

【0051】

10

20

30

40

50

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10⁻⁴Pa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2は、金属錯体として例示化合物A30（実施例3）、例示化合物A31（実施例4）を用い、2種類の素子を作製した。

有機層1（ホール輸送層13）（40nm）：化合物FL1

有機層2（発光層12）（40, 20nm）：CBP：金属錯体（A30 or A31）（重量比10重量%）

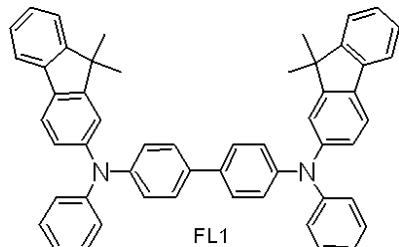
有機層3（電子輸送層16）（50nm）：Bphen

金属電極層1（1nm）：KF

金属電極層2（100nm）：Al

【0052】

【化11】



【0053】

<実施例5>

実施例3と同様のITO基板上に、バイエル社製のPEDOT（有機EL用）を40nmの膜厚に1000rpm（20秒）でスピンドルコートで塗布した。それを120°の真空チャンバーで1時間乾燥した。

【0054】

その上に、以下の溶液を用いて、窒素雰囲気下で2000rpm、20秒間でスピンドルコートすることで、50nmの膜厚の有機膜（発光層12）を形成し、その後、PEDOT製膜時と同じ条件で乾燥した。

脱水クロロベンゼン：10g

ポリビニルカルバゾール（平均分子量9600）：92mg

例示化合物A31：8mg

【0055】

この基板を真空蒸着チャンバーに装着して、Bphenを40nmの膜厚に真空蒸着製膜した。

【0056】

有機層の総膜厚は130nmである。

【0057】

次に、以下のような構成の陰極（金属電極11）を形成した。

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）：Al

【0058】

実施例3～5で得られた素子に、金属電極11をマイナス、透明電極14をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した。発光スペクトルと発光強度は、スペクトル測定機「SR1」及び「BM7」（トプコン社製）で測定した。電圧印加時の電流値は、「4140B」（ヒューレットパッカード社製）で測定した。

【0059】

いずれの素子も電圧電流特性は、良好な整流性を示した。また、電圧を印加した際に発光を確認することが出来た。EL発光は、300、600cd/cm²で発光させた時、2時間たった後も良好な発光を示した。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

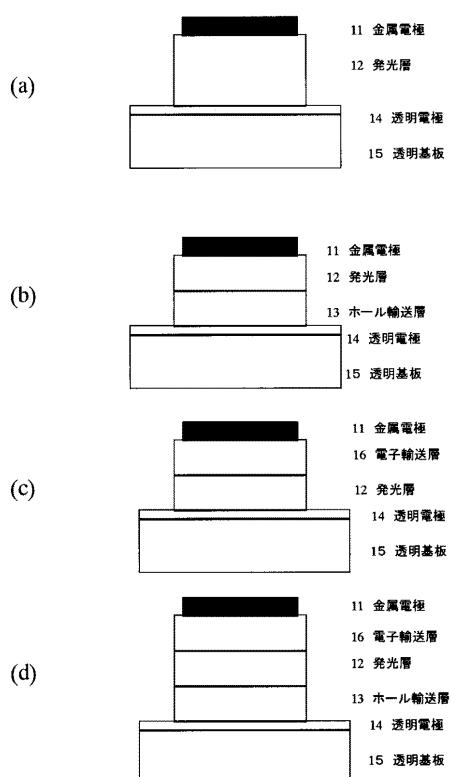
【0060】

【図1】本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。

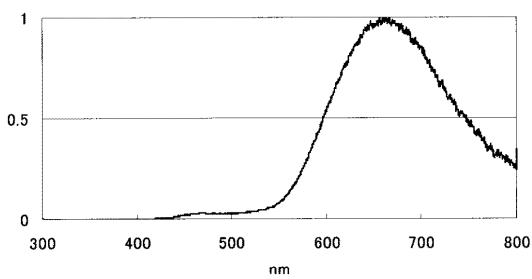
【図2】例示化合物A30の発光スペクトルである。

【図3】例示化合物A31の発光スペクトルである。

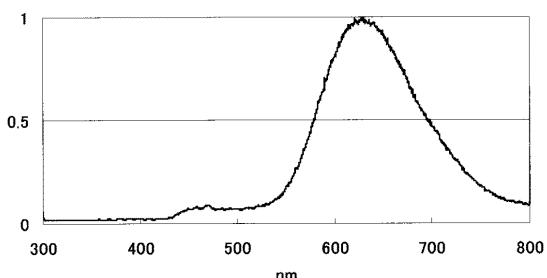
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 F 1/08

C

(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

(72)発明者 井川 悟史

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

審査官 鈴木 智雄

(56)参考文献 特開2003-3083(JP,A)

Recueil, Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 1981年, 100/7-8, 295-2
96頁

Inorganic Chemistry, 1981年, 20, 3698-3703頁

Inorganica Chimica Acta, 1994年, 225, 251-254頁

Inorganic Chemistry, 2002年, 41(4), 765-772頁

Inorganica Chimica Acta, 2001年, 324, 252-265頁

Organic Letters, 2002年, 4(8), 1253-1256頁

Inorganic Chemistry, 2003年, 42, 4389-4393頁

Inorganic Chemistry, 1991年, 30, 2144-2148頁

Inorganic Chemistry, 1992年, 31, 3956-3962頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 4 7 1 / 0 4

C 0 7 D 4 9 8 / 2 2

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8

C A / R E G I S T R Y (S T N)