

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4478555号

(P4478555)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日(2010.3.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 15/00 (2006.01)

C O 7 F 15/00 E

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2004-346257 (P2004-346257)
 (22) 出願日 平成16年11月30日(2004.11.30)
 (65) 公開番号 特開2006-151888 (P2006-151888A)
 (43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)
 審査請求日 平成18年12月18日(2006.12.18)

(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】 金属錯体、発光素子及び画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

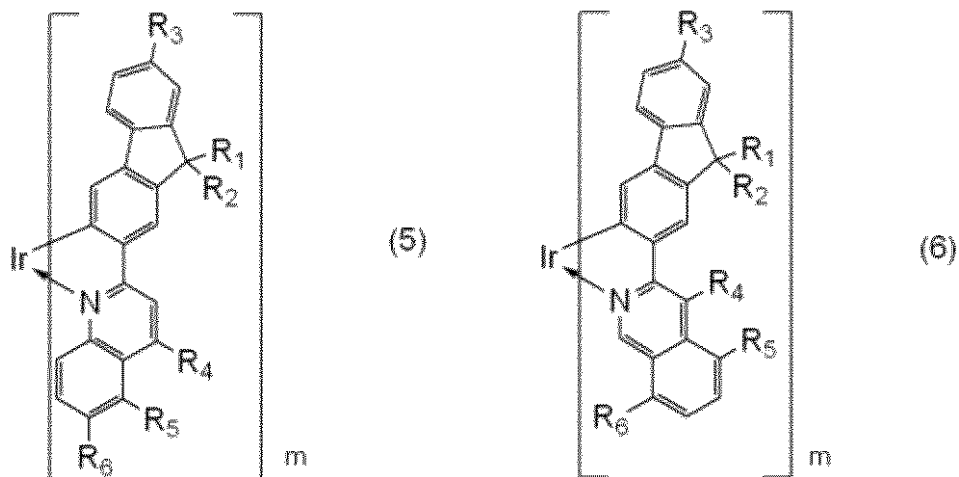
【請求項1】

下記一般式(4)で示されることを特徴とする金属錯体。

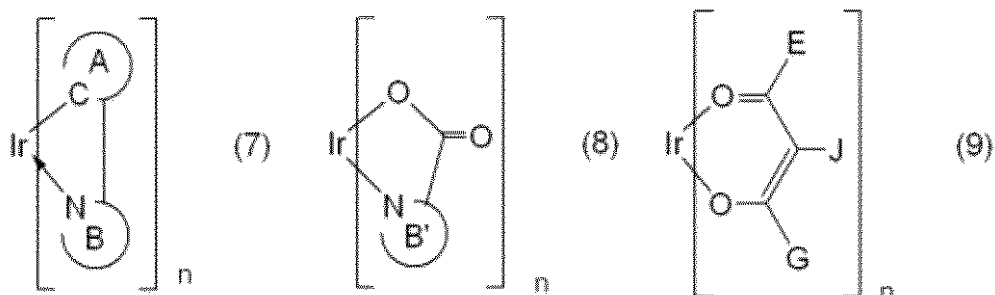


[式中、MはI rである。LおよびL'は互いに異なる二座配位子を示す。mは1または2または3であり、nは0または1または2である。ただし、m+nは3である。部分構造M L_mは下記一般式(5)または(6)で示され、部分構造M L' _nは下記一般式(7)、(8)または(9)で示される。

【化 1】



10



20

NとCは、窒素および炭素原子であり、Aは炭素原子を介して金属原子Mに結合し、ハロゲン原子、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。）、複素環基又はジフェニルアミノ基を置換していてもよい環状基であり、BおよびB'はそれぞれ窒素原子を介して金属原子Mに結合した環状基である。

30

AとBは共有結合によって結合している。

EおよびGはそれぞれ炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基〔該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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。〕を示す。

40

Jはそれぞれ水素、ハロゲンまたは炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基〔該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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。〕を示す。

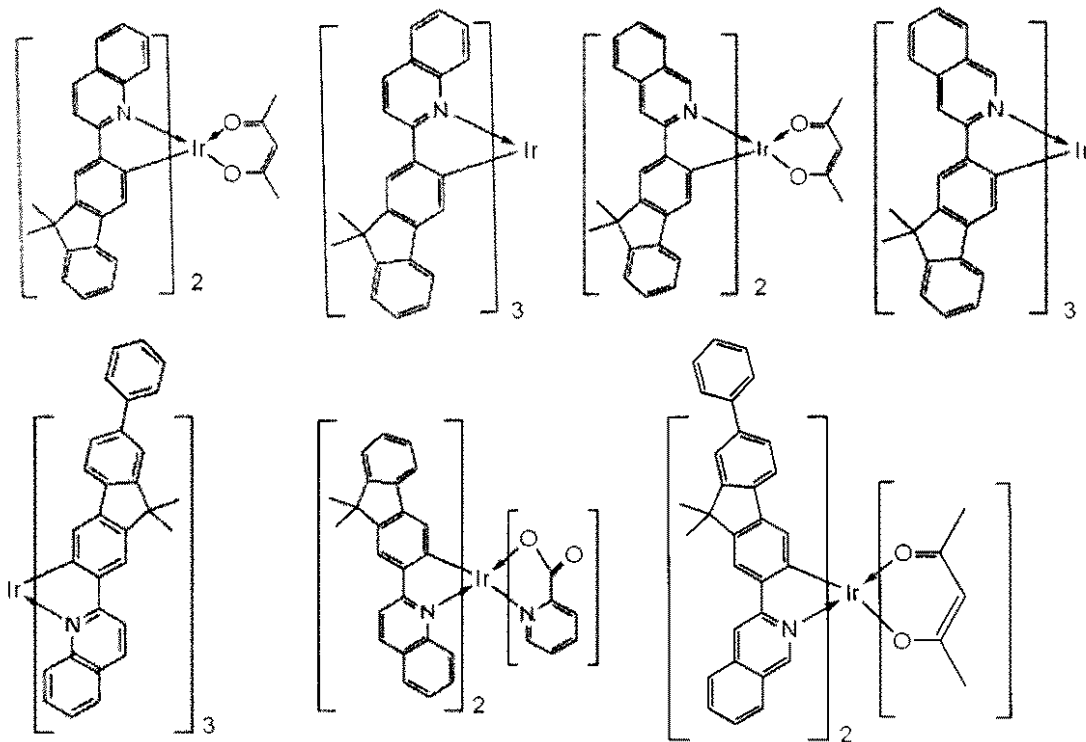
50

$R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ で置き換えられていてもよく、また、1つもしくは2つ以上のメチレン基はアリーレン基または2個の複素環基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。）、アミノ基、シリル基、フェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フェナントレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基または複素環基から選ばれる。また、隣接するものは結合して環構造を形成してもよい。]

【請求項2】

下記に示される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の金属錯体。

【化2】



【請求項3】

一対の電極間に、少なくとも一層の有機化合物を含む層を挟持してなる発光素子において、該有機化合物を含む層の少なくとも一層が、請求項1または2に記載の金属錯体を含む層であることを特徴とする発光素子。

【請求項4】

前記金属錯体を含む層が、発光層、ホール輸送層または電子輸送層であることを特徴とする請求項3に記載の発光素子。

【請求項5】

発光層が複数の燐光発光材料を含有することを特徴とする請求項3または4に記載の発光素子。

【請求項6】

請求項3～5のいずれかに記載の発光素子と、該発光素子に電気信号を供給する手段とを具備することを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子用の新規な金属錯体と、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用さ

10

20

30

40

50

れる有機発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子、あるいは有機EL素子とも言う）に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例（非特許文献1）がある。しかし近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点や、さらには高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

【0003】

10

例えば、非特許文献2に詳述されているように、一般に有機EL素子は透明基板上に形成された、上下2層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

【0004】

また最近では、従来の1重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光を利用した発光だけでなく、非特許文献3、4に代表される三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討もなされている。これらの文献では4層構成の有機層が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層、発光層、励起子拡散防止層、電子輸送層からなる。用いられている材料は、キャリア輸送材料とりん光発光性材料Ir(ppp)₃である。

【0005】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。

20

【0006】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループにより報告されている（非特許文献5）。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

【0007】

このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

30

【0008】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良く、高効率の赤の発光が必要となるが、これらの問題に関してもまだ十分でない。

【0009】

【非特許文献1】Thin Solid Films, 94 (1982) 171

【非特許文献2】Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997)

【非特許文献3】Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))

40

【非特許文献4】Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))

【非特許文献5】Nature, 347, 539 (1990)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0010】

本発明の目的は、有機EL素子用化合物として好適な、新規な金属錯体を提供することにある。

【0011】

また、本発明の金属錯体を用いた高効率で高輝度な光出力を有する有機発光素子を提供することにある。また、高耐久性の有機発光素子を提供する事にある。さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。

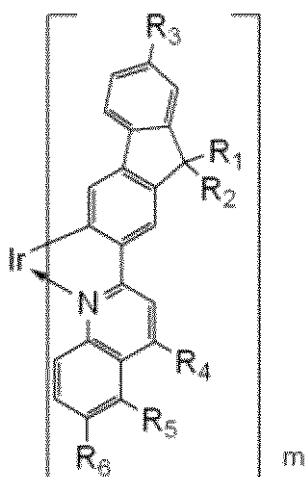
【課題を解決するための手段】

【0012】

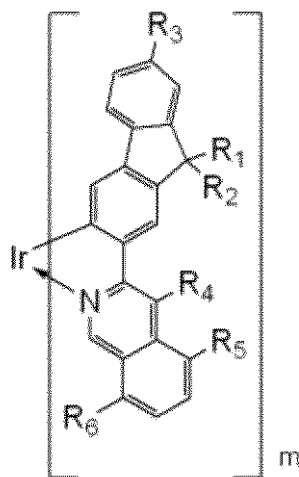
すなわち、本発明の金属錯体は、下記一般式(4)で示されることを特徴とする。



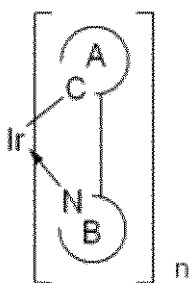
〔式中、MはIrである。LおよびL'は互いに異なる二座配位子を示す。mは1または2または3であり、nは0または1または2である。ただし、m+nは3である。部分構造ML_mは下記一般式(5)または(6)で示され、部分構造ML'_nは下記一般式(7)、(8)または(9)で示される。〕



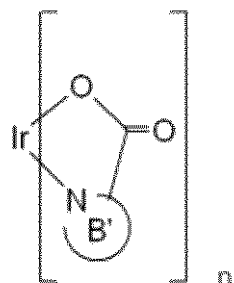
(5)



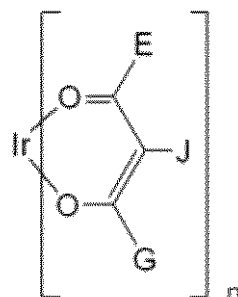
(6)



(7)



(8)



(9)

【0014】

NとCは、窒素および炭素原子であり、Aは炭素原子を介して金属原子Mに結合し、ハロゲン原子、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-、-COO-、-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。）、複素環基又はジフェニルアミノ基を置換していてもよい環状基であり、BおよびB'はそれぞれ窒素原子を介して金属原子Mに結合した環状基である。

AとBは共有結合によって結合している。

EおよびGはそれぞれ炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基〔該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 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。〕を示す。

Jはそれぞれ水素、ハロゲンまたは炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基〔該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 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。〕を示す。

$R_1 \sim R_6$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、また、1つもしくは2つ以上のメチレン基はアリーレン基または2個の複素環基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。）、アミノ基、シリル基、フェニル基、ナフチル基、ピレニル基、フェナントレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、トリフェニル基または複素環基から選ばれる。また、隣接するものは結合して環構造を形成してもよい。〕

【0015】

また、本発明の発光素子は、一对の電極間に、少なくとも一層の有機化合物を含む層を挟持してなる発光素子において、該有機化合物を含む層の少なくとも一層が、上記金属錯体を含む層であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の画像表示装置は、上記発光素子と、該発光素子に電気信号を供給する手段とを具備することを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の金属錯体を用いた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、優れた素子であり、本発明の金属錯体は、有機EL素子用化合物として好適である。また、本発明の発光素子は表示素子としても優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

まず、本発明の金属錯体について説明する。

【0019】

本発明の金属錯体はフルオレニル-2-キノリンもしくはイソキノリンを基本骨格とする配位子を有した金属錯体であることを特徴としている。金属錯体、特にIrを中心金属とする錯体中にフルオレニル-2-キノリンもしくはイソキノリンを基本骨格とする配位子を有することによって、発光性配位子として回転部位をなるべく少なくすることによって発光時の失活を低減することができる。特に中心金属がIrの場合にはMLCT性の高い赤発光材料を得ることができる。特に、フルオレニル-2-キノリンもしくはイソキノリンを基本骨格とする配位子は一つ以上有していなければならないが、分子中にこの部位がより多く金属に配位されていることが好ましい。

【0020】

また、高分子中にこの骨格を有する部位が存在することによって発光層を形成させることも可能である。

【0021】

本発明の金属錯体は、赤色発光に適した発光を有した高効率なりん光発光材料である。

【0022】

本発明の金属錯体としては、下記一般式(4)で示されるものが好ましい。

【0023】

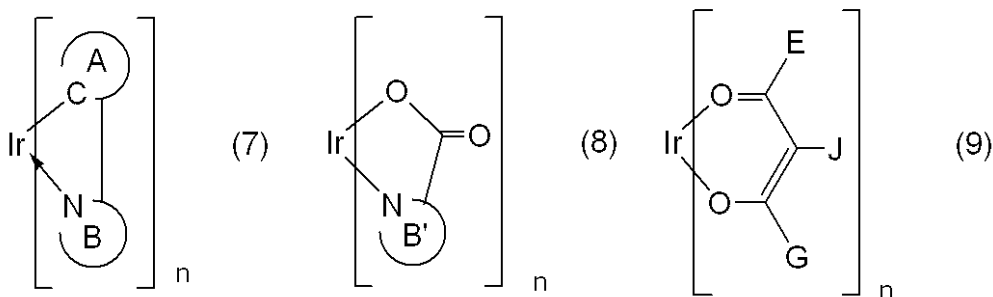
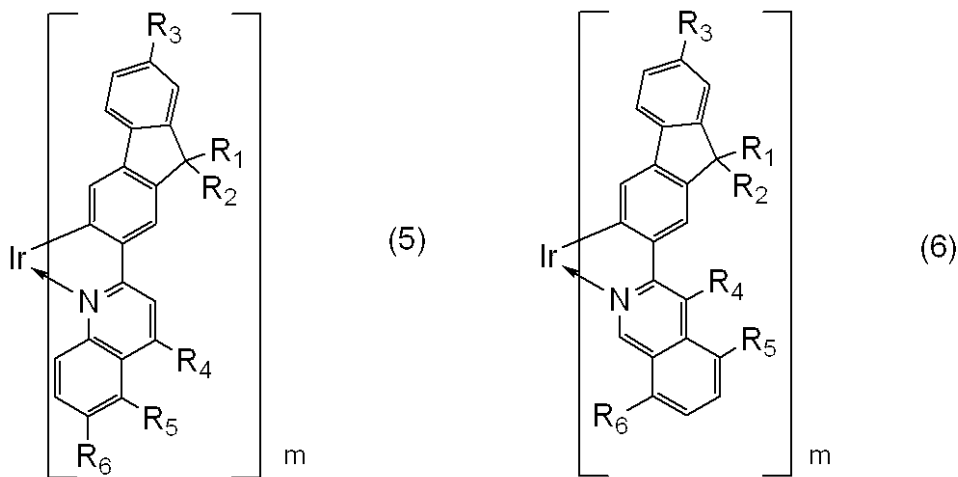


【0024】

[式中、LおよびL'は互いに異なる二座配位子を示す。mは1または2または3であり、nは0または1または2である。ただし、m+nは3である。部分構造 ML_m は下記一般式(5)または(6)で示され、部分構造 ML'_n は下記一般式(7)、(8)または(9)で示される。

【0025】

【化2】



【0026】

NとCは、窒素および炭素原子であり、Aは炭素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい環状基であり、BおよびB'はそれぞれ窒素原子を介して金属原子Mに結合した置換基を有していてもよい環状基である。

【0027】

AとBは共有結合によって結合している。

【0028】

EおよびGはそれぞれ炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基(該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)または置換基を有していてもよい芳香環基{該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル

10

20

30

40

50

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 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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 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。} を示す。

【0029】

J はそれぞれ水素、ハロゲンまたは炭素原子数 1 から 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）または置換基を有していてもよい芳香環基 {該置換基はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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 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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 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。} を示す。

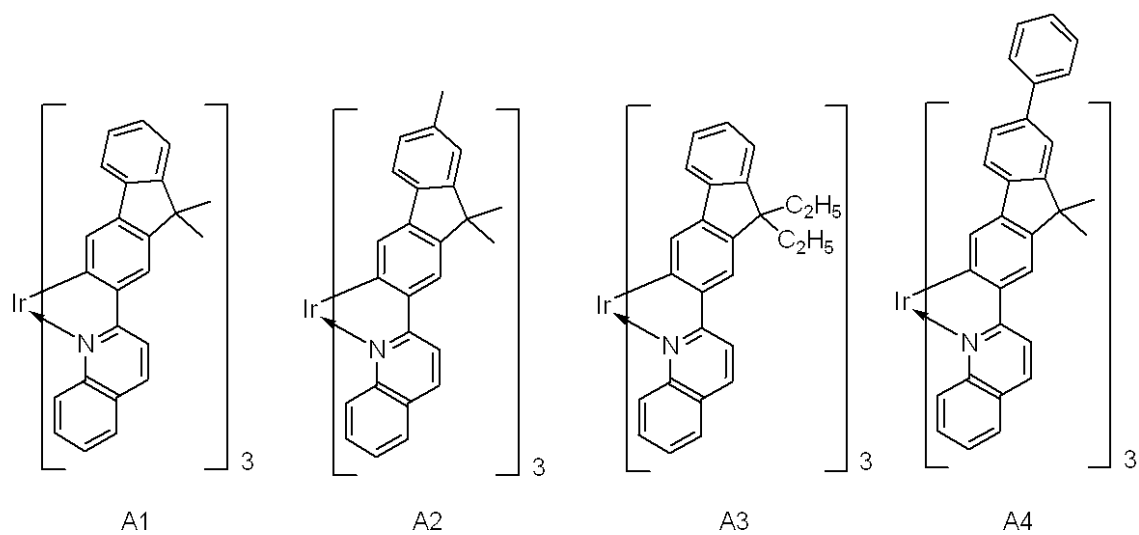
10

【0030】

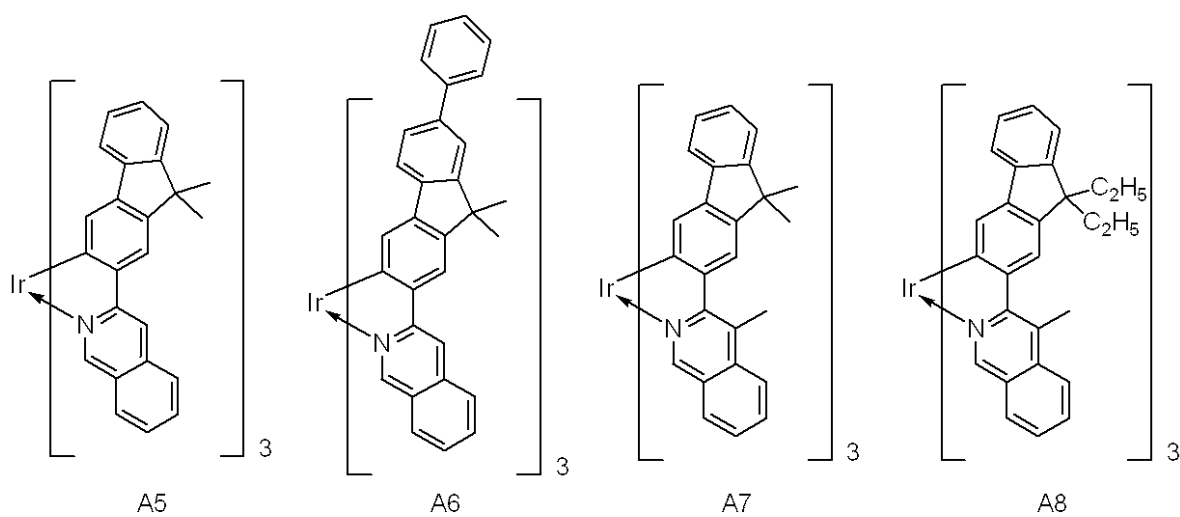
以下本発明に用いられる金属錯体の具体的な構造式を下記に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。

【0031】

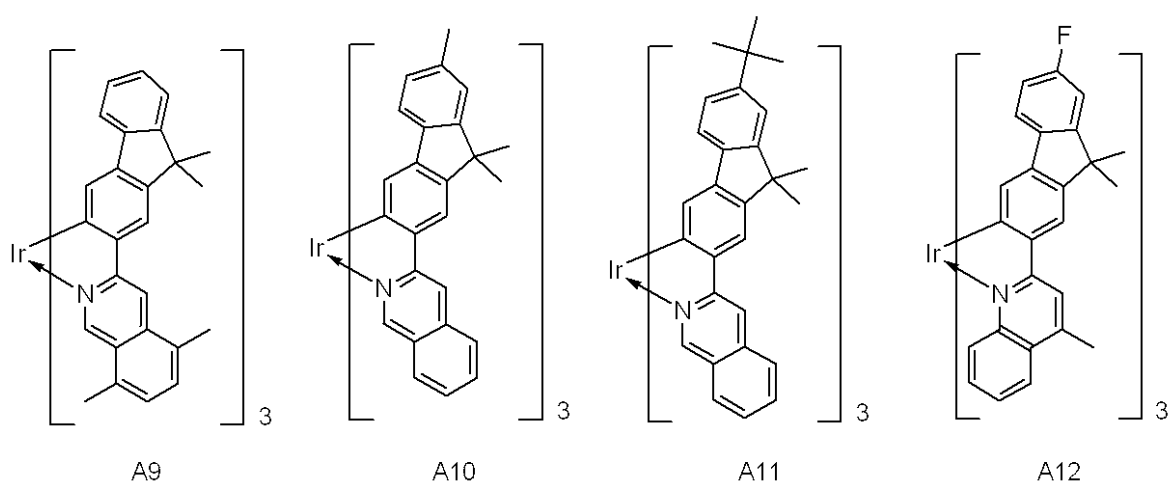
【化 3】



10



20

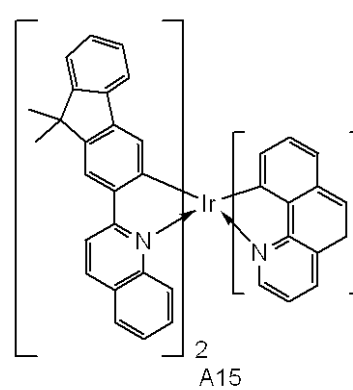
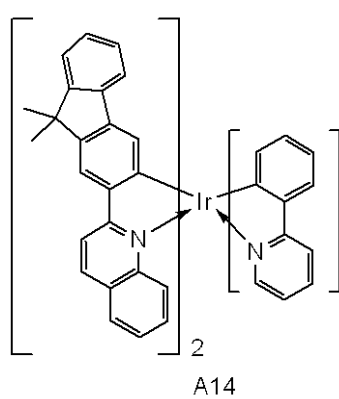
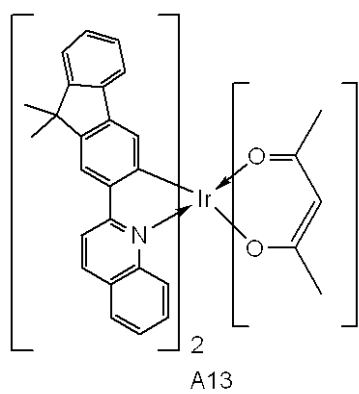


30

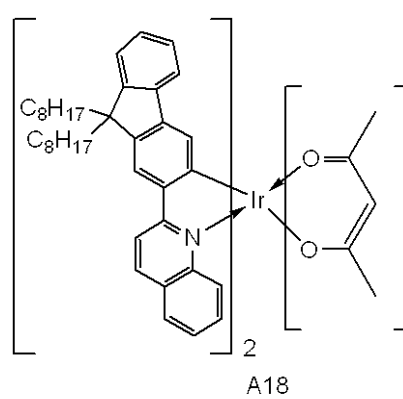
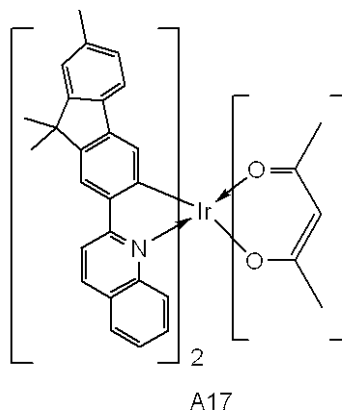
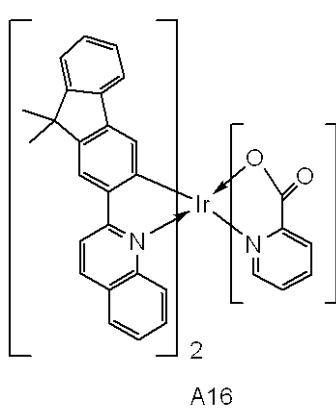
40

【 0 0 3 2 】

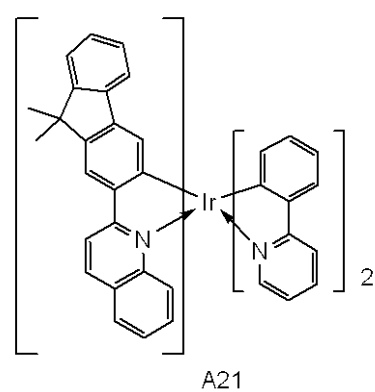
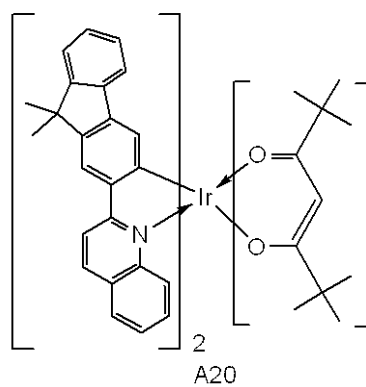
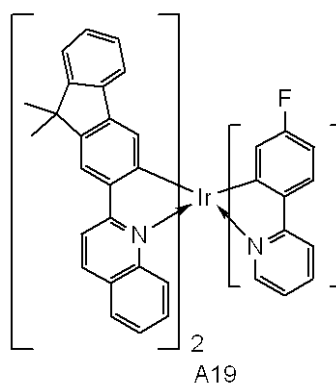
【化 4】



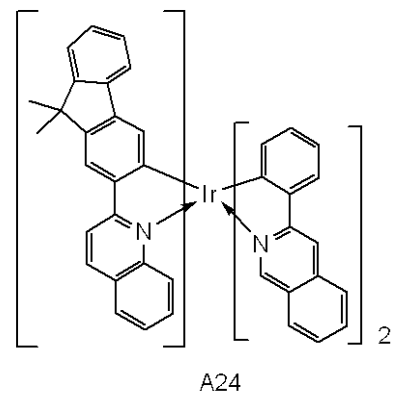
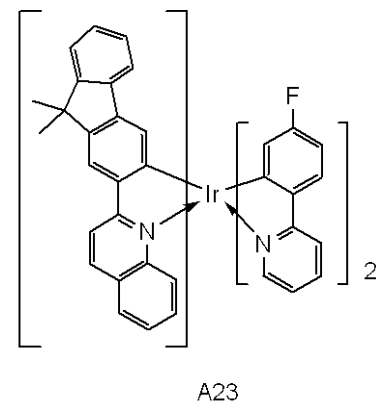
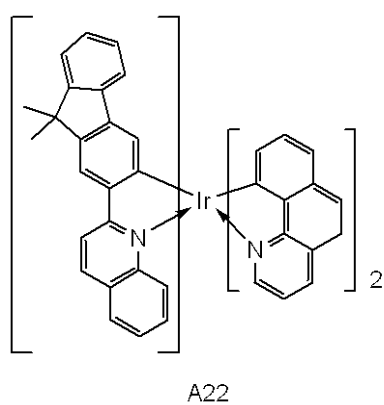
10



20



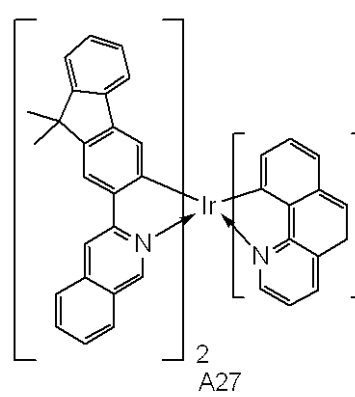
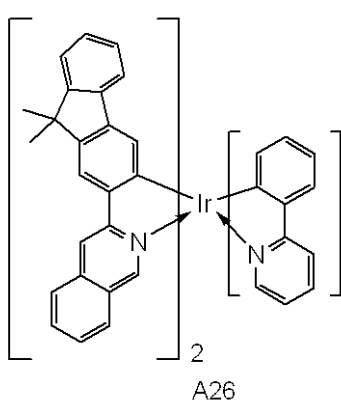
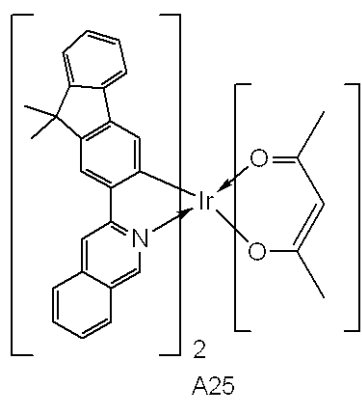
30



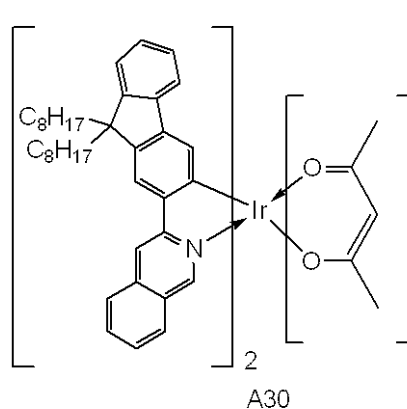
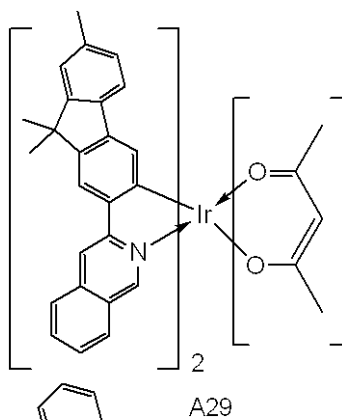
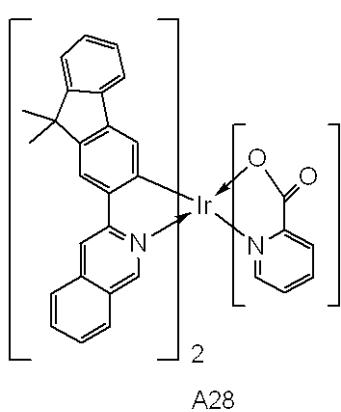
40

【 0 0 3 3 】

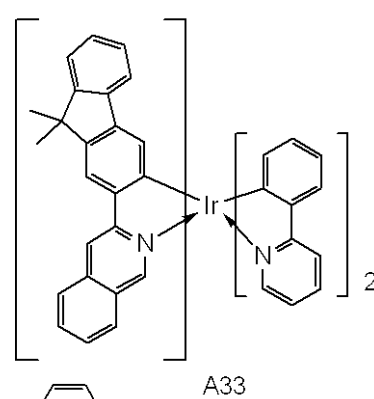
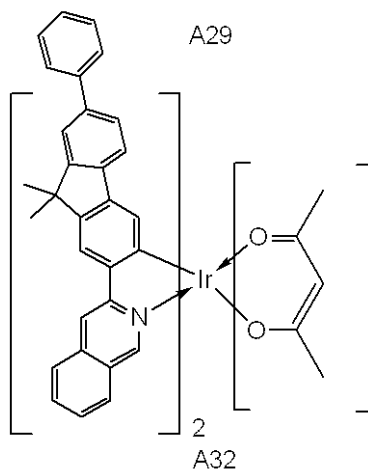
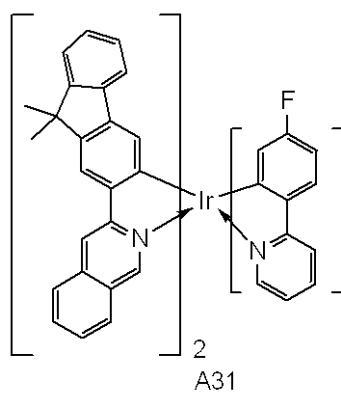
【化 5】



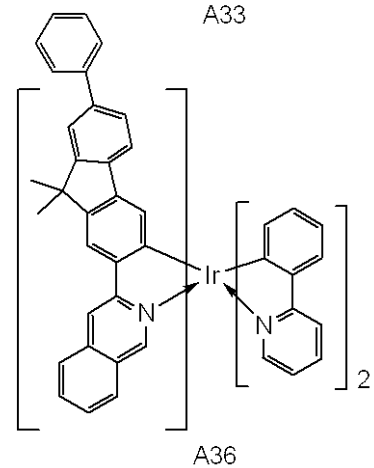
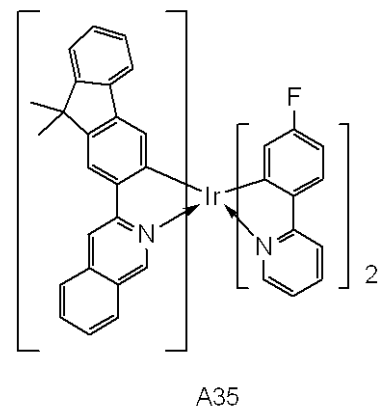
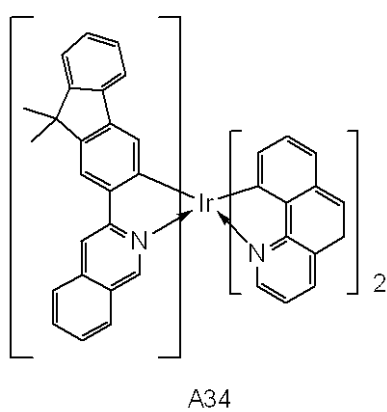
10



20



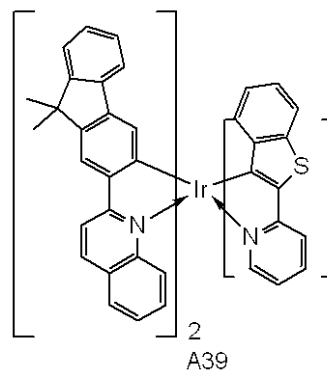
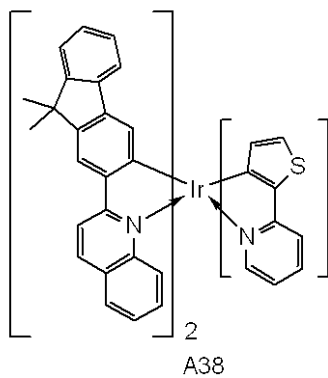
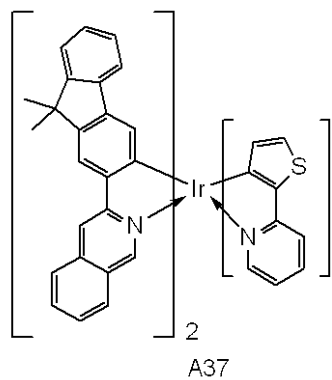
30



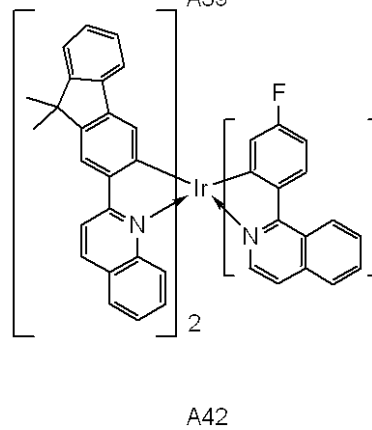
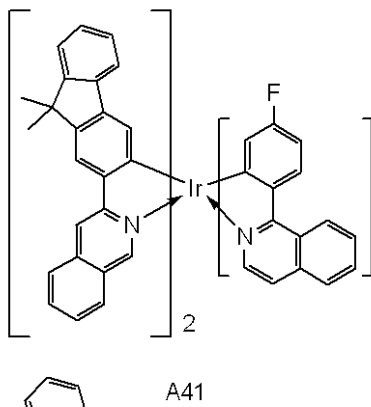
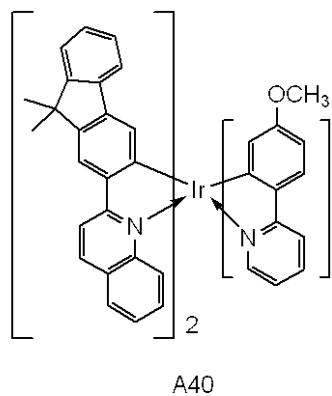
40

【 0 0 3 4 】

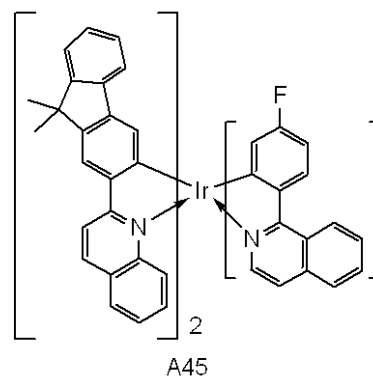
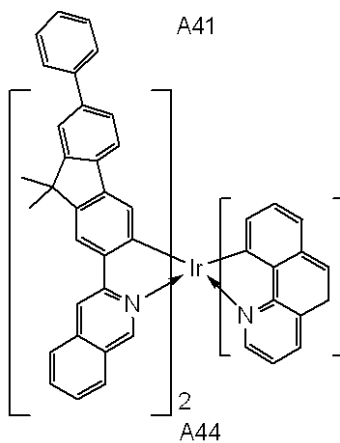
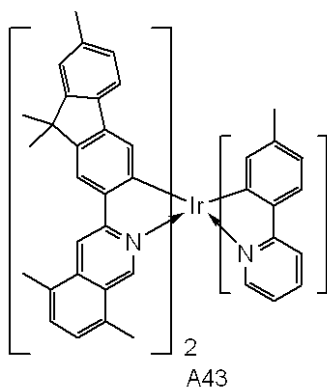
【化 6】



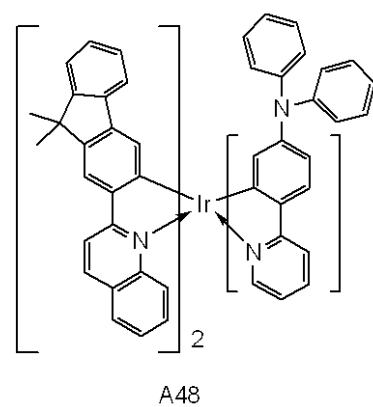
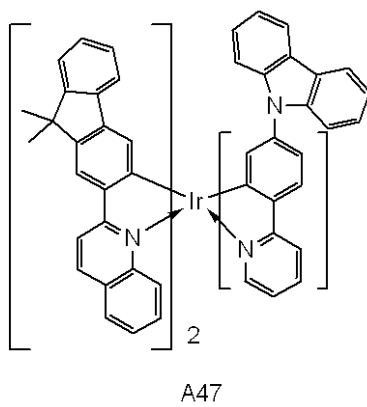
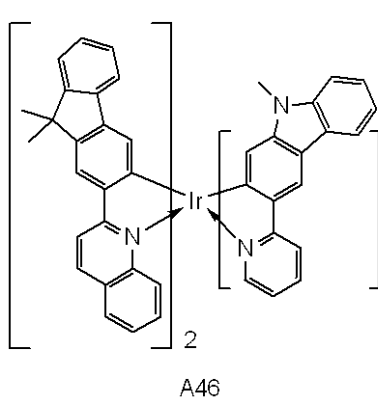
10



20



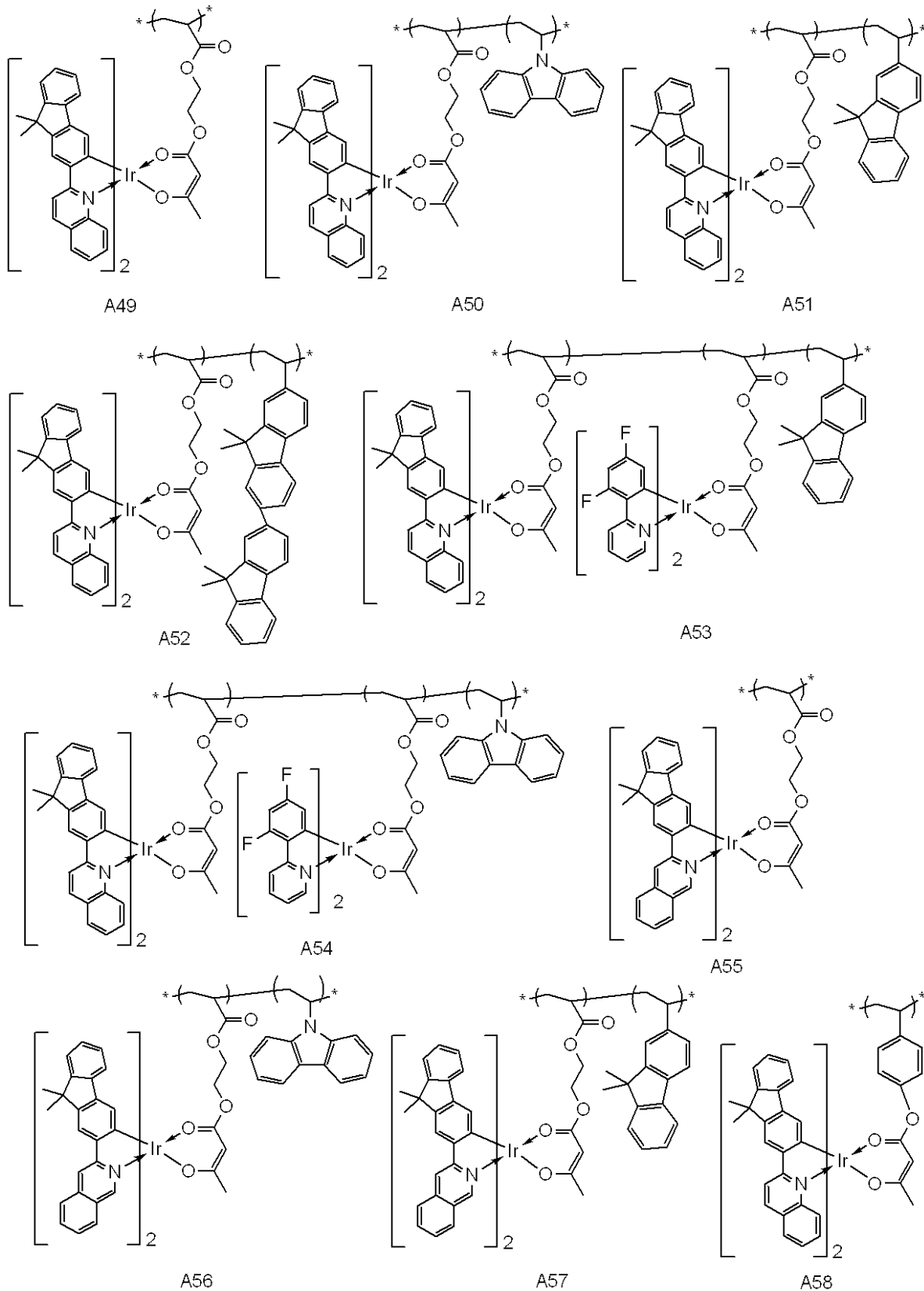
30



40

【 0 0 3 5 】

【化 7】



【0036】

次に、本発明の発光素子について説明する。

【0037】

本発明の金属錯体を用いた本発明の発光素子、特に発光層の発光材料として用いた発光素子は、高効率で高輝度な光出力を有し、また、高耐久性を有し、さらには製造が容易でかつ比較的安価に作成可能である。本発明の発光素子は、発光層が複数の燐光発光材料を

10

20

30

40

50

含有してもよい。

【0038】

本発明の発光素子の基本的な素子構成を図1に示した。

【0039】

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、50～200nmの膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機膜層と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。

【0040】

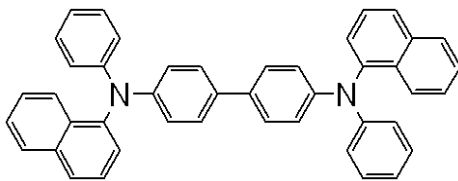
図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる例を示した。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13へホール注入しやすくしている。金属電極11には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への電子注入をしやすくしている。

【0041】

発光層12には、本発明の化合物を用いることが好ましいが、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、代表例としては以下に示す α -NPDなど、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

【0042】

【化8】



【0043】

以上の構成した素子は電氣的整流性を示し、金属電極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。

【0044】

注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起子が生じ、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とホール輸送層13の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0045】

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が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光効率を上げている。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。

【0046】

また図1(c)に示すように、陽極である透明電極14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、及び金属電極11からなる4層構成とすることも望ましい形態である。

【0047】

本発明の発光素子は、省エ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・軽量の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ー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。

10

20

30

40

50

【0048】

ディスプレイへの応用では、アクティブマトリクス方式であるTFT駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。以下、図2～4を参照して、本発明の素子において、アクティブマトリクス基板を用いた例について説明する。

【0049】

図2は、EL素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示したものである。パネルには、走査信号ドライバー、情報信号ドライバー、電流供給源が配置され、それぞれゲート選択線、情報信号線、電流供給線に接続される。ゲート選択線と情報信号線の交点には図3に示す画素回路が配置される。走査信号ドライバーは、ゲート選択線G1、G2、G3... Gnを順次選択し、これに同期して情報信号ドライバーから画像信号が印加される。

10

【0050】

次に画素回路の動作について説明する。この画素回路においては、ゲート選択線に選択信号が印加されると、TFT1がONとなり、Caddに画像信号が供給され、TFT2のゲート電位を決定する。EL素子には、TFT2のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。TFT2のゲート電位は、TFT1が次に走査選択されるまでCaddに保持されるため、EL素子には次の走査が行われるまで流れつづける。これにより1フレーム期間常に発光させることが可能となる。

【0051】

図4は、本発明で用いられるTFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。ガラス基板上にp-Si層が設けられ、チャンネル、ドレイン、ソース領域にはそれぞれ必要な不純物がドーピングされる。この上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が設けられると共に、上記ドレイン領域、ソース領域に接続するドレイン電極、ソース電極が形成されている。これらの上に絶縁層、及び画素電極としてITO電極を積層し、コンタクトホールにより、ITOとドレイン電極が接続される。

20

【0052】

本発明は、スイッチング素子に特に限定はなく、単結晶シリコン基板やMIM素子、a-Si型等でも容易に応用することができる。

【0053】

上記ITO電極の上に多層あるいは単層の有機EL層／陰極層を順次積層し有機EL表示パネルを得ることができる。本発明の有機化合物を用いた表示パネルを駆動することにより、良好な画質で、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

30

【実施例】

【0054】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、後述する実施例のうち、実施例1、2、5～9及び11～14が本発明に該当する。

【0055】

まず、本発明の例示化合物を合成するために必要な合成法に関して代表的な合成例を以下に示す。

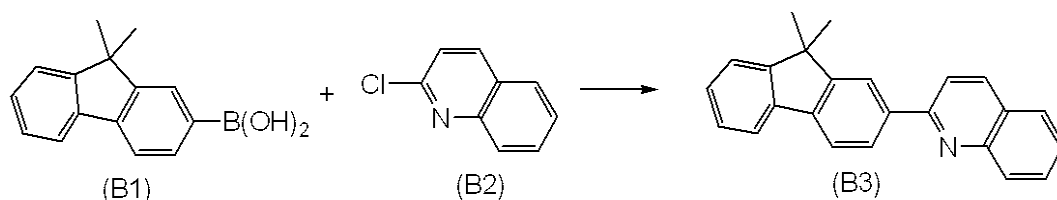
40

【0056】

<実施例1（例示化合物No. A13の合成）>

【0057】

【化9】



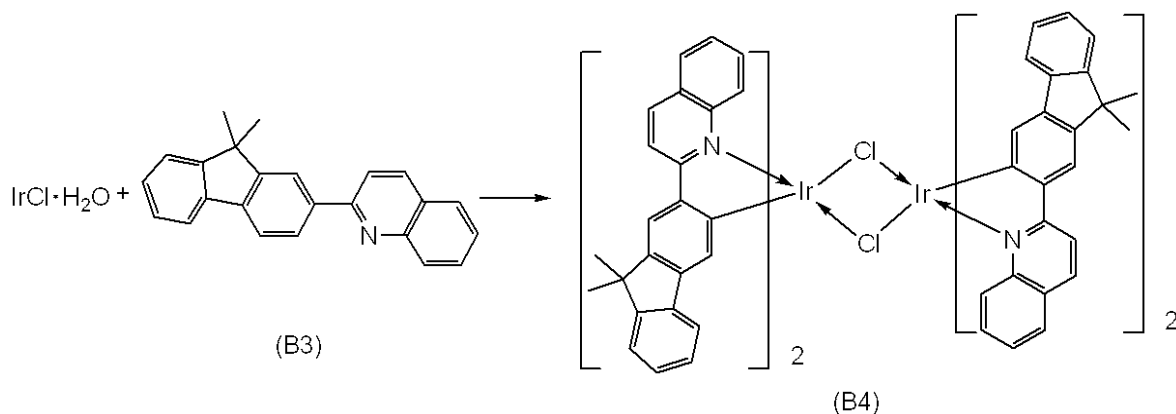
50

【0058】

化合物 (B1) 4.7 g (20 mmol)、化合物 (B2) 3.3 g (20 mmol)、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム 0.22 g (0.17 mmol)、2 M-炭酸ナトリウム水溶液 20 ml、エタノール 10 ml、トルエン 20 ml を 200 ml のナスフラスコに入れ、窒素気流下 6 時間、加熱還流下で攪拌を行う。反応溶液を冷水 100 ml に注ぎ、トルエンを 50 ml 加えて分液を行い有機層を単離後、濃縮を行う。得られた固形物をシリカゲルカラム (溶離液: トルエン) で精製し、ヘキサンで再結晶して化合物 (B3) の結晶 5.3 g (収率 82%) を得ることができる。

【0059】

【化10】

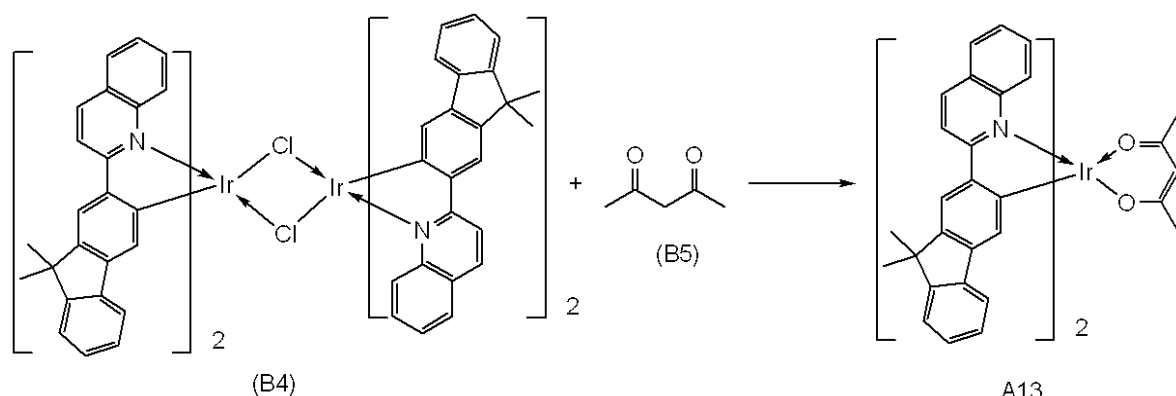


【0060】

200 ml の 3 つ口フラスコにイリジウム (III) ・ 3 水和物 0.71 g (2 mmol)、(B3) 2.57 g (8 mmol)、エトキシエタノール 90 ml と水 30 ml を入れ、窒素気流下室温で 30 分間攪拌し、その後 10 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却し、沈殿物を濾取水洗後、エタノールで洗浄した。室温で減圧乾燥し、(B4) の赤色粉末 1.56 g (収率 90%) を得ることができる。

【0061】

【化11】



【0062】

200 ml の 3 つ口フラスコにエトキシエタノール 100 ml、(B4) 1.3 g (0.75 mmol)、アセチルアセトン (B5) 0.2 g (2 mmol) と炭酸ナトリウム 0.85 g (8 mmol) を入れ、窒素気流下室温で 1 時間攪拌し、その後 7 時間還流攪拌した。反応物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノールで洗浄し、クロロホルムに溶解した後、不溶物をろ過した。ろ液を濃縮した後、クロロホルム-メタノールで再結晶し、例示化合物 No. A13 の赤色粉末 1.1 g (収率 77%) を得た。

【0063】

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である 932.3 を確認した。この

10

20

30

40

50

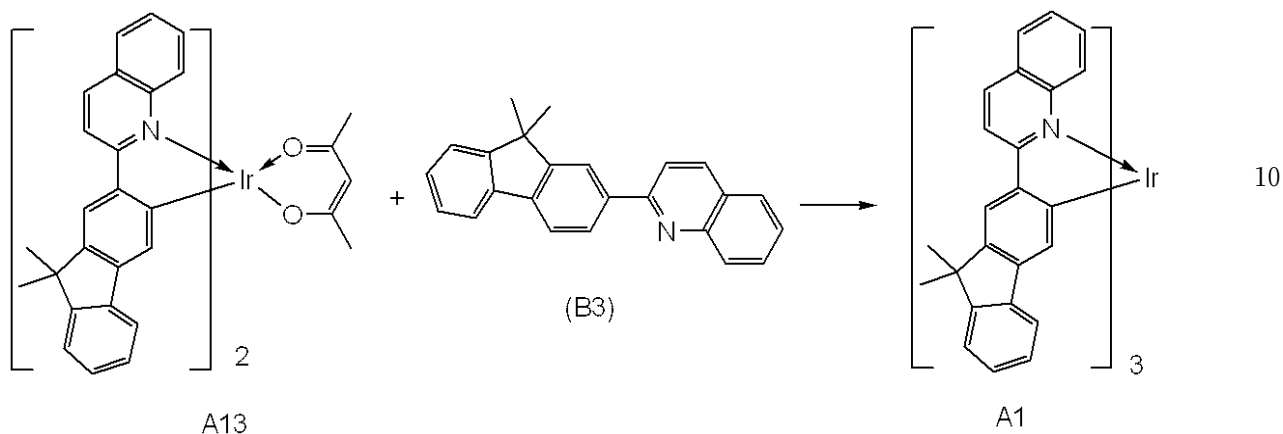
化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの $\lambda_{\max}$ は615nmであった。

【0064】

<実施例2（例示化合物No. A1の合成）>

【0065】

【化12】



【0066】

100mlの3つ口フラスコに(B3) 3.21g (10mmole)、(A13) 0.93g (1mmole)とグリセロール50mlを入れ、窒素気流下180℃付近で8時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸170ml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、例示化合物No. A1の赤色粉末0.15g(収率13%)を得た。

【0067】

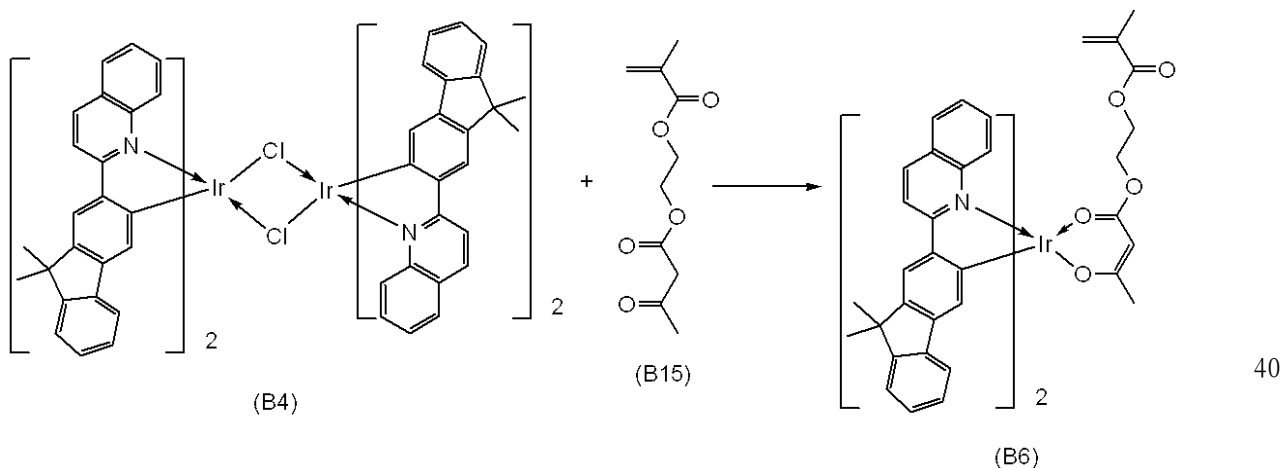
MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である1153.4を確認した。

【0068】

<実施例3（例示化合物No. A50の合成）>

【0069】

【化13】



【0070】

200mlの3つ口フラスコにエトキシエタノール60ml、(B4) 0.76g (0.6mmole)、アルドリッチ社製アセトアセトキシエチルメタクリレート(B15) 0.38g (1.8mmole)炭酸ナトリウム0.84g、ベンゼン-1,4-ジオール(ハイドロキノン) 0.0005gを入れ、窒素気流下室温で1時間攪拌し、その後4時間100度に加熱攪拌した。反応物を氷冷し、水50mlを加えた後に沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノール30mlにて洗浄後、クロロホルムに溶解させ、不溶物

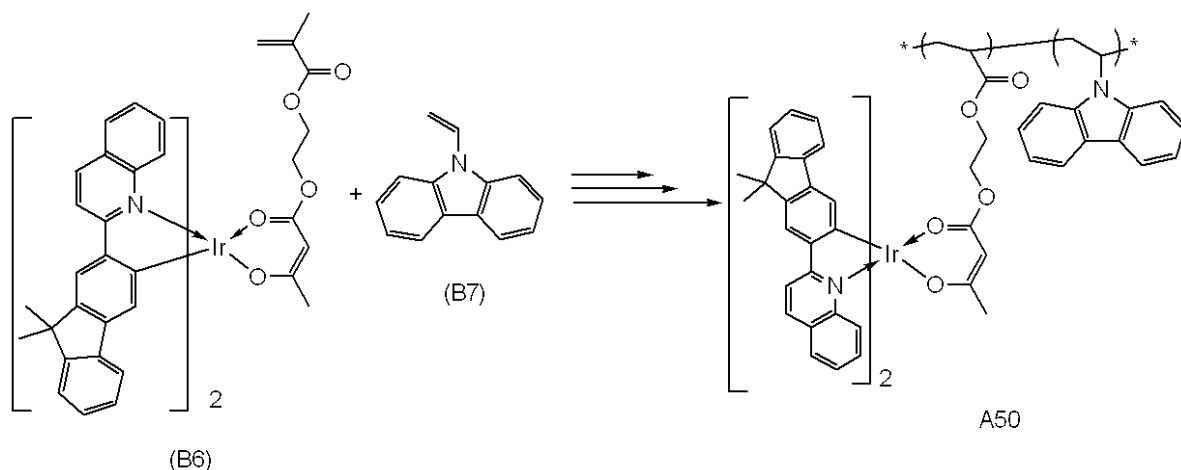
を除去した後にクロロホルム／メタノールにて再結晶し精製を行い、(B6)の赤色粉末0.55g(収率54%)を得た。

【0071】

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である813を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルは日立製F-4500を用いてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、 λ_{max} は615nmであった。

【0072】

【化14】



【0073】

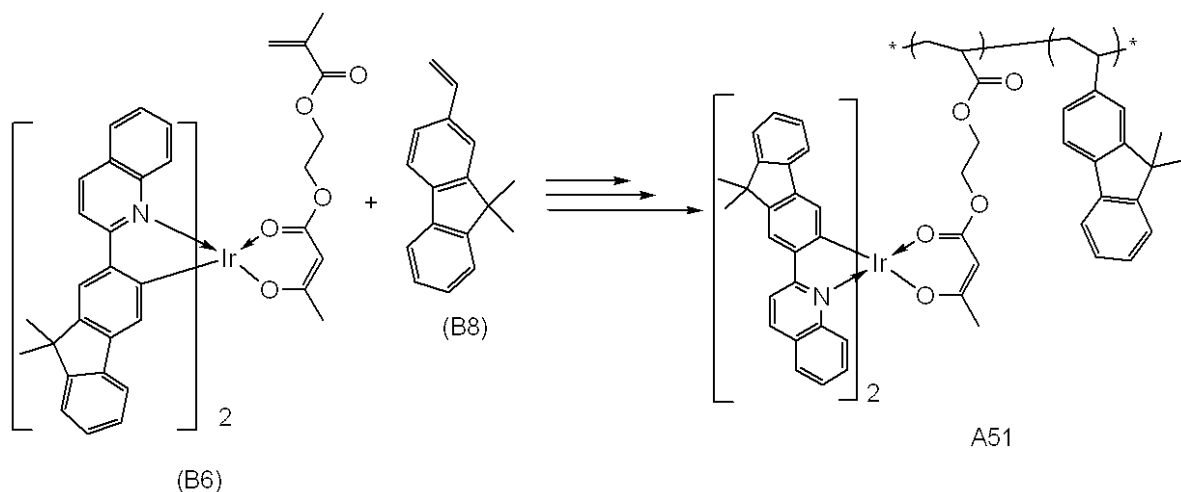
重合管中にN,N'-ジメチルホルミルアミド2ml、(B6)104mg(0.1mmole)、VK(ビニルカルバゾール)(B7)174mg(0.9mmole)、AIBN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.64mg(0.001mmole)を入れ、脱気封管後、60度、20時間加熱撹拌を行う。反応終了後、混合溶液をエーテル100ml中に再沈殿を三度行った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、例示化合物A50($M_n=62,000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (in THF, polystyrene standard))0.2gを得る。(B6)とVK(B7)の導入率のモル比は ^1H-NMR によると1:20程度である。

【0074】

<実施例4(例示化合物No. A51の合成)>

【0075】

【化15】



【0076】

重合管中にクロロベンゼン2ml、(B6)104mg(0.1mmole)、(B8)198mg(0.9mmole)、AIBN(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.64mg(0.001mmole)を入れ、脱気封管後、60度、20時間加熱撹拌を行う。反応終了後、混合溶液をエーテル100ml中に再沈殿を三度行った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、例示化合物A51($M_n=62,000$ 、 $M_w/M_n=1.3$ (in THF, polystyrene standard))0.2gを得る。(B6)とVK(B7)の導入率のモル比は ^1H-NMR によると1:20程度である。

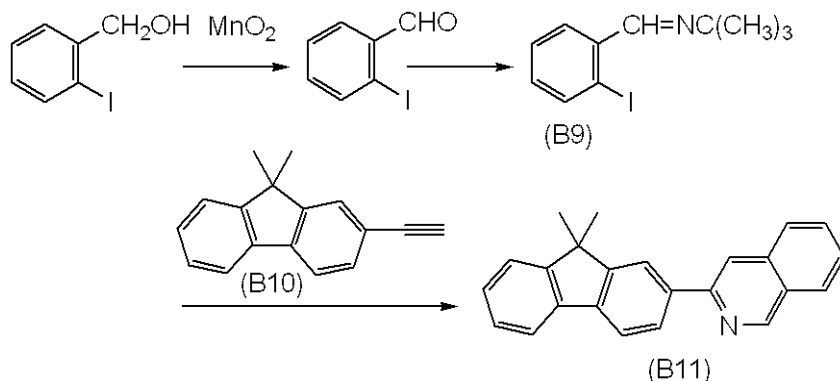
ル) 1.64 mg (0.001 mmol) を入れ、脱気封管後、60度、20時間加熱攪拌を行う。反応終了後、混合溶液をエーテル100 ml中に再沈殿を三度行った後、得られた粉末を加熱減圧乾燥し、例示化合物A51 ($M_n = 86,000$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ (in THF, polystyrene standard)) 0.2 gを得る。(B6)と(B8)の導入率のモル比は ^1H-NMR によると1:30程度である。

【0077】

<実施例5 (例示化合物No. A25の合成)>

【0078】

【化16】

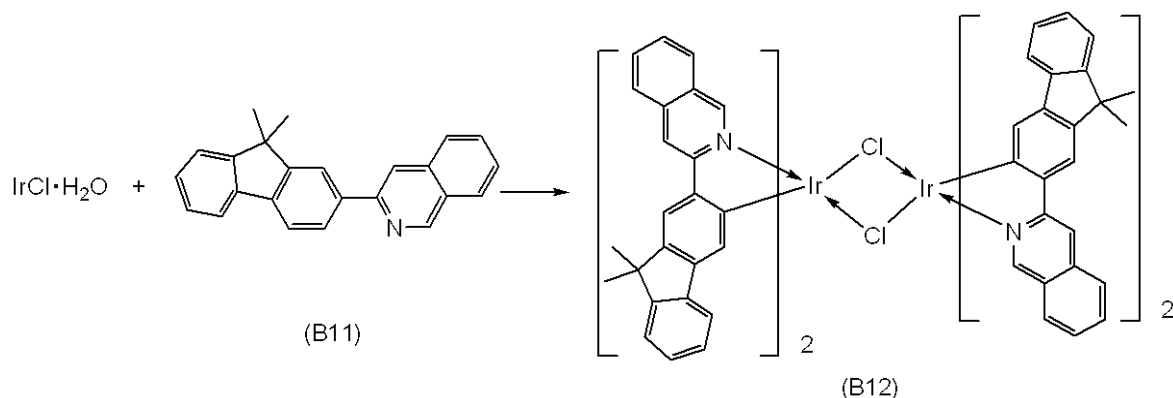


【0079】

Kevin R. et al., Org. Lett., 1999, 1, 553-556を元に(B11)の合成を行った。目的物はDI-MSにて321.2のピークによって確認を行った。

【0080】

【化17】



【0081】

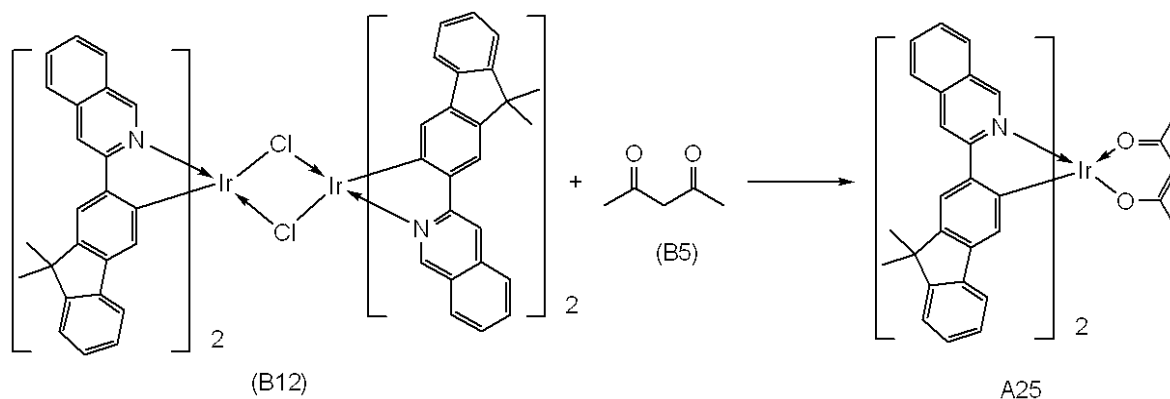
200 mlの3つ口フラスコにイリジウム(III)・3水和物0.71 g (2 mmol)、(B11) 2.57 g (8 mmol)、エトキシエタノール90 mlと水30 mlを入れ、窒素気流下室温で30分間攪拌し、その後10時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却し、沈殿物を濾取水洗後、エタノールで洗浄した。室温で減圧乾燥し、(B12)の赤色粉末1.25 g (収率72%)を得ることができる。

【0082】

(B12)のトルエン溶液の発光スペクトルは日立製F-4500を用いてフォトルミネッセンスの測定を行った結果、 λ_{max} は585 nmである。

【0083】

【化 18】



10

【0084】

200mlの3つ口フラスコにエトキシエタノール100ml、(B12) 1.3g (0.75mmole)、アセチルアセトン(B5) 0.2g (2mmole)と炭酸ナトリウム0.85g (8mmole)を入れ、窒素気流下室温で1時間攪拌し、その後7時間還流攪拌した。反応物を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をエタノールで洗浄し、クロロホルムに溶解した後、不溶物をろ過した。ろ液を濃縮した後、クロロホルム-メタノールで再結晶し、例示化合物No. A25の赤色粉末1.2g (収率85%)を得た。

20

【0085】

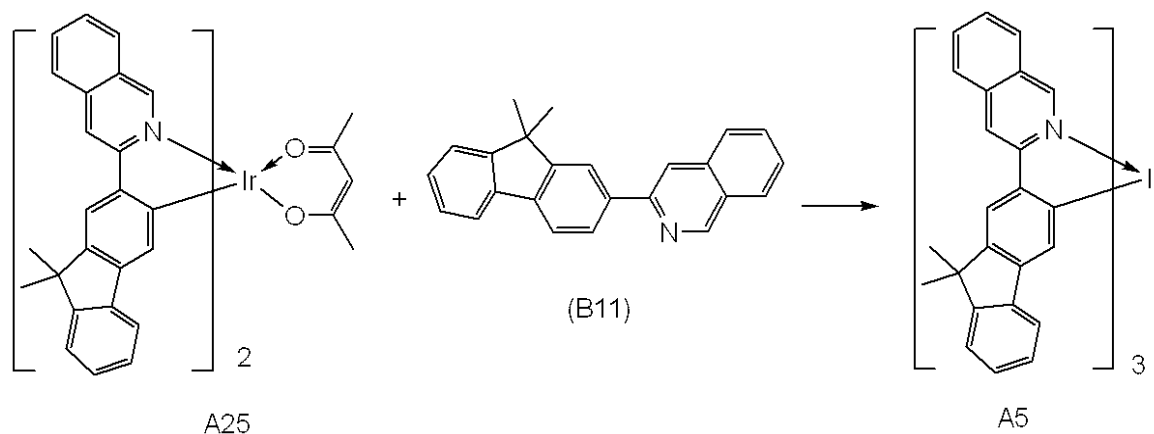
MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である932.3を確認した。この化合物のトルエン溶液の発光スペクトルの λ_{max} は580nmである。

【0086】

<実施例6 (例示化合物No. A5の合成)>

【0087】

【化 19】



30

【0088】

100mlの3つ口フラスコに(B11) 3.21g (10mmole)、(A25) 0.93g (1mmole)とグリセロール50mlを入れ、窒素気流下180℃付近で8時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸170ml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、例示化合物No. A5の赤色粉末0.40g (収率35%)を得た。

40

【0089】

MALDI-TOF MSによりこの化合物の M^+ である1153.4を確認した。

【0090】

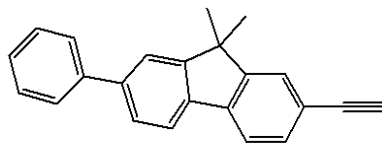
<実施例7 (例示化合物No. A32の合成)>

50

実施例 5 の (B 1 0) を (B 1 2) にする以外は同じ合成法を用いて合成を行うことによって得られる。

【0091】

【化20】



(B12)

10

【0092】

<実施例 8 (例示化合物 No. A 4 の合成)>

実施例 6 の A 2 5 を A 3 2 にする以外は同じ合成法を用いて合成を行うことによって得られる。

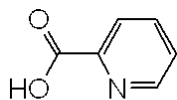
【0093】

<実施例 9 (例示化合物 No. A 1 6 の合成)>

実施例 1 の (B 5) を (B 1 3) にする以外は同じ合成を用いて合成を行うことによって得られる。

【0094】

【化21】



(B13)

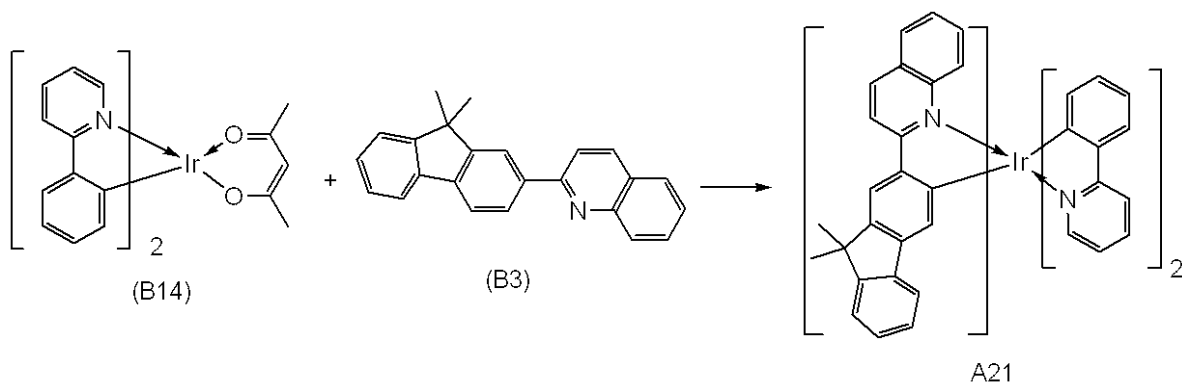
20

【0095】

<実施例 10 (例示化合物 No. A 2 1 の合成)>

【0096】

【化22】



30

【0097】

100 ml の 3 つ口フラスコに (B 3) 3.21 g (10 mmol)、(B 1 4) 0.6 g (1 mmol) とエチレングリコール 50 ml を入れ、窒素気流下 170 °C 付近で 8 時間加熱攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1 N-塩酸 170 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100 °C で 5 時間減圧乾燥した。この沈殿物を酢酸エチル-ヘキサンを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、例示化合物 No. A 2 1 の赤色粉末 0.08 g (収率 10%) を得た。

40

【0098】

MALDI-TOF MS によりこの化合物の M^+ である 821.2 を確認した。

【0099】

実施例 1 ~ 10 を元に、化合物 (B 1)、(B 2)、(B 5)、(B 7)、(B 9)、(B 10)、(B 14)、(B 15) を変えることによって、他の例示化合物を合成する

50

ことができる。

【0100】

<実施例11>

本例では素子構成として、図5に示す有機層が3層の素子を使用する。

【0101】

ガラス基板（透明基板15）上に厚み100nmのITO（透明電極14）を電極面積が3.14mm²になるようにパターンニングする。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、連続製膜する事によって、素子を作製する。

ホール輸送層13（40nm）：（化合物A）

10

発光層12（40nm）：（CBP）＋（例示化合物A13）10重量%

電子輸送層16（30nm）：（Bphen）

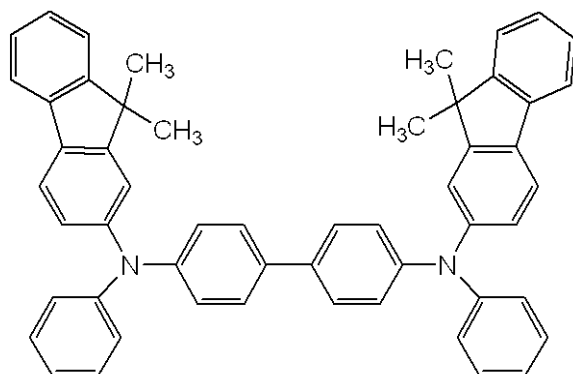
金属電極層11-2（15nm）：KF

金属電極層11-1（100nm）：Al

【0102】

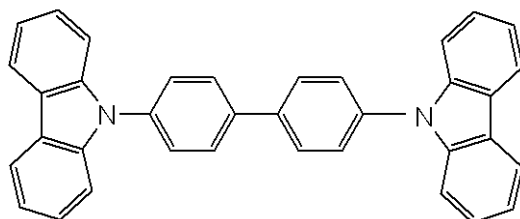
【化23】

化合物A：



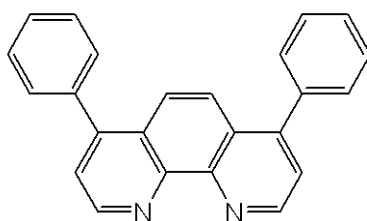
20

CBP:



30

Bphen:



40

【0103】

この素子において輝度が600cd/m²における電流効率は9Cd/A、電力効率では7lm/Wを得ることができた。このときの発光スペクトルのピークは615nmであり、CIE色度座標は(0.66, 0.33)である。これらの結果を表1に示す。

【0104】

<実施例12～16>

例示化合物A13の代わりに表1に示す化合物を用いた以外は実施例11と同様にして

50

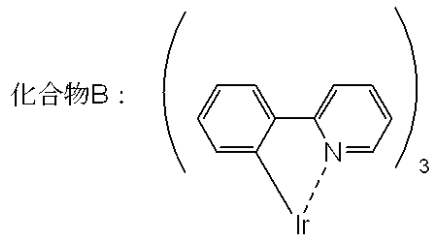
素子を作製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【0105】

尚、実施例 13 で用いた化合物 B を以下に示す。

【0106】

【化 24】



10

【0107】

【表 1】

	発光層 ドープメント	電流効率 (Cd/A)	電力効率 (lm/W)	発光スペクトルピーク (nm)	CIE色度座標
実施例11	例示化合物A13	9	7	615	(0.66, 0.33)
実施例12	例示化合物A1	10	7	610	(0.66, 0.34)
実施例13	化合物B (4wt%) 例示化合物A1 (8wt%)	12	9	615	(0.66, 0.34)
実施例14	例示化合物A5	14	12	580	(0.61, 0.36)
実施例15	例示化合物A21	10	9	620	(0.67, 0.33)
実施例16	例示化合物A40	9	7	620	(0.67, 0.33)

20

【0108】

<実施例 17>

本例では素子構成として、図 5 に示す有機層が 3 層の素子を使用する。

【0109】

実施例 11 で用いた 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する。それを 120 °C の真

30

【0110】

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、PEDOT の製膜時と同じ条件で乾燥する。

脱水クロロベンゼン : 10 g

例示化合物 A51 : 100 mg

【0111】

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、電子輸送層 16 を形成する。

40

【0112】

有機層の総膜厚は 130 nm である。

【0113】

次に、以下のような構成の陰極 (金属電極 11) を形成する。

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

【0114】

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する。

【0115】

50

この素子において輝度が 600 cd/m^2 における電流効率は 3 Cd/A 、電力効率は 2 lm/W を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは 615 nm であり、CIE色度座標は $(0.65, 0.33)$ である。

【0116】

<実施例18>

例示化合物A51に替えて例示化合物A50を用いた以外は実施例17と同様にして素子を作製し、同様に評価した。

【0117】

この素子において輝度が 600 cd/m^2 における電流効率は 3 Cd/A 、電力効率は 1.2 lm/W を得ることができる。このときの発光スペクトルのピークは 615 nm であり、CIE色度座標は $(0.65, 0.33)$ である。 10

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】本発明の発光素子の一例を示す図である。

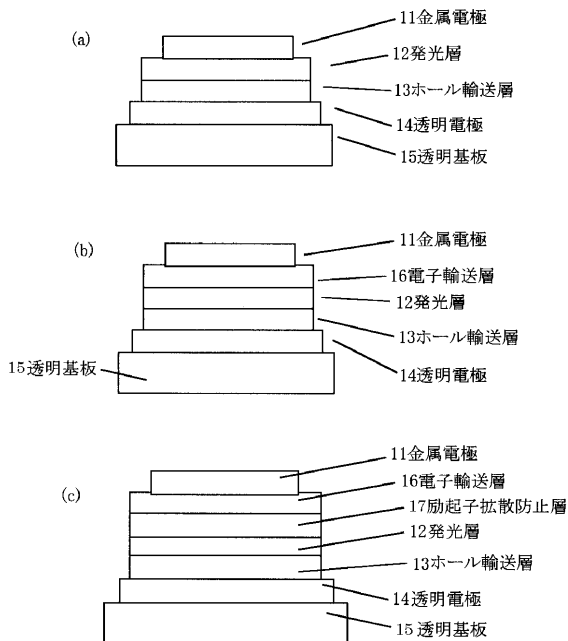
【図2】EL素子と駆動手段を備えたパネルの構成の一例を模式的に示した図である。

【図3】画素回路の一例を示す図である。

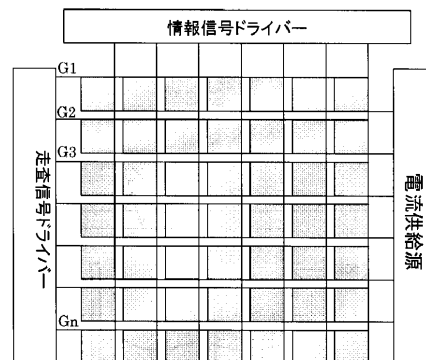
【図4】TFT基板の断面構造の一例を示した模式図である。

【図5】実施例で製造した発光素子の概略断面図である。

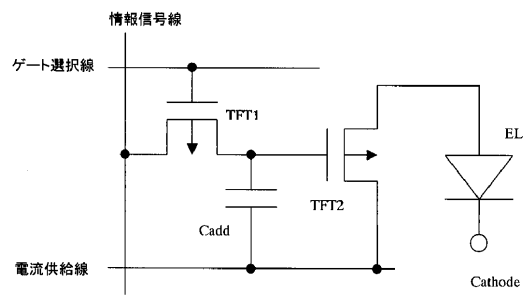
【図1】



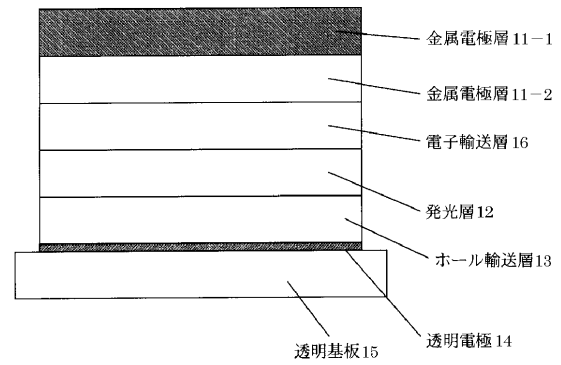
【図2】



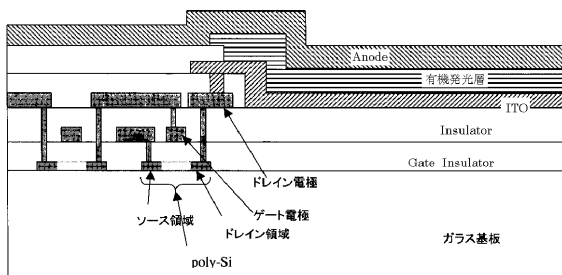
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

- (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 黒川 三奈子
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 本堂 裕司

- (56)参考文献 国際公開第02/044189 (WO, A1)
特開2007-016196 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|-------------------|-------|
| C07F | 15/00 |
| C09K | 11/06 |
| H01L | 51/50 |
| CA/REGISTRY (STN) | |