

(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2005-23072

(P2005-23072A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00	C07F 15/00	3K007
C07C 49/92	C07C 49/92	4C055
C07D 213/50	C07D 213/50	4C056
C07D 249/18	C07D 249/18 504	4C063
C07D 263/32	C07D 263/32	4H006
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-171704 (P2004-171704)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年6月9日(2004.6.9)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号	特願2003-164340 (P2003-164340)	(74) 代理人	100100712 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(32) 優先日	平成15年6月9日(2003.6.9)	(74) 代理人	100087365 弁理士 栗原 彰
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100100929 弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247 弁理士 高橋 俊一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属配位化合物、ポリマー組成物、およびこれらを用いた有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 色純度に優れる青色りん光発光及び青色から赤色まで駆動寿命の長いりん光発を有する金属配位化合物、ポリマー組成物、並びに、これらを用いた有機エレクトロルミネセンス素子を提供すること。

【解決手段】 式(1)~(6)の何れかで表される金属配位化合物。

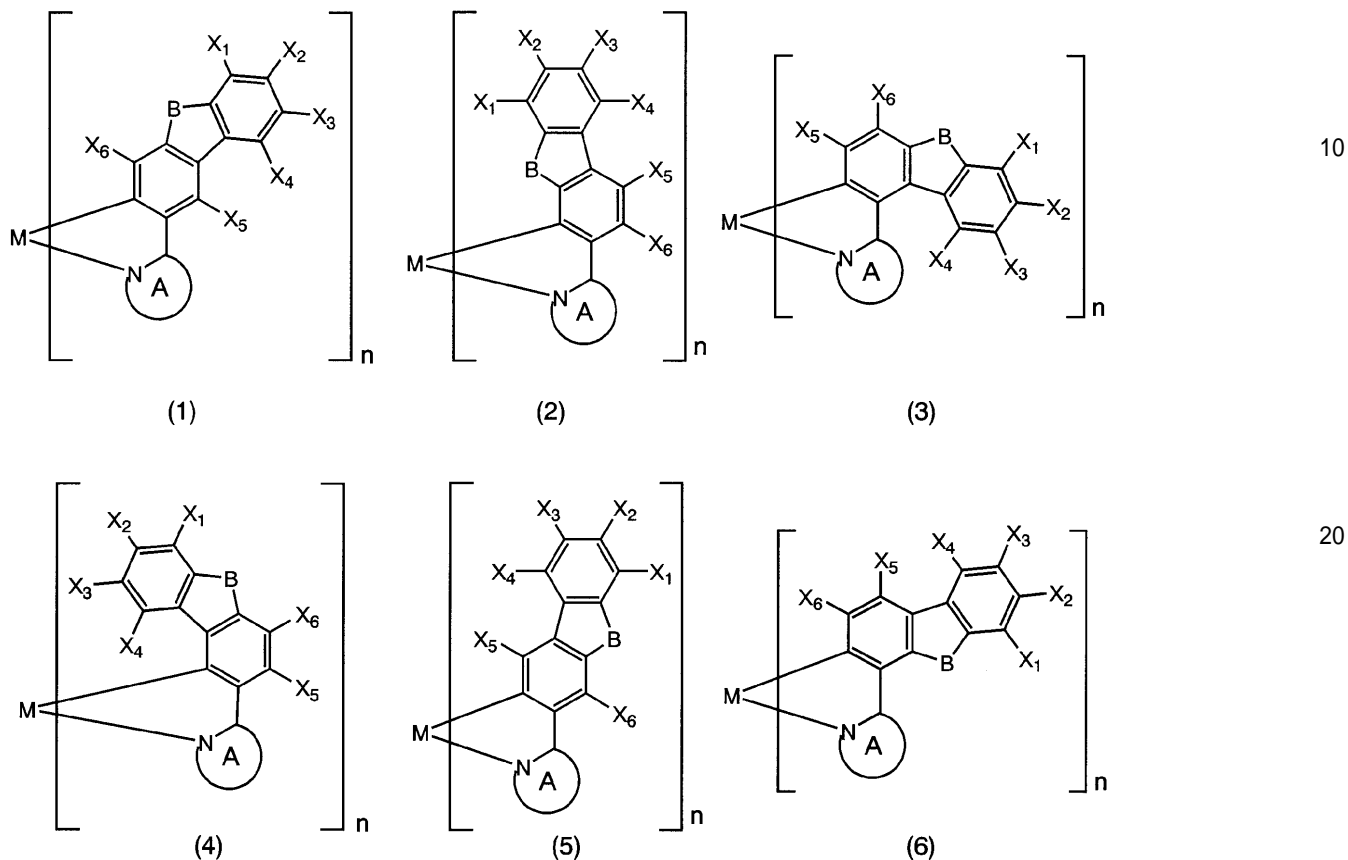
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)～(6)の何れかで表されることを特徴とする金属配位化合物。

【化 1】



B : >O, >S, >C=O, >SO₂, >CR₂

(式中、MはIr、Rh、Ru、Os、PdまたはPtであり、nは2または3である。MがIr、Rh、RuまたはOsであって、nが2の場合、Mにはさらに他の二座配位子が結合する。環AはMに結合した窒素原子を含む環状化合物である。X₁～X₆およびRはそれぞれ独立に-R¹、-OR²、-SR³、-OCOR⁴、-COOR⁵、-SiR⁶R⁷R⁸、および-NR⁹R¹⁰(ただし、R¹～R¹⁰は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル基、炭素数6～21個のアリール基、炭素数2～20のヘテロアリール基もしくは炭素数7～21のアラルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換ヘテロアリール基、ハロゲン置換アラルキル基を表し、R¹～R¹⁰はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)からなる群から選択される置換基であって、また、X₁～X₆は同一であっても異なってもよく、環AはX₁～X₆で定義される基と同様の置換基を有していてもよい。)

【請求項 2】

前記式(1)～(6)において、環Aが、X₁～X₆で定義される基と同様の置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾ

ール、トリアゾール、ベンゾピラゾール、トリアジンまたはイソキノリンである請求項 1 に記載の金属配位化合物。

【請求項 3】

前記式 (1) ~ (6) における M が Ir である請求項 1 または 2 に記載の金属配位化合物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属配位化合物、並びに共役及び / 又は非共役ポリマーを含むポリマー組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の金属配位化合物、または請求項 4 記載のポリマー組成物を用いて作製された有機エレクトロルミネセンス素子。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な金属配位化合物、ポリマー組成物、およびこれらを用いた有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロルミネセンス素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプの代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途に注目されている。もう一方で、フラットパネルディスプレイ (FPD) 分野における液晶ディスプレイを置き換えることのできる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されている。特に、素子材料が有機材料によって構成されている有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子は、低消費電力型のフルカラー FPD として製品化が進んでいる。 20

【0003】

これまで、一般的な有機 EL 素子は、励起一重項が基底状態に緩和する際の蛍光を取り出していた。しかし、有機薄膜に電荷を注入してできる励起子の割合は、統計的に一重項 : 三重項 = 1 : 3 といわれており、有機 EL 素子の内部量子効率の理論的限界値は 25% といわれている。このことは、有機 EL 素子を低消費電力化する上で一つの障害となっていた。 30

【0004】

この問題を解決する一つ的手段として、励起三重項からのりん光を利用する素子の検討がなされている。励起三重項からのりん光を利用できれば、励起一重項からの蛍光を利用した場合より原理的に少なくとも 3 倍の発光量子収率が期待できる。さらに、エネルギー的に高い一重項からの三重項への項間交差による励起子の利用も考え合わせると、原理的には 4 倍、即ち 100% の発光量子収率が期待できる。

【0005】

これまでの研究例としては、例えば M. A. Baldo ら., Appl. Phys. Lett. 1999. 75. 4 などがある。この文献では、以下に示す材料が用いられている。各材料の略称は以下の通りである。 40

【0006】

Alq₃ : アルミ - キノリノール錯体 (tris(8-quinolinolato)aluminum)

- NPD : N,N'-Di-naphthalen-1-yl-N,N'-diphenyl-biphenyl-4,4'-diamine

CBP : 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl

BCP : 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

Ir(ppy)₃ : イリジウム - フェニルピリジン錯体 (tris(2-phenylpyridine)iridium)

【0007】

他に、励起三重項からの発光を利用した例には、特開平 11 - 329739 号公報、特開平 11 - 256148 号公報、特開平 8 - 319482 号公報などがある。 50

【非特許文献1】M.A.Baldoら., Appl.Phys.Lett.1999.75.4

【特許文献1】特開平11-329739号公報

【特許文献2】特開平11-256148号公報

【特許文献3】特開平8-319482号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記、りん光発光を用いたフルカラーや照明用途などの有機EL素子を作製しようとした場合、色純度の良い青色りん光発光を有する金属配位化合物が見出されていない。さらに、青色から赤色までの材料で、素子の駆動寿命の長いものも見出されていない。

10

【0009】

本発明は、上記した従来の問題に鑑み、色純度に優れる青色りん光発光を有する金属配位化合物を提供すること、また、青色から赤色まで駆動寿命の長いりん光発光を有する金属配位化合物を提供することを目的とする。また、本発明は、前記の金属配位化合物を含むポリマー組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記の金属配位化合物又は前記のポリマー組成物を用いた有機エレクトロルミネッセンス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】

【0010】

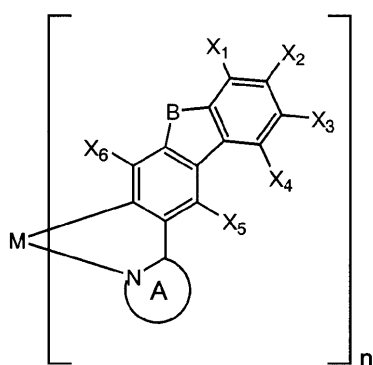
本発明者らは鋭意検討した結果、配位子として式(1)~(6)に示す環状化合物を有する金属配位化合物が、色純度に優れる青色から赤色に至るりん光発光を有し、駆動寿命の長い優れたりん光発光材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

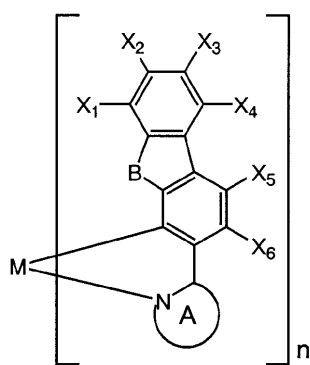
【0011】

すなわち、本発明は、以下の式(1)~(6)の何れかで表される金属配位化合物に関する。

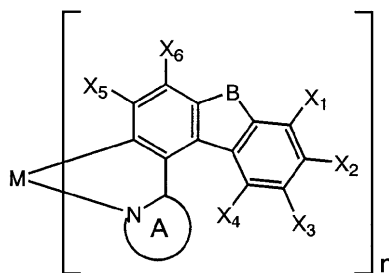
【化1】



(1)

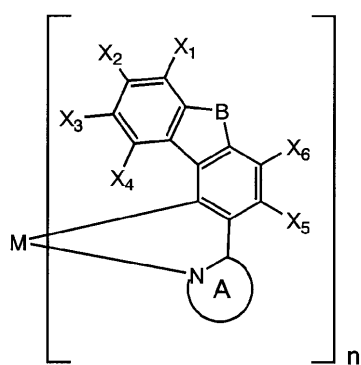


(2)

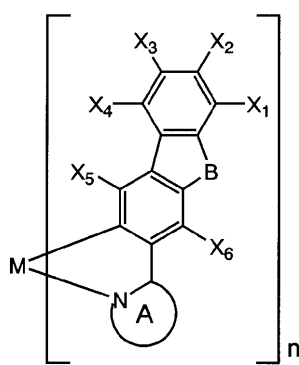


(3)

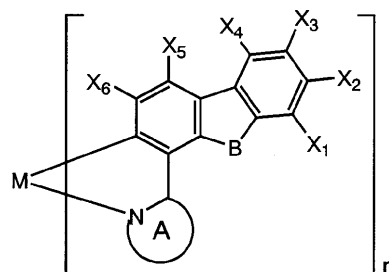
10



(4)



(5)



(6)

20

B : $>O$, $>S$, $>C=O$, $>SO_2$, $>CR_2$

30

【0012】

(式中、MはIr、Rh、Ru、Os、PdまたはPtであり、nは2または3である。MがIr、Rh、RuまたはOsであって、nが2の場合、Mにはさらに他の二座配位子が結合する。環AはMに結合した窒素原子を含む環状化合物である。X₁ ~ X₆ およびRはそれぞれ独立に -R¹、-OR²、-SR³、-OCOR⁴、-COOR⁵、-SiR⁶R⁷R⁸、および-NR⁹R¹⁰ (ただし、R¹ ~ R¹⁰ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1 ~ 22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル基、炭素数6 ~ 21個のアリール基、炭素数2 ~ 20のヘテロアリール基もしくは炭素数7 ~ 21のアラルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換ヘテロアリール基、ハロゲン置換アラルキル基を表し、R¹ ~ R¹⁰ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。) からなる群から選択される置換基であって、また、X₁ ~ X₆ は同一であっても異なってもよく、環AはX₁ ~ X₆ で定義される基と同様の置換基を有していてもよい。) ここで、R¹ ~ R¹⁰ は置換基を有していてもよく、置換基の例として、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボキシ基、スルホン酸基、ニトロ基等を挙げることができる。これらの置換基は、さらにハロゲン原子、メチル基等によって置換されていてもよい。

40

【0013】

また本発明は、前記の金属配位化合物を、共役あるいは非共役ポリマーに混合あるいは

50

共重合させたポリマー組成物に関する。

【0014】

また本発明は、前記の金属配位化合物、または前記のポリマー組成物を用いて作製された有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の金属配位化合物は、例えば、発光特性に優れた有機EL素子用材料として好適である。これらは、中でも、発光色の短波長化、長寿命化に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

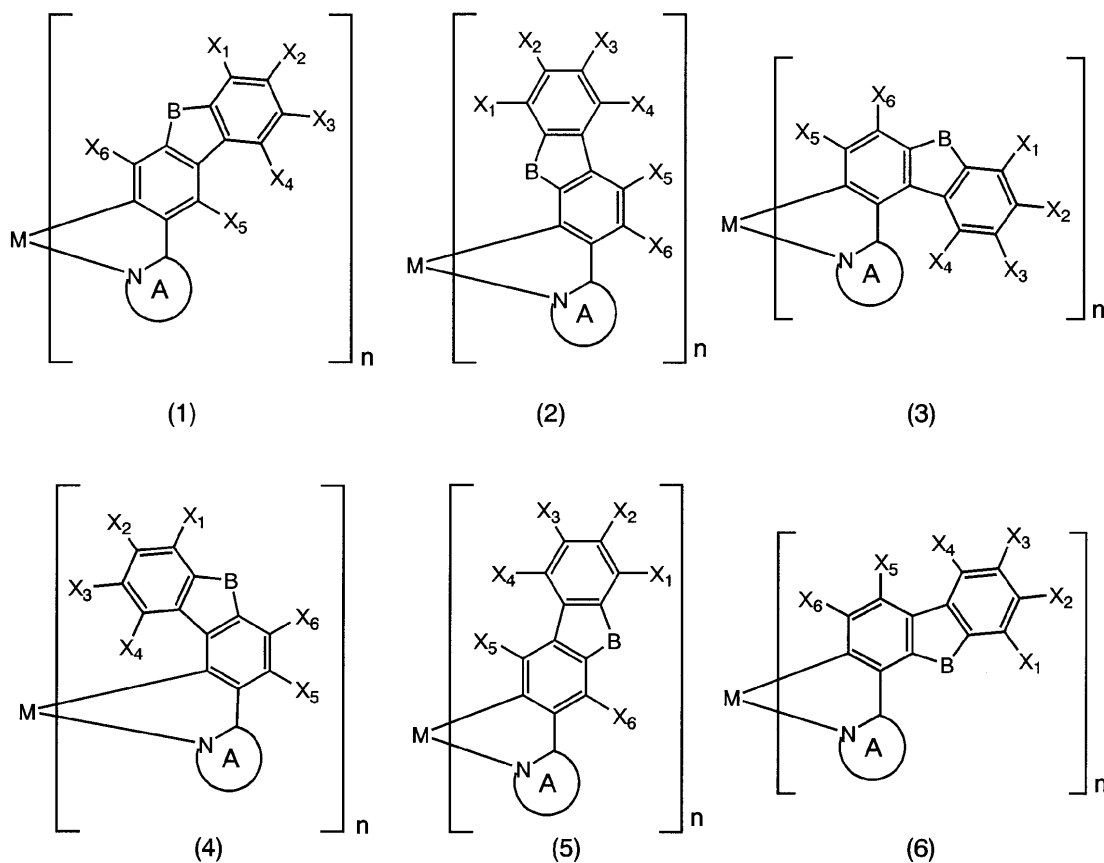
【0016】

有機ELにおいて、青色から赤色に至るりん光発光を得るためには、最低励起状態のエネルギーレベルを変えることが必要である。また、一般に励起三重項状態の寿命が励起一重項の寿命に比べて長く、分子が高エネルギー状態に長く留まるため、周辺物質との反応、分子自体の構造変化、励起子同士の反応などが起こるため、りん光発光素子の駆動寿命が短かったのではないかと考えられている。

【0017】

そこで、本発明者らは種々の検討を行い、下記式(1)~(6)で示される金属配位化合物が、青色から赤色に至るりん光発光を有し、駆動寿命も長いりん光発光材料になることを見出した。

【化2】



B : >O, >S, >C=O, >SO₂, >CR₂

【0018】

(式中、MはIr、Rh、Ru、Os、PdまたはPtであり、nは2または3である。MがIr、Rh、RuまたはOsであって、nが2の場合、Mにはさらに他の二座配位子が結合する。環AはMに結合した窒素原子を含む環状化合物である。X₁ ~ X₆およびRはそれぞれ独立に -R¹、-OR²、-SR³、-OCOR⁴、-COOR⁵、-SiR⁶R⁷R⁸、および-NR⁹R¹⁰ (ただし、R¹ ~ R¹⁰は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1 ~ 22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル基、炭素数6 ~ 21個のアリール基、炭素数2 ~ 20のヘテロアリール基もしくは炭素数7 ~ 21のアラルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換ヘテロアリール基、ハロゲン置換アラルキル基を表し、R¹ ~ R¹⁰はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)からなる群から選択される置換基であって、また、X₁ ~ X₆は同一であっても異なってもよく、環AはX₁ ~ X₆で定義される基と同様の置換基を有していてもよい。)ここで、R¹ ~ R¹⁰は置換基を有していてもよく、置換基の例として、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基等を挙げることができる。これらの置換基は、さらにハロゲン原子、メチル基等によって置換されていてもよい。

10

【0019】

以下にX₁ ~ X₆及びRで表される置換基の例を示すが、本発明においては、以下に限定されるものではない。

20

【0020】

-R¹の例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、ジフェニルメチル基、スチリル基、シンナミル基、ピフェニル残基、ターフェニル残基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、フラン残基、チオフエン残基、ピロール残基、オキサゾール残基、チアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、ピリミジン残基、ピラジン残基、トリアジン残基、キノリン残基、キノキサリン残基またはこれらがフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等で置換されたハロゲン置換体を挙げることができる。-OR²の例としては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基を挙げることができる。-SR³の例としては、メルカプト基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基を挙げることができる。-OCOR⁴の例としては、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基を挙げることができる。-COOR⁵の例としては、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。-SiR⁶R⁷R⁸の例としては、シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。-NR⁹R¹⁰の例としては、アミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジイソプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基等を挙げることができる。

30

40

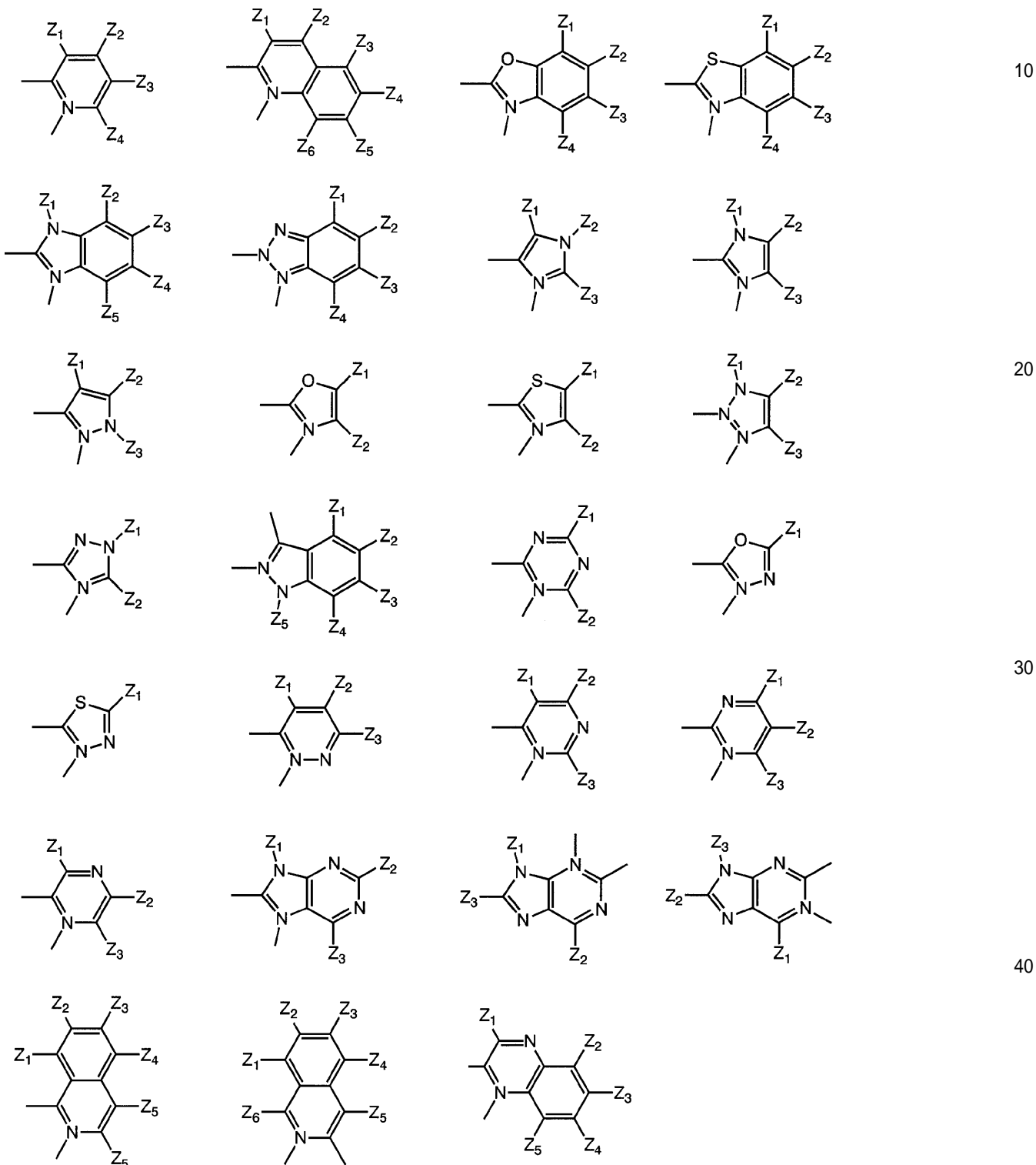
【0021】

また、環Aが、以下に示す構造を有する環状化合物のいずれかであることが好ましく、

50

$X_1 \sim X_6$ (以下、まとめて置換基 X_n と表記する。) で定義される基と同様の置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、ベンゾピラゾール、トリアジンまたはイソキノリンであることが好ましく、 X_n で定義される基と同様の置換基を有していてもよいピリジン、キノリンまたはイソキノリンであることがより好ましい。

【化3】



【0022】

(ここで $Z_1 \sim Z_6$ は、それぞれ独立に $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 、および $-NR^9R^{10}$ (ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル基、炭素数6~21個のアリール基、炭素数2~20のヘテロアリール基もしくは炭素数7~21のアラルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換ヘテロアリール基、ハロゲン置換アラルキル基を表し、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)からなる群から選択される置換基であって、また、 $Z_1 \sim Z_6$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)ここで、 $R^1 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例として、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基等を挙げることができる。これらの置換基は、さらにハロゲン原子、メチル基等によって置換されていてもよい。

10

【0023】

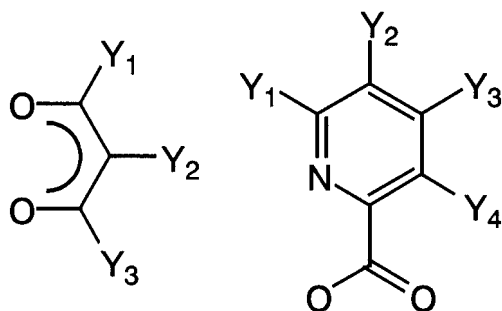
また、本発明において、式(1)~(6)中、MはIrであることが好ましい。

【0024】

金属MがIr、Rh、Ru、Osの場合で、 $n=2$ の場合、金属Mに結合するもう一つの配位子は、以下に示す構造を有する化合物のいずれかであることが好ましい。

20

【化4】



30

【0025】

(ここで $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ独立に $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 、および $-NR^9R^{10}$ (ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル基、炭素数6~21個のアリール基、炭素数2~20のヘテロアリール基もしくは炭素数7~21のアラルキル基又はそれらの水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換ヘテロアリール基、ハロゲン置換アラルキル基を表し、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)からなる群から選択される置換基であって、また、 $Y_1 \sim Y_4$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)ここで、 $R^1 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよく、置換基の例として、ハロゲン原子、シアノ基、アルデヒド基、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基等を挙げることができる。これらの置換基は、さらにハロゲン原子、メチル基等によって置換されていてもよい。

40

【0026】

前記式(1)~(6)で示される金属配位化合物において、置換基 X_n 、あるいは、環

50

Aが有するX_nと同様に定義される置換基の少なくとも1つが、青色の発光色が得られるという観点から、ハロゲン原子、シアノ基またはハロゲン置換アルキル基であることが好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基またはトリフルオロメチル基であることがより好ましく、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であることがさらに好ましく、フッ素原子であることが最も好ましい。また、青色から赤色までの発光色の制御が容易であるという観点から、-R、-ORまたは-SRであることが好ましい。置換基X_n、あるいは、環Aが有するX_nと同様に定義される置換基の少なくとも1つが、前記いずれかの置換基を有する場合、他のX_nは水素原子である場合が多いが、さらに他の置換基であってもよい。

【0027】

前記式(1)~(6)で示される金属配位化合物中、合成が容易であるという観点から、式(2)または(5)で示される金属配位化合物であることが好ましい。

10

【0028】

前記式(1)~(6)で示される金属配位化合物中、Bは、青色の発光色が得られるという観点から>C=Oまたは>SO₂であることが好ましく、また、緑色から赤色までの発光波長が得られるという観点から>O、>Sまたは>CR₂であることが好ましい。

【0029】

本発明の金属配位化合物は、りん光性発光を有するものであり、最低励起状態は三重項MLCT(Metal-to-Ligand charge transfer)励起状態か、^{*}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りん光性発光が生じる。

20

【0030】

本発明の発光材料のりん光量子収率は0.1から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~60μsであった。りん光寿命が短いことは、有機EL素子にしたときに発光効率の高効率化の条件となる。つまり、りん光寿命が長いと、励起三重項状態にいる分子の割合が多くなり、高電流密度において、^{*}アニヒレーションに基づく発光効率の低下が生じる。本発明の金属配位化合物は、りん光発光効率が高く発光寿命も短いので有機EL素子の発光材料に適した材料である。

【0031】

また、前記式(1)~(6)で示される金属配位化合物は置換基を様々に変えることにより、最低励起状態のエネルギーレベルが変化し、青色から赤色発光を有する有機ELの発光材料として適している。

30

【0032】

(金属配位化合物の合成方法の詳細な説明)

以下、本発明の金属配位化合物の具体例を用いながら詳細に説明する。

【0033】

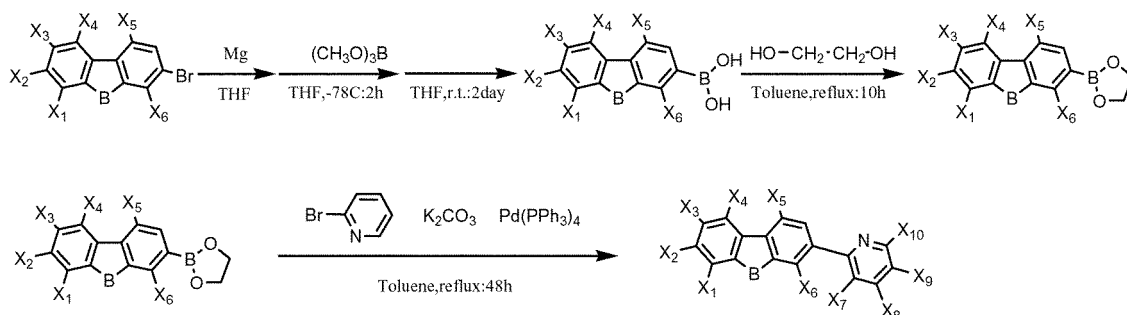
本発明の金属配位化合物は、種々の当業者公知の合成法により製造できる。例えば、S. Lamanskyら., J. Am. Chem. Soc. 2001. 123. に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いられる前記式(1)~(6)で示される金属配位化合物の合成経路の一例(環Aが置換ピリジンの場合)をイリジウム配位化合物を例として示す。なお、ここで説明するのは、以下表1に示した(2)に関するものであるが、他の例示化合物についてもほぼ同じ方法で合成することができる。

40

【0034】

(配位子Lの合成)

【化5】

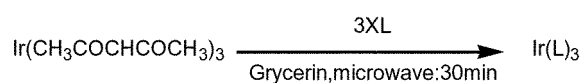


10

【0035】

(イリジウム錯体の合成)

【化6】

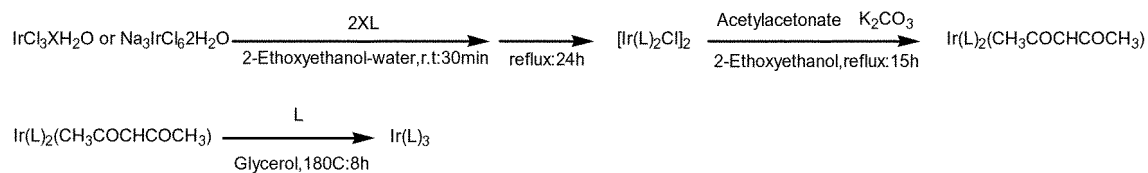


【0036】

または、

20

【化7】



【0037】

金属配位化合物の具体例として、下記に例示化合物を示すが、これらに限定されるものではない。なお、表1中の $X_1 \sim X_4$ は環Aの置換基を表す。

30

【表 1】

表 1

(金属配位化合物の合成具体例)

No	M	n	縮合環 単位	環 A	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	その他 配位子
(1)	Ir	2			H	H	H	H	
(2)	Ir	3			H	H	H	H	-
(3)	Ir	2			H	H	H	H	
(4)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(5)	Ir	3			H	CH ₃	H	H	-
(6)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(7)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(8)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(9)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(10)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(11)	Ir	3			H	H	H	OCH ₃	-
(12)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	

10

20

30

40

(13)	Ir	2			H	H	$N(CH_3)_2$	H	
(14)	Ir	3			H	H	$N(CH_3)_2$	H	-
(15)	Ir	2			H	H	$N(CH_3)_2$	H	
(16)	Ir	2			H	CF_3	H	H	
(17)	Ir	3			H	CF_3	H	H	-
(18)	Ir	2			H	CF_3	H	H	
(19)	Ir	2			H	H	CF_3	H	
(20)	Ir	3			H	H	CF_3	H	-
(21)	Ir	2			H	H	CF_3	H	
(22)	Ir	2			H	H	NO_2	H	
(23)	Ir	3			H	H	NO_2	H	-
(24)	Ir	2			H	H	NO_2	H	
(25)	Ir	2			H	H	F	H	
(26)	Ir	3			H	H	F	H	-

10

20

30

40

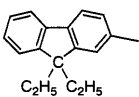
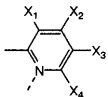
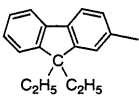
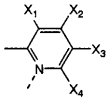

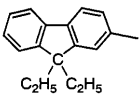
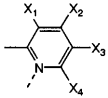

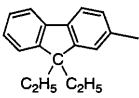
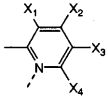
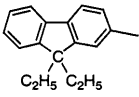
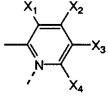

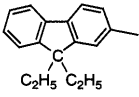
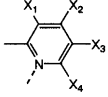

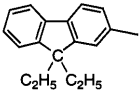
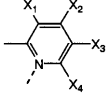
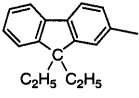
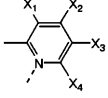

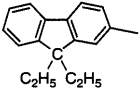
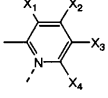

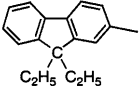
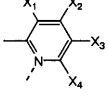
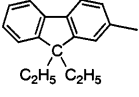
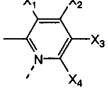

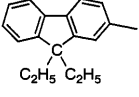
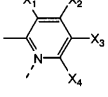

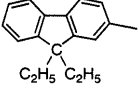
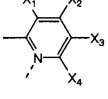
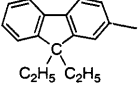
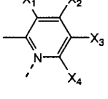

(27)	lr	2			H	H	F	H	
(28)	lr	2			H	H	CN	H	
(29)	lr	3			H	H	CN	H	-
(30)	lr	2			H	H	CN	H	
(31)	lr	2			H	H	H	H	
(32)	lr	3			H	H	H	H	-
(33)	lr	2			H	H	H	H	
(34)	lr	2			H	CH ₃	H	H	
(35)	lr	3			H	CH ₃	H	H	-
(36)	lr	2			H	CH ₃	H	H	
(37)	lr	2			H	H	CH ₃	H	
(38)	lr	3			H	H	CH ₃	H	-
(39)	lr	2			H	H	CH ₃	H	
(40)	lr	2			H	H	H	OCH ₃	

10

20

30

40

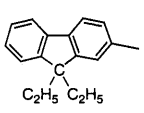
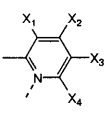
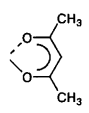
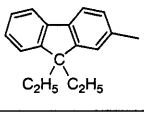
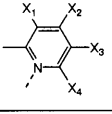
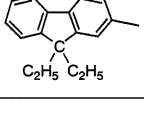
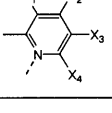
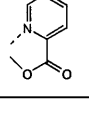
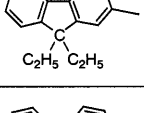
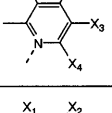
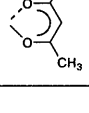
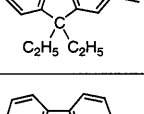
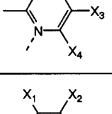
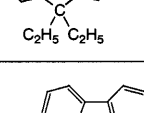
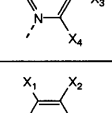
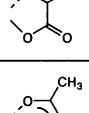
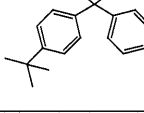
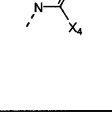
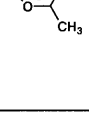
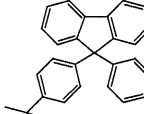
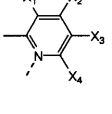
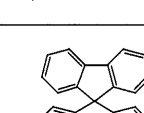
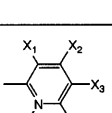
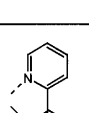
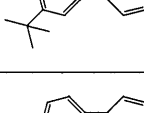
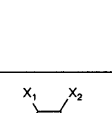
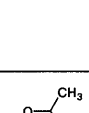
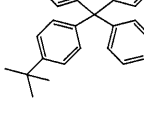
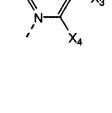
(41)	Ir	3			H	H	H	OCH ₃	-
(42)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(43)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(44)	Ir	3			H	H	N(CH ₃) ₂	H	-
(45)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(46)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(47)	Ir	3			H	CF ₃	H	H	-
(48)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(49)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(50)	Ir	3			H	H	CF ₃	H	-
(51)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(52)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(53)	Ir	3			H	H	NO ₂	H	-
(54)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	

10

20

30

40

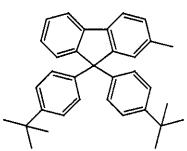
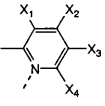
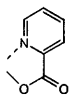
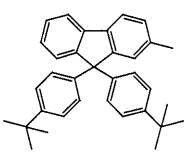
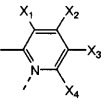
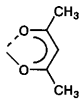
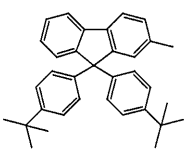
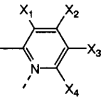
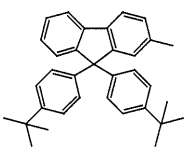
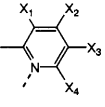
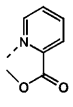
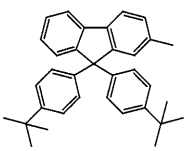
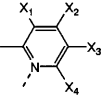
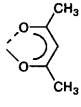
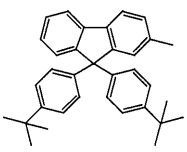
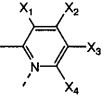
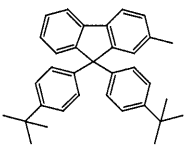
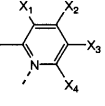
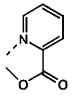
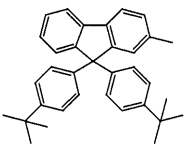
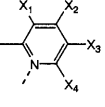
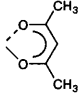
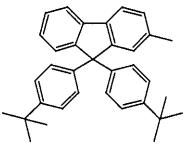
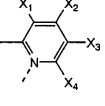
(55)	Ir	2			H	H	F	H	
(56)	Ir	3			H	H	F	H	-
(57)	Ir	2			H	H	F	H	
(58)	Ir	2			H	H	CN	H	
(59)	Ir	3			H	H	CN	H	-
(60)	Ir	2			H	H	CN	H	
(61)	Ir	2			H	H	H	H	
(62)	Ir	3			H	H	H	H	-
(63)	Ir	2			H	H	H	H	
(64)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(65)	Ir	3			H	CH ₃	H	H	-

10

20

30

40

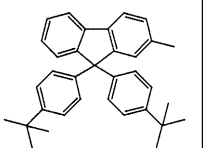
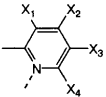

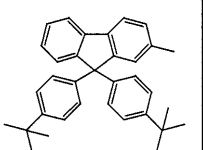
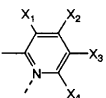

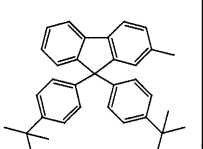
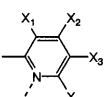
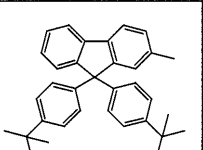
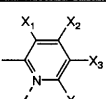

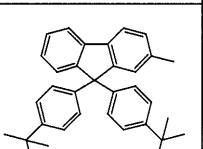
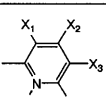

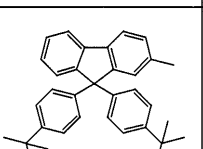
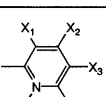
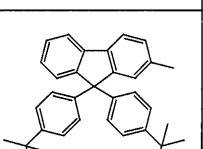
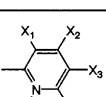

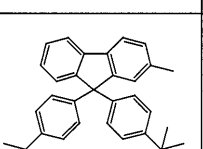
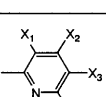

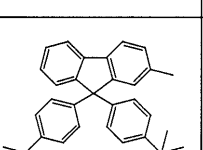
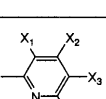
(66)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(67)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(68)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(69)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(70)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(71)	Ir	3			H	H	H	OCH ₃	-
(72)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(73)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(74)	Ir	3			H	H	N(CH ₃) ₂	H	-

10

20

30

40

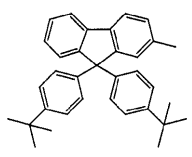
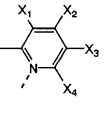
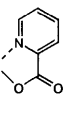
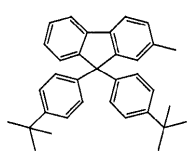
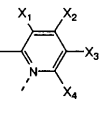
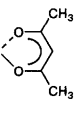
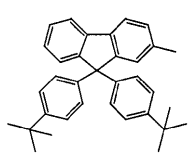
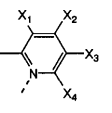
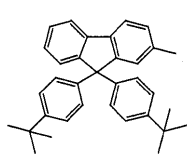
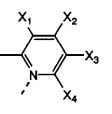
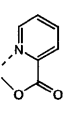
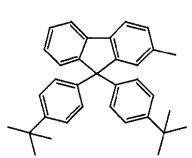
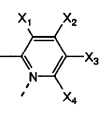
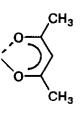
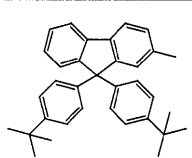
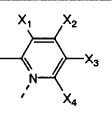
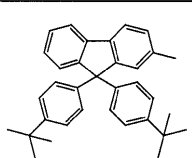
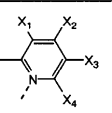
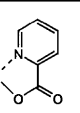
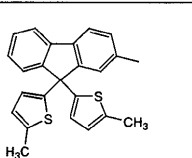
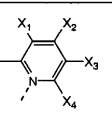
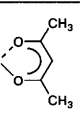
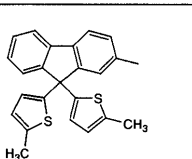
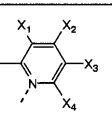
(75)	Ir	2			H	H	$N(CH_3)_2$	H	
(76)	Ir	2			H	CF_3	H	H	
(77)	Ir	3			H	CF_3	H	H	-
(78)	Ir	2			H	CF_3	H	H	
(79)	Ir	2			H	H	CF_3	H	
(80)	Ir	3			H	H	CF_3	H	-
(81)	Ir	2			H	H	CF_3	H	
(82)	Ir	2			H	H	NO_2	H	
(83)	Ir	3			H	H	NO_2	H	-

10

20

30

40

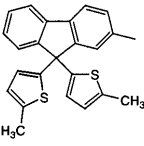
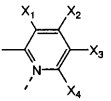

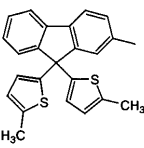
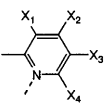

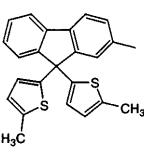
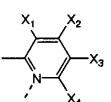
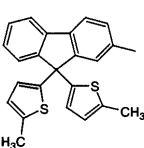
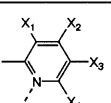

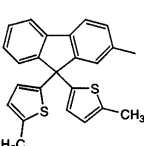
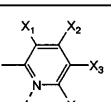

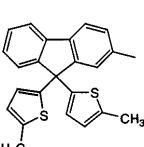
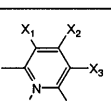
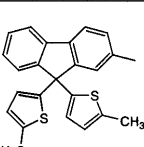
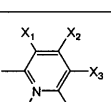

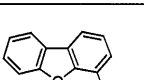
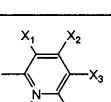

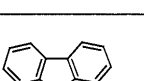
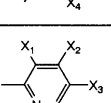
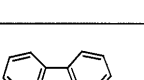
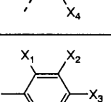

(84)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(85)	Ir	2			H	H	F	H	
(86)	Ir	3			H	H	F	H	-
(87)	Ir	2			H	H	F	H	
(88)	Ir	2			H	H	CN	H	
(89)	Ir	3			H	H	CN	H	-
(90)	Ir	2			H	H	CN	H	
(91)	Ir	2			H	H	H	H	
(92)	Ir	3			H	H	H	H	-

10

20

30

40

(93)	Ir	2			H	H	H	H	
(94)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(95)	Ir	3			H	CH ₃	H	H	-
(96)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(97)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(98)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(99)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(100)	Ir	2			H	H	H	H	
(101)	Ir	3			H	H	H	H	-
(102)	Ir	2			H	H	H	H	

10

20

30

40

(103)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(104)	Ir	3			H	CH ₃	H	H	-
(105)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(106)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(107)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(108)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(109)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(110)	Ir	3			H	H	H	OCH ₃	-
(111)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(112)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(113)	Ir	3			H	H	N(CH ₃) ₂	H	-
(114)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(116)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(117)	Ir	3			H	CF ₃	H	H	-

10

20

30

40

(118)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(119)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(120)	Ir	3			H	H	CF ₃	H	-
(121)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(122)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(123)	Ir	3			H	H	NO ₂	H	-
(124)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(125)	Ir	2			H	H	F	H	
(126)	Ir	3			H	H	F	H	-
(127)	Ir	2			H	H	F	H	
(128)	Ir	2			H	H	CN	H	
(129)	Ir	3			H	H	CN	H	-
(130)	Ir	2			H	H	CN	H	
(131)	Ir	2			H	H	H	H	

10

20

30

40

(132)	Ir	3			H	H	H	H	-
(133)	Ir	2			H	H	H	H	
(134)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(135)	Ir	3			H	CH ₃	H	H	-
(136)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(137)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(138)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(139)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(140)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(141)	Ir	3			H	H	H	OCH ₃	-
(142)	Ir	2			H	H	H	OCH ₃	
(143)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	
(144)	Ir	3			H	H	N(CH ₃) ₂	H	-
(145)	Ir	2			H	H	N(CH ₃) ₂	H	

10

20

30

40

(146)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(147)	Ir	3			H	CF ₃	H	H	—
(148)	Ir	2			H	CF ₃	H	H	
(149)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(150)	Ir	3			H	H	CF ₃	H	—
(151)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(152)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(153)	Ir	3			H	H	NO ₂	H	—
(154)	Ir	2			H	H	NO ₂	H	
(155)	Ir	2			H	H	F	H	
(156)	Ir	3			H	H	F	H	—
(157)	Ir	2			H	H	F	H	
(158)	Ir	2			H	H	CN	H	
(159)	Ir	3			H	H	CN	H	—

10

20

30

40

(160)	Ir	2			H	H	CN	H	
(161)	Ir	2			H	H	H	H	
(162)	Ir	3			H	H	H	H	-
(163)	Ir	2			H	H	H	H	
(164)	Rh	2			H	H	CH ₃	H	
(165)	Rh	3			H	H	CH ₃	H	-
(166)	Rh	2			H	H	CH ₃	H	
(167)	Ru	2			H	H	CH ₃	H	
(168)	Ru	3			H	H	CH ₃	H	-
(169)	Ru	2			H	H	CH ₃	H	
(170)	Os	2			H	H	CH ₃	H	
(171)	Os	3			H	H	CH ₃	H	-
(172)	Os	2			H	H	CH ₃	H	
(173)	Pd	2			H	H	CH ₃	H	-

10

20

30

40

(174)	Pd	2			H	H	CH ₃	H	-
(175)	Pt	2			H	H	CH ₃	H	-
(176)	Pt	2			H	H	CH ₃	H	-
(177)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(178)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(179)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(180)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(181)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(182)	Ir	2			H	H	CH ₃	H	
(183)	Ir	3			H	H	H	H	-
(184)	Ir	3			H	H	H	H	-
(185)	Ir	3			H	H	H	H	-
(186)	Ir	3			H				-

10

20

30

40

(187)	Ir	3			H	H	H	H	-
(188)	Ir	3			H	H	H	H	-
(189)	Ir	2			H	H	H	H	
(190)	Ir	3			H	H	H	H	
(191)	Ir	2			H	H	H	H	
(192)	Ir	2			H				

10

20

【0053】

本発明の金属配位化合物は、エレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用できる。活性層とは、層が電界の適用時に発光し得るもの（発光層）、または、電荷の注入もしくは電荷の移動を改良するもの（電荷注入層または電荷移動層）を意味する。ここで、電荷とは負または正の電荷をいう。活性層の膜厚は、10～100nmであることが好ましく、より好ましくは20～60nm、さらに好ましくは20～40nmである。

30

【0054】

本発明の金属配位化合物は、それ以外の材料と混合して使用してもよい。また、本発明の金属配位化合物を用いたエレクトロルミネセンス素子は、上記の金属配位化合物以外の材料を含む層が本発明の金属配位化合物を含む活性層と積層されていてもよい。本発明の金属配位化合物と混合して用いてもよい材料としては、正孔注入および/または正孔移動材料、電子注入および/または電子移動材料、発光材料、バインダーポリマーなどの公知のものが使用できる。混合する材料としては、高分子材料でも、低分子材料でもかまわない。

40

【0055】

正孔注入および/または正孔移動材料に使用可能なものとしては、アリアルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、カルバゾール系化合物、高分子量アリアルアミン、ポリアニリン、ポリチオフェン、などの材料およびそれらを高分子化した材料が例示される。電子注入および/または電子移動材料に使用可能なものとしては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾキノリン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、金属キレート錯体化合物、などの材料およびそれらを高分子化した材料が例示される。発光材料に使用可能なものとしては、アリアルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、キナクリドン誘導体、ピラゾリン誘導

50

体、アントラセン誘導体、ルブレン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ナフタレン誘導体、金属キレート錯体、IrやPtなどの中心金属を含む金属錯体、などの材料およびそれらを高分子化した材料、ポリフルオレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、などのポリマー材料が例示される。バインダーポリマーに使用可能なものとしては、特性を著しく低下させないものであれば使用できる。当該バインダーポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリールエーテル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサン、などの材料が例示される。

【0056】

中でも、本発明においては、前記の金属配位化合物、及び必要に応じこれ以外の低分子材料を用い、有機エレクトロルミネセンス素子を製造することができる。

10

【0057】

前記低分子材料の具体例としては、CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)、CDBP(2,2'-dimethyl-4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)、mCP(m-dicarbazole-benzene)などが挙げられる。これらの低分子材料と金属配位化合物の混合の比率は、低分子材料の重量に対し、金属配位化合物1~15重量%、より好ましくは2~10重量%、さらに好ましくは3~8重量%である。金属配位化合物の濃度が低すぎると発光効率が低下する傾向があり、高すぎると金属配位化合物間の相互作用により濃度消光が生じ、発光効率が低下する傾向がある。

【0058】

また、本発明においては、前記の金属配位化合物、並びに共役及び/又は非共役ポリマーを含むポリマー組成物を用い、有機エレクトロルミネセンス素子を製造することができる。本発明において、ポリマー組成物とは、前記の金属配位化合物を、共役及び/又は非共役ポリマーに混合して得た組成物、あるいは前記の金属配位化合物と共役及び/又は非共役ポリマーとを共重合させて得た組成物をいう。

20

【0059】

前記共役及び/又は非共役ポリマーの具体例としては、主骨格として、ポリフルオレン、ポリフェニレン、ポリ(フェニレンビニレン)、ポリチオフェン、ポリキノリン、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール等又はそれらの誘導体の構造を含むポリマー、ユニットとして(即ち、主骨格中の構造だけではなく、側鎖の構造であってもよい)、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、クリセン、ルブレン、ピレン、ペリレン、インデン、アズレン、アダマンタン、フルオレン、フルオレノン、ジベンゾフラン、カルバゾール、ジベンゾチオフェン、フラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、チオフェン、ジオキサラン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、ジオキササン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、トリアジン、トリチアン、ノルボルネン、ベンゾフラン、インドール、ベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、クマリン、シノリン、キノキサリン、アクリジン、フェナントロリン、フェノチアジン、フラボン、トリフェニルアミン、アセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、ピコリン酸、シロール、ポルフィリン等又はそれらの誘導体の構造を含むポリマーなどがあげられる。これらのポリマーと金属配位化合物の混合又は共重合の比率は、ポリマー100重量部に対して金属配位化合物0.1~20重量部とすることが好ましい。

30

40

【0060】

ポリマー組成物に用いられる溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート等を用いることができる。

【0061】

50

本発明の金属配位化合物、又は、ポリマー組成物をエレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用するためには、当業者に公知の方法、例えば、真空蒸着、インクジェット、キャスト、浸漬、印刷またはスピニングなどを用いて基体に薄膜を積層することにより達成することができる。印刷法には、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等がある。このような積層方法は、通常、 $-20 \sim +300$ の温度範囲、好ましくは $10 \sim 100$ 、特に好ましくは $15 \sim 50$ で実施することができる。また、積層されたポリマー溶液の乾燥は、通常、常温乾燥、ホットプレートによる加熱乾燥などで実施することができる。

【0062】

エレクトロルミネセンス素子は、通常、電極の少なくとも1つが透明であるカソードとアノードとの間に、エレクトロルミネセント層（発光層）を含むものである。さらに、1つ以上の電子注入層および/または電子移動層が、エレクトロルミネセント層（発光層）とカソードとの間に挿入され得るもので、さらに、1つ以上の正孔注入層および/または正孔移動層が、エレクトロルミネセント層（発光層）とアノードとの間に挿入され得るものである。カソード材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Mg/Ag、LiFなどの金属または金属合金であるのが好ましい。アノード材料としては、透明基体（例えば、ガラスまたは透明ポリマー）上に、金属（例えば、Au）または金属導電率を有する他の材料、例えば、酸化物（例えば、ITO：酸化インジウム/酸化錫）を使用することもできる。

10

【0063】

電子注入および/または電子移動層には、オキサジアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾキノリン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、金属キレート錯体化合物、などの材料を含む層が挙げられる。

20

【0064】

正孔注入および/または正孔移動層には、銅フタロシアニン、トリフェニルアミン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、カルバゾール系化合物、高分子量アリアルアミン、ポリアニリン、ポリチオフェン、などの材料を含む層が挙げられる。

【実施例】

30

【0065】

本発明を以下の実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、下記に示す実施例の他、上述の本発明の種々の金属配位化合物を用いた場合にも、色純度に優れ、信頼性、発光特性等に優れたエレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

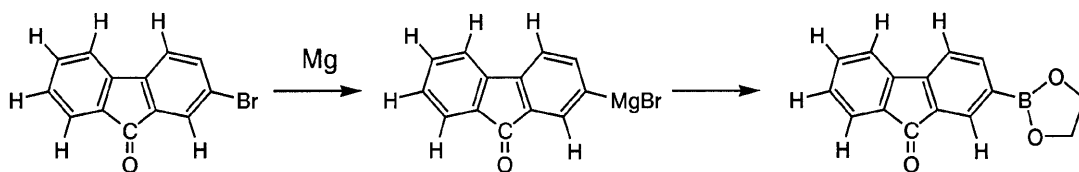
【0066】

実施例1 金属配位化合物(1)の合成

マグネシウム(1.9g、80mmol)のTHF混合物中に、2-ブロモ-9-フルオレノン(30mmol)のTHF溶液を、アルゴン気流下、よく攪拌しながら徐々に加え、グリニヤール試薬を調製した。得られたグリニヤール試薬を、トリメチルホウ酸エステル(300mmol)のTHF溶液に -78 でよく攪拌しながら、2時間かけて徐々に滴下した後、2日間室温で攪拌した。反応混合物を粉碎した氷を含有する5%希硫酸中に注ぎ攪拌した。得られた水溶液をトルエンで抽出し、抽出物を濃縮したところ、無色の固体が得られた。得られた固体をトルエン/アセトン(1/2)から再結晶することにより、無色結晶としてフルオレノン誘導体ポロン酸が得られた(40%)。得られたフルオレノン誘導体ポロン酸(12mmol)と1,2-エタンジオール(30mmol)をトルエン中で10時間還流した後、トルエン/アセトン(1/4)から再結晶したところ、フルオレノン誘導体ポロンエステルが無色結晶として得られた。

40

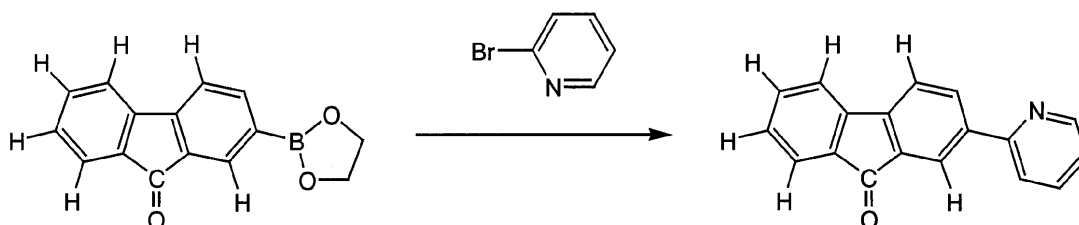
【化 8】



【0067】

2 - プロモピリジン (1 0 m m o l)、フルオレノン誘導体ボロンエステル (1 0 m m o l)、Pd (0) (P P h ₃) ₄ (0 . 2 m m o l) のトルエン溶液に、アルゴン気流下、2 M の K ₂ C O ₃ 水溶液を加え、激しく攪拌しながら 4 8 時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した後、大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、メタノールで洗浄することにより、2 - (2 ' - ピリジル) - 9 - フルオレノンの固体を得た。

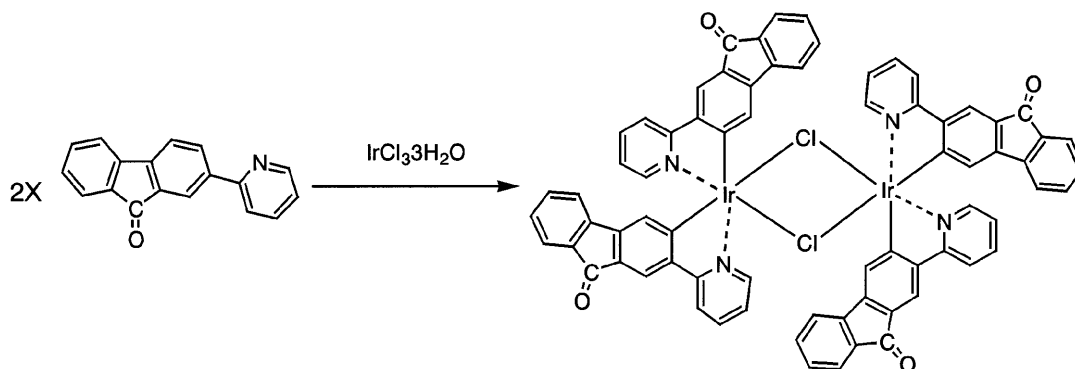
【化 9】



【0068】

2 0 0 m l の 3 つ口フラスコに塩化イリジウム (I I I) (1 . 7 m m o l)、2 - (2 ' - ピリジル) - 9 - フルオレノン (7 . 5 8 m m o l)、エトキシエタノール 5 0 m l と水 2 0 m l を入れ、窒素気流下室温で 3 0 分間攪拌し、その後 2 4 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、エタノール及びアセトンで順次洗浄した。室温で減圧乾燥し、ジ - μ - クロロ - テトラキス [2 - (2 ' - ピリジル) - 9 - フルオレノン - N ¹ ' , C ³] ジイリジウム (I I I) の淡黄色粉末を得た。

【化 1 0】



【0069】

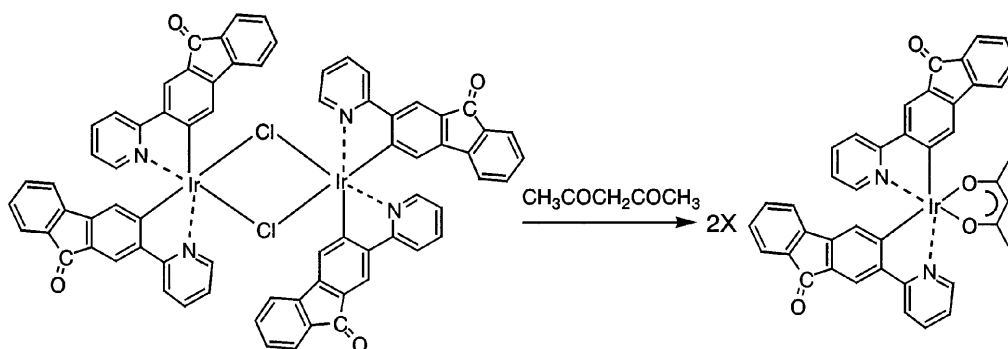
2 0 0 m l の 3 つ口フラスコにエトキシエタノール 7 0 m l、ジ - μ - クロロ - テトラキス [2 - (2 ' - ピリジル) - 9 - フルオレノン - N ¹ ' , C ³] ジイリジウム (I I I) (0 . 7 m m o l)、アセチルアセトン (2 . 1 0 m m o l) と炭酸ナトリウム (9 . 4 3 m m o l) を入れ、窒素気流下室温で攪拌し、その後 1 5 時間還流攪拌した。反応物

を氷冷し、沈殿物を濾取水洗した。この沈殿物をシリカゲルカラムクロマト（溶離液：クロロホルム/メタノール：30/1）で精製し、ビス[2-(2'-ピリジル)-9-フルオレノン-N¹, C³]（アセチルアセトナト）イリジウム（III）の淡黄色粉末を得た。

【0070】

なお、得られた化合物については、NMRスペクトル、IRスペクトル等によりその確認を行った。以下に示す化合物についても同様である。

【化11】



10

20

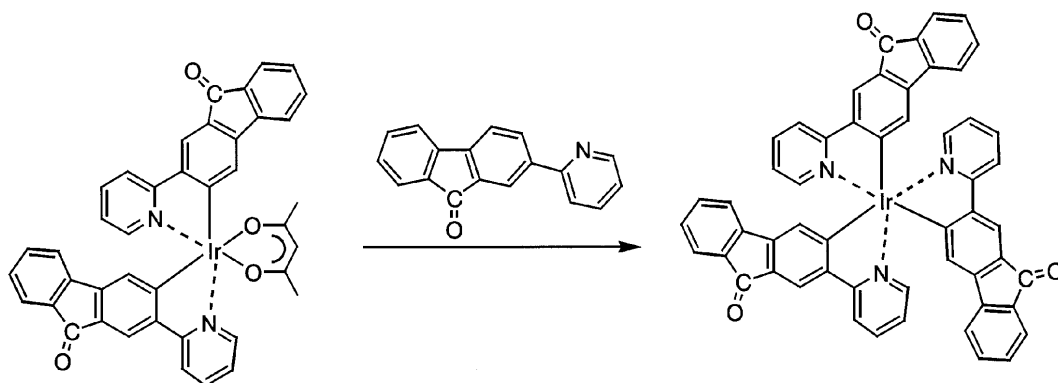
【0071】

実施例2 金属配位化合物(2)の合成

200mlの3つ口フラスコに2-(2'-ピリジル)-9-フルオレノン(1.7mmol)、実施例1で合成したビス[2-(2'-ピリジル)-9-フルオレノン-N¹, C³]（アセチルアセトナト）イリジウム(III)(0.28mmol)とグリセロール55mlを入れ、窒素気流下約180℃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350ml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、トリス[2-(2'-ピリジル)-9-フルオレノン-N¹, C³]イリジウム(III)の淡黄色粉末を得た。

30

【化12】



40

【0072】

実施例3～実施例17

縮合環単位、環A、その他配位子などの出発原料を変更した以外は実施例1及び実施例2の合成方法と同様な方法によって、下記表2に示されるような各種金属錯体化合物を合成した。

50

【表 2】

表 2

No	M	n	縮合環 単位	環 A	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	その他 配位子
(8)	Ir	3			H	H	CH ₃	H	-
(19)	Ir	2			H	H	CF ₃	H	
(32)	Ir	3			H	H	H	H	-
(62)	Ir	3			H	H	H	H	-
(91)	Ir	3			H	H	H	H	
(92)	Ir	2			H	H	H	H	-
(100)	Ir	2			H	H	H	H	
(131)	Ir	2			H	H	H	H	
(132)	Ir	3			H	H	H	H	-
(178)	Ir	2			H	CH ₃	H	H	
(184)	Ir	3			H	H	H	H	-

10

20

30

40

(185)	Ir	3			H	H	H	H	-
(190)	Ir	3			H	H	H	H	
(191)	Ir	2			H	H	H	H	
(192)	Ir	2			H				

10

【0074】

実施例18 有機EL素子の作製

実施例2で得た化合物を用いて、有機層が3層の有機EL素子を作製し、素子特性を評価した。

【0075】

ITO(酸化インジウム錫)を2mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、ホール輸送層として-NPDを、 10^{-5} Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着法にて、膜厚40nm形成した。その上に、実施例の金属配位化合物を前記CBPと重量比が5%になるように共蒸着を行った(膜厚30nm)。さらに、電子輸送層として前記Alq₃を30nm蒸着した。この上に、陰極電極層としてLiFを0.5~2nm、Alを100~150nm蒸着した。

20

【0076】

有機EL素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、発光輝度はトプコン社製SR-3で測定した。ITOを正極、LiF/Alを陰極にして電圧を印加したところ、約6Vで青色発光($\lambda = 450$ nm)が観測された。

30

【0077】

一定電流($50\text{mA}/\text{cm}^2$)で駆動したときの輝度半減時間を測定したところ、200時間であった。

【0078】

比較例1

実施例18で用いた金属配位化合物の代わりにIr(ppy)₃を用いた以外は、実施例18と同様にして有機EL素子を作製した。得られた素子を電源に接続し、ITOを正極、LiF/Alを陰極にして電圧を印加したところ、約6Vで緑色発光($\lambda = 516$ nm)が観測された。

40

【0079】

一定電流($50\text{mA}/\text{cm}^2$)で駆動したときの輝度半減時間を測定したところ、100時間であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 277/66	C 0 7 D 277/66	4 H 0 5 0
C 0 7 D 409/04	C 0 7 D 409/04	
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/14	C 0 9 K 11/06	6 8 0
	H 0 5 B 33/14	B

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 野村 理行

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 森下 芳伊

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 津田 義博

茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01

4C055 AA01 BA02 BA08 BA18 CA01 DA01 GA02

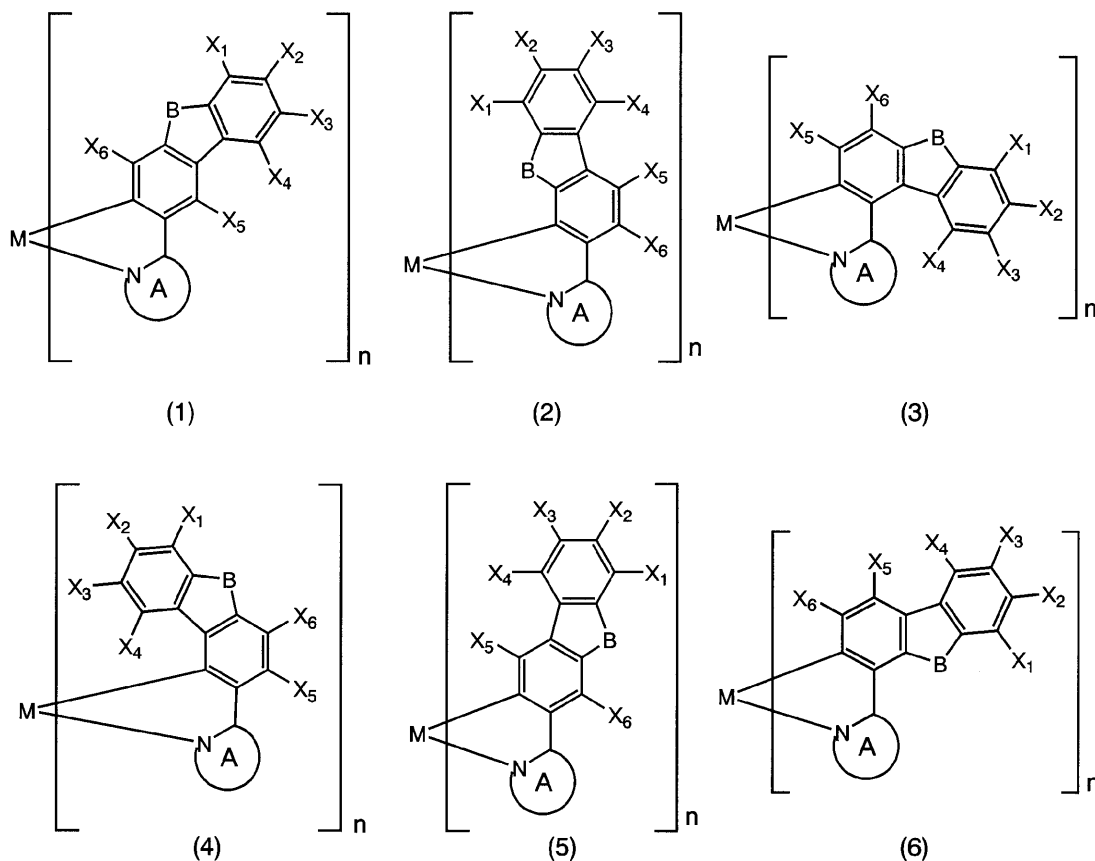
4C056 AA01 AB01 AC02 AD01 AE03 BB02 BC01 BC10

4C063 AA01 BB01 CC92 DD12 EE10

4H006 AA03 AB82

4H050 AA01 AA03 AB91 WB11 WB13 WB14 WB21

【要約の続き】



B : $>O$, $>S$, $>C=O$, $>SO_2$, $>CR_2$

(式中、MはIr、Rh、Ru、Os、PdまたはPtであり、nは2または3である。MがIr、Rh、RuまたはOsであって、nが2の場合、Mにはさらに他の二座配位子が結合する。環AはMに結合した窒素原子を含む環状化合物である。X₁ ~ X₆ およびRは -R¹、-OR²、-SR³、-OCOR⁴、-COOR⁵、-SiR⁶R⁷R⁸、-NR⁹R¹⁰ (R¹ ~ R¹⁰ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン置換されていても良いアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基を表す) からなる群から選択される置換基である。)

【選択図】 なし

专利名称(译)	金属配位化合物，聚合物组合物和使用它们的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2005023072A	公开(公告)日	2005-01-27
申请号	JP2004171704	申请日	2004-06-09
[标]申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
[标]发明人	野村理行 森下芳伊 津田義博		
发明人	野村 理行 森下 芳伊 津田 義博		
IPC分类号	H01L51/50 C07C49/92 C07D213/50 C07D249/18 C07D263/32 C07D277/66 C07D409/04 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07F15/00.E C07C49/92 C07D213/50 C07D249/18.504 C07D263/32 C07D277/66 C07D409/04 C09K11/06.660 C09K11/06.680 H05B33/14.B C07F15/00.ECS.P		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA18 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD01 4C056/AE03 4C056/BB02 4C056/BC01 4C056/BC10 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC92 4C063/DD12 4C063/EE10 4H006/AA03 4H006/AB82 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD61 3K107/DD62 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD80		
代理人(译)	三好秀 伊藤雅一 高桥俊 高松俊夫		
优先权	2003164340 2003-06-09 JP		
其他公开文献	JP4525190B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有从蓝色磷光和蓝色色纯度良好操作寿命的长磷光发病到红色，聚合物组合物的金属配位化合物，以及，提供一种有机耶黑色DEVICE USING这些。由式(1)至(6)中任一个表示的金属配位化合物。嵌入图片(其中M是Ir, Rh, Ru, Os, Pd或Pt, n是2或3.当M是Ir, Rh, Ru或Os且n是2时, M是环A是含有与M. X 1键合到X 6的氮原子的环状化合物, R是a -R 1, - OR 2, - SR 3, - OCOR 4, - COOR 5 9 R 10 7 7 R 8 / SUP> (R 1 ~ - [R 10 是氢原子, 卤素原子, 氰基, 硝基, 可被卤素取代的烷基, 芳基, 杂芳基或芳烷基)。【选择图】无

