

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2003/076549

発行日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(43) 国際公開日 平成15年9月18日(2003.9.18)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/14
C07D 471/02
C09K 11/06
// C07F 13/00

F I

H05B 33/14 B
C07D 471/02
C09K 11/06 660
C07F 13/00 Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

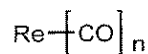
出願番号	特願2003-574757 (P2003-574757)	(71) 出願人	000001007
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/002540		キヤノン株式会社
(22) 国際出願日	平成15年3月5日(2003.3.5)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(31) 優先権主張番号	特願2002-63668 (P2002-63668)	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成14年3月8日(2002.3.8)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100085176
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, B A, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, M W, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW	(74) 代理人	100106703
			弁理士 産形 和央
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属配位化合物を用いた電界発光素子

(57) 【要約】

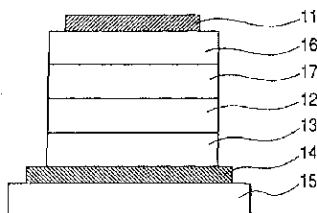
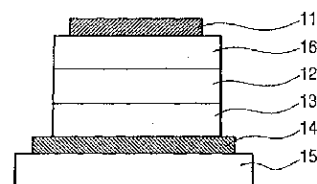
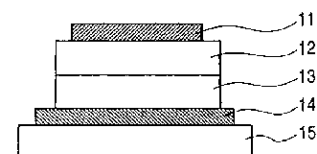
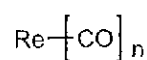
レニウム配位化合物を用いて、発光効率の高くかつ発光輝度の大きな発光素子を提供するために、基板上に設けられた一対の電極の間に、下記一般式：



(式中、Reはレニウムであり、COはカルボニル基であり、nは1以上5以下の整数を示す。)

で表わされるRe錯体化合物を含有する発光素子である。

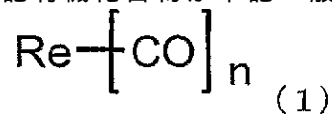
。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に設けられた一対の電極の間に少なくとも一種の有機化合物からなる発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が下記一般式(1)：



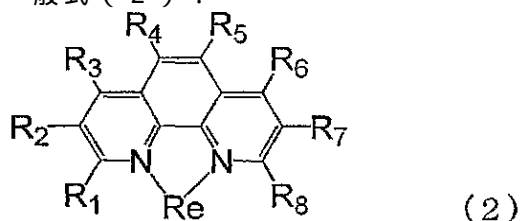
(式中、Reはレニウムであり、COはカルボニル基である。nは1以上5以下の整数を示す。)

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする電界発光素子。

10

【請求項 2】

前記有機化合物が下記一般式(2)：

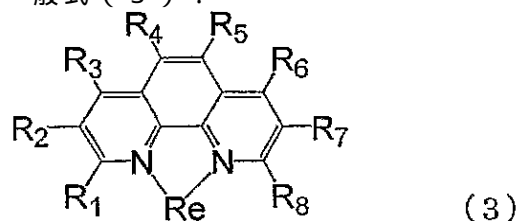


(式中、Reはレニウムであり、R1からR8の少なくとも一つは、置換されても良いフェニル基またはナフチル基である。それ以外の前記R1からR8は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。前記置換されても良いフェニル基またはナフチル基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、ハロゲン原子から選ばれる)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲1に記載の電界発光素子。

20

【請求項 3】

前記有機化合物が下記一般式(3)：



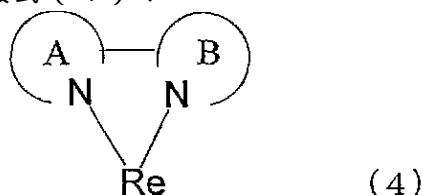
(式中、Reはレニウムであり、R1からR8は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。)

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲1に記載の電界発光素子。

40

【請求項 4】

前記有機化合物が下記一般式(4)：



(式中、Reはレニウムであり、芳香環AとBは、異なる窒素原子を有する芳香環であり、該芳香環は置換基を有しても良いピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環であり、該芳香環のCH基はN原子に置換されても良い。前記置換基は、分岐また

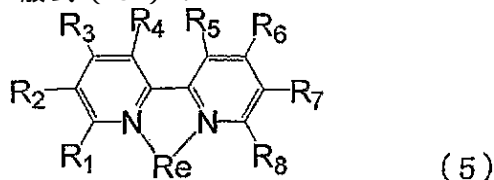
50

は直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子から選ばれる。))

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 5】

前記有機化合物が下記一般式 (5) :

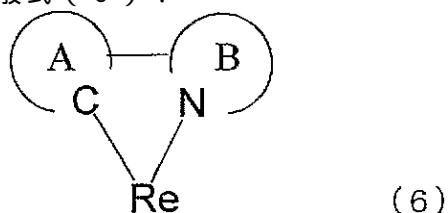


(式中、Re はレニウムであり、R1 から R8 は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子、分岐または直鎖で炭素数が 2 から 10 のアルキル基、置換されても良い芳香環基から選ばれる。前記置換されても良い芳香環基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子から選ばれる。)

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 6】

前記有機化合物が下記一般式 (6) :

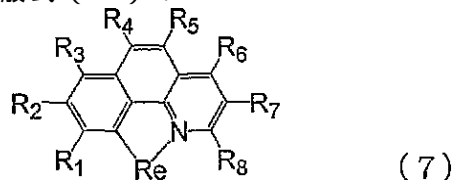


(式中、Re はレニウムであり、芳香環 A は置換基を有してもよいフェニル基、フルオレン基、ナフタレン基であり、芳香環 B は置換基を有してもよいピリジン環、キノリン環、イソキノリン環である。該芳香環 A や B の CH 基は N 原子に置換されても良い。前記芳香環 A や B の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、ジ置換アミン基 { 該置換アミン基の置換基は、フェニル基または炭素数 1 から 10 のアルキル基 } から選ばれる。)

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機化合物が下記一般式 (7) :



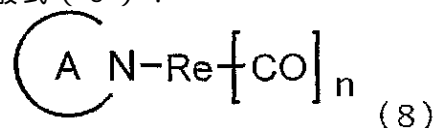
(式中、Re はレニウムであり、R1 から R8 は、置換されてもよいフェニル基、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。前記置換されてもよいフェニル基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、ハロゲン原子からなる。)

で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする

請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 8】

前記有機化合物が下記一般式 (8) :



(式中、窒素を含む芳香環 A は、置換基を有しても良いピリジン環、キノリン環またはイソキノリン環で、これら芳香環の一つ以上の C - H 基が N 原始に置き換わっても良い複素環である。該置換基はハロゲン原子、炭素原子数 1 から 10 の直鎖上または、分岐状のアルキル基 [該アルキル基中の少なくとも一つもしくは隣接しない複数のメチレン基が、 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CH = CH - または - C C - で置き換えられても良く第アルキル基中の水素原子は、フッ素原子に置換されても良い] 、または置換されても良い芳香環基である。 [該置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 から 10 の直鎖上または、分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 から 10 の直鎖上または、分岐状のアルコキシル基、または、置換されても良い芳香環基である。])

10

で示される部分構造式で表される部分構造を含む分子構造を有する金属配位化合物であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 9】

前記電界発光素子の発光がりん光である請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

20

【請求項 10】

前記発光層が、前記一般式 (1) で示される部分構造式で表される部分構造を含む前記金属配位化合物のみから構成されることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の電界発光素子。

【請求項 11】

請求の範囲 1 に記載の電界発光素子と、前記電界発光素子に電界印加手段を備えたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、有機化合物を用いた電界発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料として用いることで、発光効率が高く、発光寿命の長い電界発光素子に関するものである。

30

背景技術

有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子は、高速応答性、高効率の電界発光素子として、その応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図 1 A および 1 B に示す [例えば Macromol. Symp. 125、1 ~ 48 (1997) 参照] 。

図 1 A および 1 B に示すように、一般に有機 EL 素子は、透明基板 15 上の透明電極 14 と、金属電極 11 と、それらの間に配された複数の有機膜層とから構成される。

図 1 A では、有機層が発光層 12 とホール輸送層 13 とからなる。透明電極 14 としては、仕事関数大きな ITO などが用いられ、透明電極 14 からホール輸送層 13 への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極 11 としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらの合金等、仕事関数の小さな金属材料を用いることで有機層への良好な電子注入特性を持たせる。これら電極は一般に 50 ~ 200 nm の膜厚を有する。

40

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、代表的には、図 2 A に示す Alq3 等の材料が用いられる。また、ホール輸送層 13 には、トリフェニルジアミン誘導体、代表的には、図 2 A に示す - NPD 等の電子供与性材料が用いられる。

上記のように構成した素子は整流性を示し、金属電極 11 が陰極に、透明電極 14 が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 14 からはホールが注入される。

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を生じ、それにより発光する

50

。この時ホール輸送層 1 3 は電子のブロッキング層の役割を果たすので、発光層 1 2 / ホール輸送層 1 3 界面での再結合効率が上昇し、発光効率が高まる。

また、図 1 B では、図 1 A の金属電極 1 1 と発光層 1 2 との間に、さらに電子輸送層 1 6 が設けられている。このように電子輸送層を別途独立に設け、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、発光層において、より効率的な発光を行うことができる。電子輸送層 1 6 の材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体や、図 2 A および 2 B に示す Alq3 や Bphen を用いることができる。

これまで、一般に有機 EL 素子に用いられている発光には、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が利用されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。

かかる検討結果について発表されている代表的な文献は以下のものがある。

文献 1 : D . F . O ' Brien et al . , " Improved energy transfer in Electrophosphorescent device " , Applied Physics Letters Vol . 74 , No 3 p 4 2 2 (1999)

文献 2 : M . A . Baldo et al . , " Very high - efficiency green organic light - emitting devices based on Electrophosphorescence " , Applied Physics Letters Vol . 75 , No 1 p 4 (1999)

これらの文献では、図 1 C に示すように、有機層が 4 層で構成された素子が主に用いられている。その構成は、陽極側からホール輸送層 1 3、発光層 1 2、励起子拡散防止層 1 7、および電子輸送層 1 6 を積層してなる。用いられている材料は、図 2 A および 2 B に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。各図に示した各材料の略称は以下の意味を有する。

Alq3 : アルミーキノリノール錯体
 α -NPD : N4, N4' - Di-naphthalen-1-yl-N
 4, N4' - diphenyl-biphenyl-4, 4'
 ' - diamine
 CBP : 4, 4' - N, N' - dicarbazole-biphenyl
 BCP : 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1
 , 10-phenanthroline
 Bphen : 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline
 PtOEP : 白金-オクタエチルポルフィリン錯体
 Ir (ppy) 3 : イリジウム-フェニルピリジン錯体

上記両文献 1、2 において、高効率を得られたのは、ホール輸送層に NPD、電子輸送層に Alq3、励起子拡散防止層に BCP をそれぞれ用い、発光層は CBP をホスト材料として、6 % 程度の濃度で、燐光発光性材料である Ir (ppy) 3 や PtOEP を混入して構成したものである。

近年、燐光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待できるからである。すなわち、キャリア再結合により生成される励起子は 1 重項励起子と 3 重項励起子とからなり、その確率は 1 : 3 である。これまでの有機 EL 素子は、1 重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25 % でありこれが原理的上限であった。しかし、3 重項から発生する励起子からの燐光を用いれば、原理的に少なくとも 3 倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い 1 重項からの 3 重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には 4 倍の 100 % の発光収率が期待できる。

上記の、燐光発光を用いた有機 EL 素子では、発光の高効率化の課題と共に通電時の発光

10

20

40

50

の劣化が問題となる。燐光電界発光素子の発光劣化の原因は現在明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長く、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、不純物の影響、周辺物質の構造変化等が起こるのではないかと考えられている。

燐光素子に関して多くのグループで研究が進んでいるが、その中心になっている金属配位化合物の中心金属はIr（イリジウム）である。

その報告例として下記の文献3がある。

文献3：S. Lamansky他、"Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium complex"、Inorg. Chem. 40、p1704、(2001)

10

一般に、高効率の燐光発光する物質は、比較的原子量の大きな金属を中心金属に持つ化合物である。燐光発光は、励起3重項から基底1重項への遷移であり、一般の有機物では禁制遷移であるが、重原子金属を用いた金属配位化合物ではこの禁制が「重原子効果」によって解かれ、許容遷移となり、強い燐光を発するものがある。

その一例がイリジウム金属を用いた金属配位化合物である。しかしながら、イリジウム配位化合物など重原子金属を用いる金属配位化合物は、当然ながらその分子量は大きくなる。そのため、有機EL素子作成に用いられる蒸着製膜工程において、このイリジウム配位化合物による熱分解が問題となる。分解が起きる場合、成膜された発光層中に分解生成物が混じるために、発光素子としての発光寿命が短くなり、また量産時の素子ばらつきが大きくなるなどの問題がある。

20

イリジウム金属配位化合物は、例えば、図3の31から35に示される分子構造に代表されるような化合物が用いられる。31の化合物の場合、フェニルピリジン配位子が3つ配位したものであり、また、33は2配位したものである。31と33の分子量はそれぞれ655と600である。一方、図2Aおよび2Bに示したAlq3は、459であり、前記イリジウム配位化合物に対して、分子量は小さい。

これらを同じ蒸着レートで真空蒸着し、その蒸着ボートの残留物を分析してみると、Alq3では分解は確認されないが、イリジウム配位化合物では長時間にわたって蒸着をし続けた場合、0.1～3%の分解物が確認された。これにより、量産時に多くの素子を作成するような過酷な条件の場合には、蒸着ボートの中でイリジウム配位化合物が分解する可能性があり、素子内の不純物濃度が高くなり素子性能や生産安定性に悪影響を与える可能性があることが分かった。

30

さらに、配位化合物の配位子の共役長を伸ばして、発光波長を長波長化することが考えられる。その例を図3の化合物34や35に示す。この場合、配位子を長くすることによりさらに分子量が増大し、昇華温度が上昇して蒸着しにくくなるために、生産性へ悪影響を与えることになる。

また、分子量を低減するために図3の31や32のような同一の3配位化合物から、33から35の異配位子化合物への工夫が見られるが、図中のアセチルアセトネート体は、3配位体よりも熱的な安定性が低下し、蒸着時に分解などの問題が発生する場合がある。

また、燐光発光材料の場合、上記不純物の問題だけではなく、通電時の素子内での化学反応による劣化の問題もある。

40

さらにレニウム錯体を、電界発光素子の発光層に用いた例が下記文献に開示されている。この中で幾つかのレニウム錯体の開示があるが、さらに新規な発光材料の開発が望まれている。

文献4：中国特許公報 第1084134C 明細書

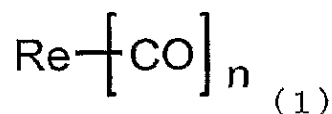
以上述べたように、これまで燐光発光素子に用いられる金属配位化合物は、上記のような問題を内在している。よって発光効率がなくて、かつ化学的安定性の高い材料が望まれていた。

発明の開示

本発明は、有用な電界発光素子を提供することにある。

50

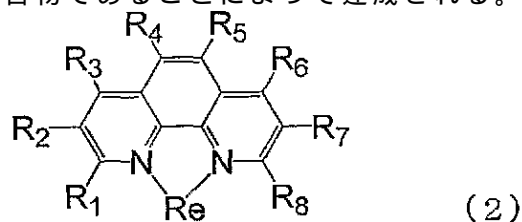
本発明は、基板上に設けられた一对の電極の間に少なくとも一種の有機化合物からなる発光層を備える電界発光素子であって、前記有機化合物が下記一般式(1)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることを特徴とする電界発光素子である。



(式中、Reはレニウムであり、COはカルボニル基である。nは1以上5以下の整数を示す。)

特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式(2)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。

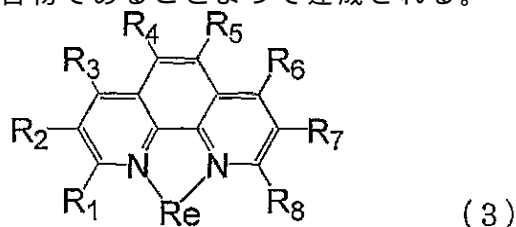
10



(式中、Reはレニウムであり、R1からR8の少なくとも一つは、置換されても良いフェニル基またはナフチル基である。それ以外の前記R1からR8は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。前記置換されても良いフェニル基またはナフチル基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、ハロゲン原子から選ばれる。)

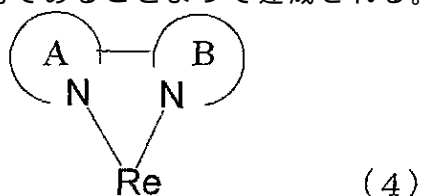
20

特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式(3)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。



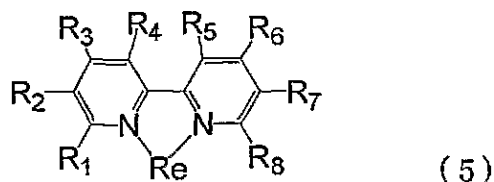
(式中、Reはレニウムであり、R1からR8は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。)

特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式(4)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。



(式中、Reはレニウムであり、芳香環AとBは、異なる窒素原子を有する芳香環であり、該芳香環は置換基を有しても良いピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環であり、該芳香環のCH基はN原子に置換されても良い。前記置換基は、分岐または直鎖で炭素数が1から10のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシル基、または、ハロゲン原子から選ばれる。)

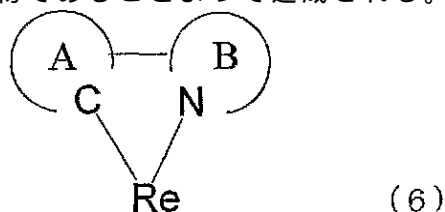
また、前記有機化合物が下記一般式(5)で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。



(式中、Re はレニウムであり、R₁ から R₈ は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコシキル基、または、ハロゲン原子、水素原子、分岐または直鎖で炭素数が 2 から 10 のアルキル基、置換されても良い芳香環基から選ばれる。前記置換されても良い芳香環基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコシキル基、または、ハロゲン原子から選ばれる。)

10

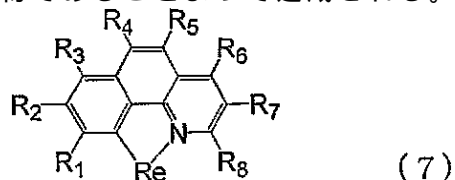
特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式 (6) で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。



(式中、Re はレニウムであり、芳香環 A は置換基を有してもよいフェニル基、フルオレン基、ナフタレン基であり、芳香環 B は置換基を有してもよいピリジン環、キノリン環、イソキノリン環である。該芳香環 A や B の C-H 基は N 原子に置換されても良い。前記芳香環 A や B の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコシキル基、または、ハロゲン原子、ジ置換アミン基 { 該置換アミン基の置換基は、フェニル基または炭素数が 1 から 10 のアルキル基 } から選ばれる。)

20

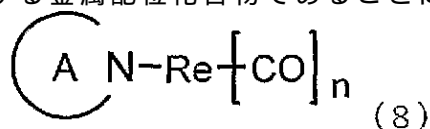
特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式 (7) で示される部分構造式で表される部分構造を含む金属配位化合物であることによって達成される。



(式中、Re はレニウムであり、R₁ から R₈ は、置換されても良いフェニル基、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコシキル基、または、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。前記置換されても良いフェニル基の置換基は、分岐または直鎖で炭素数が 1 から 10 のアルキル基、アルコシキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコシキル基、ハロゲン原子からなる。)

特に本発明は、前記有機化合物が下記一般式 (8) で示される部分構造式で表される部分構造を含む分子構造を有する金属配位化合物であることによって達成される。

40



(式中、窒素を含む芳香環 A は、置換基を有してもよいピリジン環、キノリン環またはイソキノリン環で、これら芳香環の一つ以上の C-H 基が N 原始に置き換わっても良い複素環である。該置換基はハロゲン原子、炭素原子数 1 から 10 の直鎖上または、分岐状のアルキル基 [該アルキル基中の少なくとも一つもしくは隣接しない複数のメチレン基が、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH- または -C-C- で

50

置き換えられても良く第アルキル基中の水素原子は、フッ素原子に置換されても良い]、または置換されても良い芳香環基である。[該置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数1から10の直鎖上または、分岐状のアルキル基、炭素原子数1から10の直鎖上または、分岐状のアルコキシル基、または、置換されても良い芳香環基である。]

特に本発明は、前記電界発光素子の発光がりん光であることによって達成される。

特に本発明は、前記発光層が、前記一般式(1)で示される部分構造式で表される部分構造を含む前記金属配位化合物のみから構成されることによって達成される。

本発明は、有用な表示装置を提供することにある。

本発明は、前記電界発光素子と、前記電界発光素子に電界印加手段を備えたことを特徴とする表示装置である。

10

発明の実施の形態

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲスト材料からなる場合、3重項励起子からのりん光発光に至る主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子 基底状態へ遷移時のりん光発光

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。

20

また、ホストで励起子ができる上記発光メカニズム以外に、ゲスト上で直接、電子とホールが再結合して励起子生成するメカニズムが考えられる。これらホストで励起子が生成されゲストにエネルギー移動してゲストの励起子ができる場合を間接励起、ゲストが直接励起される場合を直接励起と呼ぶ。直接励起と間接励起がどちらが起こっているかを実験的に判断するのは困難であるが、いずれにしてもこのどちらか、あるいは、2つの現象が混在した現象である。

本発明に用いたレニウム錯体は、燐光発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態、あるいは、配位子内の電子が関与する*励起状態であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときに燐光発光が生じる。

30

レニウム化合物は、第6周期の遷移金属で大きな重原子効果を有する金属であり、燐光発光性を示す。本発明に用いられるレニウム金属配位化合物の一般式の例を図10にあげる。

以下に本発明に用いられる配位子の具体例をあげるが、本発明の化合物は、当然これらに限られるものではない。

図10のL、LL'、LLは 共役系を有する一座あるいは二座配位子である。Xは、ハロゲン原子、トリアリルホスフィン、トリアルキルホスフィンなどである。

40

Lの例を図11にあげる。図11は、本発明に用いられる一座配位子を示し、ピリジン、キノリン、イソキノリン、あるいはこれらのC-H基を窒素原子に置換したものであり、これら芳香族環中の窒素原子がReに配位する。

LLの例を図4、5、8にあげる。図4には2, 2'-ビピリジン及びそれに置換基を付与したものである。図5にはフェナントロリン及びそれに置換基を付与したものを示した。

図4と5に示したものは、ビピリジンとフェナントロリン中の芳香環中の2つの窒素原子がRe原子に配位する2座配位子として機能する。置換基は、種々の働きをする。例えば、電子吸引あるいは電子供与基を用いることで、発光波長や発光特性を変化させることができる。また、隣接分子との間の分子間相互作用を制御することができ、発光効率を向上

50

させることができる。

また、従来から導電性のホスト材料中に発光性のゲスト材料を分散させた発光層中では、ゲストの分散量が多くなると、発光輝度が逆に低下する現象が知られており、一般に濃度消光と呼ばれている。これは近接する発光材料間の分子間相互作用により、励起エネルギーを受け渡してしまい、発光エネルギーが減少するものであると考えられている。

そのために、上記濃度消光の元になる分子間相互作用を抑制することで、濃度消光を抑制することができ、高濃度、あるいは、ホスト分子が不要で、発光層を本発明の R e 配位化合物 100% で形成しても、高効率の電界発光素子が可能になる。また、分子間相互作用を弱めることで昇華温度が低下し、真空蒸着する場合の分解を防止し、安定した蒸着製膜が可能になる効果もある。

10

図 8 には、縮合複素環や、複数の窒素原子で置換した複素環で構成した 2 座配位子の例を示した。例に示した 81 ~ 85 や 88 ~ 89 配位子のような共役長を大きくした配位子では、発光波長の長波長化が可能になる。

また、86 ~ 88 のように芳香環中の窒素原子が増えると電子親和力が大きくなり、電子を受け取り易くなる。これにより、中心金属から配位子への電荷移動がしやすく、発光効率が高い M L C T * 励起状態がより実現しやすい。我々の経験では、図 4 や図 5 に示した、対称性の高い骨格であるフェナントロリンやビピリジンの場合、その対称性のためか、濃度消光しやすい。濃い濃度あるいは、100% の発光層で用いる場合には、何らかの置換基が多くの場合必要になる。それらの例が、図 4 や図 5 に示されている。一方、図 8 や図 9 の一部に示した、対称性の低い芳香族骨格をもつもの (81 ~ 83、91 ~ 97) は、対称性が低い分、結晶化やスタッキングが抑制されるためか、必ずしも置換基がなくても、濃度消光が顕著でない場合が多い。

20

図 6、7、9 は、フェニルピリジン及びベンゾキノリンの誘導体からなる 2 座配位子を示す。これらの配位子は、芳香環中の窒素原子と、芳香環中の炭素原子とが R e 原子に配位するものである。炭素原子が直接配位するため、これら配位子から水素が一つ脱水素する。そのため、これらの配位子はマイナス 1 価の負イオンとして働く。

本発明に用いられる金属配位化合物のいくつかの例を表 1 から表 4 に示した。ここにあげた R e 配位化合物の R e (1) で一価のカチオンである。また、P P h 3 と付記したものはトリフェニルホスフィン、 $P(C_2H_5)_3$ 、 $P(OC_2H_5)_3$ としたのはトリエチルホスフィン、トリエトキシホスフィンである。

30

以下の表 1 から表 10 の各例示の配位子は、図 4 から図 9 及び図 11 に示す配位子番号で示した。表には例の一部を示したが、これら図に示したような配位子または、これらに他の置換基を用いたものでも可能である。

表中、電氣的に中性のものや一価プラス電荷を有するものが含まれる。一価のプラス電荷を有するものは、カウンターアニオンが必要になる。例えば、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $B(Ph)_4^-$ などがあげられるが、これらに限定されるわけではない。

なお、実施例で合成された例示化合物の番号は、表 1 から表 10 の番号欄の番号である。

表 1

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X	実施例
1	102	3	41	-	Cl	1, 2, 3, 5
2	102	3	42	-	Cl	
3	102	3	43	-	Cl	19
4	102	3	44	-	Cl	
5	102	3	45	-	Cl	
6	102	3	46	-	Cl	
7	102	3	47	-	Cl	
8	102	3	48	-	Cl	
9	102	3	49	-	Cl	20
10	102	3	410	-	Cl	
11	102	3	411	-	Cl	
12	102	3	412	-	Cl	
13	102	3	413	-	Cl	
14	102	3	414	-	Cl	
15	102	3	51	-	Cl	
16	102	3	52	-	Cl	
17	102	3	53	-	Cl	51, 52
18	102	3	54	-	Cl	
19	102	3	55	-	Cl	
20	102	3	56	-	Cl	
21	102	3	57	-	Cl	6
22	102	3	58	-	Cl	7
23	102	3	59	-	Cl	13
24	102	3	510	-	Cl	14
25	102	3	511	-	Cl	16
26	102	3	512	-	Cl	15
27	102	3	513	-	Cl	9
28	102	3	514	-	Cl	8
29	102	3	515	-	Cl	
30	102	3	516	-	Cl	11
31	102	3	517	-	Cl	
32	102	3	518	-	Cl	10
33	102	3	519	-	Cl	12
34	102	3	520	-	Cl	22
35	102	3	81	-	Cl	17
36	102	3	82	-	Cl	
37	102	3	83	-	Cl	18
38	102	3	84	-	Cl	
39	102	3	85	-	Cl	
40	102	3	86	-	Cl	
41	102	3	87	-	Cl	25
42	102	3	88	-	Cl	
43	102	3	89	-	Cl	
44	102	3	810	-	Cl	
45	102	3	811	-	Cl	21
46	102	3	812	-	Cl	24
47	102	3	41	-	Br	
48	102	3	42	-	Br	
49	102	3	43	-	Br	
50	102	3	44	-	Br	

表 2

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X
51	102	3	45	-	Br
52	102	3	46	-	Br
53	102	3	47	-	Br
54	102	3	48	-	Br
55	102	3	49	-	Br
56	102	3	410	-	Br
57	102	3	411	-	Br
58	102	3	412	-	Br
59	102	3	413	-	Br
60	102	3	414	-	Br
61	102	3	51	-	Br
62	102	3	52	-	Br
63	102	3	53	-	Br
64	102	3	54	-	Br
65	102	3	55	-	Br
66	102	3	56	-	Br
67	102	3	57	-	Br
68	102	3	58	-	Br
69	102	3	59	-	Br
70	102	3	510	-	Br
71	102	3	511	-	Br
72	102	3	512	-	Br
73	102	3	513	-	Br
74	102	3	514	-	Br
75	102	3	515	-	Br
76	102	3	516	-	Br
77	102	3	517	-	Br
78	102	3	518	-	Br
79	102	3	519	-	Br
80	102	3	520	-	Br
81	102	3	81	-	Br
82	102	3	82	-	Br
83	102	3	83	-	Br
84	102	3	84	-	Br
85	102	3	85	-	Br
86	102	3	86	-	Br
87	102	3	87	-	Br
88	102	3	88	-	Br
89	102	3	89	-	Br
90	102	3	810	-	Br
91	102	3	811	-	Br
92	102	3	812	-	Br

表 3

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X	実施例
93	103	4	61	—	—	
94	103	4	62	—	—	
95	103	4	63	—	—	
96	103	4	64	—	—	
97	103	4	65	—	—	
98	103	4	66	—	—	
99	103	4	67	—	—	
100	103	4	68	—	—	
101	103	4	69	—	—	
102	103	4	610	—	—	
103	103	4	611	—	—	27
104	103	4	612	—	—	26
105	103	4	71	—	—	
106	103	4	72	—	—	
107	103	4	73	—	—	
108	103	4	74	—	—	
109	103	4	75	—	—	
110	103	4	76	—	—	
111	103	4	77	—	—	
112	103	4	78	—	—	

表 4

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X	実施例
113	101	3	41	111		
114	101	3	42	111		
115	101	3	43	111		
116	101	3	44	111		
117	101	3	45	111		
118	101	3	46	111		
119	101	3	47	111		
120	101	3	48	111		
121	101	3	49	111		
122	101	3	410	111		
123	101	3	411	111		
124	101	3	412	111		
125	101	3	413	111		
126	101	3	414	111		
127	101	3	51	111		
128	101	3	52	111		
129	101	3	53	111		
130	101	3	54	111		
131	101	3	55	111		4
132	101	3	56	111		
133	101	3	57	111		
134	101	3	58	111		23
135	101	3	59	111		
136	101	3	510	111		
137	101	3	511	111		
138	101	3	512	111		
139	101	3	513	111		
140	101	3	514	111		
141	101	3	515	111		
142	101	3	516	111		
143	101	3	517	111		
144	101	3	518	111		
145	101	3	519	111		
146	101	3	520	111		
147	101	3	81	111		
148	101	3	82	111		
149	101	3	83	111		
150	101	3	84	111		
151	101	3	85	111		
152	101	3	86	111		
153	101	3	87	111		
154	101	3	88	111		
155	101	3	89	111		
156	101	3	810	111		
157	101	3	811	111		
158	101	3	812	111		
159	101	3	41	111		
160	101	3	42	111		
161	101	3	43	111		
162	101	3	44	111		

表 5

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X
163	101	3	45	111	
164	101	3	46	111	
165	101	3	47	111	
166	101	3	48	111	
167	101	3	49	111	
168	101	3	410	111	
169	101	3	411	111	
170	101	3	412	111	
171	101	3	413	111	
172	101	3	414	111	
173	101	3	51	111	
174	101	3	52	111	
175	101	3	53	111	
176	101	3	54	111	
177	101	3	55	111	
178	101	3	56	111	
179	101	3	57	111	
180	101	3	58	111	
181	101	3	59	111	
182	101	3	510	111	
183	101	3	511	111	
184	101	3	512	111	
185	101	3	513	111	
186	101	3	514	111	
187	101	3	515	111	
188	101	3	516	111	
189	101	3	517	111	
190	101	3	518	111	
191	101	3	519	111	
192	101	3	520	111	
193	101	3	81	111	
194	101	3	82	111	
195	101	3	83	111	
196	101	3	84	111	
197	101	3	85	111	
198	101	3	86	111	
199	101	3	87	111	
200	101	3	88	111	
201	101	3	89	111	
202	101	3	810	111	
203	101	3	811	111	
204	101	3	812	111	
205	101	3	41	117	
206	101	3	42	117	
207	101	3	43	117	
208	101	3	44	117	
209	101	3	45	117	
210	101	3	46	117	
211	101	3	47	117	
212	101	3	48	117	
213	101	3	49	117	

表 6

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'
214	101	3	410	117
215	101	3	411	117
216	101	3	412	117
217	101	3	413	117
218	101	3	414	117
219	101	3	51	117
220	101	3	52	117
221	101	3	53	117
222	101	3	54	117
223	101	3	55	117
224	101	3	56	117
225	101	3	57	117
226	101	3	58	117
227	101	3	59	117
228	101	3	510	117
229	101	3	511	117
230	101	3	512	117
231	101	3	513	117
232	101	3	514	117
233	101	3	515	117
234	101	3	516	117
235	101	3	517	117
236	101	3	518	117
237	101	3	519	117
238	101	3	520	117
239	101	3	81	117
240	101	3	82	117
241	101	3	83	117
242	101	3	84	117
243	101	3	85	117
244	101	3	86	117
245	101	3	87	117
246	101	3	88	117
247	101	3	89	117
248	101	3	810	117
249	101	3	811	117
250	101	3	812	117
251	101	3	41	117
252	101	3	42	117
253	101	3	43	117
254	101	3	44	117
255	101	3	45	117
256	101	3	46	117
257	101	3	47	117
258	101	3	48	117
259	101	3	49	117

表 7

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	実施例
260	101	3	410	117	
261	101	3	411	117	
262	101	3	412	117	
263	101	3	413	117	
264	101	3	414	117	
265	101	3	51	117	
266	101	3	52	117	
267	101	3	53	117	
268	101	3	54	117	
269	101	3	55	117	
270	101	3	56	117	
271	101	3	57	117	
272	101	3	58	117	
273	101	3	59	117	
274	101	3	510	117	
275	101	3	511	117	
276	101	3	512	117	
277	101	3	513	117	
278	101	3	514	117	
279	101	3	515	117	
280	101	3	516	117	
281	101	3	517	117	
282	101	3	518	117	
283	101	3	519	117	
284	101	3	520	117	
285	101	3	81	117	
286	101	3	82	117	
287	101	3	83	117	
288	101	3	84	117	
289	101	3	85	117	
290	101	3	86	117	
291	101	3	87	117	
292	101	3	88	117	
293	101	3	89	117	
294	101	3	810	117	
295	101	3	811	117	
296	101	3	812	117	
297	101	3	58	112	
298	101	3	58	113	
299	101	3	58	114	
300	101	3	58	115	
301	101	3	58	116	
302	101	3	58	118	23

表 8

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X
303	104	3	111		Cl
304	104	3	112		Cl
305	104	3	113		Cl
306	104	3	114		Cl
307	104	3	115		Cl
308	104	3	116		Cl
309	104	3	117		Cl
310	105	4	111		Cl
311	105	4	112		Cl
312	105	4	113		Cl
313	105	4	114		Cl
314	105	4	115		Cl
315	105	4	116		Cl
316	105	4	111		Br
317	105	4	112		Br
318	105	4	113		Br
319	105	4	114		Br
320	105	4	115		Br
321	105	4	116		Br

表 9

番号	化合物タイプ	(CO) _n	LL or L	L'	X	L''
322	106	2	41	P(OEt) ₃	-	118
323		2	41	P(OEt) ₃	-	111
324		2	41	P(OEt) ₃	-	PPh ₃
325		2	41	P(OEt) ₃	-	P(OEt) ₃
326		2	41	P(OEt) ₃	Cl-	-
327		2	41	PPh ₃	-	118
328		2	41	PPh ₃	-	PPh ₃
329		2	44	P(OEt) ₃	-	PPh ₃
330		2	44	P(OEt) ₃	-	P(OEt) ₃
331		2	49	P(OEt) ₃	-	P(OEt) ₃
332		2	58	P(OEt) ₃	-	P(OEt) ₃
333		2	58	P(OEt) ₃	-	PPh ₃
334		2	58	P(OEt) ₃	Cl-	
335		2	58	P(OEt) ₃	-	118
336		2	58	P(OEt) ₃	-	111
337		2	511	P(OEt) ₃	-	P(OEt) ₃
338		2	511	P(OEt) ₃	-	PPh ₃
339		2	511	P(OEt) ₃	Cl-	
340		2	511	P(OEt) ₃	-	118
341		2	511	P(OEt) ₃	-	111
342		2	52	117	-	P(OEt) ₃
343		2	57	117	-	P(OEt) ₃
344		2	59	117	-	P(OEt) ₃
345		2	510	117	-	P(OEt) ₃
346		2	511	117	-	P(OEt) ₃
347		2	517	117	-	P(OEt) ₃
348		2	519	117	-	P(OEt) ₃
349		2	520	117	-	P(OEt) ₃

表 10

番号	化合物タイプ	(CO)n	LL or L	L'	X
352	102	3	415	-	Cl
353	102	3	416	-	Cl
354	102	3	521	-	Cl
355	102	3	415	-	Br
356	102	3	416	-	Br
357	102	3	521	-	Br

本発明の R e 化合物は有機 E L 素子の発光材料に有用である。高い発光効率を有することは言うまでもなく、蒸着プロセスによる製膜や、高分子中に分散するためのスピンコートにも適する。素子作成工程における分解などのダメージがなく安定した素子作成が可能になる。また、E L 素子の通電時の発光安定性に関しても問題がないことが確認された。

本発明の R e 金属配位化合物の特徴は、カルボニル基を有することである。カルボニル基部分の分子量は 38 程度であり、分子全体の分子量を小さく抑えることができる。従って、昇華温度が小さいことが本発明の金属配位化合物の特徴の一つとしてあげられる。例えば、前記した I r (p p y) 3 の分子量は 655、A l q 3 は 459.1 で、図 12 に示した R e (C O) 3 b p y C l は 462.1 であり、重原子効果を用いる燐光発光材料の中では非常に分子量が低い。

実際、真空蒸着時の分解物を調べるために、ガラス基板上に蒸着した蒸着物をアセトニトリルで洗い流して、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、分解した不純物は 0.1% 以下であった。

また、化合物の安定性に関しては、蒸着時の化合物の熱的な安定性あるいは、素子にした後の通電時の安定性が問題となる。蒸着時には、昇華時に高温にさらされるため耐熱性が問題となるが、素子にした後には、酸化状態、還元状態あるいは励起状態となるため、他の物質への変化などを起こす確率が問題となる。

本発明の化合物は、これらの状態においても安定であることが、本発明者らの実験によって示され、有機 E L 素子に有効であることが明らかとなった。

さらに、本発明者らが更に本発明のレニウムカルボニル配位化合物の光物性に関して研究を行ったところ以下のようなことが判明した。

すなわち、燐光発光材料の代表例の I r (p p y) 3 は、脱酸素したトルエンやアセトニトリル中において非常に強く発光し、溶液状態での燐光発光収率は、室温において 0.4 であり、最も燐光収率の高い化合物の一つである。

これと同じ実験条件で図 12 に示した 1201 の化合物（例示化合物 29）は、その発光収率は 0.01 程度と一桁以上低い。一般に上記発光収率が小さい場合、固体膜の発光収率も小さいことが予想されるものである。しかし本願の R e 化合物に関しては、予想に反して固体膜状態で高い発光収率を示す。

具体的には、ガラス上に 50 nm の蒸着膜を形成後、350 nm の光を照射し、その発光強度を観察する。I r (p p y) 3 がほとんど発光しないのに対して、1201 の化合物（例示化合物 29）は強く発光することを発見した。これは、この R e 配位化合物が高濃度あるいは 100% で存在する時も、濃度消光しにくいことを示している。溶液中での発光収率が低い理由は明らかではない。従来の発光材料とは異なり、R e 化合物に付いては、溶液中の発光収率が非常に弱くても電界発光素子に用いた場合、発光効率が高い素子を得ることができることが、本発明者らによって明らかにされた。

以上のように濃度消光に非常に強いため、R e 配位化合物は、高濃度あるいは R e 配位化合物のみで形成する発光層に適している。

また、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。

実施例

以下本発明を実施例に従って詳細に説明する。

なお始めにこれから本発明で述べる物性の測定方法を説明する。

10

20

30

40

50

《測定方法》

(1) 燐光と蛍光の判定方法

燐光の判定方法は、酸素失括するかどうかで判定した。化合物をクロロホルムに溶解し、酸素置換した溶液と窒素置換した溶液に光照射して、フォトルミネッセンスを比較すると燐光発光性物質の場合、酸素置換した溶液は化合物に由来する発光がほとんど見られなくなるのに対し、窒素置換した溶液はフォトルミネッセンスが確認できることで区別できる。以下本発明の化合物については、特別の断りがない時は全てこの方法で燐光であることを確認している。

(2) ここで本発明で用いたりん光収率の求め方は、次式で与えられる。

$$\Phi(\text{sample}) / \Phi(\text{st}) = [\text{Sem}(\text{sample}) / \text{Iabs}(\text{sample})] / [\text{Sem}(\text{st}) / \text{Iabs}(\text{st})]$$

$\Phi(\text{sample})$: 試料の発光収率

$\Phi(\text{st})$: 標準試料の発光収率

$\text{Iabs}(\text{st})$: 標準試料の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{st})$: 同じ波長で励起した時の標準試料の発光スペクトル面積強度

$\text{Iabs}(\text{sample})$: 目的化合物の励起する波長での吸収係数

$\text{Sem}(\text{sample})$: 同じ波長で励起した時の目的化合物の発光スペクトル面積強度

ここで言うりん光量子収率は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の を標準の1とした相対評価で示している。

20

(3) 燐光寿命の測定方法は以下の通りである。

先ず化合物をクロロホルムに溶かし、石英基板上に約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みでスピンコートした。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用い、室温で励起波長 337 nm の窒素レーザー光をパルス照射した。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰時間を測定した。

初期の発光強度を I_0 したとき、 t 秒後の発光強度 I は、発光寿命 を用いて以下の式で定義される。

$$I = I_0 \cdot \exp(-t / \tau)$$

実施例 1

30

例示化合物 1 (図 12 の化合物 1201) は、論文 (J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) p. 7415) に従って合成した。合成した最終物は、DI-MS (直接導入マススペクトル) 測定装置によって測定したところ 461.98 であり、例示化合物 1 が合成されていることを確認した。また、HPLC (高速液体クロマトグラフィ) で純度を測定したところ 99.5% 以上の純度が確認できた。

この合成した例示化合物 1 を発光材料として用いて有機 EL 素子を作成した。この例示化合物 1 は、単独化合物による先に述べた判別法により、燐光発光性であることがわかっている。素子構成として、図 1C に示す有機層が 4 層の素子を使用した。1.1 mm 厚のガラス基板 (透明基板 15) 上に 100 nm 厚で蒸着し、 $100 \mu\text{m}$ 幅で電極間幅 $10 \mu\text{m}$ (電極ピッチ $110 \mu\text{m}$) のストライプ ITO (透明電極 14) を、定法に従って 100 本パターンニングした。

40

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 1 (40 nm) : αNPD

有機層 2 (30 nm) : CBP をホストとし、例示化合物 7 を重量比 7 重量%で共蒸着

有機層 3 (10 nm) : BCP

有機層 4 (40 nm) : Alq3

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

対向する側には陰極としてAlLi合金層とAl電極を100 μm幅・電極間幅10 μm（電極ピッチ110 μm）で100本パターンニングし、各20（ITO）×15（Al）本の電極を束ねて表示電極面積が3 mm²になるようにした。

これらにAlをマイナス、ITO側をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した結果を図13A、13Bおよび13Cに示す。図13Aは電圧-電流特性、図13Bは電圧-輝度特性、図13Cは電流-輝度特性であり、これらグラフから明らかなように良好な発光特性が得られた。最高発光効率 η は2.1 cd/Aが得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは576 nmであった。またこの素子の576 nmの光励起（励起波長337.1 nm）の発光寿命を測定すると、0.5 μsecであり燐光発光であることが確認された。また、100時間連続通電を行ったが、発光輝度の低下が数%程度であり、安定発光が得られた。

10

実施例 2

素子構成として、図1Bに示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板上に100 nmのITOをパターンニングして、実施例1と同様に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1（40 nm） : αNPD

有機層2（40 nm） : CBPをホストとし、例示化合物7を重量比7重量%で共蒸着

有機層3（50 nm） : Bphen（図2に図示）

金属電極層1（1 nm） : KF

金属電極層2（100 nm） : Al

これらにAlをマイナス、ITO側をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した結果を図14Aから14Dに示す。図14Aは電圧-電流特性、図14Bは電圧-輝度特性、図14Cは電流-輝度特性である。これらグラフから明らかなように良好な発光特性が得られた。また、図14Dは、発光スペクトルである。最高発光効率 η は6.3 cd/Aが得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは578 nmであった。

実施例 3

素子構成として、図1Bに示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板上に100 nmのITOをパターンニングして、実施例1と同様に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1（40 nm） : NPD

有機層2（20 nm） : 例示化合物7を100%

有機層3（50 nm） : Bphen（図2に図示）

金属電極層1（1 nm） : KF

金属電極層2（100 nm） : Al

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物1だけを用いて発光層を形成した。

30

これらにAlをマイナス、ITO側をプラスにしてDC電圧を印加して素子特性を評価した結果を図15Aから15Dに示す。図15Aは電圧-輝度特性、図15Bは電流-輝度特性、図15Cは電圧-電流特性を示す。これらグラフから明らかなように良好な発光特性が得られた。また、図15Dは、発光スペクトルである。最高発光効率 η は0.07 cd/Aが得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは663 nmであり、実施例1や2と比べて長波長化していることがわかった。

40

この結果から、ホストが不要な発光層が構成でき、生産性の高い素子構成が可能であることが確認された。

実施例 4

例示化合物131の化合物（図12の1202に図示）を文献に従って合成した。この化合物のカウンターアニオンはCF₃SO₃である。（Inorg. Chem. 32（18

50

）p 3 8 3 7（1 9 9 3））。この化合物を市販のポリビニルカルバゾール（P V K）と共に、重量比 5：9 5 でクロロホルムに溶解し、1 0 0 0 r p m（2 0 秒間）で1 0 0 n m の I T O 上に1 3 0 n m の厚さで製膜した。

その上にA l L i（1 . 8 % L i 重量比）を1 0 n m 製膜後、A l を1 0 0 n m 製膜して素子作成を完了した。A l マイナス極、I T O をプラス極として1 0 V の印加電圧で通電を行ったところ良好な黄色発光が得られた。

この発光は、1 0 0 時間通電しても安定な発光が得られた。

実施例 5

図 1 6 ~ 1 8 に示した T F T 回路を用いて、カラー有機 E L ディスプレイを作成した。各色画素に対応する領域にハードマスクを用いて、有機層および金属電極を真空蒸着してパターンニングを行った。各画素に対応する有機層の構成は以下の通りである。

緑画素 - N P D（5 0 n m）/ A l q 3（5 0 n m）

青画素 - N P D（5 0 n m）/ B C P（2 0 n m）/ A l q 3（5 0 n m）

黄画素 - N P D（4 0 n m）/ C B P：例示化合物 7（3 0 n m）/ B C P（2 0 n m）/ A l q 3（4 0 n m）

黄色画素の発光層に用いる金属配位化合物としては、表 1 中の例示化合物 1 をホスト材料 C B P に対して 7 重量% の比で共蒸着して用いた。

画素数は、1 2 8 × 1 2 8 画素とした。所望の画像情報が表示可能なことが確認され、良好な画質が安定して表示されることが分かった。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 T F T 駆動回路を用いて駆動する方式が考えられる。

図 1 6 は、E L 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 1 7 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 G 1、G 2、G 3 . . . G n 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。

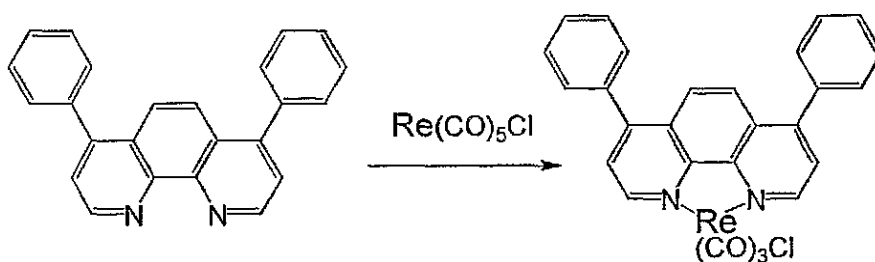
次に画素回路の動作について説明する。この画素回路においては、ゲート選択線に選択信号が印加されると、T F T 1 が O N となり、C a d d に画像信号が供給され、T F T 2 のゲート電位を決定する。E L 素子には、T F T 2 のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。T F T 2 のゲート電位は、T F T 1 が次に走査選択されるまで C a d d に保持されるため、E L 素子には次の走査が行われるまで流れつづける。これにより 1 フレーム期間常に発光させることが可能となる。

図 1 8 は、本発明で用いられる T F T 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 - S i 層が設けられ、チャネル、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 I T O 電極を積層し、コンタクトホールにより、I T O とドレイン電極が接続される。

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 M I M 素子、a - S i 型等でも容易に応用することができる。

本発明で示した高効率な電界発光素子は、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・軽量な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のレーザ光源部を、本発明の電界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。

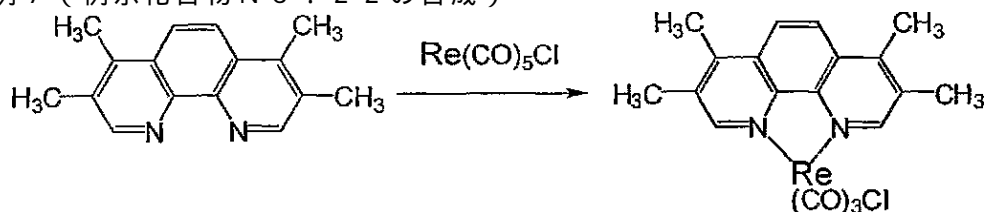
実施例 6（例示化合物 N o . 2 1 の合成）



30 ml のナスフラスコに同仁化学研究所製バソフェナントロリン 0.26 g (0.79 mmol), アルドリッチ社製レニウムペンタカルボニルクロリド 0.25 g (0.79 mmol) およびトルエン 10 ml を入れ、4 時間還流撹拌を行った。反応物を室温まで放冷後エバポレーターで約半分まで濃縮し、冷凍庫で冷却して析出したトリカルボニルクロロ - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) の結晶を濾取した。(収量 0.38 g, 収率 75%) MALDI-TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析) により、この化合物の M^+ (電子 1 個を除いた対応陽イオン質量数) として 638.0 を確認した。

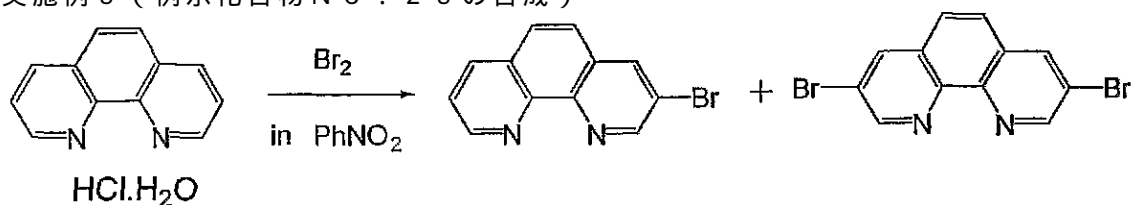
10

実施例 7 (例示化合物 No. 22 の合成)

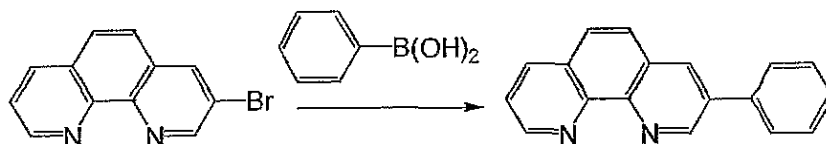


3, 4, 7, 8 - テトラメチル - 1, 10 - フェナントロリンとレニウムペンタカルボニルクロリドから実施例 6 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 3, 4, 7, 8 - テトラメチル - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ として 542.0 を確認した。

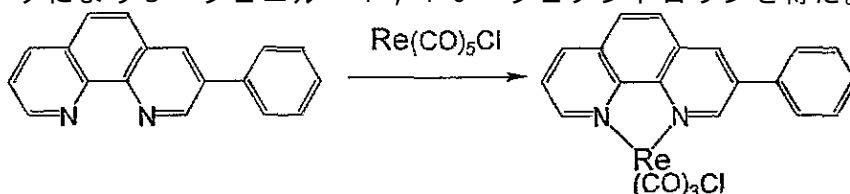
実施例 8 (例示化合物 No. 28 の合成)



Tetrahedron Lett., 1995, 3489 - 3490. 記載の方法によって 1, 10 - フェナントロリン塩酸塩・水和物を臭素化し、Synlett., 2001, No. 10, 1629 - 1631. 記載の塩酸塩で精製する方法によって 3 - ブロモ - 1, 10 - フェナントロリンおよび 3, 8 - ジブロモ - 1, 10 - フェナントロリンを得た。



得られた 3 - ブロモ - 1, 10 - フェナントロリンとフェニルボロン酸の Suzuki - カップリングにより 3 - フェニル - 1, 10 - フェナントロリンを得た。

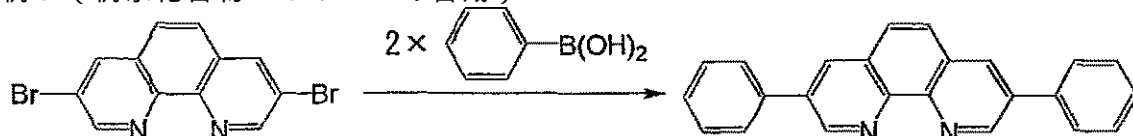


3 - フェニルフェナントロリンとレニウムペンタカルビニルクロリドから実施例 6 と同様

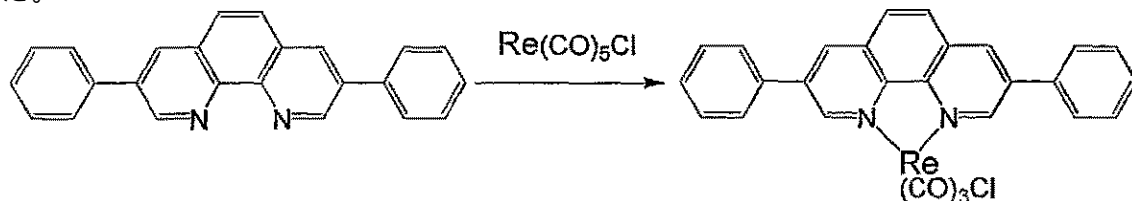
50

にしてトリカルボニルクロロ - 3 - フェニル - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として562.0を確認した。

実施例 9 (例示化合物 No. 27 の合成)

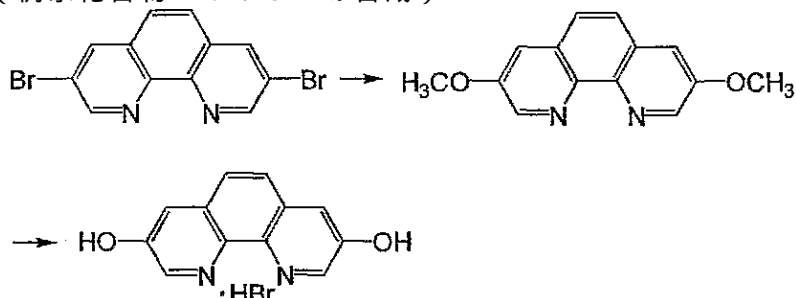


実施例 8 で得られた 3, 8 - ジブromo - 1, 10 - フェナントロリンとフェニルボロン酸の Suzuki - カップリングにより 3, 8 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンを得た。

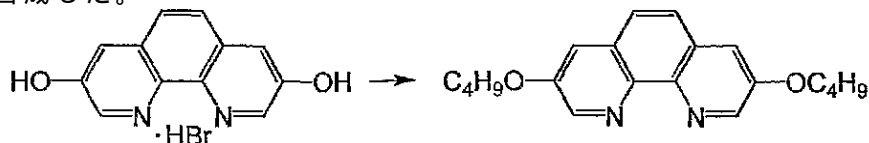


実施例 6 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 3, 8 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として638.0を確認した。

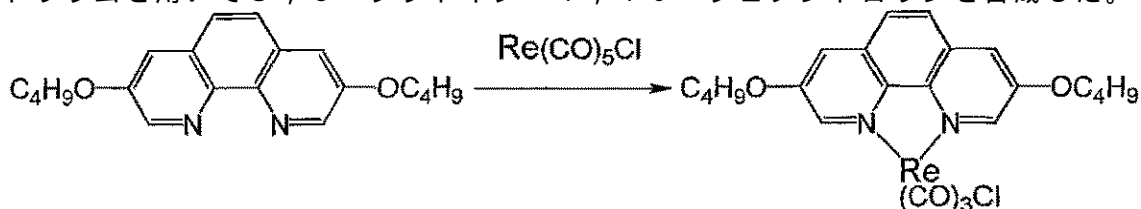
実施例 10 (例示化合物 No. 32 の合成)



実施例 8 で得られた 3, 8 - ジブromo - 1, 10 - フェナントロリンを用いて Synlett, 2001, No. 10, 1629-1631. 記載の方法によって 3, 8 - ジメトキシフェナントロリンを経由して 3, 8 - ジヒドロキシ - 1, 10 - フェナントロリン塩酸塩を合成した。



3, 8 - ジヒドロキシ - 1, 10 - フェナントロリン塩酸塩と 1 - ブロモブタンから水素化ナトリウムを用いて 3, 8 - ジブトキシ - 1, 10 - フェナントロリンを合成した。



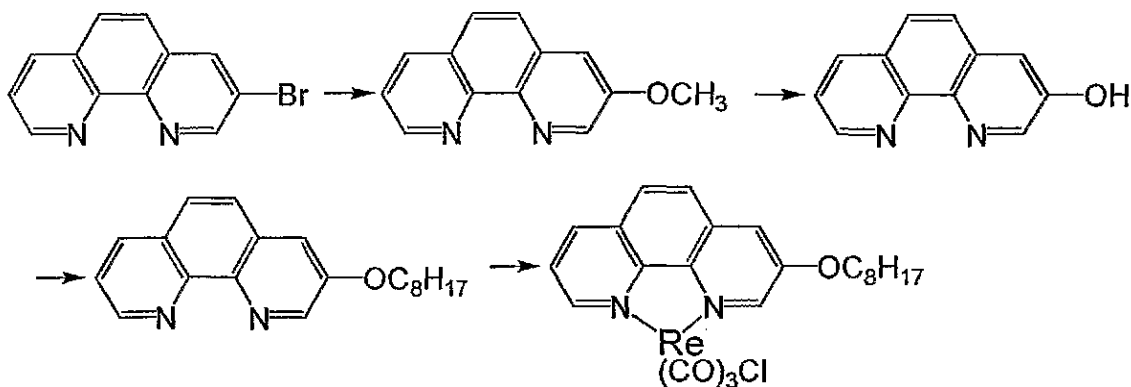
実施例 6 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 3, 8 - ジブトキシ - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として630.1を確認した。

実施例 11 (例示化合物 No. 30 の合成)

10

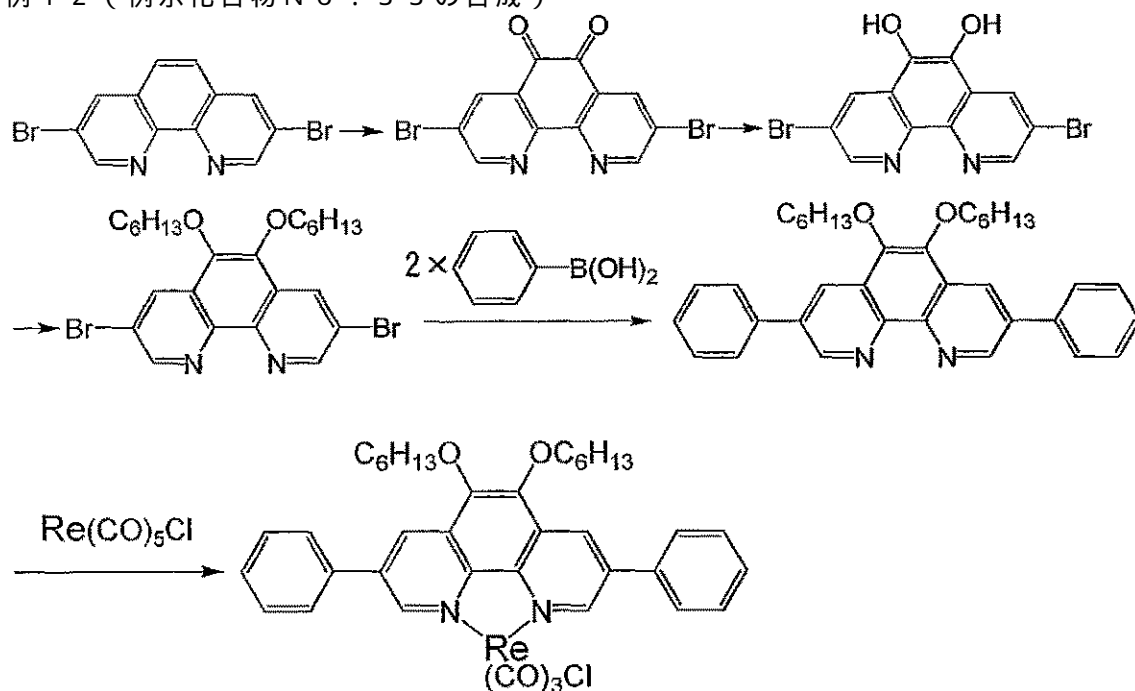
20

30



実施例 6 で得られた 3 - ブロモ - 1 , 10 - フェナントロリンを用いて実施例 10 と同様にして 3 - メトキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを経由して 3 - ヒドロキシ - 1 , 10 - フェナントロリン塩酸塩を合成した。3 - ヒドロキシ - 1 , 10 - フェナントロリン塩酸塩と 1 - ブロモオクタンから水素化ナトリウムを用いて 3 - オクチルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを合成し、実施例 6 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 3 - オクチルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI - TOF MS により、この化合物の M + として 614 . 1 を確認した。

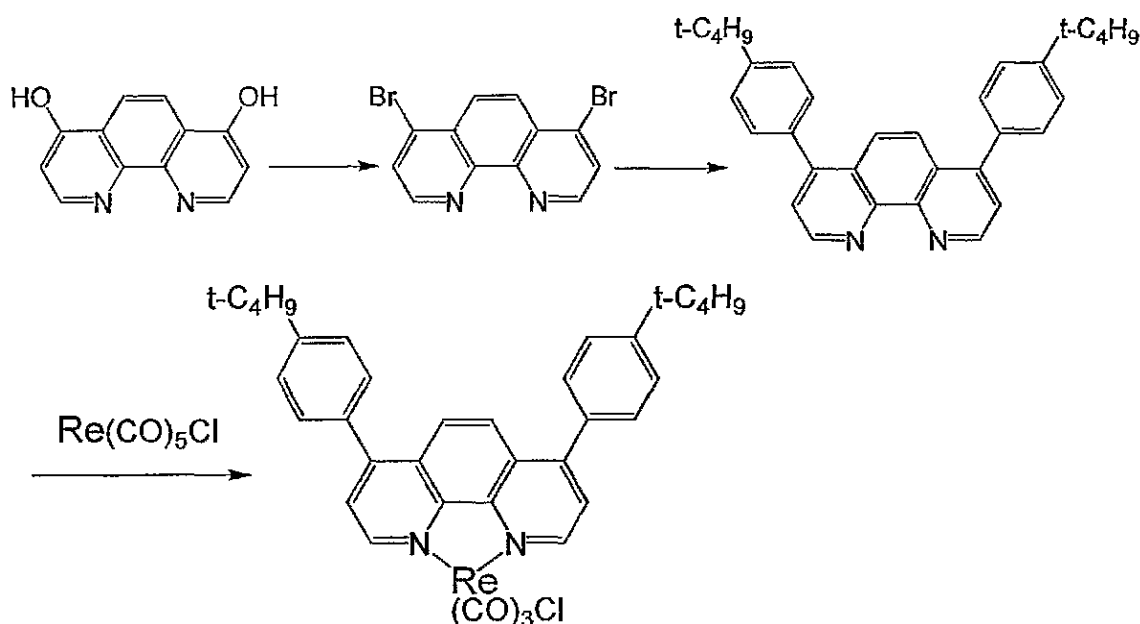
実施例 12 (例示化合物 No . 33 の合成)



実施例 6 で得られた 3 , 8 - ジブロモ - 1 , 10 - フェナントロリンを用いて Chem . Lett . , 2002 , 774 - 775 . 記載の方法によって 3 , 8 - ジブロモ - 5 , 6 - ジオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを経由して 3 , 8 - ジブロモ - 5 , 6 - ジヒドロキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを合成した。3 , 8 - ジブロモ - 5 , 6 - ジヒドロキシ - 1 , 10 - フェナントロリンと 1 - ヨードヘキサンから水素化ナトリウムを用いて 3 , 8 - ジブロモ - 5 , 6 - ジヘキシルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを合成した。3 , 8 - ジブロモ - 5 , 6 - ジヘキシルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンとフェニルボロン酸の Suzuki - カップリングにより 3 , 8 - ジフェニル - 5 , 6 - ジヘキシルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンを得た。

実施例 6 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 3 , 8 - ジフェニル - 5 , 6 - ジヘキシルオキシ - 1 , 10 - フェナントロリンレニウム (I) を得た。MALDI - TOF MS により、この化合物の M + として 838 . 2 を確認した。

実施例 13 (例示化合物 No . 23 の合成)



アルドリッチ社製の 4,7-ジヒドロキシ-1,10-フェナントロリンを用いて J. Org. Chem., 1951, 16, 941-945. 記載の方法によって 4,7-ジブromo-1,10-フェナントロリンを合成し、ランカスター社製の 4-tert-ブチルフェニルボロン酸との Suzuki-カップリングにより 4,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-1,10-フェナントロリンを得た。実施例 6 と同様にしてトリカルボニルククロロ-4,7-ジ(4-tert-ブチルフェニル)-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 750.2 を確認した。

20

実施例 14 (例示化合物 No. 24 の合成)

実施例 13 で用いた 4-tert-ブチルフェニルボロン酸の代わりにアルドリッチ社製の 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸を用いる以外は実施例 13 と同様にしてトリカルボニルククロロ-4,7-ジ{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 910.0 を確認した。

30

実施例 15 (例示化合物 No. 26 の合成)

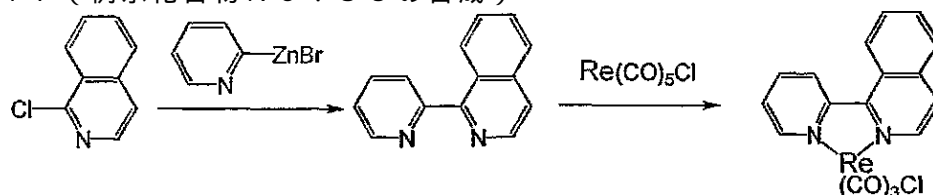
実施例 13 で用いた 4-tert-ブチルフェニルボロン酸の代わりにアルドリッチ社製の 2-ナフタレンボロン酸を用いる以外は実施例 13 と同様にしてトリカルボニルククロロ-4,7-ジ(2-ナフチル)-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 738.1 を確認した。

実施例 16 (例示化合物 No. 25 の合成)

実施例 13 で用いた 4-tert-ブチルフェニルボロン酸の代わりにアルドリッチ社製のペンタフルオロフェニルボロン酸を用いる以外は実施例 13 と同様にしてトリカルボニルククロロ-4,7-ジ(ペンタフルオロフェニル)-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 818.0 を確認した。

40

実施例 17 (例示化合物 No. 35 の合成)

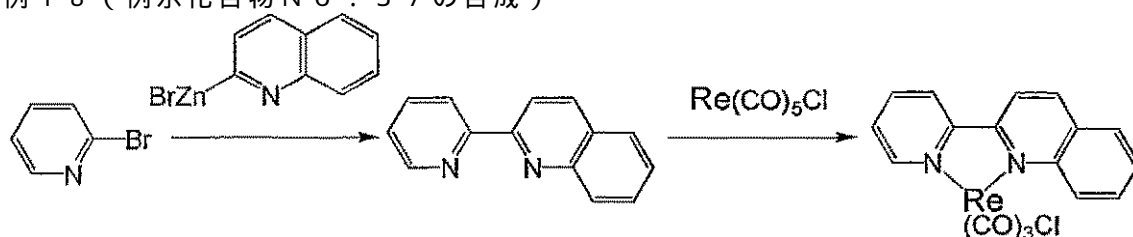


アルドリッチ社製の 2-ピリジルジンクブロミドと 1-クロルイソキノリンを用いて J. Org. Chem., 1991, 56, 1445-1453. 記載の方法によって 1-(2-ピリジル)イソキノリンを合成し、実施例 6 と同様にしてトリカルボニルククロロ-1

50

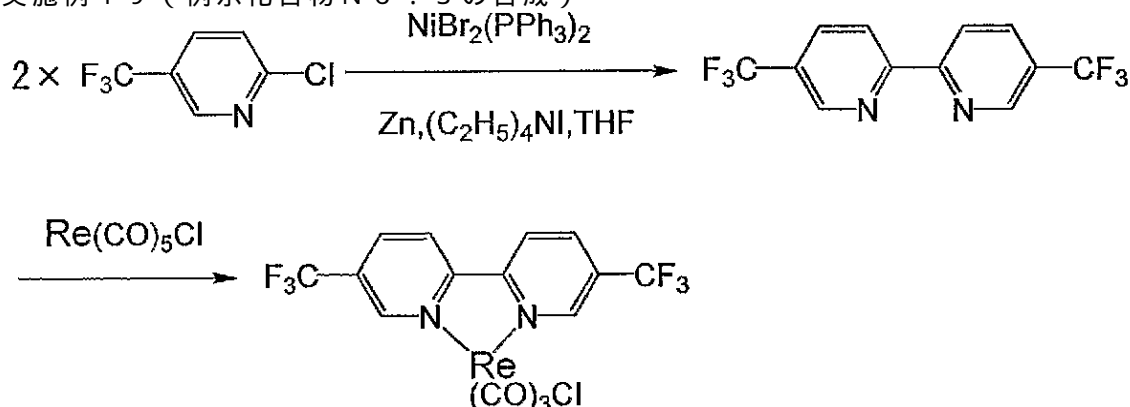
- (2-ピリジル)イソキノリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として512.0を確認した。

実施例18(例示化合物No. 37の合成)



2-キノリルジンクブロミドと2-ブロモピリジンを用いて2-(2-ピリジル)キノリンを合成し、実施例6と同様にしてトリカルボニルクロロ-2-(2-ピリジル)キノリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として512.0を確認した。

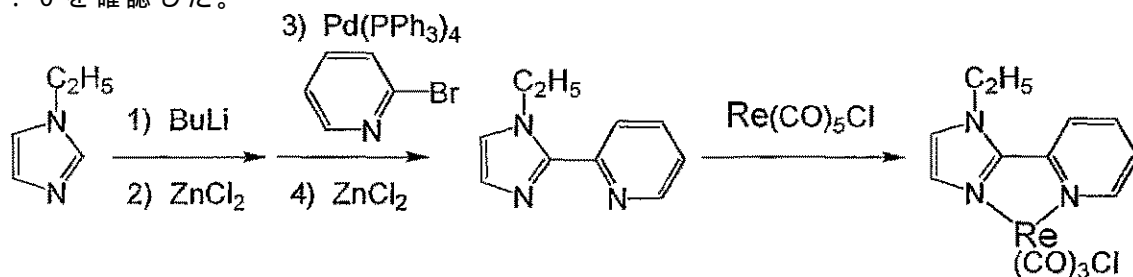
実施例19(例示化合物No. 3の合成)



Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1990, 80-87. 記載の方法を用いて東京化成工業製の2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジンのホモカップリングで5,5'-ジトリフルオロメチル-2,2'-ビピリジン合成し、実施例6と同様にしてトリカルボニルクロロ-5,5'-ジトリフルオロメチル-2,2'-ビピリジンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として598.0を確認した。

実施例20(例示化合物No. 9の合成)

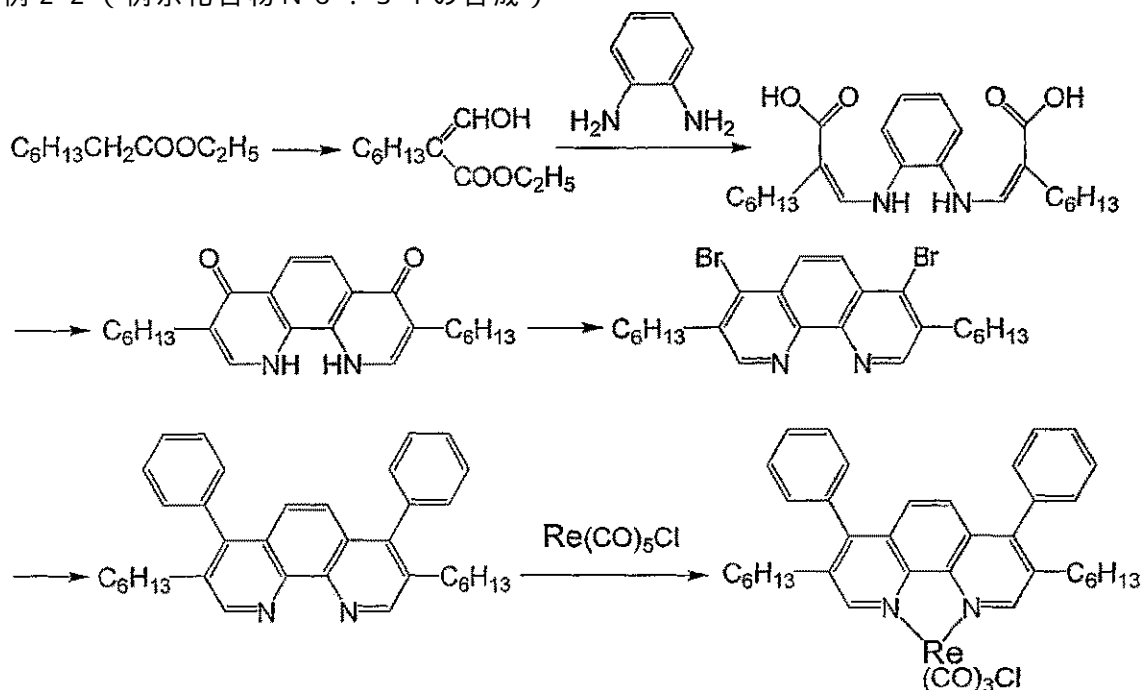
実施例19で用いた2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジンの代わりにOakwood社製の2-クロロ-4-トリフルオロメチルピリジンを用いる以外は実施例19と同様にしてトリカルボニルクロロ-4,4'-ジトリフルオロメチル-2,2'-ビピリジンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として598.0を確認した。



実施例21(例示化合物No. 45の合成)

Tetrahedron Lett., 29, 1988, 5013-5016. 記載の方法を用いて東京化成工業製のN-エチルイミダゾールと2-ブロモピリジンから1-エチル-2-(2-ピリジル)イミダゾールを合成し、実施例6と同様にしてトリカルボニルクロロ-1-エチル-2-(2-ピリジル)イミダゾールレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として479.0を確認した。

実施例 22 (例示化合物 No. 34 の合成)



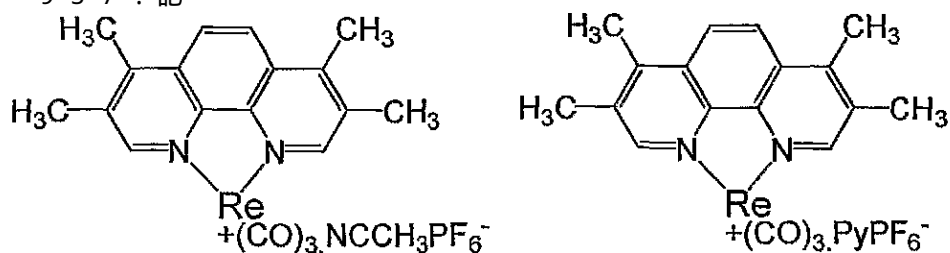
Arch. Pharm., 317, 1984, 425-430. 記載の方法を用いてアルドリッチ社製のオクタン酸エチルから2-ホルミルオクタン酸エチルを合成し、Synlett., 1997, No. 9, 1096-1098. 記載の方法を用いて3,8-ジヘキシル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを得た。実施例6と同様にしてトリカルボニルクロロ-3,8-ジヘキシル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を得た。MALDI-TOF MSにより、この化合物のM⁺として806.2を確認した。

20

実施例 23 (例示化合物 No. 302 および例示化合物 No. 134 の合成)

実施例7で得られたトリカルボニルクロロ-3,4,7,8-テトラメチル-1,10-フェナントロリンレニウム(I)を用いてJ. Phys. Chem., 1983, 87, 952-957. 記

30

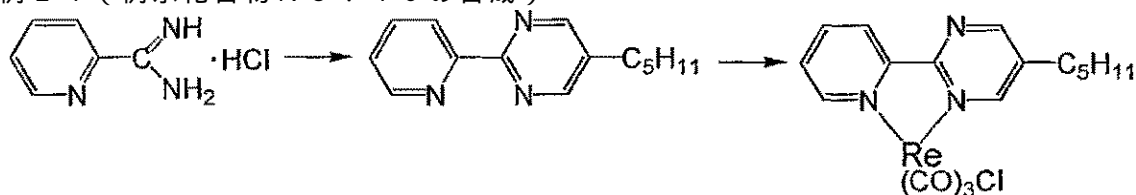


載の方法によって次のイオン性レニウム錯体をそれぞれ合成した。

式中Pyはピリジンを示す。MALDI-TOF MSにより、これらの化合物のM⁺として693.1および731.1をそれぞれ確認した。

40

実施例 24 (例示化合物 No. 46 の合成)

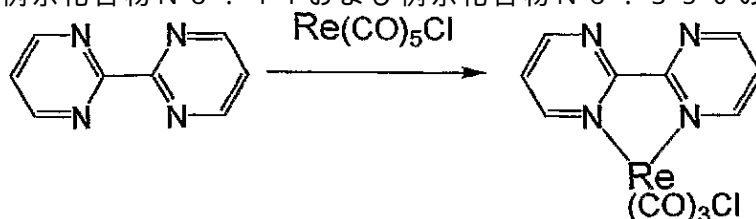


ランカスター社製の2-アミジノピリジニウム塩酸水和物と5-ペンチル-2-(2-ピリジル)アミノアクロレインからJ. prakt. Chem., 1975, 317, 617-630. 記載の方法によって5-ペンチル-2-(2-ピリジル)ピリミジン合成し、実施例6と同様にしてトリカルボニルクロロ-5-ペンチル-2-(2-ピリジル)ピリミジ

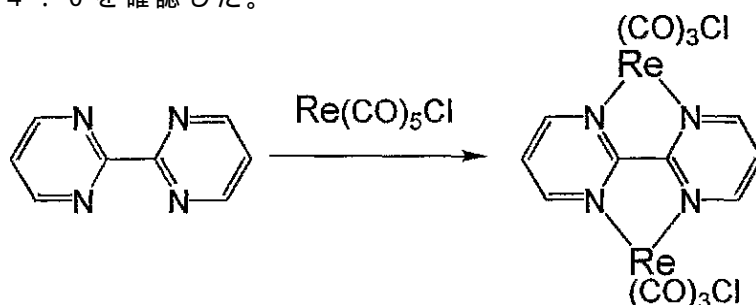
50

ンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ として 533.1 を確認した。

実施例 25 (例示化合物 No. 41 および例示化合物 No. 350 の合成)

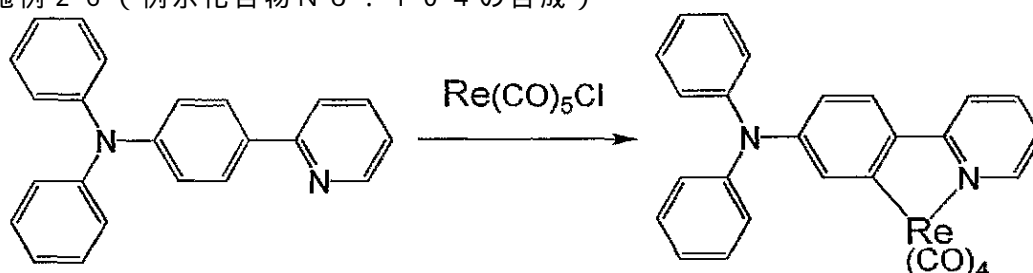


ランカスター社製の 2,2'-ビピリミジンと 1 当量のアルドリッチ社製レニウムペンタカルボニルクロリドを実施例 6 と同様にして反応させ、トリカルボニルクロロ-2,2'-ビピリミジンレニウム (I) を得た。MALDI-TOF MS によりこの化合物の M^+ として 464.0 を確認した。



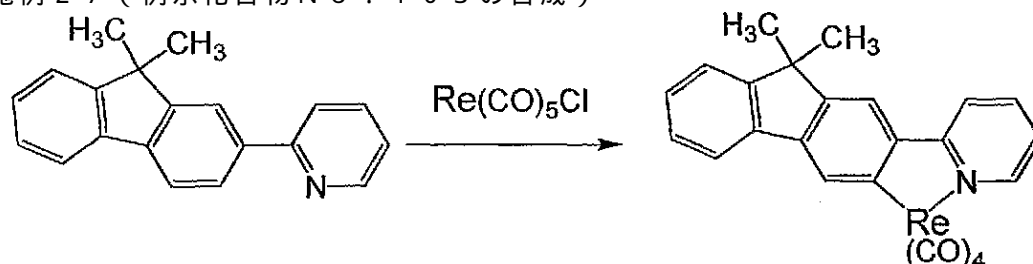
また、2,2'-ビピリミジンと 2 当量のレニウムペンタカルボニルクロリドから μ -2,2'-ビピリミジン-ビス[トリカルボニルクロロレニウム (I)] を得た。MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ として 769.9 を確認した。

実施例 26 (例示化合物 No. 104 の合成)



50 ml の三口フラスコに窒素気流下 2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ピリジン 0.39 g (1.2 mmol), アルドリッチ社製レニウムペンタカルボニルクロリド 0.40 g (1.1 mmol) およびトルエン 10 ml を入れ、3 時間還流撹拌を行った。反応終了後溶媒を減圧乾固し、残渣をシリカゲルカラムクロマト (溶離液: ヘキサン-トルエン混合溶媒) で精製し、テトラカルボニル-[2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ピリジン- C^2, N]レニウム (I) の黄色結晶を得た。(収量 0.26 g, 収率 38%) MALDI-TOF MS により、この化合物の M^+ として 620.1 を確認した。

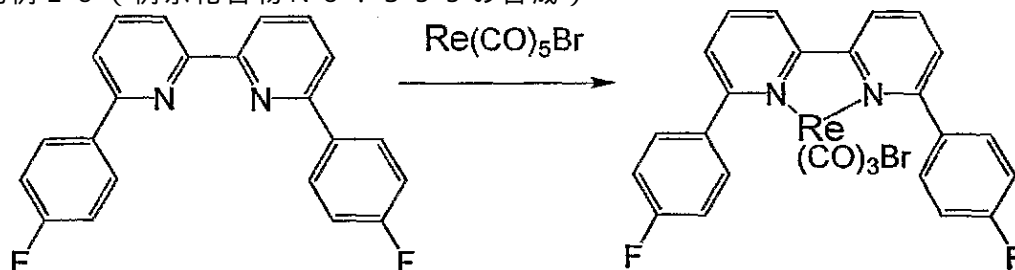
実施例 27 (例示化合物 No. 103 の合成)



実施例 26 の 2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ピリジンの代わりに 2-(9,9-

ジメチルフルオレニル)ピリジンを用いる以外は実施例 26 と同様にしてトリカルボニル - [2 - (9,9 - ジメチルフルオレニル) - C³, N]レニウム(I)の黄色結晶を得た。(収率 32%) MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 569.1 を確認した。

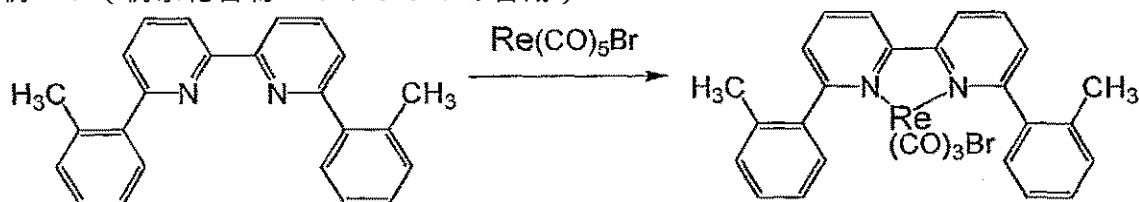
実施例 28 (例示化合物 No. 355 の合成)



50 ml の三口フラスコに窒素気流下 6,6'-ジ(4-フルオロフェニル)-2,2'-ビピリジン 0.47 g (1.4 mmol), Strem 社製レニウムペンタカルボニルプロミド 0.50 g (1.2 mmol) およびトルエン 5 ml を入れ、3 時間還流攪拌を行った。反応終了後室温まで放冷し、析出したトリカルボニルプロモ - 6,6'-ジ(4-フルオロフェニル)-2,2'-ビピリジンレニウム(I)の黄色結晶を濾取した。(収量 0.43 g, 収率 50%) MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 694.0 を確認した。

20

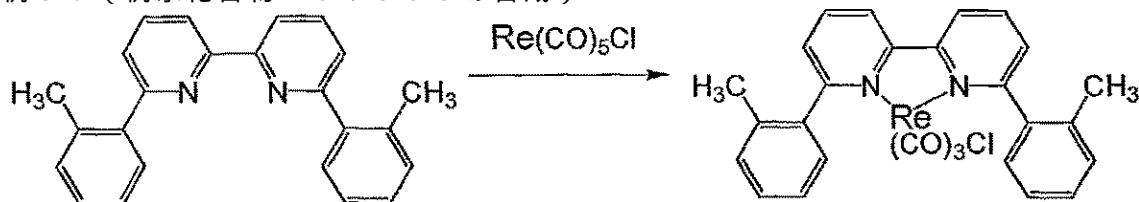
実施例 29 (例示化合物 No. 356 の合成)



実施例 28 の 6,6'-ジ(4-フルオロフェニル)-2,2'-ビピリジンの代わりに 6,6'-ジ(2-メチルフェニル)-2,2'-ビピリジンを用いる以外は実施例 28 と同様にしてトリカルボニルプロモ - 6,6'-ジ(2-メチルフェニル)-2,2'-ビピリジンレニウム(I)の黄色結晶を得た。(収量 0.51 g, 収率 60%) MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 686.0 を確認した。

30

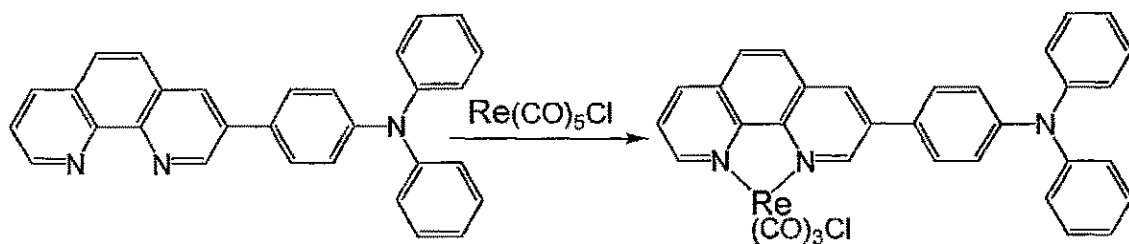
実施例 30 (例示化合物 No. 353 の合成)



実施例 29 のレニウムペンタカルボニルプロミドの代わりにアルドリッチ社製レニウムペンタカルボニルクロリドを用いる以外は実施例 29 と同様にしてトリカルボニルクロロ - 6,6'-ジ(2-メチルフェニル)-2,2'-ビピリジンレニウム(I)の黄色結晶を得た。(収量 0.45 g, 収率 63%) MALDI-TOF MS により、この化合物の M⁺として 642.1 を確認した。

40

実施例 31 (例示化合物 No. 521 の合成)



実施例 30 の 6, 6' - ジ (2 - メチルフェニル) - 2, 2' - ビピリジンの代わりに 3 - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - 1, 10 - フェナントロリンを用いる以外は実施例 30 と同様にしてトリカルポニルクロロ - 3 - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - 1, 10 - フェナントロリンレニウム (I) の黄色結晶を得た。 (収量 0.41 g, 収率 51%) MALDI - TOF MS により、この化合物の M^+ として 729.1 を確認した。

実施例 32

実施例 2 の有機層 2 の例示化合物 1 を例示化合物 17 に替え、そのドーピング濃度を 1.6 重量%にした以外は同様の素子を作成した実施例である。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果を図 19A、19B および 19C に示す。図 19A、19B および 19C には、それぞれ電圧 - 輝度特性、電流 - 輝度特性および発光スペクトルを示した。これらグラフから明らかなように良好な発光特性が得られた。発光効率は 300 cd/m^2 において、 17 cd/A 、 8.61 m/W が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 565 nm であった。これらから、素子の発光外部量子効率を算出すると、7% であり、蛍光を基本とした有機発光素子の理論限界である 5% を大きく上回り、3 重項からのりん光発光素子特有の高発光効率が得られた。そのりん光発光素子に本発明の Re 金属配位化合物が有用であることが確認された。

実施例 33

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を例示化合物 17 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 17 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果を図 20A、20B および 20C に示す。図 20A、20B および 20C には、それぞれ電圧 - 輝度特性、電流 - 輝度特性、素子の発光スペクトルを示した。これらグラフから明らかなように安定した良好な発光特性が得られた。最高発光効率は 0.07 cd/A が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 663 nm であり、実施例 50 と比べて長波長化していることがわかった。最高の EL 効率は、 0.21 m/W 、 0.5 cd/A であった。また、発光スペクトルピークは、 650 nm であり、きれいな赤色発光が得られた。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

この結果から、ホストが不要な発光層が構成でき、生産性の高い素子構成が可能であることが確認された。

実施例 34

実施例 2 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 6 で合成した例示化合物 22 に替え、そのドーピング濃度を 5.0 重量%にした以外は同様の素子を作成した実施例である。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した。良好で安定な発光特性が得られた。発光効率は 300 cd/m^2 において、 11 cd/A 、 5.21 m/W が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 550 nm であった。

実施例 35

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 6 で合成した例示化合物 22 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 22 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果、良好な発光特性が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 605 nm であった。最高の EL 効率は、1.11 m/W、3.0 cd/A であった。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

実施例 36

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 13 で合成した例示化合物 23 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 23 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果、良好な発光特性が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 580 nm であった。最高の EL 効率は、1.61 m/W、3.1 cd/A であった。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

実施例 37

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 19 で合成した例示化合物 3 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 3 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果、良好な発光特性が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 566 nm であった。最高の EL 効率は、1.51 m/W、2.8 cd/A であった。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

実施例 38

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 26 で合成した例示化合物 104 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 104 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果、良好な発光特性が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 570 nm であった。最高の EL 効率は、0.31 m/W、0.7 cd/A であった。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

実施例 39

実施例 3 の有機層 2 の例示化合物 1 を実施例 29 で合成した例示化合物 356 に替えた以外は同様の素子を作成した実施例である。

本実施例では、発光層にホストを用いずに、例示化合物 356 だけを用いて発光層を形成した。

これらに A1 をマイナス、ITO 側をプラスにして DC 電圧を印加して素子特性を評価した結果、良好な発光特性が得られた。またこのときの発光スペクトルのピークは 595 nm であった。最高の EL 効率は、0.21 m/W、0.8 cd/A であった。また、100 時間の通電後においても、安定した発光が得られた。

産業上の利用分野

本発明のレニウム配位化合物を有機 EL 素子に応用することで、発光効率が高く、また製造時の化学的安定性がすぐれていることが判明した。本発明で示した高効率な電界発光素子は、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。

例えば液晶素子用のバックライトや、家庭用の照明などにも応用可能である。

【図面の簡単な説明】

図 1 A は、有機層が 2 層の場合の有機 EL 素子の構成を示す図である。

図 1 B は、有機層が 3 層の場合の有機 EL 素子の構成を示す図である。

10

20

30

40

50

図 1 C は、有機層が 4 層の場合の有機 E L 素子の構成を示す図である。

図 2 A は、従来の有機 E L 材料である A l q 3、 NPD 、C B P、B C P、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の化学構造式を説明する図である。

図 2 B は、従来の有機 E L 材料である B p h e n の化学構造式を説明する図である。

図 3 は、従来の有機 E L 材料の化学構造式を説明する図である。

図 4 は、本願で用いられる配位子の化学構造式を説明する図である。

図 5 は、本願で用いられる配位子の化学構造式を説明する図である。

図 6 は、本願で用いられるフェニルピリジン及びベンゾキノリンの誘導体からなる 2 座配位子の化学構造式を説明する図である。

図 7 は、本願で用いられるフェニルピリジン及びベンゾキノリンの誘導体からなる 2 座配位子の化学構造式を説明する図である。

図 8 は、本願で用いられる配位子の化学構造式を説明する図である。

図 9 は、本願で用いられるフェニルピリジン及びベンゾキノリンの誘導体からなる 2 座配位子の化学構造式を説明する図である。

図 10 は、本発明に用いられるレニウム金属配位化合物の一般式の化学構造式を説明する図である。

図 11 は、本発明に用いられる一座配位子の化学構造式を説明する図である。

図 12 は、本願で用いられる配位子の化学構造式を説明する図である。

図 13 A は、実施例 1 の発光素子の電圧 - 電流特性を示す図である。

図 13 B は、実施例 1 の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図である。

図 13 C は、実施例 1 の発光素子の電流 - 輝度特性を示す図である。

図 14 A は、実施例 2 に記載の発光素子の電圧 - 電流特性を示す図である。

図 14 B は、実施例 2 に記載の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図である。

図 14 C は、実施例 2 に記載の発光素子の電流 - 輝度特性を示す図である。

図 14 D は、実施例 2 に記載の発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 15 A は、実施例 3 に記載の発光素子の電圧 - 輝度特性を示す図である。

図 15 B は、実施例 3 に記載の発光素子の電流 - 輝度特性を示す図である。

図 15 C は、実施例 3 に記載の発光素子の電圧 - 電流特性を示す図である。

図 15 D は、実施例 3 に記載の発光素子の発光スペクトルを示す図である。

図 16 は、本願で用いられる X Y マトリクス配線を持つ発光素子の概念図である。X 方向には走査信号ドライバーが、Y 方向には情報信号ドライバーが配置されている。さらに電流供給源が配置されている。

図 17 は、本願で用いられるアクティブマトリクス型発光素子の等価回路を示す図である。

図 18 は、本願で用いられるアクティブマトリクス型発光素子の T F T 部分の断面構造を示す図である。

図 19 A は、本発明の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の電圧 - 輝度特性を示す図である。

図 19 B は、本発明の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の電流 - 輝度特性を示す図である。

図 19 C は、本発明の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の発光スペクトルを示す図である。

図 20 A は、本発明の他の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の電圧 - 輝度特性を示す図である。

図 20 B は、本発明の他の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の電流 - 輝度特性を示す図である。

図 20 C は、本発明の他の素子に D C 電圧を印加して測定した素子の発光スペクトルを示す図である。

図 21 は、本発明の例示化合物 350 と 351 を示す図である。

10

20

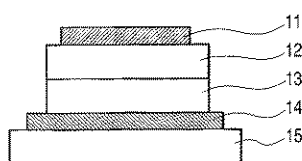
30

40

50

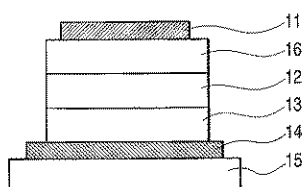
【図 1 A】

FIG. 1A



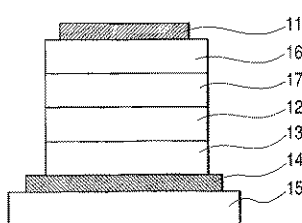
【図 1 B】

FIG. 1B



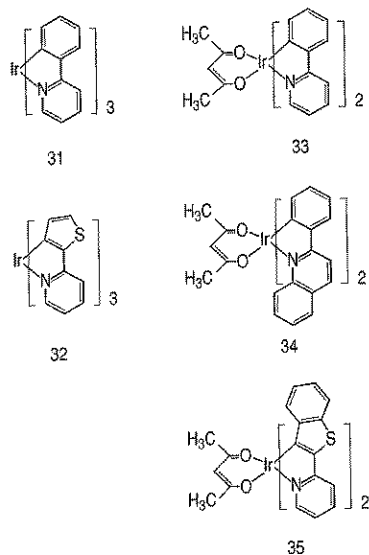
【図 1 C】

FIG. 1C



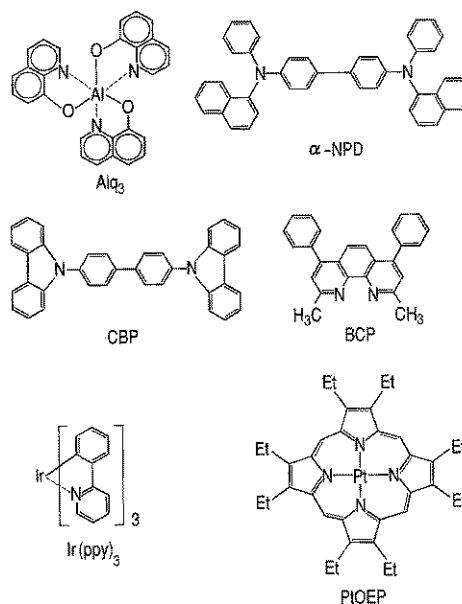
【図 3】

FIG. 3



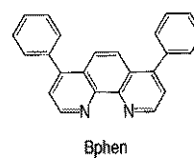
【図 2 A】

FIG. 2A



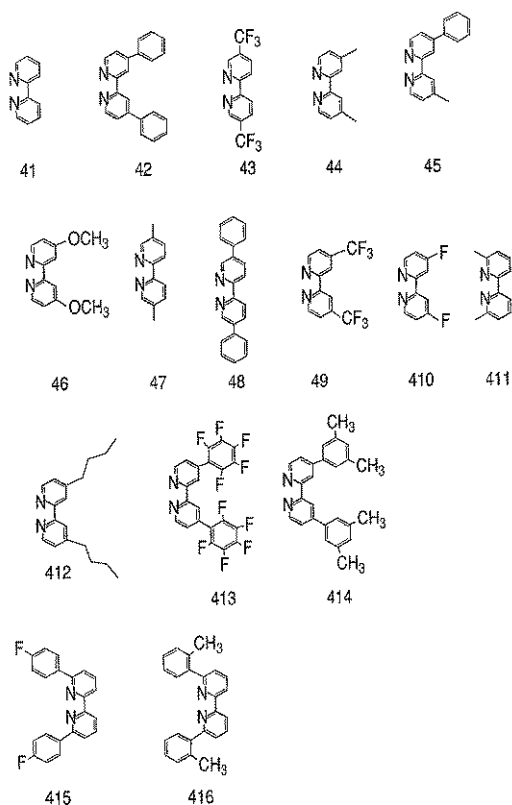
【図 2 B】

FIG. 2B



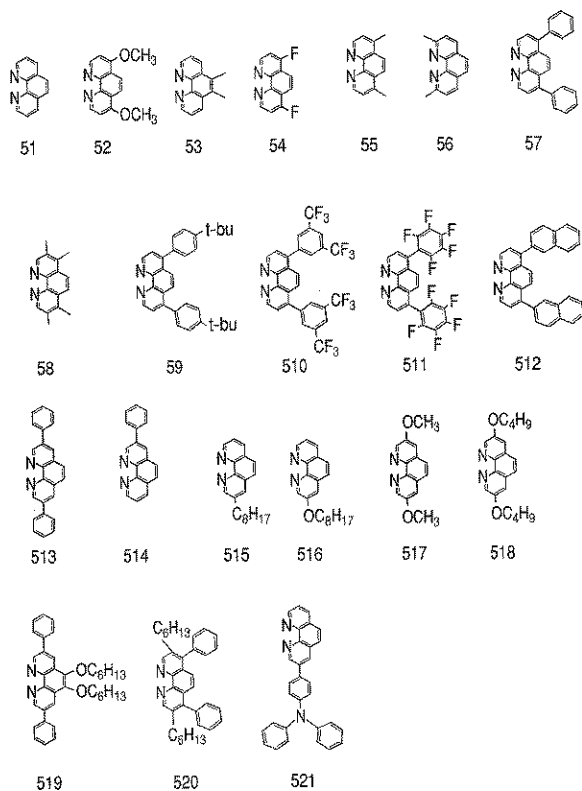
【図 4】

FIG. 4



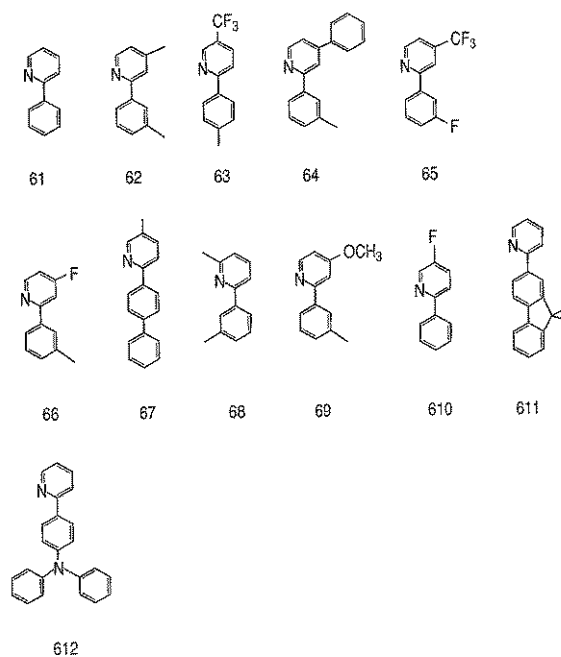
【 図 5 】

FIG. 5



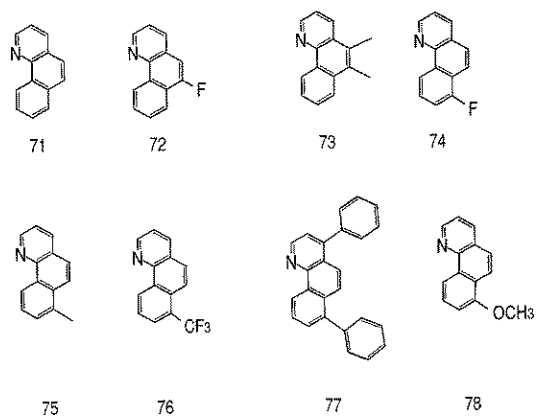
【 図 6 】

FIG. 6



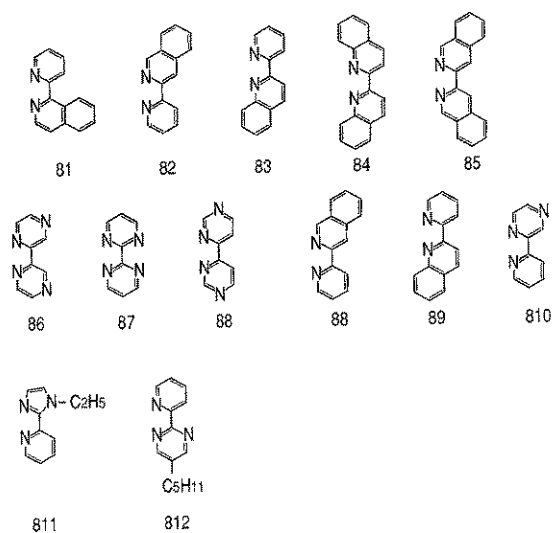
【 図 7 】

FIG. 7



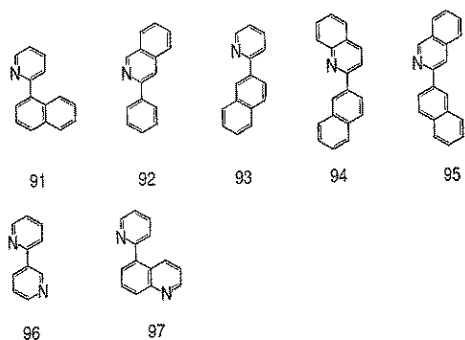
【 図 8 】

FIG. 8



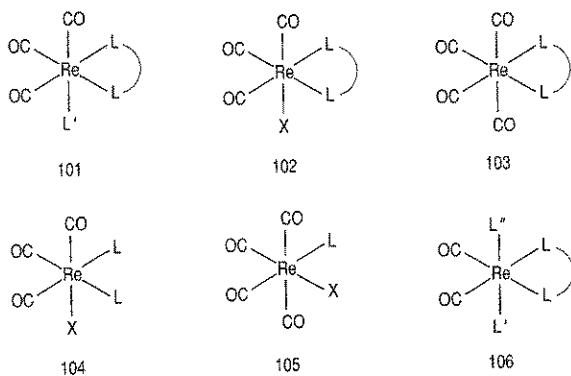
【図 9】

FIG. 9



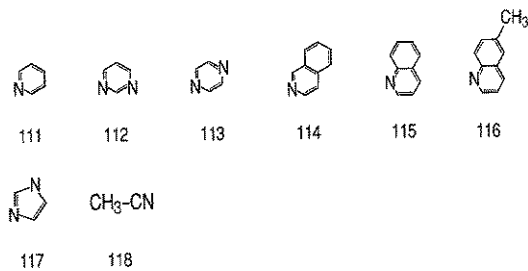
【図 10】

FIG. 10



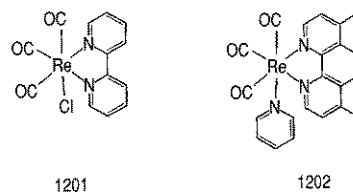
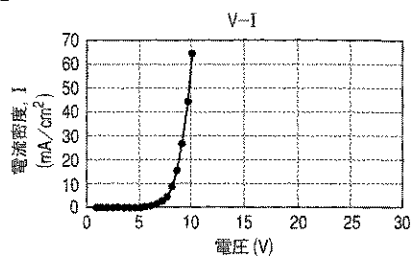
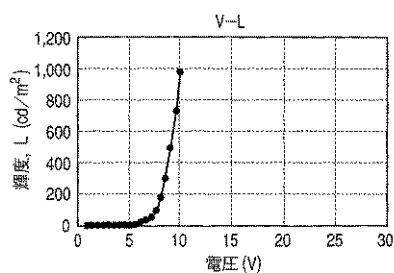
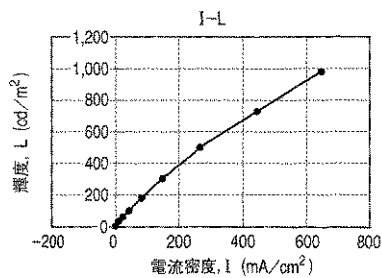
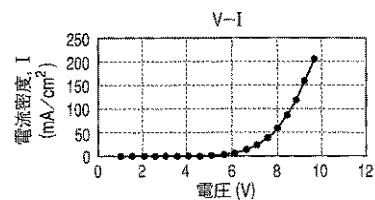
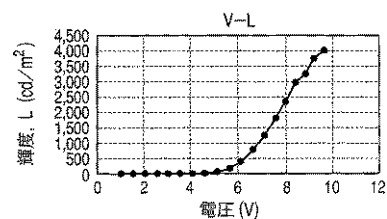
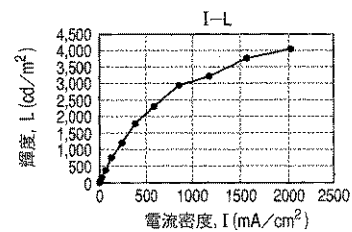
【図 11】

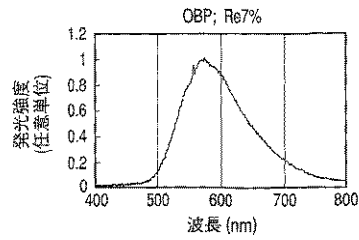
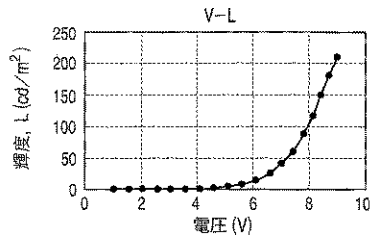
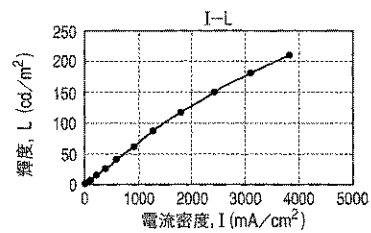
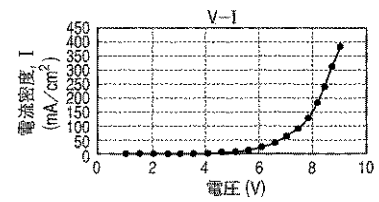
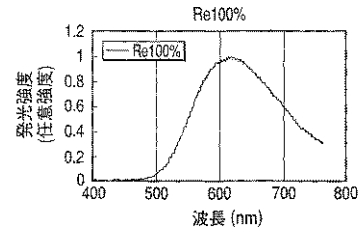
FIG. 11



【図 12】

FIG. 12

【図 13 A】
FIG. 13A【図 13 B】
FIG. 13B【図 13 C】
FIG. 13C【図 14 A】
FIG. 14A【図 14 B】
FIG. 14B【図 14 C】
FIG. 14C

【図 14 D】
FIG. 14D【図 15 A】
FIG. 15A【図 15 B】
FIG. 15B【図 15 C】
FIG. 15C【図 15 D】
FIG. 15D

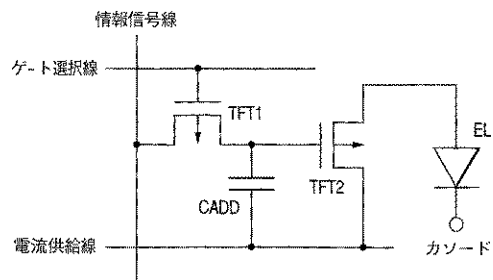
【図 16】

FIG. 16



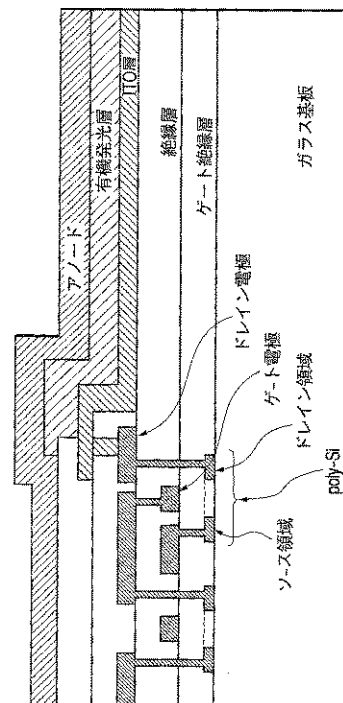
【図 17】

FIG. 17



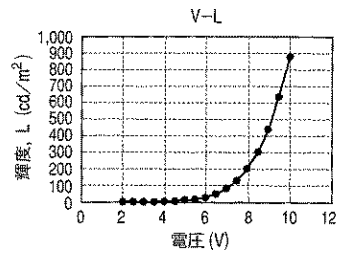
【図 18】

FIG. 18



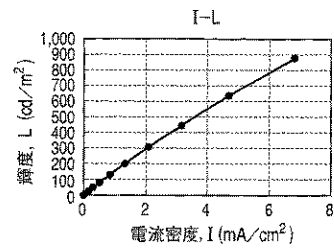
【図 19 A】

FIG. 19A



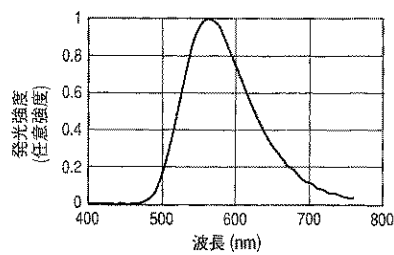
【図 19 B】

FIG. 19B



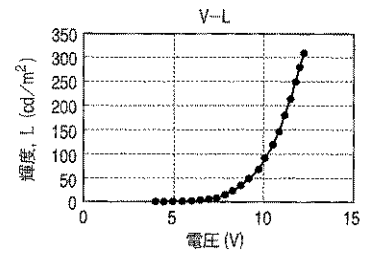
【図 19 C】

FIG. 19C



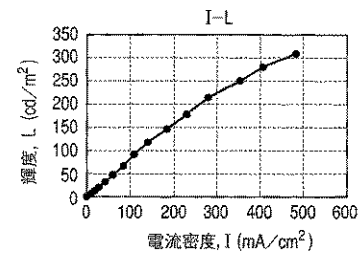
【図 20 A】

FIG. 20A



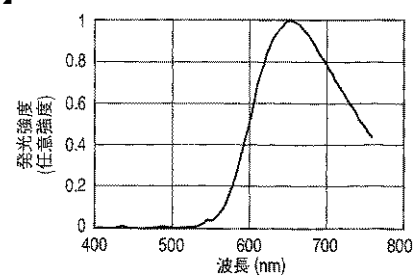
【図 20 B】

FIG. 20B



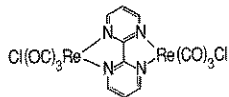
【図 20 C】

FIG. 20C

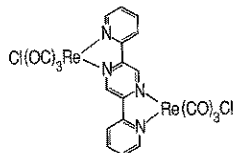


【図 21】

FIG. 21



例示化合物350



例示化合物351

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP03/02540
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C09K11/06, H05B33/14 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C09K11/06, H05B33/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/19782 A1 (IGARASHI et al.), 06 September, 2001 (06.09.01), & JP 2001-247859 A	1-11
Y	WO 01/006227 A2 (PRESENS PRECISION SENSING GMBH), 25 January, 2001 (25.01.01), Anspruche 1 to 3 & JP 2003-504506 A & AU 6274900 A	1-11
Y	JP 2001-226146 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 21 August, 2001 (21.08.01), Par. No. [0041] (Family: none)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 28 May, 2003 (28.05.03)		Date of mailing of the international search report 17 June, 2003 (17.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02540

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-203680 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), (Family: none)	1-11
P,X	JP 2002-173674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), (Family: none)	1-11
P,X	JP 2002-203681 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 03/02540	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN)、REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	US 2001/19782 A1 (Igarashi et al.) 2001. 09. 06 & JP 2001-247859 A	1-11	
Y	WO 01/006227 A2 (PRESENTS PRECISION SENSING GMBH) 2001. 01. 25, Anspruche 1~3 & JP 2003-504506 A & AU 6274900 A	1-11	
Y	JP 2001-226146 A (財団法人川村理化学研究所) 2001. 08. 21、【0041】欄 (ファミリーなし)	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 28. 05. 03		国際調査報告の発送日 17.06.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 渡辺 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/02540
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2002-203680 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 07. 19 (ファミリーなし)	1-11
PX	J P 2002-173674 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 06. 21 (ファミリーなし)	1-11
PX	J P 2002-203681 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 07. 19 (ファミリーなし)	1-11

フロントページの続き

- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (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 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
- (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 鈴木 幸一
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 三浦 聖志
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 森山 孝志
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
- (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 古郡 学
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 岩脇 洋伸
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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	使用金属配位化合物的电致发光器件		
公开(公告)号	JPWO2003076549A1	公开(公告)日	2005-07-07
申请号	JP2003574757	申请日	2003-03-05
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	坪山明 岡田伸二郎 滝口隆雄 鈴木幸一 三浦聖志 森山孝志 井川悟史 鎌谷淳 古郡学 岩脇洋伸		
发明人	坪山 明 岡田 伸二郎 滝口 隆雄 鈴木 幸一 三浦 聖志 森山 孝志 井川 悟史 鎌谷 淳 古郡 学 岩脇 洋伸		
IPC分类号	H05B33/14 C07D471/02 C09K11/06 H01L51/30 H01L51/50 C07F13/00		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/188 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5016 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C07D471/02 C09K11/06.660 C07F13/00.Z		
代理人(译)	臼井伸一 藤野郁夫		
优先权	2002063668 2002-03-08 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

使用a配位化合物，以提供具有高发射效率和大发射亮度的发光元件，在设置在基板上的一对电极之间提供以下通式：（式中，Re为rh，CO为羰基，n为1以上且5以下的整数。）包含由表示的Re络合物的发光器件。

