

(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2008-7500

(P2008-7500A)

(43) 公開日 平成20年1月17日(2008.1.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 F 15/00 (2006.01)	C O 7 F 15/00 C S P E	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 7 F 15/00 F	4 C O 5 5
H O 1 L 51/50 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 6 O	4 H O 5 0
C O 7 D 213/79 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
	C O 7 D 213/79	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)		

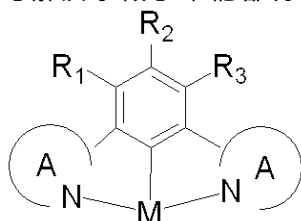
(21) 出願番号	特願2007-118440 (P2007-118440)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成19年4月27日 (2007.4.27)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-154472 (P2006-154472)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成18年6月2日 (2006.6.2)	(74) 代理人	100096828
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	坪山 明
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	橋本 雅司
			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】 金属錯体及び有機発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率で安定な発光素子を実現でき、製造が容易な金属錯体を提供する。

【解決手段】 下記部分構造式(1)を含む金属錯体。



(1)

[MはIrまたはPtから選ばれる。R₁乃至R₃のうち少なくとも2つはフッ素原子である。Mへ配位する配位原子Nを含む環状基Aは、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環から選ばれ、その水素原子は炭素数が4以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても良い。]

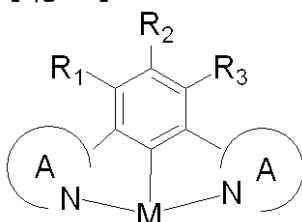
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記部分構造式 (1) を含むことを特徴とする金属錯体。

【化 1】



(1)

10

[M は I r または P t から選ばれる。

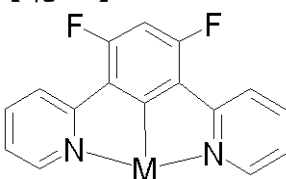
R₁、R₂、R₃ のうち少なくとも 2 つはフッ素原子である。

M へ配位する配位原子 N を含む環状基 A は、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環から選ばれ、その水素原子は炭素数が 4 以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても良い。]

【請求項 2】

前記部分構造式体が下記式 (2) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の金属錯体。

【化 2】



(2)

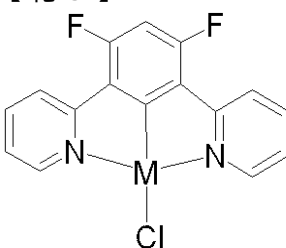
20

[ピリジン環の水素原子は、炭素数が 4 以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても良い。]

【請求項 3】

下記式 (3) で示されることを特徴とする請求項 2 に記載の金属錯体。

【化 3】



(3)

30

【請求項 4】

陽極と陰極と、該陽極と該陰極の間に配置される有機化合物層とを有する有機発光素子において、前記有機化合物層が請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属錯体を含むことを特徴とする有機発光素子。

40

【請求項 5】

発光ピーク波長が 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属錯体及び該金属錯体を用いた有機発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機 LED 素子の安定した高効率発光を目的とした発光材料の開発が盛んである。特に

50

、燐光を用いた燐光発光素子の高効率発光が得られることから、燐光発光材料の開発が精力的に行われている。シクロメタル化2座配位子(C-N)を用いたIr(C-N)₃または(C-N)₂Iracac型のシクロメタル化イリジウム錯体またはシクロメタル化白金錯体の開発が行われている(非特許文献1、2参照)。

【0003】

最近、シクロメタル化3座配位子を用いたイリジウム錯体及び白金錯体が報告されている(非特許文献3及び4)。

【0004】

また、特許文献1には、窒素-炭素-窒素がメタルに配位する3座配位子を有する金属錯体が記載されている。

10

【0005】

【特許文献1】国際公開第2004/039781号パンフレット

【非特許文献1】Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P.E.; Forrest, S.R.; Thompson, M.E. J. Am. Chem. Soc.; 2001; 123(18); 4304-4312.

20

【非特許文献2】Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P.I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M.E. Inorg. Chem.; 2002; 41(12); 3055-3066.

【非特許文献3】Synthesis and Luminescence of a Charge-Neutral, Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing NCN- and CNC- Coordinating Terdentate Ligands Wilkinson, A.J.; Goeta, A.E.; Foster, C.E.; Williams, J.A.G. Inorg. Chem.; 2004; 43(21); 6513-6515.

30

【非特許文献4】An Alternative Route to Highly Luminescent Platinum(II) Complexes: Cyclometallation with NCN- Coordinating Dipyridylbenzene Ligands J. A. Gareth Williams, Andrew Beeby, E. Stephen Davies, Julia A. Weinstein, and Claire Wilson Inorg. Chem.; 2003; 42(26) pp 8609-8611

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、非特許文献3のイリジウム錯体は、安定性が低く、特に光照射して発光を観測するPL測定時に励起状態から分解するため発光材料には適さない。

【0007】

また、非特許文献4の白金錯体は、比較的安定性が高く、さらに、発光量子収率も高いため発光材料に適している。しかしながら、非特許文献4によると、錯体化合成の時に、3日間フラックスする工程があり、錯体を合成する工程で非常に長い時間がかかるなど製造上の問題があった。

【0008】

50

また、燐光材料の技術課題として発光色を選択する範囲が狭く、特に性能の良い青色燐光材料が得られていない。

【 0 0 0 9 】

そこで、本発明は、高効率で安定な発光素子を実現でき、製造が容易な金属錯体、及び該金属錯体を用いた有機発光素子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】

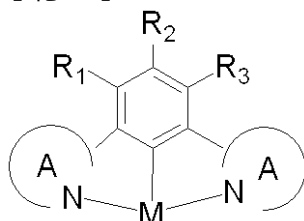
【 0 0 1 0 】

即ち、本発明の金属錯体は、下記部分構造式 (1) を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

【化 1 】

10



(1)

【 0 0 1 2 】

[M は I r または P t から選ばれる。]

【 0 0 1 3 】

R₁、R₂、R₃のうち少なくとも2つはフッ素原子である。

20

【 0 0 1 4 】

Mへ配位する配位原子Nを含む環状基Aは、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環から選ばれ、その水素原子は炭素数が4以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても良い。]

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の金属錯体は生産性が高く、コスト面でも優位である。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の金属錯体を用いた有機発光素子は、高効率で安定な発光を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の金属錯体について説明する。

【 0 0 1 8 】

本発明の金属錯体は、上記部分構造式 (1) を含む。上記部分構造式 (1) において、MはI r またはP t から選ばれる。また、R₁、R₂、R₃のうち少なくとも2つはフッ素原子である。また、Mへ配位する配位原子Nを含む環状基Aは、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環から選ばれ、その水素原子は炭素数が4以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても良い。

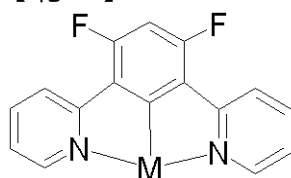
【 0 0 1 9 】

40

上記部分構造式体は、下記式 (2) で示されることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

【化 2 】



(2)

【 0 0 2 1 】

[ピリジン環の水素原子は、炭素数が4以下のアルキル基、アルコキシ基に置換されても

50

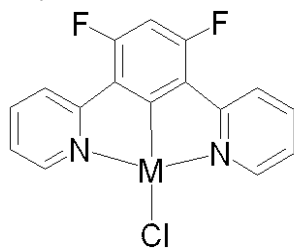
良い。]

【 0 0 2 2 】

これらのうちでも、本発明の金属錯体は、下記式 (3) で示されることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



(3)

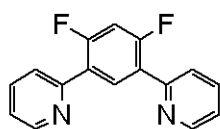
10

【 0 0 2 4 】

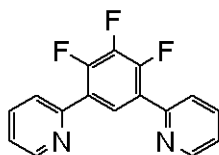
以下に、配位子の具体例を挙げる。これら配位子のフェニル基の 2 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されていることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

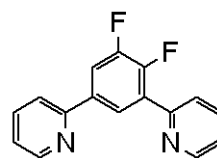
【化 4】



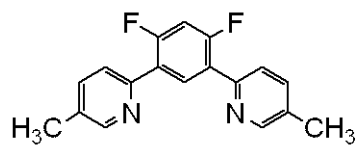
101



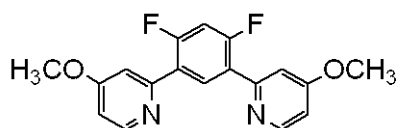
102



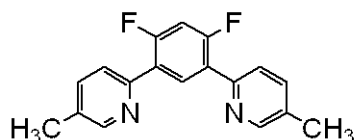
103



104

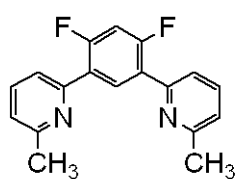


105

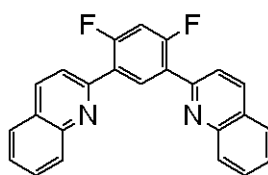


106

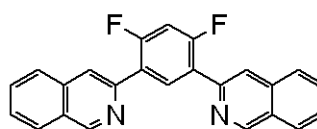
10



107

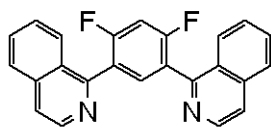


108

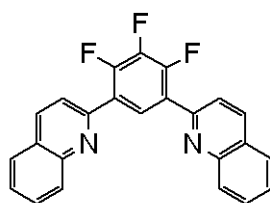


109

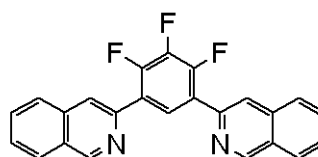
20



110

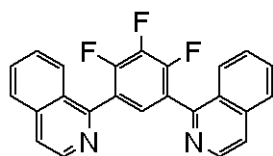


111

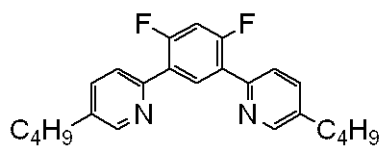


112

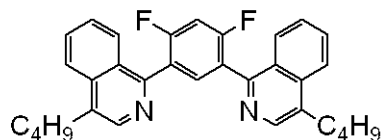
30



113

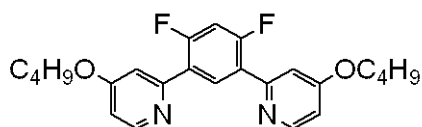


114



115

40



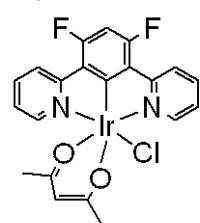
116

【 0 0 2 6 】

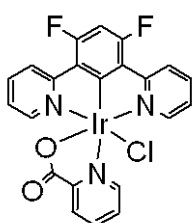
本発明の金属錯体の具体例を以下に示す。

【 0 0 2 7 】

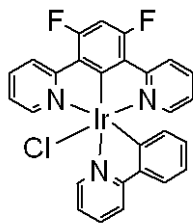
【化 5】



201



202

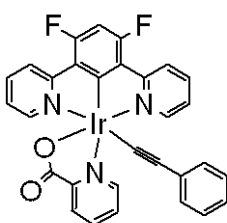


203

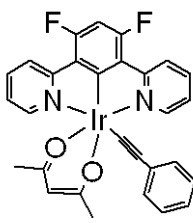


204

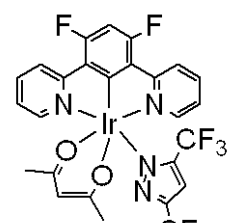
10



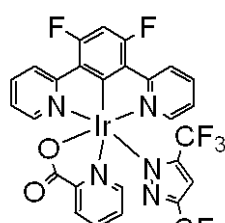
205



206

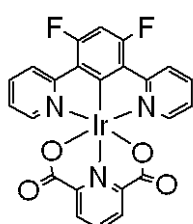


207



208

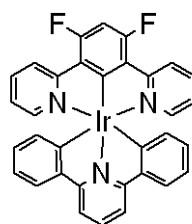
20



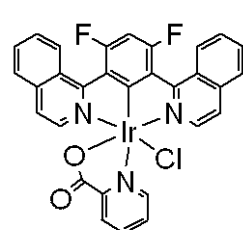
209



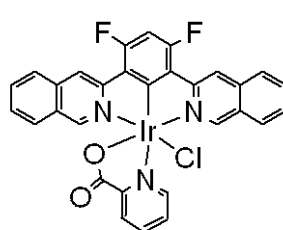
210



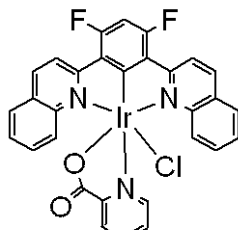
211



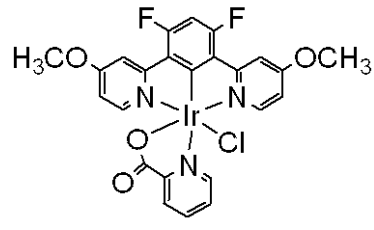
212



213



214

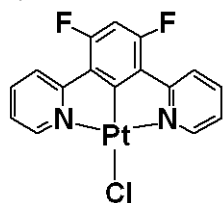


215

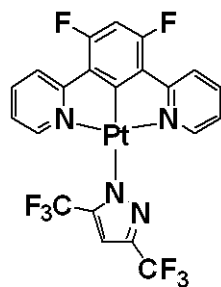
30

【 0 0 2 8 】

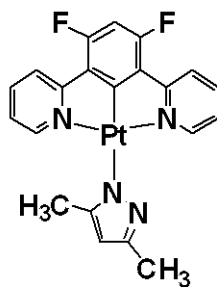
【化 6】



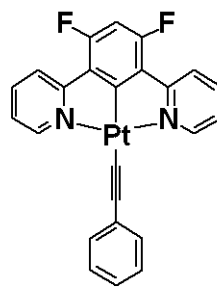
301



302

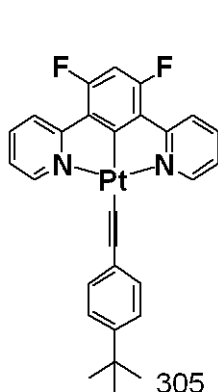


303

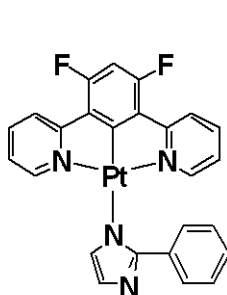


304

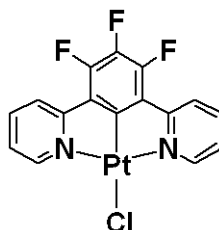
10



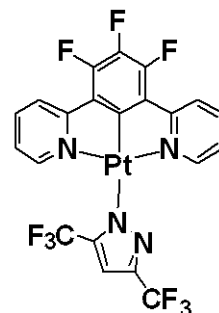
305



306

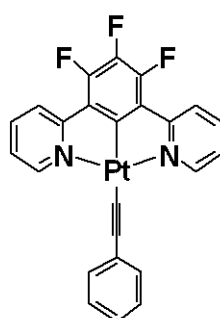


307

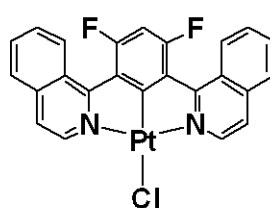


308

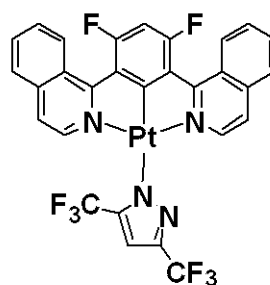
20



309

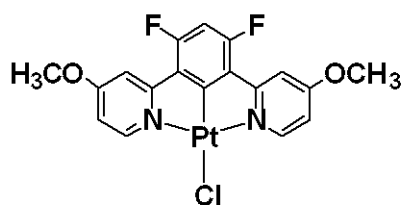


310

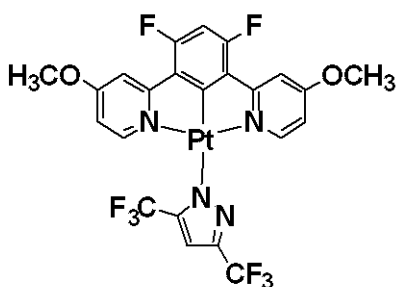


311

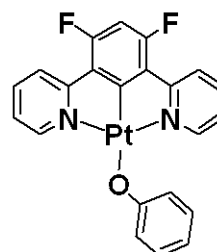
30



312



313



314

40

【 0 0 2 9 】

従来の錯体とは異なり、本発明の金属錯体の様にフッ素原子を含む配位子を用いることにより以下のような効果が期待できる。特に、フェニル基が2つ以上フッ素に置換された配位子を用いると、以下に述べるフッ素原子による種々の特徴が顕在化する。

【 0 0 3 0 】

50

(1) フッ素原子の電子吸引性により発光波長を変化させ発光色の設計範囲が広がる。

【0031】

(2) フッ素原子により昇華温度が低下し、素子作成時に真空蒸着法を用いる場合に製造が容易になる。

【0032】

(3) フッ素原子により一般の有機溶媒に対する溶解度が向上し精製が容易になり、また、スピンコートや印刷法などの溶媒を用いる素子作成時に製造が容易になる。

【0033】

(4) フッ素原子の電子吸引性により、シクロメタル化反応が促進され、合成反応が短時間になり生産性が向上する。

【0034】

(5) フッ素により分子間相互作用が弱まり、濃度消光が抑制される。

【0035】

上記(1)に関しては、フェニル基に電子吸引性基を導入すると、主にフェニル基と中心金属に分布するHOMOが安定化されるため発光エネルギーが高エネルギー側(短波長)へシフトすると考えられる。本発明の金属錯体は基本となる無置換の配位子を用いた錯体の発光より青色シフトするため、色調整が可能となり、特に高効率の青色発光への応用が特に注目される。

【0036】

発光波長の制御としては補助配位子の役割も重要である。発光を高エネルギーシフト(短波長シフト)させるためには、配位子場の強い配位子を選択することが望ましい。例えば、上記例示化合物に用いられている配位子では、配位子場の大きさは塩素原子(301) < ピラゾール基(302、303、308) < エチニル基(304、305)である。発光スペクトルを高エネルギーシフトするためには、ピラゾール基やエチニル基が望ましい。

【0037】

上記(4)に関しては、フッ素基導入によりシクロメタル化反応が進みやすくなる原因は以下の様に考えられる。すなわち、フェニル基から水素が引き抜かれて金属が配位する反応を考えると、フッ素基の電子吸引効果により金属が結合する炭素上の水素原子の酸性度が増加し解離しやすくなる。それ故、金属原子の炭素原子への結合形成が速やかに進むと考えることができる。

【0038】

以上のように本発明の金属錯体は、未置換または、フッ素系の置換基に置換されているものに比べて種々の特性が向上する。

【0039】

本発明の発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極の間に配置される有機化合物層とを有する有機発光素子において、前記有機化合物層が上記本発明の金属錯体を含み、発光ピーク波長が500nm以下の発光を示すことが好ましい。

【0040】

金属錯体の含有量は特に限定されないが、0.1重量%以上100%重量以下が好ましく、0.5重量%以上20重量%以下がより好ましい。

【実施例】

【0041】

まず、本実施例に用いる有機化合物の構造式と略称を示す。

【0042】

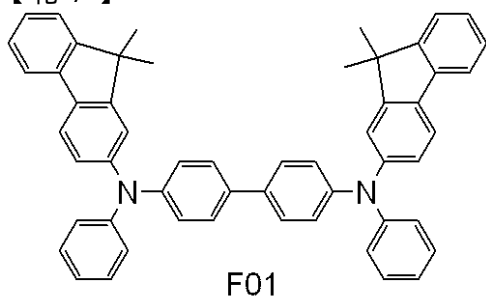
10

20

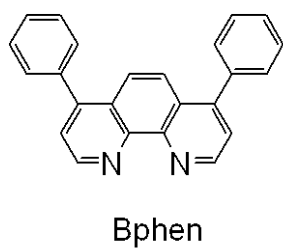
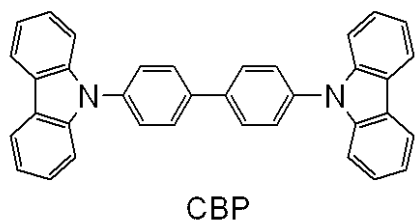
30

40

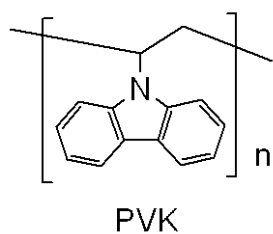
【化 7】



10



20



30

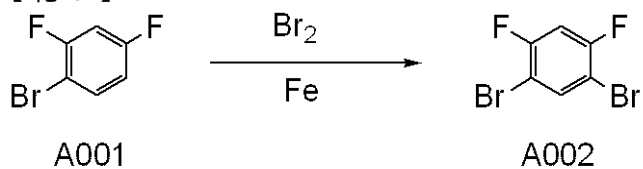
【 0 0 4 3 】

< 実施例 1 >

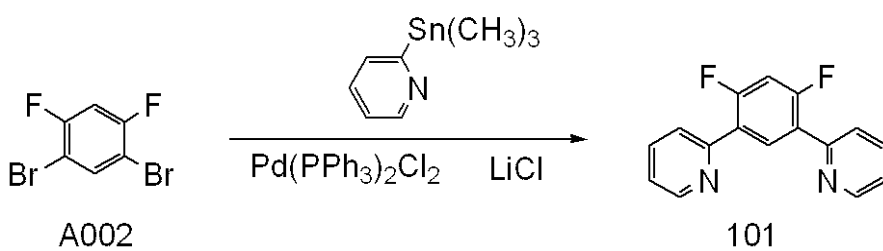
配位子 1 0 1 を用いた白金錯体 3 0 1 を合成した。

【 0 0 4 4 】

【化 8】



40



【 0 0 4 5 】

1 - ブロモ - 2 , 4 - ジフルオロベンゼン (A 0 0 1) (東京化成製) 1 1 . 6 m g (50

60 mmol)と還元鉄200 mgを50 ccの二口フラスコに入れ、そのフラスコにコンデンサーを装着し、もう一方の口をセブタムで封止した。この混合液を60℃に熱した後、Br₂ 9.890 mg (60 mmol)を注射器から30分間かけて滴下し、さらに60℃で2時間加熱した。この溶液を室温まで冷却し10% NaOH水溶液に加えた。トルエンを加え有機層を2度抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除くためその溶液をろ過した後、その溶液を濃縮した。13.9 gのトルエンと1,3-ジブromo-4,6-ジフルオロベンゼン(A002)の30%:70%の混合物を得た。

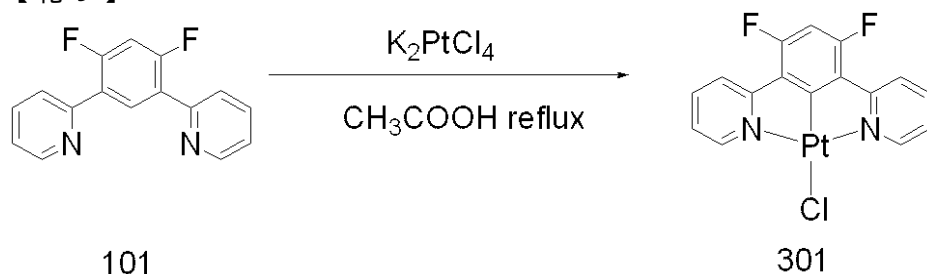
【0046】

次に、配位子101を得るために、1,3-ジブromo-4,6-ジフルオロベンゼン(A002)を原料に、2-ピリジルトリメチルスズを反応させた。2口フラスコにトルエン20 cc、A002を544 mg (2 mmol)、2-ピリジルトリメチルスズ1452 mg (6 mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ 140 mg (0.2 mmol)、LiCl 120 mmol (20 mmol)を加え、3時間還流した。室温まで冷却後、クロロホルムを加え針状結晶を溶解し、その溶液をろ過して黒い物質を除去した。濃縮後、トルエンを加えて溶解した後、-20℃の冷凍庫で再結晶を行い白い結晶(101) 420 mg (収率=77%)を得た。

10

【0047】

【化9】



20

【0048】

白金錯体301は、配位子101(27 mg、0.1 mmol)とK₂PtCl₄(42 mg、0.1 mmol)を酢酸(5 cc)中で還流することによって得た。室温まで冷却し放置すると橙色の針状結晶が析出していた。それをろ過して水とそれに続いてCH₃OHで洗浄した。35 mgの301を得た(収率=47%)。

30

【0049】

同定に用いたプロトンNMRのチャートを図1に示す。また、ブルカー・ダルトニクス社製Autoflex型装置を用い、MALDI-TOFMS法(マトリクス支援レーザー脱離-飛行時間型質量分析法)により化合物のM⁺である497.0を確認した。

【0050】

本白金錯体301の発光スペクトルを図2(a)に示す。本実施例の白金錯体301は、発光ピーク波長が476 nmであり既知材料であるメチル置換基を持つ錯体に比べ大きく短波長化し青色発光をすることがわかった。また、トルエン溶液中の発光量子収率は50%であり、高効率発光する発光材料であることがわかった。

40

【0051】

また、メチル基などをもつ配位子を錯体化する反応に3日間かかるが(非特許文献4参照)、本実施例では、3時間で反応が完了する。本実施例の配位子は反応がすばやく進み、フッ素原子を含まない配位子を持つ錯体に比べて生産性が高いことがわかった。

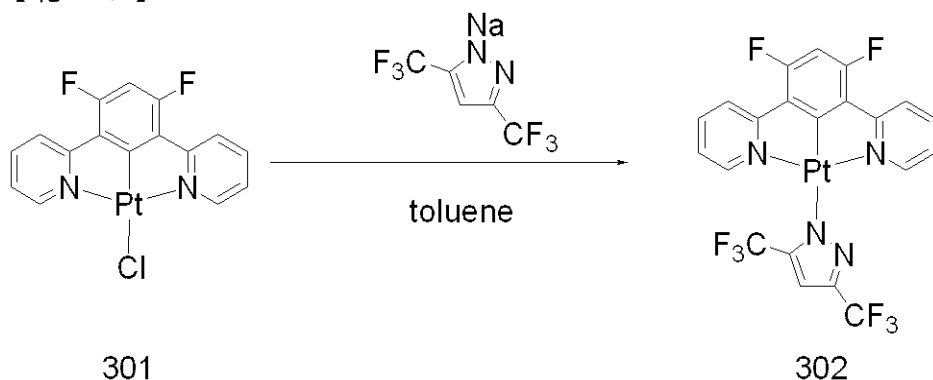
【0052】

<実施例2>

実施例1で合成した錯体301を出発物質に錯体302を合成した。

【0053】

【化 1 0】



10

【 0 0 5 4】

まず、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ピラゾールをTHF中で1.2等量のNaHで室温で攪拌処理することにより、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ピラゾールナトリウムを生成した。301(25mg)のトルエン分散液に、1.5等量の3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)ピラゾールナトリウムを加えた。室温で攪拌すると10分程度で未溶解の301が消失し反応が速やかに進んでいることを確認した。100℃まで昇温し2時間攪拌後、室温まで冷却し濃縮した。アセトンを加え溶解した後、濃縮し-20℃に冷却して再結晶し、黄色結晶を得た。

20

【 0 0 5 5】

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である665.0を確認した。白金錯体302の発光スペクトルを図2(b)に示す。また、トルエン溶液中の発光量子収率は60%であり、錯体301と比較して高効率発光でかつ短波長発光する発光材料であることがわかった。

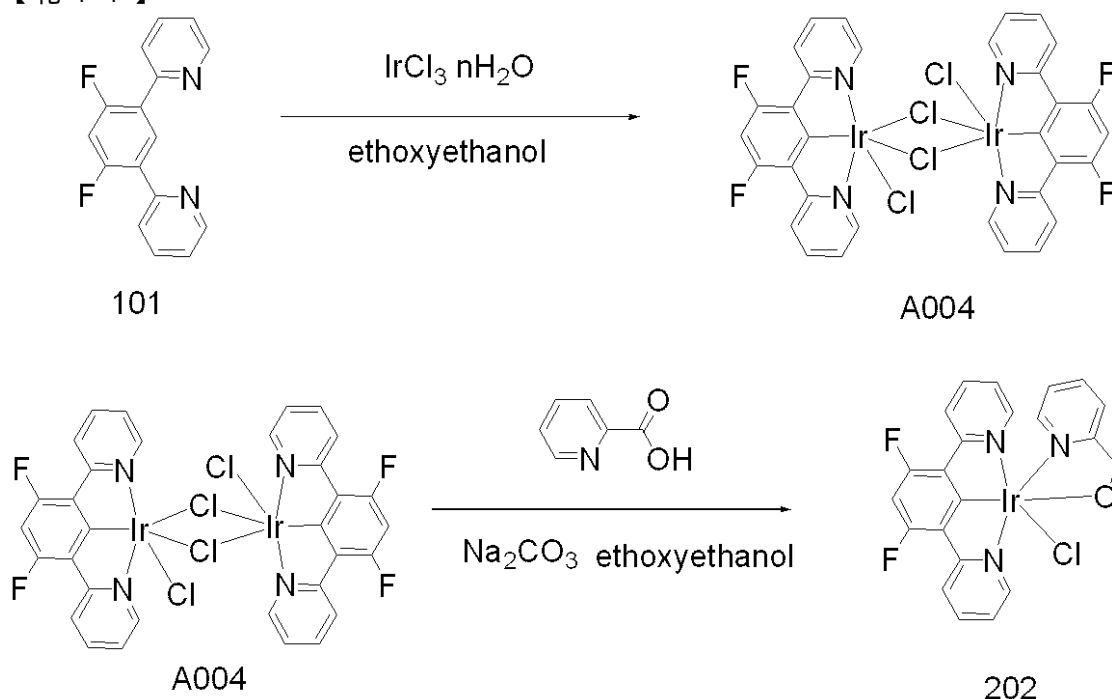
【 0 0 5 6】

< 実施例 3 >

配位子101を持つイリジウム錯体202の合成法及び物性に関して説明する。

【 0 0 5 7】

【化 1 1】



30

40

【 0 0 5 8】

配位子101(1mmol、268mg)と $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1mmol、353

50

mg) をエトキシエタノール 10 cc に加え 90 で 5 時間過熱攪拌した。室温に冷却後、沈殿した黄色固体をろ過して集め、水とエタノールで洗浄し真空 80 で乾燥し、A 0 0 4 (4 4 0 mg、収率 = 8 3 %) を得た。次に A 0 0 4 (5 3 mg、0 . 0 5 mmol)、ピコリン酸 (1 8 mg、0 . 1 5 mmol)、 Na_2CO_3 (6 4 mg、0 . 6 mmol) をエトキシエタノール 10 cc に加え、加熱還流を 6 時間行った。室温へ冷却後、濃縮し、水を加えて黄色固体をろ過し集めた。その固体をクロロホルム / ヘプタン 1 : 1 溶液に溶かし、- 2 0 に冷却して再結晶した黄色結晶をろ過して集めた。

【 0 0 5 9 】

MALDI - TOF MS によりこの化合物の M^+ である 6 1 7 . 0 を確認した。発光スペクトルを図 2 (c) に示す。この錯体の発光ピーク波長は、実施例 1 の錯体 3 0 1 のそれとほぼ同じである。 10

【 0 0 6 0 】

< 実施例 4、5 >

実施例 1 及び 2 で合成した白金錯体 3 0 1 と 3 0 2 を発光材料に用いた実施例である。本実施例では、素子構成として有機層が 3 層の素子を使用した。

【 0 0 6 1 】

ガラス基板上に 1 0 0 nm の ITO (陽電極) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。その ITO 基板上に、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。素子構成を以下に示す。

【 0 0 6 2 】

ITO / F 0 1 (3 0 nm) / CBP : 発光材料 [1 0 重量 %] (4 0 nm) / Bphen (3 0 nm) / CsCO_3 (5 nm) / Al 20

【 0 0 6 3 】

陽電極をプラス、陰電極をマイナスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した。発光強度は、トプコン社製、スペクトル測定機 SR 1 及び BM 7 で測定した。電圧印加時の電流値は、ヒューレッドパッカード社製の 4 1 4 0 Bd 測定した。

【 0 0 6 4 】

その結果、 $300 \text{ cd} / \text{m}^2$ の輝度において、表 1 のような高効率の EL 発光が測定された。発光スペクトルは、図 2 (a) (b) に示す発光スペクトルとほぼ同じスペクトルが観測され、これら錯体由来の発光であることを確認した。本発明の錯体は有機 EL の発光ドーパントに有効であることが判った。また、EL 発光は、3 時間点灯した後でも安定した発光を示し、発光の安定性が良好であることが判った。 30

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

		発光ピーク波長 (nm)	cd/A	lm/W
実施例 4	錯体 301	480 nm	5.6	4.3
実施例 5	錯体 302	475 nm	7.8	7.2

【 0 0 6 6 】

< 実施例 6 >

白金錯体 3 0 2 を発光ドーパントに用い、ホスト材料として高分子 EL 材料である PVK を用いた。 40

【 0 0 6 7 】

素子構成を以下に示す。

【 0 0 6 8 】

ITO / PEDOT : PSS (3 0 nm) / PVK + 発光材料 (白金錯体 3 0 2) (8 0 nm) / CsCO_3 (3 nm) / Al

【 0 0 6 9 】

PEDOT : PSS は「H. C. Stark 社製 Baytron P AI 4 0 8 50

3」を用い、4000回転でスピコートして30nmの薄膜を形成した。

【0070】

PVKはアルドリッチ社製のものを用い、溶媒はオルトジクロロベンゼンを用いた。そして、オルトジクロロベンゼンにPVKを0.9重量%と白金錯体302を0.1重量%で加熱しながら攪拌して溶解し、それを2000回転でスピコートした。

【0071】

窒素雰囲気中80℃で乾燥した後、電子注入層としてCsCO₃を蒸着製膜し、続いてAl・100nmを蒸着した。

【0072】

その素子のEL発光特性を調べると、300cd/m²の輝度において、表2のような高効率のEL発光が測定された。発光スペクトルは、図2(b)に示す発光スペクトルとほぼ同じスペクトルが観測され、これら錯体由来の発光であることを確認した。本発明の錯体は有機ELの発光ドーパントに有効であることが判った。また、EL発光は、3時間点灯した後でも安定した発光を示し、発光の安定性が良好であることが判った。

【0073】

【表2】

		発光ピーク波長(nm)	cd/A	lm/W
実施例6	錯体 302	475 nm	2.4	4.2

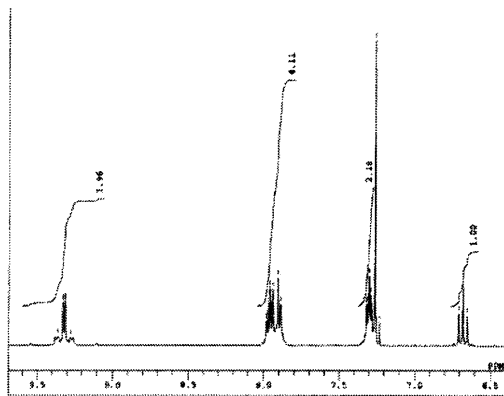
【図面の簡単な説明】

【0074】

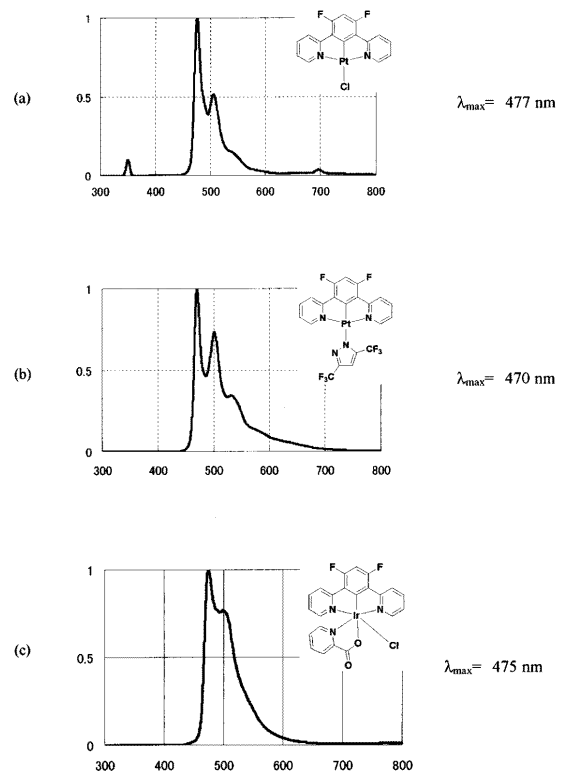
【図1】実施例で発光性金属錯体の同定に用いたプロトンNMRのチャートである。

【図2】実施例で製造した発光性金属錯体の発光スペクトルである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 和則

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

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC22 CC45 DD64 DD67 FF13

4C055 AA01 BA02 BA57 CA01 DA01 GA02

4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14 WB17 WB21