

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-524727

(P2005-524727A)

(43) 公表日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C09K 11/06  
C07D 213/53  
C07D 471/04  
H05B 33/14  
// C07F 15/00

F I

C09K 11/06 660  
C07D 213/53 CSP  
C07D 471/04 114Z  
H05B 33/14 B  
C07F 15/00 F

テーマコード(参考)

3K007  
4C055  
4C065  
4H050

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-501422 (P2004-501422)  
(86) (22) 出願日 平成15年3月27日(2003.3.27)  
(85) 翻訳文提出日 平成16年12月28日(2004.12.28)  
(86) 国際出願番号 PCT/CN2003/000221  
(87) 国際公開番号 W02003/093283  
(87) 国際公開日 平成15年11月13日(2003.11.13)  
(31) 優先権主張番号 10/137,272  
(32) 優先日 平成14年5月1日(2002.5.1)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 504404227  
ザ ユニバーシティ オブ ホンコン  
中華人民共和国、ホンコン、ポクフラム  
ロード、エリオットホール、ジー18  
(74) 代理人 100090446  
弁理士 中島 司朗  
(72) 発明者 チェ、チミン  
中華人民共和国、香港特別行政自治区、4  
パーク ロード、パークウェイ コート  
、ブロック エー、5/エフ、フラット  
5

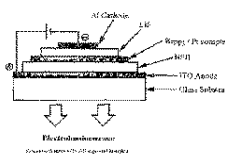
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 DB03 FA01  
4C055 AA01 BA03 BA08 BA16 BA27  
BB04 BB08 CA01 DA06 EA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光材料

(57) 【要約】

quadridentateなONNO型配位子および10族金属から得られ、輝度が高いと共に、熱的に安定して耐湿性を有する発光素材を、有機発光装置における発光ドーパントとして用いた。当該ドーパントは式Iおよび式IIで表される分子構造を有する。それらの式において、Mは10族金属(プラチナを含む)を表し、R<sub>1</sub>~R<sub>14</sub>はそれぞれ、水素;ハロゲン;アルキル;置換アルキル;アリーール;置換アリーールから成るグループから個別に選択され、また、置換基が、ハロゲンと、低アルキルと、そして、認証された供与体および受容体のグループとで成るグループから選択される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ヘテロ構造を有し、電界発光を発生させる有機発光装置における発光層であって、少なくともホスト素材と発光分子とを有し、前記ホスト素材の中でドーパントとして示す、という発光層であり、

前記発光分子は、少なくとも1つのピリジンまたは置換ピリジン族を含んだquadridentateな配位子を有する金属複合体から選択される、という発光層。

## 【請求項2】

前記発光分子は、quadridentateなONNO型の配位子を有した金属複合体から選択され、NNは、2, 2'-ビピリジン、または、置換2, 2'-ビピリジン、または、1, 10-フェナントロリン、または、置換1, 10-フェナントロリンであること、

を特徴とする請求項1に記載の発光層。

## 【請求項3】

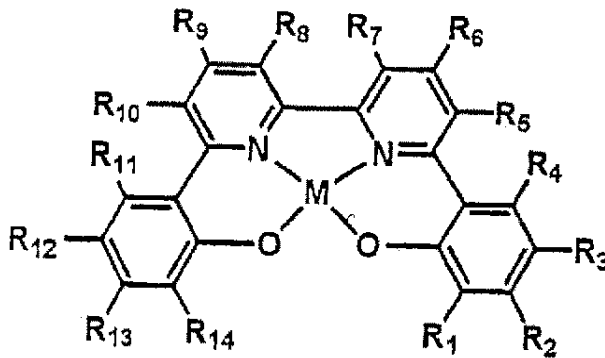
前記金属複合体の金属は10族の中から選択されること、

を特徴とする請求項1に記載の発光層。

## 【請求項4】

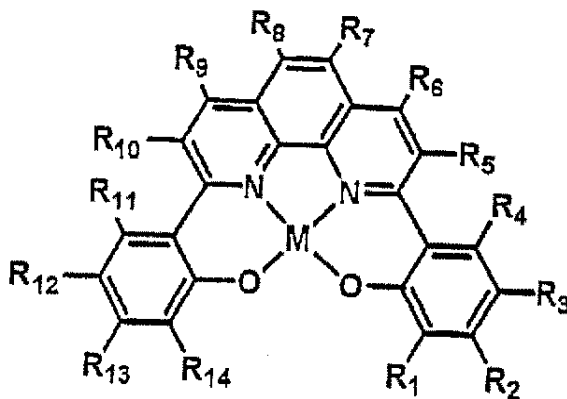
前記発光分子の化学構造は、下に示す式Iおよび式IIで表すことができ、

## 【化8】



I

## 【化9】



II

Mは10族金属（プラチナを含む）を表し、R<sub>1</sub>～R<sub>14</sub>はそれぞれ、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリーール；置換アリーールから成るグループから個別に選択され

、また、置換基が、ハロゲンと、低アルキルと、そして、認証された供与体および受容体のグループとで成るグループから選択されること、

を特徴とする請求項1に記載の発光層。

【請求項5】

前記発光分子は、前記ホスト素材の中に低濃度のドーパントとして提供され、ホスト素材の重量を基準として0.3から2.0重量%を有すること、

を特徴とする請求項4に記載の発光層。

【請求項6】

黄色の電界発光を生じること、

を特徴とする請求項4に記載の発光層。

【請求項7】

請求項5に記載の発光層を有する有機発光装置によって発せられる光(CIE座標)を変える方法。

【請求項8】

前記ホスト素材は、beryllium bis(2-(2'-hydroxyphenyl) pyridine) (Bepp2)であること、

を特徴とする請求項4に記載の発光層。

【請求項9】

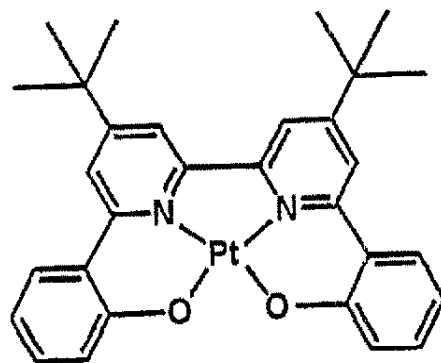
前記ホスト素材および前記発光分子は、昇華蒸着または真空蒸着、または蒸気蒸着、またはスピンコート、あるいはその他の方法によって、薄膜の形で蒸着することが可能であること、

を特徴とする請求項4に記載の発光層。

【請求項10】

請求項4に記載の式Iで表される発光分子であって、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_8$ および $R_{10} \sim R_{14}$ のグループはプロトン原子であり、 $R_6$ および $R_9$ グループはtert-butylのグループであり、Mはプラチナであり、すなわち、

【化9】



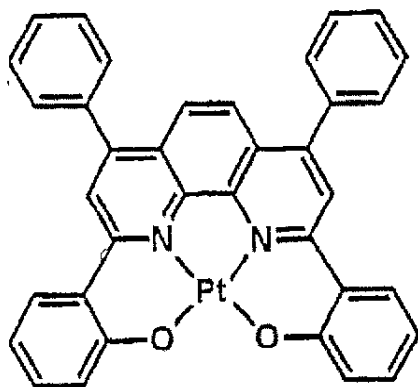
であること、

を特徴とする発光分子。

【請求項11】

請求項4に記載の式IIで表される発光分子であって、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_8$ および $R_{10} \sim R_{14}$ のグループはプロトン原子であり、 $R_6$ および $R_9$ グループはフェニルのグループであり、Mはプラチナであり、すなわち、

【化10】

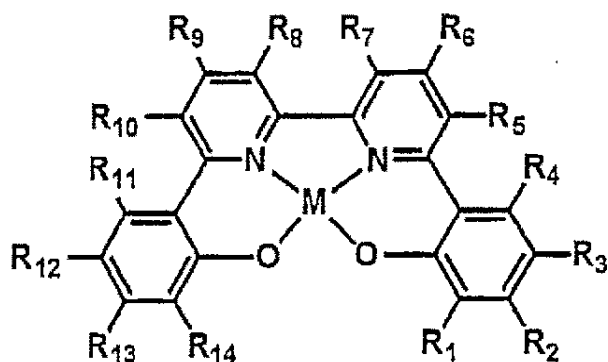


であること、  
を特徴とする発光分子。

【請求項12】

下に示す式Iによって表される構造を有する発光材料を用意する方法であって、

【化12】



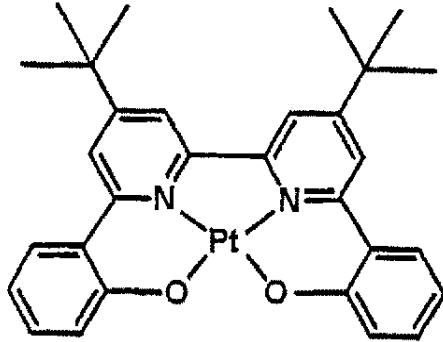
Mは10族金属（プラチナを含む）を表し、 $R_1 \sim R_{14}$ はそれぞれ、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；置換アリールから成るグループから個別に選択され、また、置換基が、ハロゲンと、低アルキルと、そして、認証された供与体および受容体のグループとで成るグループから選択されること、

を特徴とする方法。

【請求項13】

$R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_8$ および $R_{10} \sim R_{14}$ のグループはプロトン原子であり、 $R_6$ および $R_9$ グループはtert-butylのグループであり、Mはプラチナであり、すなわち、

【化13】

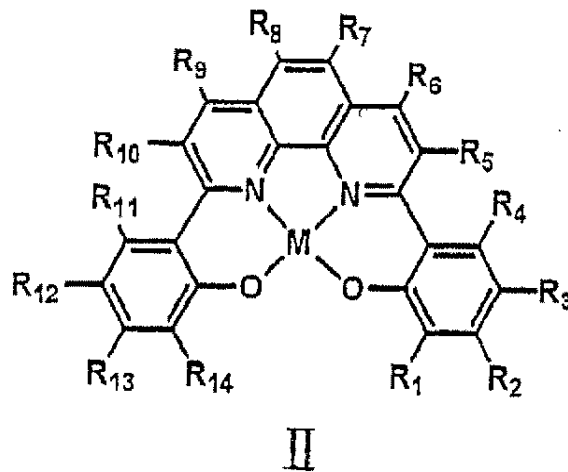


であること、  
を特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】

下に示す式IIによって表される構造を有する発光材料を用意する方法であって、

【化14】

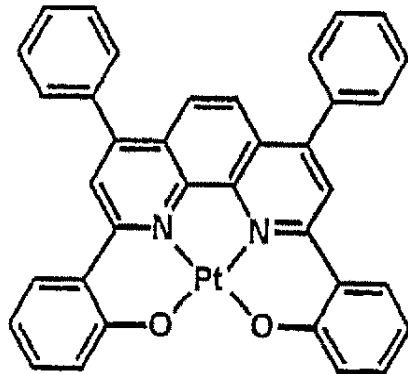


Mは10族金属（プラチナを含む）を表し、 $R_1 \sim R_{14}$ はそれぞれ、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；置換アリールから成るグループから個別に選択され、また、置換基が、ハロゲンと、低アルキルと、そして、認証された供与体および受容体のグループとで成るグループから選択されること、  
を特徴とする方法。

【請求項15】

$R_1 \sim R_5$ 、 $R_7 \sim R_8$ および $R_{10} \sim R_{14}$ のグループはプロトン原子であり、 $R_6$ および $R_9$ グループはフェニルのグループであり、Mはプラチナであり、すなわち、

## 【化15】



であること、  
を特徴とする請求項14に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は発光材料に関し、真空蒸着によって薄膜の形で蒸着させることができ、有機発光装置(OLED)において効果的なドーパントとして用いることができる、という素材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

過去20年にわたる発光ダイオード(LED)の進歩は、もっぱら無機系のものに集中している。これは、初期に開発された有機発光装置(OLED)が、加工や実装の点では貧弱であり製品寿命も短い、という結果にとどまったためである。今日、市場に出ているガリウム砒素ベースのLEDは広く利用でき、ある波長域においては、通常のフィルタ蛍光ランプを超える効率を示す。しかしながら、ディスプレイ技術に用いられる発光材料が進歩する中で、無機半導体素材は、面積の広いアSEMBルディスプレイ(assembled display)には合わなくなっている。

## 【0003】

1960年代、New York Universityにおいて、Popeらは、アントラセン材料を基本とした有機電界発光の論証を行った(J. Chem. Phys. 38, 2042, (1963年))。また、Kodakにおいて、C. W. Tangらがtris(8-hydroxyquinolato) aluminum (Alq3) ベースの薄膜技術を発見した後も(Appl. Phys. Lett. 51, 913, (1987年))、大きな進歩があった。これらのおかげで、新しく、より優れた電界発光材料が連続して発見されることになった。低蛍光分子から複合ポリマーまで、十分な輝度、優れた効率、良好な動作製品寿命、そして、望ましい発色範囲を示すOLEDは数多くある。

## 【0004】

金属複合体を含む有機発光装置は、それらが珍しい化学特性および電気特性を有するため、特別な意味を持つ。重金属を含有する化合物のいくつかは、その高い内部量子効率により、OLEDに関する潜在的利点を示す。従来技術の蛍光物質は、発光ホスト(emissive host)においてドーパントとして用いられている。単一励起子(理論上の最大内部量子効率=25%)は、孔(hole)と電子との再結合の後に形成されて、フォルスタ(Förster)機構を介し双極子間相互作用によって、電界発光を発する(米国特許: 6,310,360号)。一方、重金属複合体については、強力なスピン軌道結合によって、1重項-3重項状態混合を得ることができ、さらにその結果として、OLEDで効率の高い電気燐

光（理論上の内部量子効率 $\geq 100\%$ ）が得られる。（Nature, 395, 151, (1998年); Synthetic Metals, 93, 245, (1998年); Appl. Phys. Lett. 77, 904, (2000年)）。

**【0005】**

しかしながら、一部の燐光素材には問題が内在する。その問題は放出サイトの飽和などであるが、これは、ドーピングレベルが高い場合に強力な分子間相互作用から生じる濃度消光、そして、1重-3重消滅、ならびに過度に長い寿命に起因する（Phys. Rev. B. 60, 14422, (1999年)）。

例えば、quadridentateなアゾメチン-亜鉛複合体は、有機発光装置の青色光エミッタとして用いられてきたが、その輝度は、最高でも約 $1000\text{ cd/m}^2$ に過ぎなかった（Jpn. J. Appl. Phys., 32, L511 (1993年); 米国特許: 第5,432,014号）。

**【0006】**

また、アゾメチン-アルミニウム/ガリウム複合体は、OLEDにおける発光材料として採用されているが、アゾメチン-ガリウム複合体を含む装置の電流密度は、 $10\text{ V}$ において $1\text{ mA/cm}^2$ であり、電気発光は緑がかった青となる（米国特許: 第6,316,130号）。

以上のことから、OLEDにおけるホストとドーパントとの間で効率の良いエネルギー転移を可能とし、その一方で、かなり高いドーピング濃度においても自己消滅をほとんど又は全く生じさせない、という発光ドーパント素材を開発することが求められている。

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明が、その実施の形態において目的とすることには、以下のようなものがある。

先ず、本発明の主たる目的は、新しい発光素材でドーピングした有機発光装置（OLED）を提供することである。当該装置は、ターンオン電圧が低く、輝度および効率が高いものとなる。

また、本発明は、熱的に安定した耐湿性の金属キレート素材であって、公知の厚みの薄い層の形で、蒸着プロセスによって塗布することが可能である、という素材を提供することを目的とする。

**【0008】**

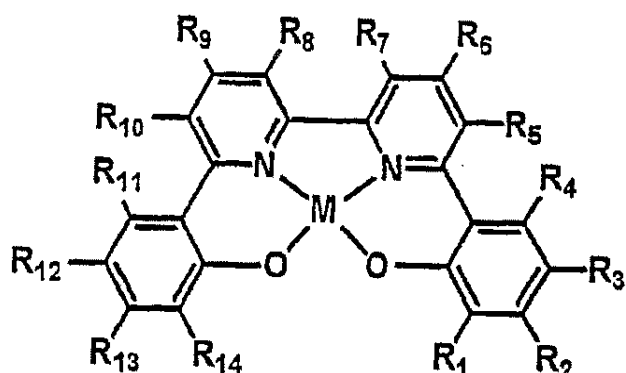
さらに、本発明は、発光装置において低濃度レベルでも使用できる、という高輝度ドーパントの設計に関する。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

そこで、本発明は、以下の式Iおよび式IIに示すように、quadridentateなONNO型配位子および10族金属（プラチナを含む）から得られる新しい発光材料を用意した。

**【0010】**

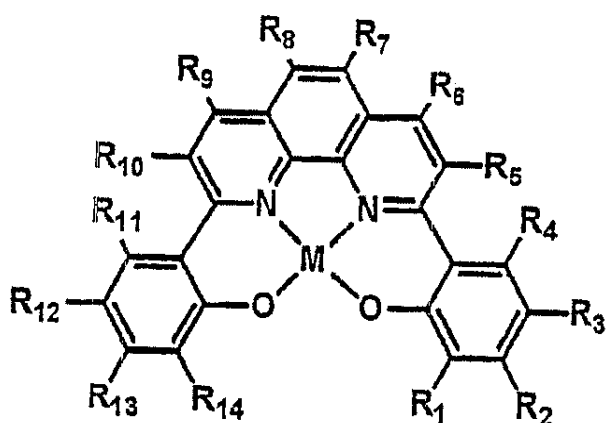
【化1】



I

【0011】

【化2】



II

【0012】

上記の式において、Mは10族金属（プラチナを含む）を表す。R1～R14はそれぞれ、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；置換アリールから成るグループから個別に選択されるが、置換基が、ハロゲン、低（lower）アルキル、そして、認証された（recognized）供与体・受容体グループで成るグループから選択される。

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施の形態は以下のものを含む（ただし、これらに限定はされない）。すなわち、電界発光を生成するためのヘテロ構造を有するOLEDであって、アノード（ITOガラス基板）、正孔輸送層（NPB（ $\alpha$ -naphthylphenylbiphenyl amine））、マトリックス発光層〔ホスト素材（beryllium bis(2-(2'-hydroxyphenyl) pyridine) (Bepp2)）であって、本文の式Iおよび式IIに示す、異なる濃度のドーパントを伴うもの〕、電荷輸送層（フッ化リチウム）、そしてカソード（アルミニウム金属）を含むものである。

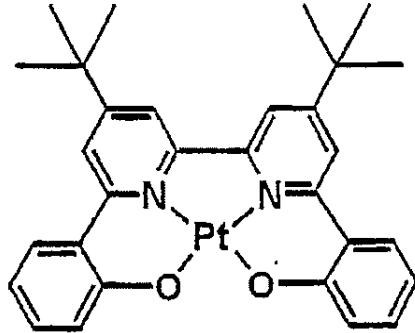
【0014】

ここでのOLEDにおいて、有効なドーパントとなる好適な実施の形態を以下に示す。

【0015】



【化3】



【0016】

本発明は、電界発光装置における発光ドーパントとして利用できる、新しい素材を提供する。また、本発明は、こうした新奇な複合体の合成方法に加え、発光素材としてのそれらの用途も含んでいる。本発明の装置は、ディスプレイ、発光体、標識灯用のディスプレイボード、あるいは、液晶ディスプレイ用の光源の分野に適用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、一般的には、新しい発光材料の合成、スペクトル特性、燐光、発光特性、および、OLEDへのそれらの適用に関する。ここで示す例は、本発明の理解を助けるために示すものであり、いかなる形でも本発明の範囲を限定するものではなく、限定すると解釈されるべきでもない。本発明の範囲は、別途示す特許請求の範囲によって定められる。

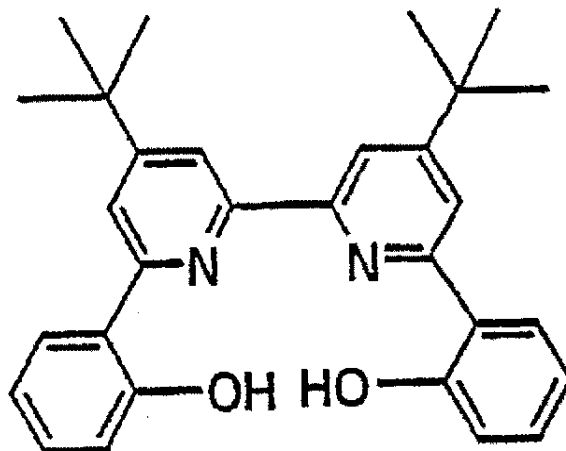
ここでの例が示すのは、配位子1 a、2 aおよびプラチナ複合体1 b、2 bの合成方法である。QuadridentateなONNO型配位子1 a、2 aについては、文献(J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 863, (1998年))にある手順を変更して実施することで用意したものである。ONNO型配位子を用意する方法については、別の例が「米国特許：第6,177,419号」で報告されている。

(例1)

・ 1 aの合成

【0018】

【化4】



1a

【0019】

臭化水素酸(4.7%, 2.0 mL)内で6, 6' - bis(2 - methoxyphenyl) - 4, 4' - bis

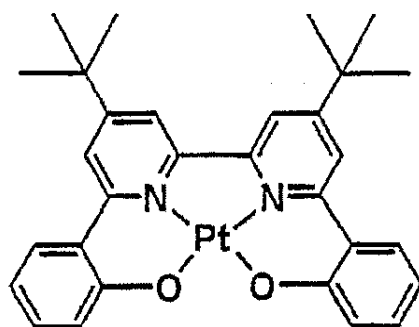
(tert-butyl)-2,2'-bipyridine (1 g) 混合物を12時間還流させた。これを室温まで冷却し、さらに、水飽和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液を用いて室温で中和させた。有機生成物はクロロホルムを用いて抽出し、その抽出物は、脱イオン水(50mL $\times$ 2)で洗浄してから、無水 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の上で乾燥させた。その上で、溶剤を取り除き、固体の残留物を得た。1aの結晶生成物は、メタノール/ジクロロメタン溶液からの再結晶によって得られた。EL-MS (m/z) : 452 [M]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 14.45 (2H, s, OH), 8.16 (2H, d, J=1.4Hz, ArH), 7.97 (2H, d, J=1.3Hz, ArH), 7.90 (2H, dd, J=8.0Hz, J=1.4Hz, ArH), 7.34 (2H, td, J=8.4Hz, J=1.5Hz, ArH), 7.07 (2H, dd, J=8.2Hz, J=1.6Hz, ArH), 6.96 (2H, td, J=8.1Hz, J=1.2Hz, ArH), 1.47 (18H, s, <sup>t</sup>Bu). <sup>13</sup>C NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 163.3, 159.7, 157.5, 152.2, 131.5, 126.5, 119.2, 118.9, 118.4, 116.4, 35.6, 30.6 から再結晶によって得られたものである。

(例2)

・1bの合成

【0020】

【化5】



1b

【0021】

金属複合体1bの合成方法を以下に示す。先ず、 $\text{NaOMe}$  (0.014 g, 0.25 mmol) と配位子1a (0.113 g, 0.25 mmol) との混合物をメタノール (20 mL) の中で2時間かくはんする。このメタノールの懸濁液に、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  (0.25 mmol) のアセトニトリル溶液 (20 mL) を加え、それを24時間の間還流させた。その結果得られる懸濁液をろ過してから、5 mLになるまで濃縮した。そして、ジエチルエーテルを加えると、茶黄色の固体が得られた。ジエチルエーテルをジクロロメタン溶液内に拡散させることで、その粗生成物を再結晶化させると、黄色の結晶がもたらされた。FAB-MS (m/z) : 645 [M]<sup>+</sup>, 1292 (2M<sup>+</sup>+2), 1938 (3M<sup>+</sup>+3). <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 8.32 (d, 2H, J=1.4 Hz, ArH), 8.01 (d, 2H, J=7.25 Hz, ArH), 7.85 (d, 2H, J=1.68 Hz, ArH), 7.48 (dd, 2H, J=7.38 Hz, J=1.13 Hz, ArH), 7.38 (td, 2H, J=5.35, 1.61 Hz, ArH), 6.79 (td, 2H, J=5.40, 1.35 Hz, ArH), 1.54 (s, 18H, <sup>t</sup>Bu). <sup>13</sup>C NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 162.745, 159.105, 155.291, 149.851, 131.269, 128.005, 124.060, 120.465, 120.402, 116.302, 116.148, 30.402, 29.715. FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3086w, 2953m, 1612w, 1528s, 1351s,

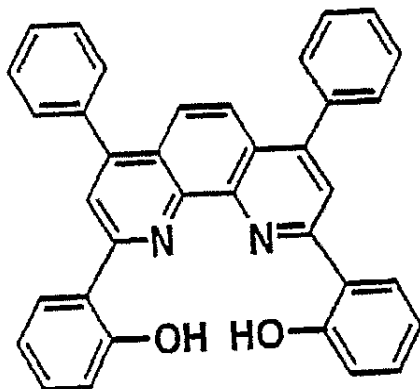
1034m, 885w, 723m。

(例3)

・2aの合成

【0022】

【化6】



2a

【0023】

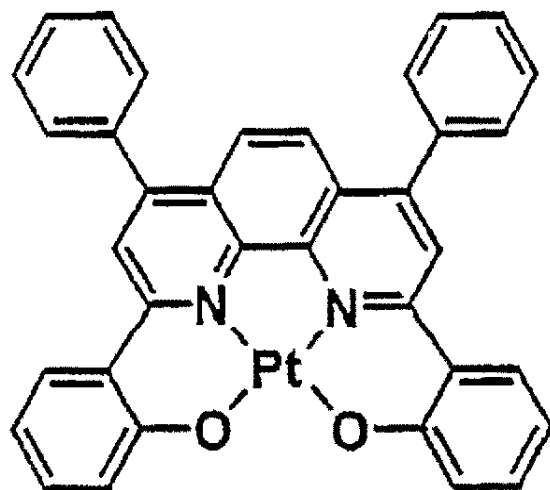
還流凝縮器を備えた100mLの丸底フラスコの中で、2,9-bis(2-methoxyphenyl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(細かく砕いた状態で、2g, 3.7nmol)とピリジニウム塩酸基(4.23g, 37nmol)とを混合した。混合物を窒素流のもとで210℃まで加熱し、その時間は36時間とした。冷却した後に水(30mL)を加え、その水溶液をクロロホルム(3×30mL)で蒸留した。化合有機抽出物を、飽和重炭酸ナトリウム溶液(5×30mL)と水(3×30mL)とで洗浄してから、無水硫酸マグネシウムの上で乾燥させ脱水すると、明るい黄色の固体が得られた。シリカゲル上でnヘキサン:ジクロロメタン(1:2)を溶離液として用いたクロマトグラフィにより、0.99gの黄色固体がもたらされた。FAB-MS(m/z):517[M+H]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm):14.69(2H, s, OH), 8.52(2H, s, ArH), 8.41(2H, dd, J=8.0, 1.3Hz, ArH), 7.90(2H, s, ArH), 7.71(4H, d, J=7.4Hz), 7.64(6H, m, ArH), 7.43(2H, td, J=7.7, 1.5Hz, ArH), 7.10(2H, dd, J=7.4Hz, 1.3Hz, ArH), 7.04(2H, td, J=7.5, 1.3Hz, ArH). <sup>13</sup>C NMR(600MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ=160.5, 157.7, 150.3, 142.8, 137.8, 132.2, 129.6, 128.9, 128.8, 127.1, 125.7, 123.7, 120.6, 119.4, 119.2, 118.9.

(例4)

・2bの合成

【0024】

【化7】



2b

【0025】

$K_2PtCl_4$  (0.08 g, 0.19 nmol) と 2a (0.1 g, 0.19 nmol) とを、氷酢酸 (10 mL) の中で2日間還流させた。冷却の後、生じた懸濁液は、ろ過によって凝縮してから、酢酸および水の順で洗浄し、その後、真空状態で乾燥させた。それによって、茶色の固体が得られた。この粗生成物については、溶離液としてジクロロメタンを用いながら、シリカゲルカラム上でクロマトグラフィによって精製した。生成物を、ジクロロメタン溶液の低速蒸発によって再結晶することで赤色の結晶が得られた。FAB-MS:  $m/z = 710 [M+H]^+$ .  $^1H$  NMR (270 MHz, DMSO- $d_6$ ) 8.81 (2H, s, ArH), 8.56 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, ArH), 8.01 (2H, s, ArH), 7.86 (4H, m, ArH), 7.71 (6H, dd,  $J=4.9, 2.0$  Hz, ArH), 7.44 (2H, t,  $J=7.4$  Hz, ArH), 7.24 (2H, d,  $J=8.2$  Hz, ArH), 6.80 (2H, t,  $J=7.6$  Hz, ArH).

本発明によるプラチナ複合体 1b、2b のスペクトル特性を表 1 に示す。複合体 1b の場合、250~350 nm ( $\epsilon = 38400 - 17500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) に強力な吸収帯が、 $\lambda_{max}$  398 nm ( $\epsilon = 10800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) にやや強い吸収帯が見られる (図 1 参照)。加えて、ca. 480 nm ( $2800 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) にも広い吸収帯が見られる。複合体 2b の場合 (図 1 参照)、 $CH_2Cl_2$  の中で、291~375 nm ( $\epsilon = 39200 - 24700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) にいくつかの振動遷移が見られ、504 nm ( $\epsilon = 7200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) に広い帯域が見られる。

【0026】

【表1】

複合体	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^4 \times \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
1 b	255 (3.80), 315 (1.75), 400 (0.82), 480 (0.25), 505 (0.22)
2 b	291 (3.92), 315 (3.40), 325 (3.23), 352 (2.58), 375 (2.47), 420 (0.52), 488 (0.67), 504 (0.72)

表1:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ における1 bおよび2 bのUV/v i s吸収データ

## 【0027】

溶液中での、そして薄膜の形でのプラチナ複合体1 b、2 bの光ルミネセンス (PL) を表2にまとめた。図2では、複合体1 bの298K無構造発光が、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 内にある場合は595 nmに、薄膜の形では599 nmに、それぞれ見られる。複合体2 bの、溶液内での、そして薄膜の形でのPL特性は、図3に示してある。薄膜の形での2 bの発光最大値は、溶液内にある場合に比べて $1704 \text{ cm}^{-1}$ だけシフトしている。一方、複合体1 b、2 bの寿命は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 内ではそれぞれ $1.9 \mu\text{s}$ 、 $5.3 \mu\text{s}$ となり、発光量子量は (参照基準を $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ とした場合) それぞれ0.1、0.6となる。

## 【0028】

【表2】

複合体(計測媒体/温度)	発光(最大値/nm)	寿命( $\mu\text{s}$ )	量子量
1 b ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/298\text{K}$ )	595	1.9	0.1
1 b (薄膜/298K)	599	—	—
2 b ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/298\text{K}$ )	586	5.3	0.6
2 b (薄膜/298K)	651	—	—

表2: 複合体1 b、2 bの溶液での、および薄膜の形でのPL特性

## 【0029】

図4に示すのは、複合体1 b、2 bのTGAサーモグラフである。これら複合体は両方とも、加熱率 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ の空気やニトロゲンの中でも高い耐熱性を示す。複合体2 bは、ニトロゲンの中では $536^\circ\text{C}$ まで、空気の中では $379^\circ\text{C}$ まで安定している。1 bのオンセット温度は、ニトロゲンの中では $438^\circ\text{C}$ 、空気の中では $382^\circ\text{C}$ である。これらの観測値から分かるのは、これらの発光材料が、OLED準備時の真空蒸着条件では、昇華でき、安定した状態ともなりうる、ということである。

## 【0030】

図5は、本発明による電界発光装置を概略的に示している。本発明の例として、以下の構造を有するOLEDを用意した。すなわち、ITO/NPB ( $\alpha$ -naphthylphenylbiphenyl amine) (500Å)/[複合体1 bの0.3wt% (装置A), 1wt% (装置B), または2wt% (装置C)]: Bep<sub>2</sub> (400Å)/LiF (15Å)/Al (2000Å) である。装置A (1 bの0.3wt%) の組立について以下に述べる。

## (例5)

装置Aは以下のように組み立てる。まず、ガラス基板の上に、 $20 \Omega/\text{square}$ の面積抵

抗を備えるインジウムスズ酸化物 (ITO) の電極を設ける。そこに、500 Åの厚みを有する正孔輸送素材NPB ( $\alpha$ -naphthylphenylbiphenyl amine) を設ける。さらに、0.3 wt %の複合体1 bと青色発光材料Bepp<sub>2</sub> (beryllium bis(2-(2'-hydroxyphenyl) pyridine)との混合物で成る発光層を400 Åの厚みで設ける。そして、15 Åの厚みを有する強化電荷移動層LiF、2000 Åの厚みを有するアルミニウム層を設ける。金属層および有機層は順番に、 $5 \times 10^{-6}$  ミリバールの環境で積層させられ、別々に行われる複数の真空蒸着プロセスにおいては、プロセスとプロセスとの間で真空状態が保たれるようにした。各層は、1秒当たり2 Åまたは5 Åの速度で蒸着させた。装置の発光領域はカソードとアノードとが重なった領域によって形作られており、 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ の大きさとなった。ITOでコートしたガラス製スライドは、有機溶剤(アセトン・イソプロパノール・メタノール)、脱イオン水、それに続いて紫外線オゾンクリーナを用いて洗浄した。装置のELスペクトルおよび「電流密度-電圧-輝度」の特性については、分光光度計とコンピュータ制御直流電源とを用い、それぞれ室温で計測した。

## 【0031】

これらの例の場合、装置外部効率が向上するのは、複合体1 bのドーピング濃度レベルが2から0.3 wt %に調整された場合である。特定の例について、以下の部分でさらに説明する。

## (例6)

図6 (a) および図6 (b) は、複合体1 bのドーピングレベルが0.3 wt %の場合の装置Aの性能を示す。装置が順バイアスの元で駆動される場合には、453 nmと540 nmの2箇所強いEL発光が見られる。また、装置Aに関する電流密度-電圧-輝度特性の曲線も示してある。ターンオン電圧は約6~7 Vである。装置の最大効率は、2849 cd/m<sup>2</sup>の輝度において4.1 cd/Aであった。最大輝度である9325 cd/m<sup>2</sup>は、10 Vの駆動電圧において得られた。装置AのEL色は黄色 (CIE座標: x=0.33, y=0.47) である。

## (例7)

図7 (a) および図7 (b) は、複合体1 bのドーピングレベルが1.0 wt %の場合の装置Bの性能を示す。本装置が示す強いEL発光のピークは546 nmにあり、457 nmには弱発光が見られる。装置Bのオンセット電圧は約6~7 Vであった。効率および最大輝度はそれぞれ、輝度1927 cd/m<sup>2</sup>において1.9 cd/A、9.5 Vの駆動電圧において6563 cd/m<sup>2</sup>であった。装置BのEL色は黄色 (CIE座標: x=0.39, y=0.54) である。

## (例8)

複合体1 bのドーピングレベルが2.0 wt %である装置Cでは、強いEL発光のピークは548 nmに見られ、非常に弱い発光が450 nm周辺に見られる (図8)。EL効率は1.5 cd/Aと検知された。12 Vの駆動電圧では、6450 cd/m<sup>2</sup>の輝度が観測された。装置CのEL色は黄色 (CIE座標: x=0.42, y=0.56) である。

## 【0032】

一般に、5%を超えるドーピングレベルは、有機型または高分子型の発光装置においてドーパント発光を実現すると報告されている。本発明におけるOLEDは、ドーピングレベルが2%の周辺である場合に、実質的に完全な複合体1 bの発光を示す。そして、装置の効率は、複合体のドーピングレベルが2.0 wt %から3.0 wt %に下げられると、1.5 cd/Aから4.1 cd/Aに高まる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】複合体1 b、2 bのCH<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>内での吸収スペクトルを示す図である。

【図2】CH<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>内で298 Kの条件において、薄膜の形での複合体1 bの発光スペクトルを示す図である。

【図3】CH<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>内で298 Kの条件において、薄膜の形での複合体2 bの発光スペクトルを示す図である。

【図4】窒素および空気の下での複合体1b、2bのTGAサーモグラムである。

【図5】本発明におけるOLEDの概略図である。

【図6】(a)複合体1b(ドーピングレベル0.3wt%)を含む装置Aの電界発光スペクトルを示す図である。

【0034】

(b)複合体1b(ドーピングレベル0.3wt%)を含む装置Aの電流密度-電圧-輝度曲線を示す図である。

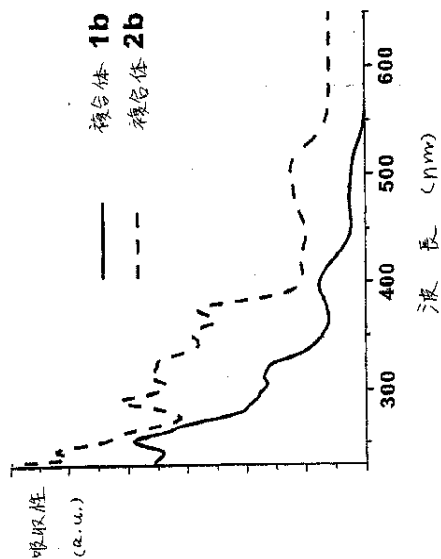
【図7】(a)複合体1b(ドーピングレベル1.0wt%)を含む装置Bの電界発光スペクトルを示す図である。

【0035】

(b)複合体1b(ドーピングレベル1.0wt%)を含む装置Bの電流密度-電圧-輝度曲線を示す図である。

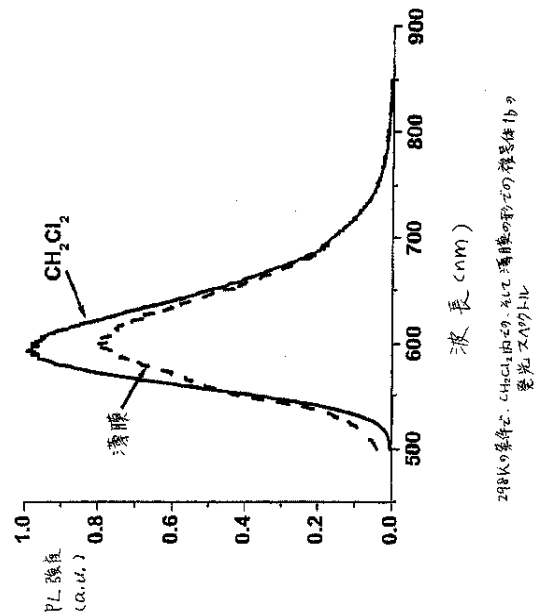
【図8】複合体1b(ドーピングレベル2.0wt%)を含む装置Cの電界発光スペクトルを示す図である。

【図1】

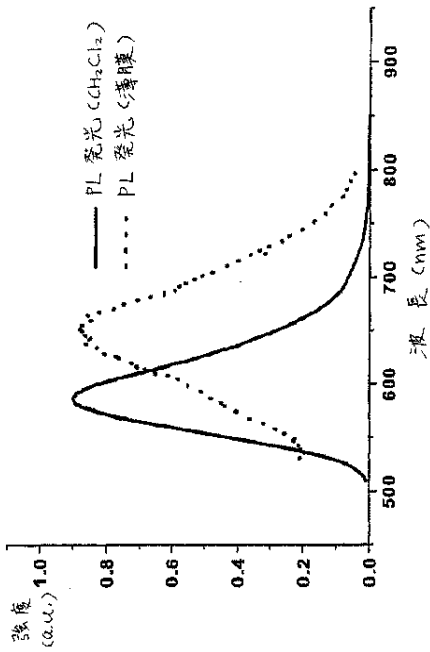


CHCl<sub>3</sub> 中での複合体 1b、2b の吸収スペクトル

【図2】

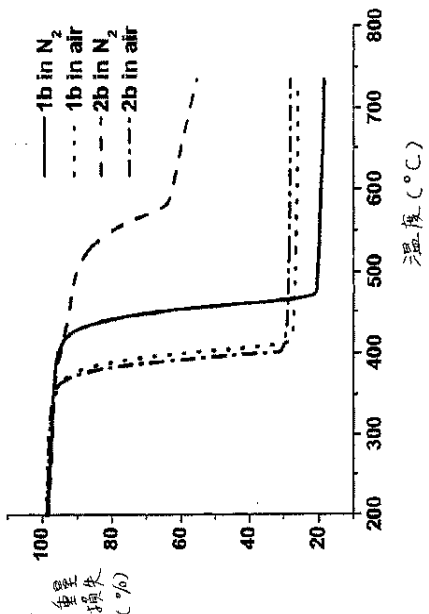


【図3】



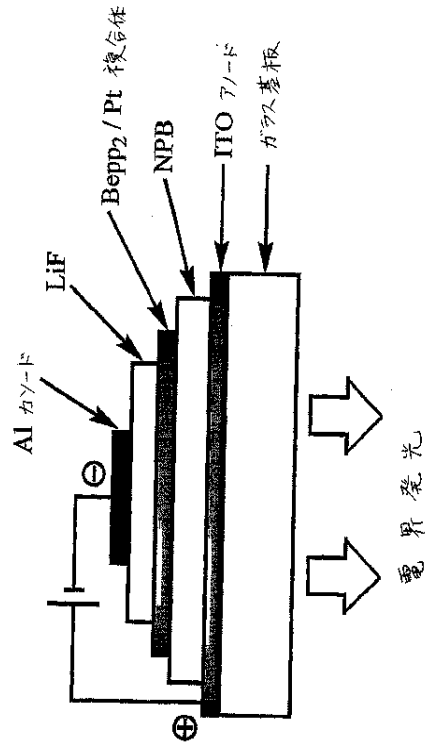
248nmの紫外線でCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>内20.μm×12μm薄膜の発光と薄膜の発光との比較

【図4】



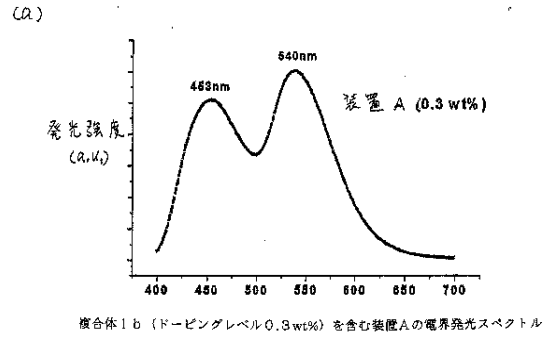
5. 表および空気のときの複合体 1b, 2b の TGA 分析グラフ

【図5】

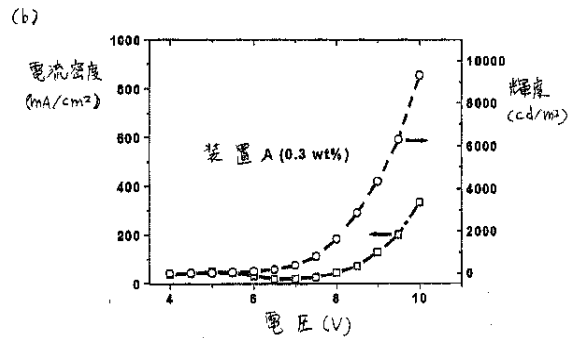


・本発明のOLEDの概略図

【図6】



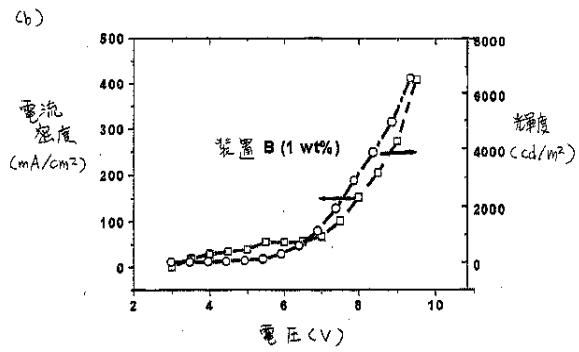
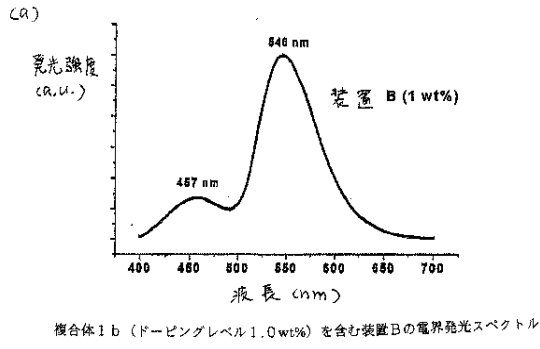
複合体 1 b (ドーピングレベル 0.3 wt%) を含む装置 A の電界発光スペクトル



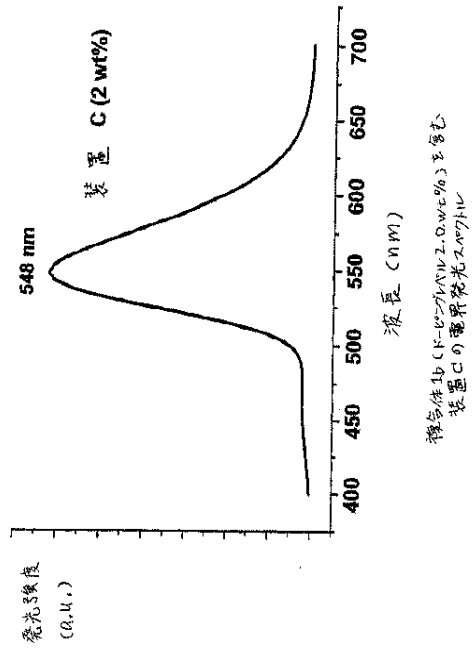
複合体 1 b (ドーピングレベル 0.3 wt%) を含む装置 A の電流密度-電圧-輝度



【図7】



【図8】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN03/00221
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07F15/00		
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)		
WPI: tetradentat*pyridine    CNPAT: 联吡啶*四齿    Chemical Abstract: tetradentat*pyridine		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
None		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI, CNPAT, CA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Chemical Abstracts: 135:152935. published in the year of 2001.	1
A	Tsukada, N. et al, Synthesis and crystal structure of tristed dinuclear $\eta^3$ -allylpalladium complexes containg tetradentate nitrogen ligands	2-15
X	Chemical Abstracts: 134:50644. published in the year of 2000.	1
A	Predetermined chirality at metal centers of various coordination geometries: a chiral cleft ligand for tetrahedral (T-4), square-planar(SP-4), trigonal-bipyramidal(TB-5), square-pyramidal(SPY-5), and octahedral(OC-6) complexes. Mamula, Olimpia et al.	2-15
<input 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 application or patent 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 17.July 2003(17.07.2003)	Date of mailing of the international search report 24 JUL 2003 (24.07.03)	
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Zhang Yidong Telephone No. 86-10-62093107	

(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, BA, 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, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4C065 AA04 AA19 BB09 CC01 DD02 EE02 HH04 JJ01 KK04 LL01  
PP03  
4H050 AA01 AA02 AA03 AB92 BB12 BB14 BB15 BB17 BB21 WB13  
WB14 WB21