

(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 I

C O 7 D 471/04 (2006. 01)

C O 7 D 471/04 1 1 2 T

C O 7 D 498/22 (2006. 01)

C O 7 D 498/22 C S P

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 5 5

C O 7 F 1/08 (2006. 01)

H O 5 B 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 敬介
 (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

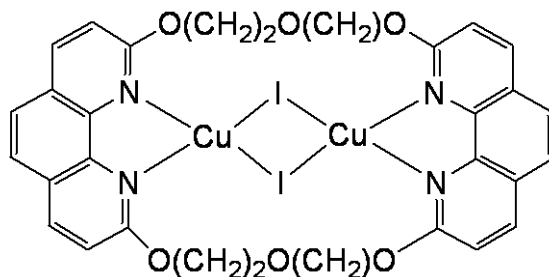
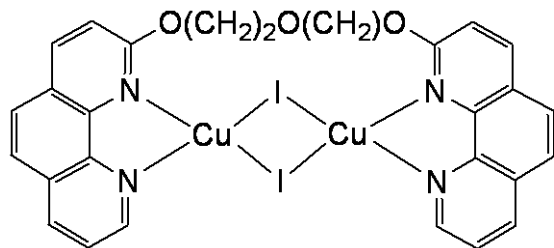
(54) 【発明の名称】 発光素子用金属配位化合物及びそれを用いた発光素子

(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。

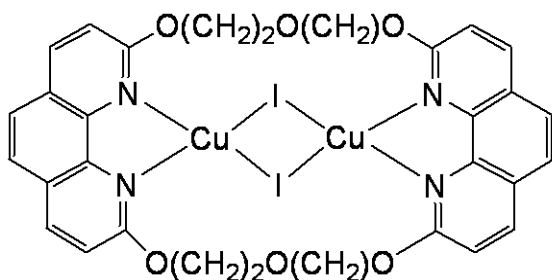
【化 2】



【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】

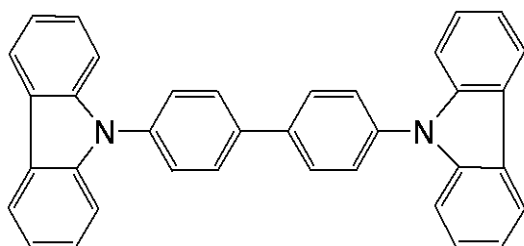
10

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】

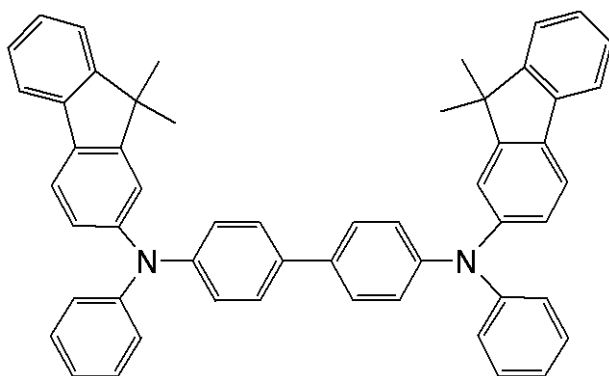


20

【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】



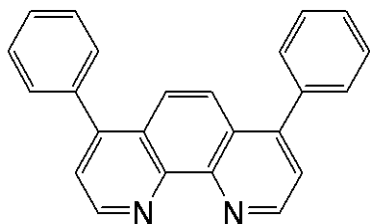
30

【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

【 0 0 0 1 】

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 】

【 0 0 0 2 】

有機 E L 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。

【 0 0 0 3 】

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。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特許第 2 9 4 0 5 1 4 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

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。

【 0 0 0 6 】

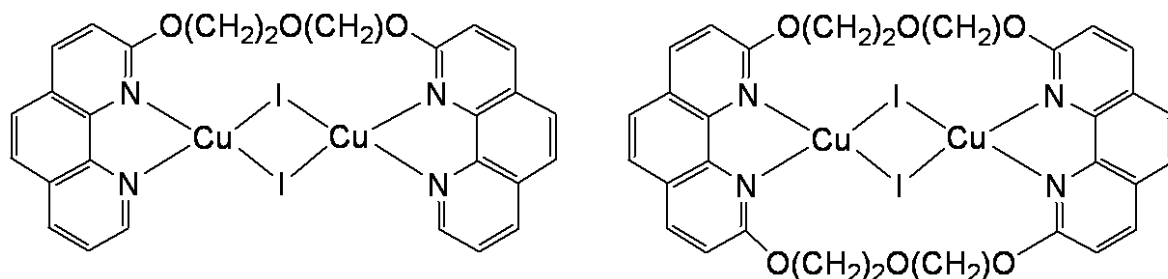
本発明は、高発光効率・高安定性・低コストである発光材料を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

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 】



【 0 0 0 8 】

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 】

【 0 0 1 0 】

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 E L 素子の発光材料に有用である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

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。

【 0 0 1 3 】

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う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】

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。

30

【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。〕。

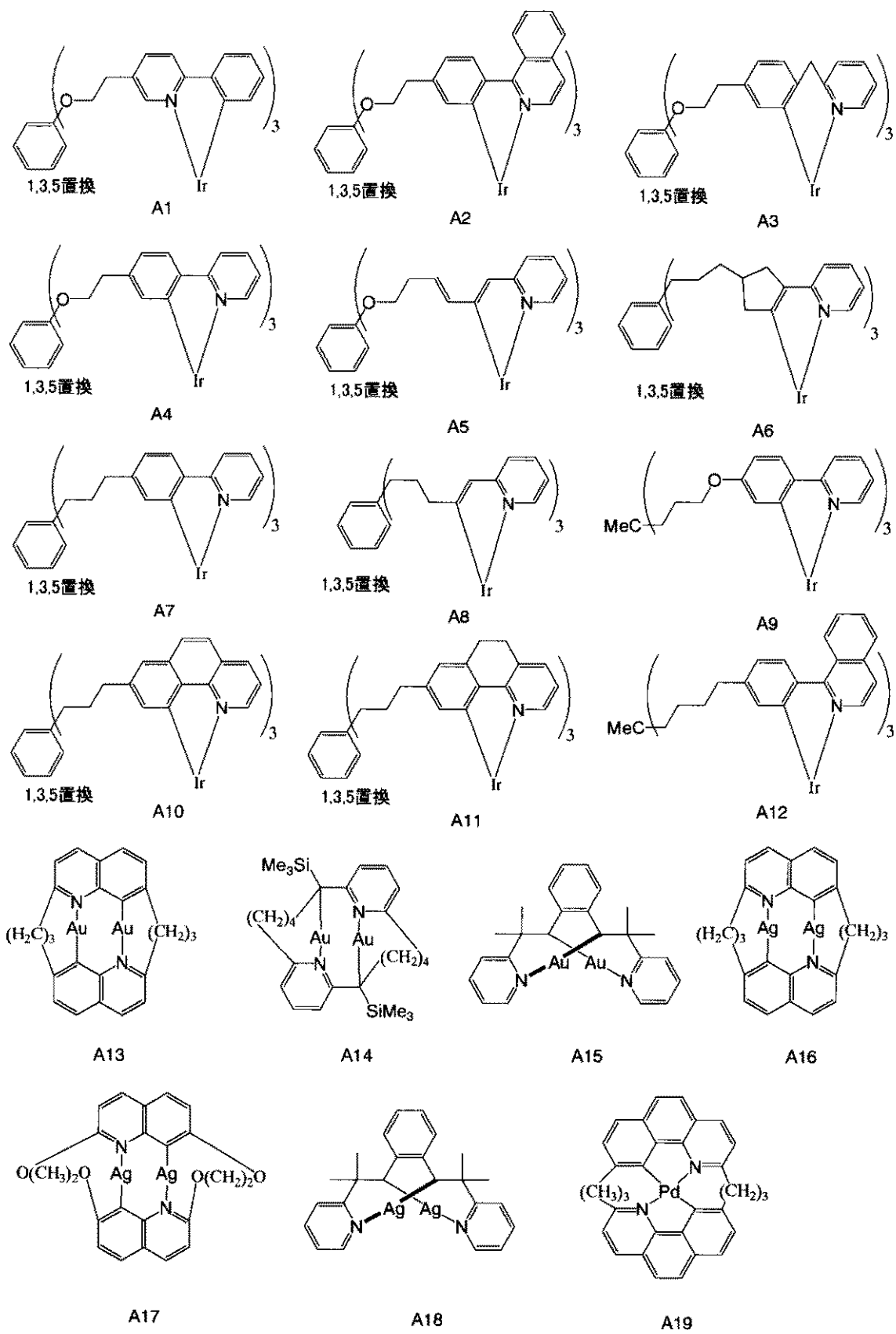
【0021】

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

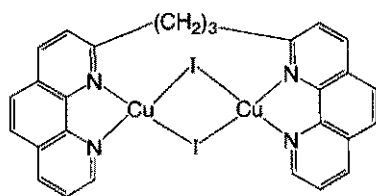
【0022】

【化 1】

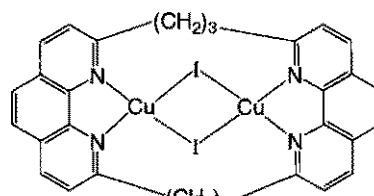


【 0 0 2 3 】

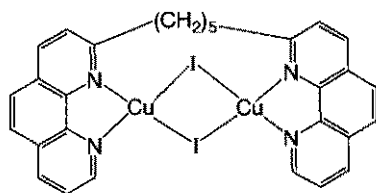
【化 2】



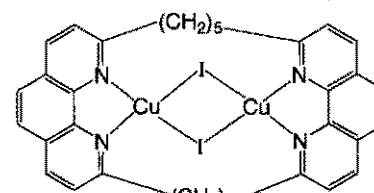
A20



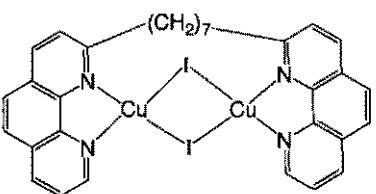
A21



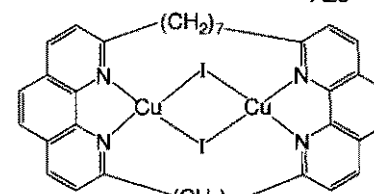
A22



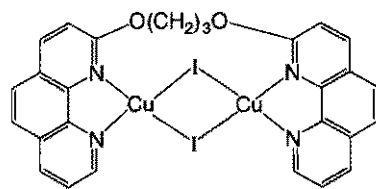
A23



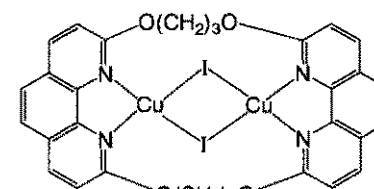
A24



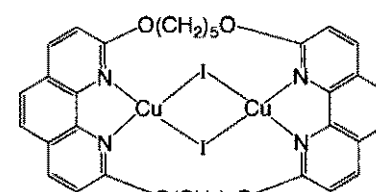
A25



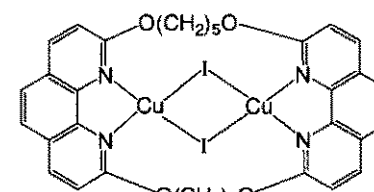
A26



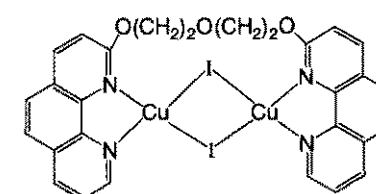
A27



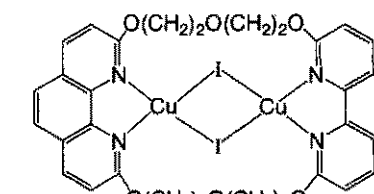
A28



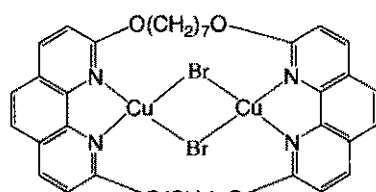
A29



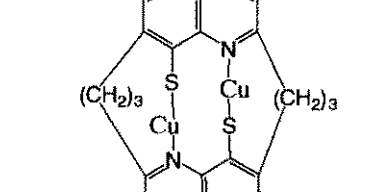
A30



A31

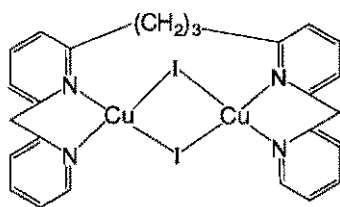


A32

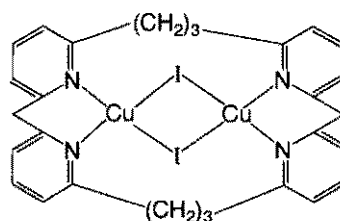


A33

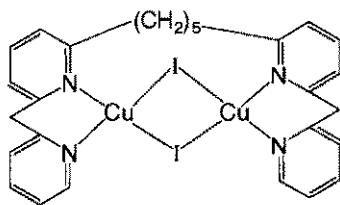
【化 3】



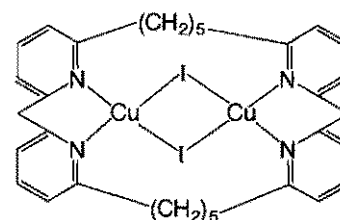
A34



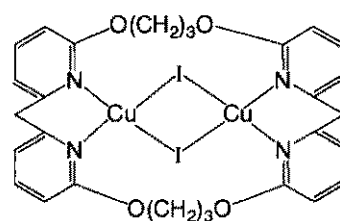
A35



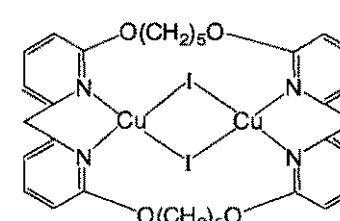
A36



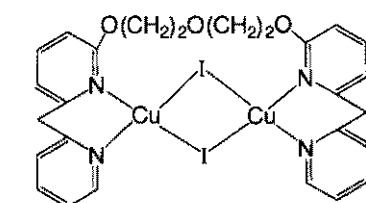
A37



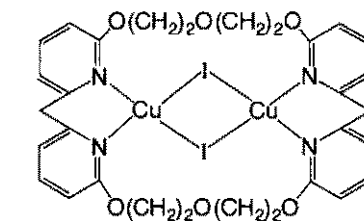
A38



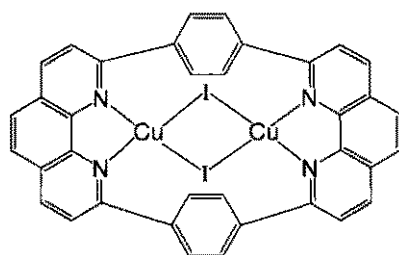
A39



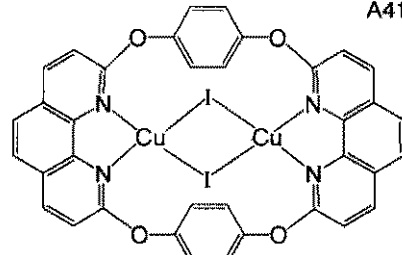
A40



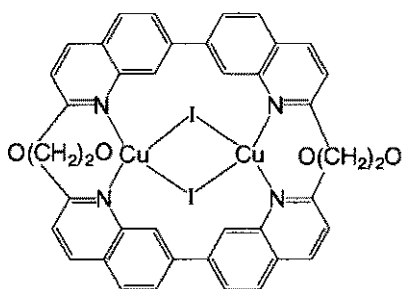
A41



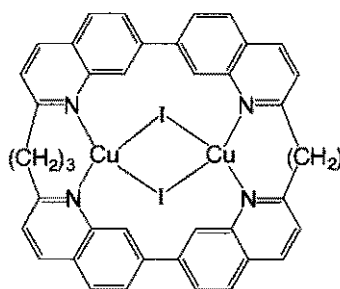
A42



A43

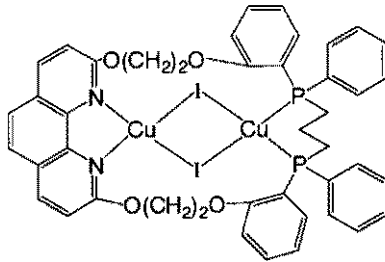


A44

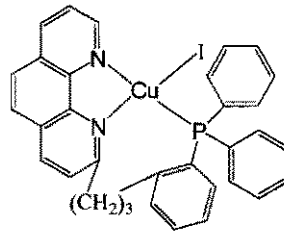


A45

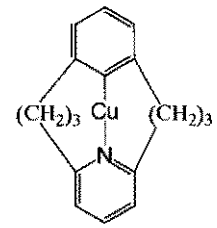
【化 4】



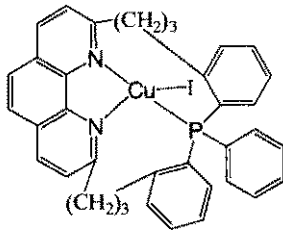
A46



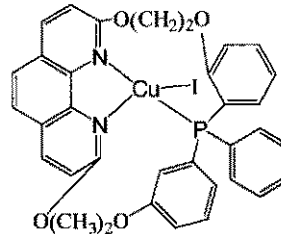
A47



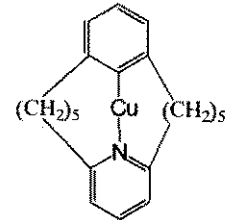
A48



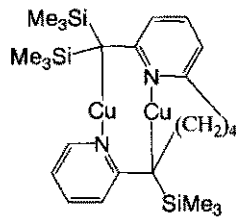
A49



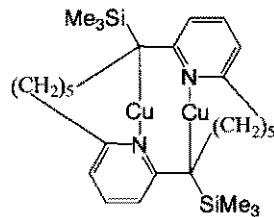
A50



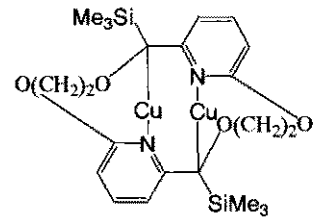
A51



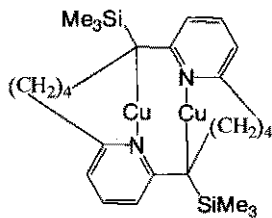
A52



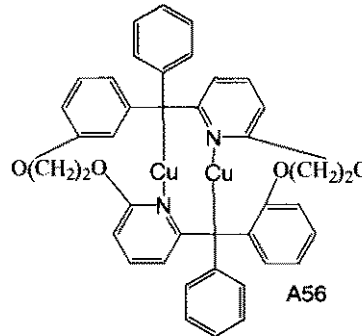
A53



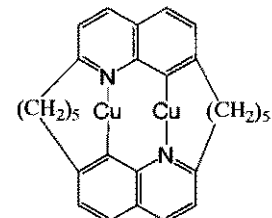
A54



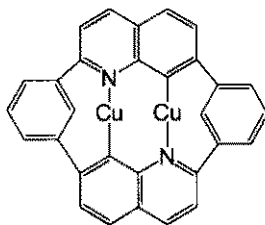
A55



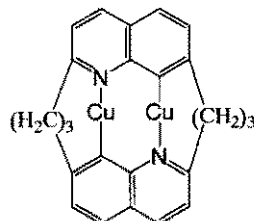
A56



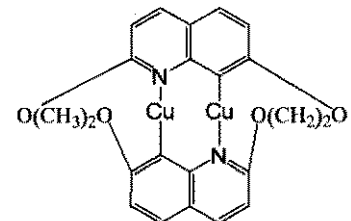
A57



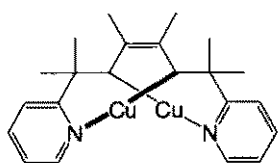
A58



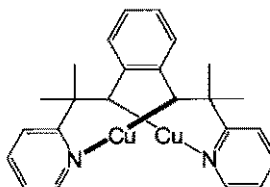
A59



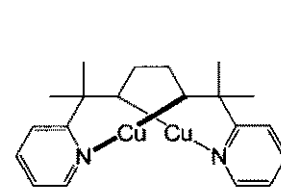
A60



A61



A62



A63

【 0 0 2 6 】

次に、本発明の発光素子について説明する。

【 0 0 2 7 】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 2 8 】

本発明の有機 E L 素子の基本的な構成を図 1 (a) ~ (d) に示した。

【 0 0 2 9 】

図 1 に示したように、本発明の有機 E L 素子は、透明基板 1 5 上の透明電極 1 4 と金属電極 1 1 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。

【 0 0 3 0 】

図 1 (a) は、最も単純な構成で、有機層が発光層 1 2 のみからなるものである。

【 0 0 3 1 】

図 1 (b) と (c) は、有機層が 2 層からなり、それぞれ発光層 1 2 とホール輸送層 1 3 と、発光層 1 2 と電子輸送層 1 6 からなる。

【 0 0 3 2 】

図 1 (d) は、有機層が 3 層からなりホール輸送層 1 3 、発光層 1 2 および電子輸送層 1 6 からなるものである。

【 0 0 3 3 】

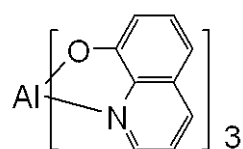
発光層 1 2 には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など（代表例は、以下に示す A 1 q ）が用いられ、上記金属配位化合物を含有することが好ましい。また、ホール輸送層 1 3 には、例えばトリフェニルアミン誘導体（代表例は、以下に示す N P D ）が主に用いられる。また高分子の場合、P V K が用いられる。P V K は、主にホール輸送性であり、P V K 自体が青色の E L 発光を示す。電子輸送層 1 6 としては、例えば、オキサジアゾール誘導体など、または、以下に示す A 1 q 、B p h e n や B C P を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

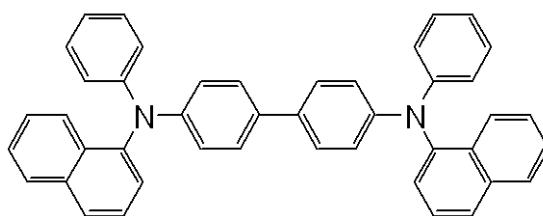
10

20

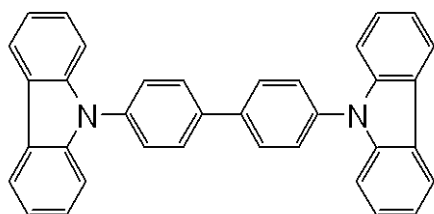
【化 5】



Alq

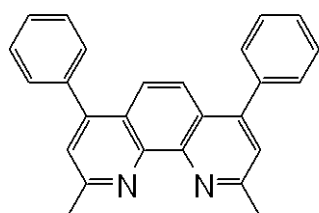
 α -NPD

10

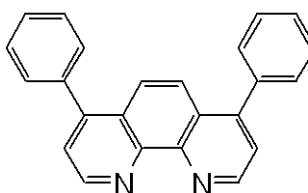


CBP

20

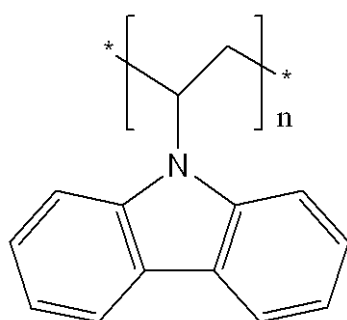


BCP



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。

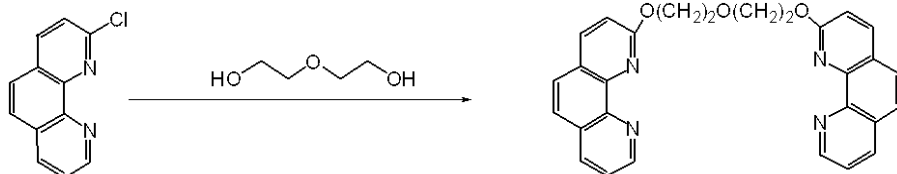
【実施例】

【 0 0 3 6 】

< 実施例 1 >

【 0 0 3 7 】

【化6】



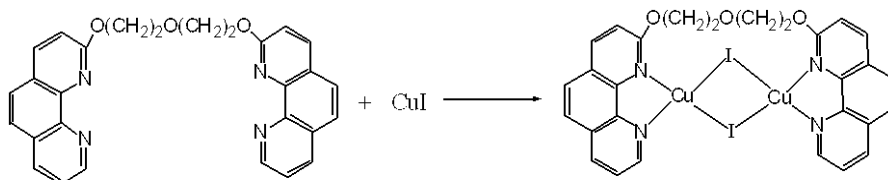
B1

【0038】

100 ml フラスコに NaH (0.196 g, 4.89 mmol, 2.1 eq)、無水 DMF (7 ml) を加え、氷浴にて 5 に冷却した。この溶液に無水 DMF' (2 ml) を溶解させたジエチレングリコール (0.247 g, 2.33 mmol, 1.0 eq) 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 (1.0 g, 4.66 mmol, 2.0 eq) 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 (50 ml) 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 0.95 g 得た。

【0039】

【化7】



B1

A30

【0040】

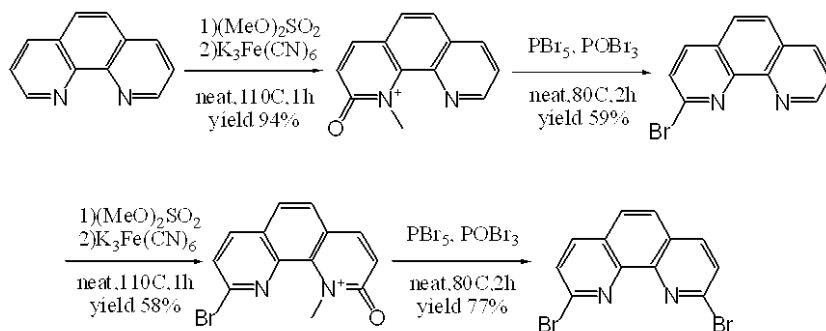
50 ml フラスコに窒素雰囲気下中、CuI (0.190 g, 1.00 mmol, 1 eq)、脱水 THF 30 ml を入れ、氷浴下中、B1 (0.231 g, 0.50 mmol, 1 eq) を投入し、室温に戻しながら 24 時間攪拌を行った。反応後、燈色の沈殿物を濾過によって採取し、脱水エタノール、ヘキサンにて洗浄後、乾燥することによって燈色の粉末である例示化合物 A30 を 350 mg (収率 83%) 得た。

【0041】

< 実施例 2 >

【0042】

【化8】



B2

【0043】

フェナントロリンを出発物質としてオキシ化、臭素化を片方ず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。

10

20

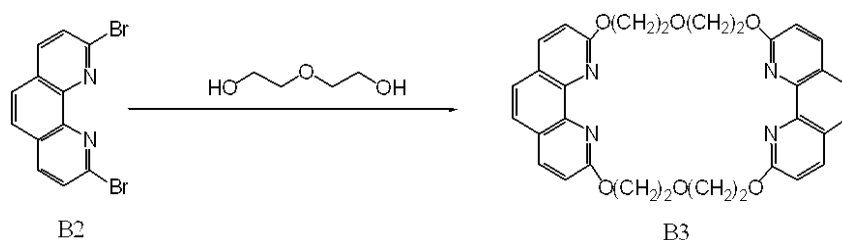
30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 化 9 】

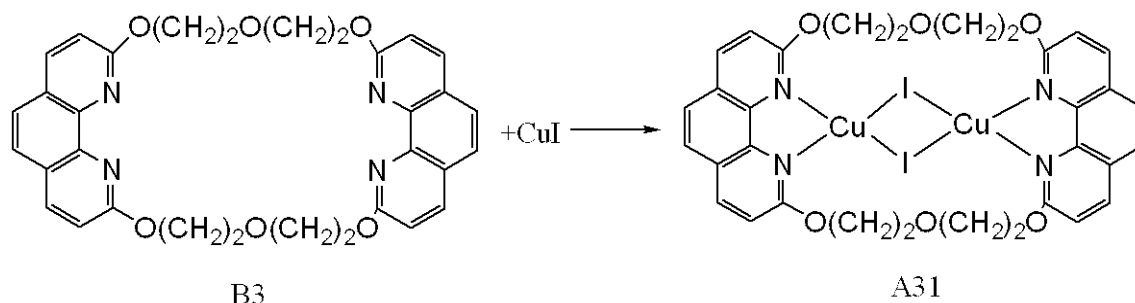


【 0 0 4 5 】

2000 ml フラスコに DMF (200 ml) とジエチレングリコール (4.5 ml, 47.5 mmol) 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, 4.2 g, 105 mmol) 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 (1.3 L) を加えた。これとは別に10 L 反応容器にアルゴン雰囲気下で DMF (4.5 L) と B2 (15 g, 44.4 mmol) 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2000 ml 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 3.3 g (5.8 mmol) 得た。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 7 】

100 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 40 ml を入れ、氷浴下中、B3 (0.282 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、燈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燈色の粉末である例示化合物 A31 を 290 mg (収率 61%) 得た。

【 0 0 4 8 】

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。

【 0 0 4 9 】

【 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

【 0 0 5 0 】

< 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。

【 0 0 5 1 】

ガラス基板（透明基板 15）上に 100 nm 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 3 mm² 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 10⁻⁴ Pa 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）（40 nm）：化合物 FL1

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

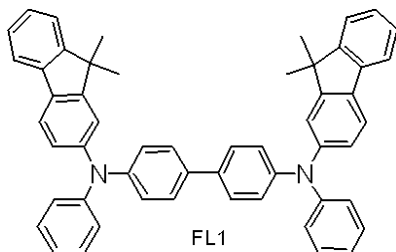
有機層 3（電子輸送層 16）（50 nm）：BPhen

金属電極層 1（1 nm）：KF

金属電極層 2（100 nm）：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 40 nm の膜厚に 1000 rpm（20 秒）でスピコートで塗布した。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 2000 rpm、20 秒間でスピコートすることで、50 nm 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：10 g

ポリビニルカルバゾール（平均分子量 9600）：92 mg

例示化合物 A31：8 mg

【0055】

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

【0056】

有機層の総膜厚は 130 nm 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（15 nm）：AlLi 合金（Li 含有量 1.8 重量%）

金属電極層 2（100 nm）：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」（ヒューレッドパッカード社製）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、600 cd/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】

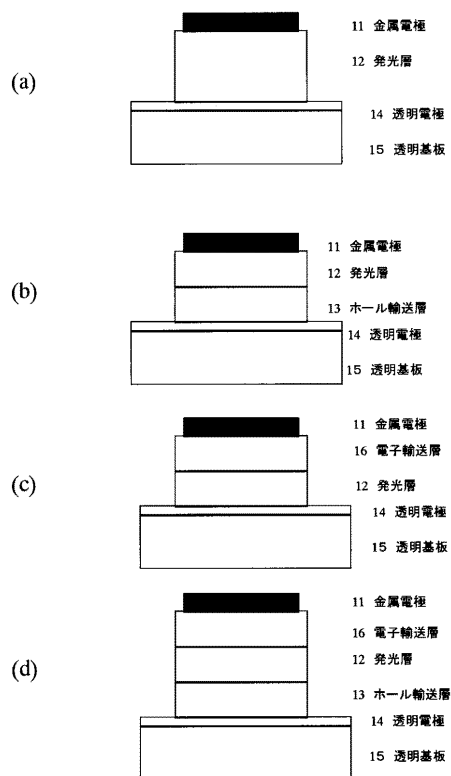
【 0 0 6 0 】

【図 1】本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。

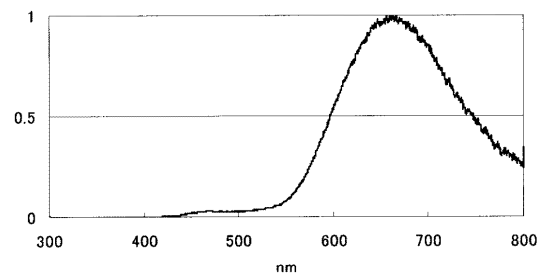
【図 2】例示化合物 A 3 0 の発光スペクトルである。

【図 3】例示化合物 A 3 1 の発光スペクトルである。

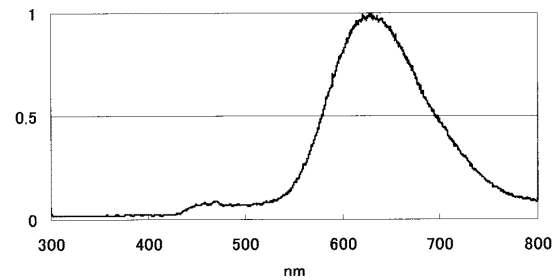
【図 1】



【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, 295-296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)