

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月14日 (14.12.2006)

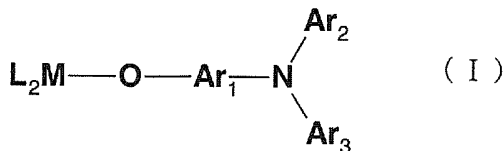
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/132173 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 263/56 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 5/06 (2006.01)
8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6-8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311203
- (22) 国際出願日: 2006年6月5日 (05.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-166581 2005年6月7日 (07.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 敏浩 (YAMAMOTO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6-8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 甲斐 孝弘 (KAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6-8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 古森 正樹 (KOMORI, Masaki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6-8 0 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Fukuoka (JP). 宮崎 浩 (MIYAZAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒
- (74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC METAL COMPLEX AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 有機金属錯体及びこれを用いた有機電界発光素子



represent an optionally substituted aromatic hydrocarbon group or a heteroaromatic group; M represents a trivalent metal; and L represents an arylate ligand containing a heterocyclic moiety having at least one nitrogen atom coordinatable with M as a ring-constituting atom.) This organic metal complex is suitable as a material which constitutes a light-emitting layer of an organic EL device together with a phosphorescent dopant.

(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent device (organic EL device) having an improved luminous efficiency, an adequate driving stability and a simple structure. Also disclosed is an organic metal complex suitable for such an organic electroluminescent device. Specifically disclosed is an organic metal complex represented by the following general formula (I). (I) (In the formula, Ar₁ represents an optionally substituted aromatic hydrocarbon group or a heteroaromatic group; Ar₂ and Ar₃ respectively

(57) 要約: 発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ有機電界発光素子 (有機EL素子) 及びそれに適する有機金属錯体に関する。この有機金属錯体は、下記一般式 (I) で表される。(式中、Ar₁は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は複素芳香族基を示し、Ar₂、Ar₃は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は複素芳香族基を示す。Mは3価の金属を示し、LはMに対し配位結合可能な窒素を少なくとも1つ環構成原子として有する複素環部位を含むアリレート配位子を示す。)。この有機金属錯体は、燐光発光ドープメントと共に有機EL素子の発光層を構成する材料として適する。

WO 2006/132173 A1

明 細 書

有機金属錯体及びこれを用いた有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は有機金属錯体及びこれを用いた有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機物を用いた電界発光素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーとして光を放出する現象を利用する。

[0003] 有機EL素子及びそれに使用される有機EL材料は多数の文献で知られている。また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のために燐光発光ドーパントの開発が多数行われている。

[0004] 本発明に関連する文献としては次の特許文献がある。

特許文献1:特表2003-515897号公報

特許文献2:特開2001-313178号公報

特許文献3:特開2002-305083号公報

特許文献4:特開2002-352957号公報

[0005] 特許文献1は、有機EL素子用の燐光性ドーパントとしての L_2MX 錯体が示されている。ここで、Lは置換ベンゾオキサゾール等であり、Mはイリジウムであり、Xは電子又はホールをトラップする機能を果たす配位子である錯体が好ましいものとして例示されている。そして、発光層に用いるホスト材料として提案されているのは、カルバゾール化合物であり、特に4,4'-N,N-ジカルバゾールビフェニル(CBP)が好ましいとしている。

- [0006] 特許文献2は、燐光性のイリジウム錯体を0.5～8wt%含む発光層を有する有機EL素子を開示している。ここで、イリジウム錯体としてはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)が、発光層に用いるホスト材料としてはCBPが好ましいものとして例示されている。
- [0007] ホスト材は燐光性ドーパントを含まない場合は、蛍光発光のEL素子材料として有用であるが、上記のように燐光発光のEL素子は発光効率が高いという利点がある。そこで、燐光発光のEL素子とする場合は、燐光性ドーパントとの適合性が重要となる。上記CBPを用いると、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送側に流出し、結果としてIr(ppy)₃からの発光効率が低下するという問題点がある。
- [0008] 特許文献3は、燐光発光を利用した有機EL素子であって、7～11族の金属を含む有機金属錯体(1)と $[-A-B-O-]_{n-j} M-L_j$ (ここで、Aはジアゾール環のような複素環であり、Bはベンゼン環のような環であり、Mは1～3族又は12～13族の金属であり、Lは置換基であり、nはMの価数である)で表される有機金属錯体(2)を発光層に含む有機EL素子が開示されている。ここで、有機金属錯体(1)としては、Ir(ppy)₃等のイリジウム錯体や白金錯体等が例示されている。そして、従来のIr(ppy)₃等のイリジウム錯体とCBPのようなホスト材料との組合せからなる発光層では、CBPが結晶化しやすいため膜の安定性が悪く、駆動安定性に問題があるとして、有機金属錯体(2)をホスト材料として提案している。しかしながら、上記のような式で表される有機金属錯体(2)の数は、Lは任意の置換基としているため無限に近いほどあるにも係らず、具体的に使用された有機金属錯体(2)の例は、Aがフェニル置換ベンゾジアゾール環で、Bがベンゼン環で、Mが亜鉛で、nが2で、jが0である錯体と、Aがチアゾール環で、Bがベンゼン環で、Mがベリリウムで、nが2で、jが0である錯体の2例にとどまる。すなわち、任意の置換基Lについての検討はなされていないに等しいといえる。
- [0009] 特許文献4は、燐光発光を利用した有機EL素子であって、発光層に存在させるドーパントとして公知のIr(ppy)₃等のイリジウム錯体、白金錯体等を用い、ホスト材料としてオキサジアゾール基又はトリアゾール基を有する化合物を使用することを開示している。オキサジアゾール基又はトリアゾール基を有する化合物を使用することにより、

湿式法により発光層を形成でき、ホスト材料とドーパントとは十分に混合されて発光むらの少ない高輝度の発光をえることができるとしている。しかしながら、ホスト材料としてのオキサジアゾール基又はトリアゾール基を有する化合物は、金属を含まない化合物のみが開示されているにとどまり、金属錯体であることを教える記載はない。しかも、トリアゾール基を有する化合物として紹介されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)は、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側となる。したがって、正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)₃との相性問題により、Ir(ppy)₃からの発光効率が低下することも考えられる。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(NPB)は、Ir(ppy)₃との相性が悪く、Ir(ppy)₃からNPBにエネルギー遷移が起き、発光効率が低下するという問題がある。

- [0010] 上記の解決手段として、4,4'-ビス(N,N'-(3-トルイル)アミノ)-3,3'-ジメチルビフェニル(HMTPD)のようなIr(ppy)₃からエネルギー遷移が起こらない材料を正孔輸送層として用いる手段が考えられるが、発光効率等の点で優れたものとはいえない。

発明の開示

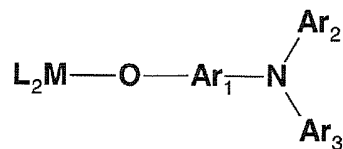
発明が解決しようとする課題

- [0011] 有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した有機EL素子及びそれに適する有機金属錯体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

- [0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、発光層の正孔及び電子のバランスを適正化することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、正孔輸送性の高いトリフェニルアミン骨格を金属錯体に導入することにより、錯体自身の正孔輸送性を向上することができ、その結果、電子と正孔のバランスが適正化され、より広い発光領域を有することが可能となり、発光効率の向上が図れることを見出し、本発明に至ったものである。

[0013] 本発明は、下記一般式(I)で表される有機EL用有機金属錯体である。

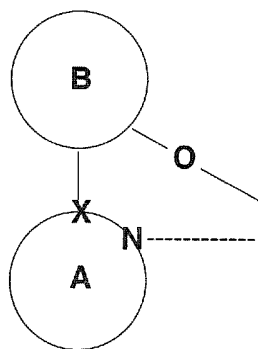


(I)

(式中、 Ar_1 は置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい2価の複素芳香族基を示す。 Ar_2 、 Ar_3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい複素芳香族基を示すが、 Ar_2 と Ar_3 が結合して環を形成することはない。 M は3価の金属を示し、 L は M に対し配位結合可能な窒素を少なくとも1つ環構成原子として有する複素環部位を含む置換基を有してもよいアリレート又はヘテロアリレート配位子を示す。)

[0014] 一般式(I)において、 L としては下記一般式(II)～(IV)で表される配位子が例示される。

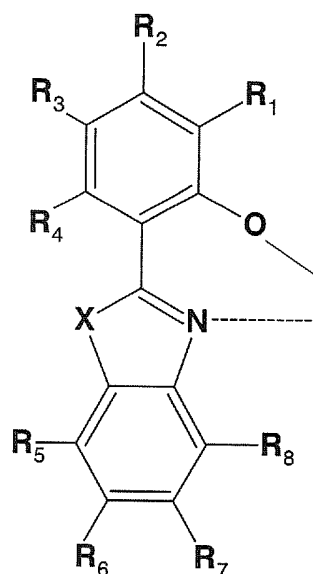
[0015]



(II)

(式中、環Aは置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、環Bは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を示し、環A及び環Bが各々の環において置換基を2以上有する場合は相互に結合して環を構成してもよい。 X は炭素原子又は窒素原子を示す。)

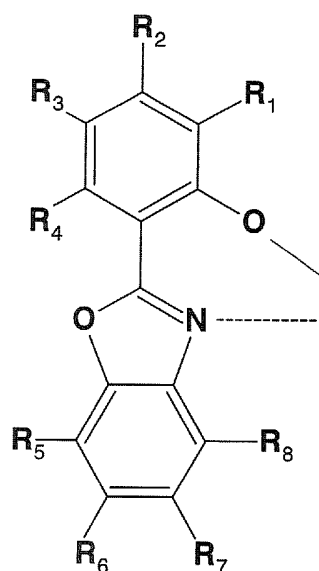
[0016]



(III)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ はH又は任意の置換基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。Xは酸素原子又は硫黄原子を示す。)

[0017]

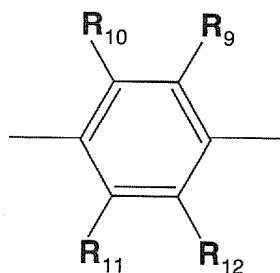


(IV)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリーールアミノ基、ジアルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキ

シル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を示す。)

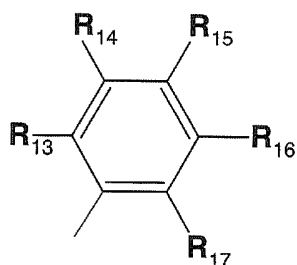
[0018] 一般式(I)において、 Ar_1 としては下記一般式(IX)で表される基が例示される。



(IX)

(式中、 $R_9 \sim R_{12}$ は独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい複素芳香族基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。)

[0019] 一般式(I)において、 Ar_2 、 Ar_3 としては、下記一般式(X)で表される基が例示される。



(X)

(式中、 $R_{13} \sim R_{17}$ は、独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド

基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。）

- [0020] また、本発明は、上記の有機EL用有機金属錯体を含む有機層を有する有機電界発光素子である。この有機EL用有機金属錯体を含む有機層が、更に燐光発光ドープメントを含有する発光層であると燐光発光性の有機EL素子が得られる。
- [0021] 以下、本発明を更に説明する。
- [0022] 本発明の有機金属錯体は前記一般式(I)で表わされる。一般式(I)において、L、Ar₁、Ar₂又はAr₃としては、一般式(II)、(III)、(IV)、(IX)又は(X)で表される基が好ましいものとして挙げられる。また、一般式(III)、(IV)において、R₁～R₈は前記のとおりであるが、好ましくは水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、炭素数1～6のアルキル基が置換してもよいフェニル基である。
- [0023] Ar₁は前記のとおりであるが、置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい2価の複素芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ピリジレン基等の芳香族炭化水素基又は複素芳香族基が好ましく例示され、より好ましくはフェニレン基又は炭素数1～6のアルキル基が置換したフェニレン基が挙げられる。
- [0024] Ar₂、Ar₃は前記のとおりであるが、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基が好ましく例示され、より好ましくはフェニル基、ナフチル基が挙げられる。置換基を有してもよい複素芳香族基としては、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾール基、インドリル基、フリル基等の複素芳香族基が好ましく例示され、より好ましくはピリジル基又はキノリル基が挙げられる。芳香族炭化水素基及び複素芳香族基が置換基を有する場合、置換基としては炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数1～6の低級アルコキシ基、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。
- [0025] なお、Ar₁、Ar₂、Ar₃は、それぞれがNと結合してトリアリールアミン構造を形成する。このトリアリールアミン構造は、ある種の正孔輸送性有機化合物が有する構造であり、かかる正孔輸送性有機化合物からも好ましいAr₁、Ar₂、Ar₃が理解できる。そして、

かかる正孔輸送性有機化合物は、特許文献1～4等において多数知られている。

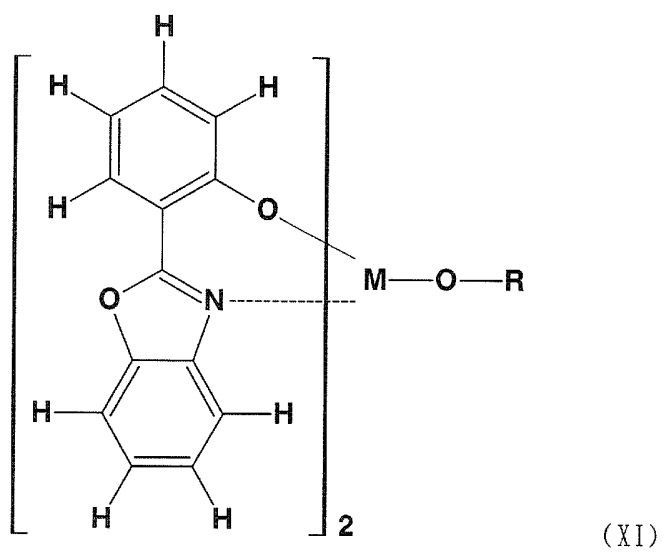
- [0026] Mは3価の金属を表す。好ましい3価の金属としては、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が挙げられる。
- [0027] 一般式(I)において、Lは金属MとO(酸素原子)を介して結合しているが、更に金属Mと配位結合可能なヘテロ原子を含む複素環を有する。そして、上記Oは芳香族環構成炭素に直接結合しており、配位結合可能なヘテロ原子は環構成原子として存在する。そして、Mと結合するOと、Mと配位結合するヘテロ原子は、近接位に存在することになる。ここで、ヘテロ原子は上記のとおりであるが、好ましくは窒素原子である。なお、Mと配位結合するヘテロ原子以外のヘテロ原子を有することもでき、この場合これらは同一であっても、異なってもよい。また、2つのLは同一であっても、異なっても差し支えないが、合成の点では同一であるものが容易で有利である。しかし、有機EL材料の用途とは直接の関係はない。
- [0028] Lとしては、一般式(II)、(III)、(IV)で表される配位子が好ましいものとして挙げられる。
- [0029] 一般式(II)において、環AはMと配位結合可能なヘテロ原子を有する環であり、環BはOと結合する環構成炭素を有する環である。環A及び環Bは、その他のヘテロ原子を有してもよく、置換基を有してもよい。Xは上記のとおりであるが、好ましくはC(炭素原子)である。
- [0030] 一般式(II)で表される基は、特許文献3等で知られているものがある。好ましくは、一般式(III)、より好ましくは一般式(IV)で表される基である。
- [0031] 一般式(II)において、好ましい環Aとしては、置換基を有していてもよい5員環又は6員環の含窒素複素環があり、この環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は複素環が1又は2個縮合して縮合環を形成していてもよい。そして、この環は上記のような置換基を有しうる。また、好ましい環Bとしては、置換基を有していてもよい6員環の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環であり、この環に5又は6員環の芳香族炭化水素環又は複素環が1又は2個縮合して縮合環を形成していてもよい。そして、この環は上記のような置換基を有しうる。
- [0032] 具体的には、好ましい環Aとしては、それぞれ置換基を有していてもよい、ジアゾー

ル環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環等やこれらとベンゼン環が縮合したベンゾジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ベンゾオキサジアゾール環、ベンゾトリアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾジアジン環、ベンゾトリアジン環等がある。好ましい環Bとしては、それぞれ置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環等やこれらとベンゼン環が縮合した環がある。

[0033] 一般式(IV)において、 $R_1 \sim R_8$ は上記のとおりであるが、好ましくは水素、炭素数1～6のアルキル又は炭素数1～6のアルキルが置換してもよいフェニル基である。

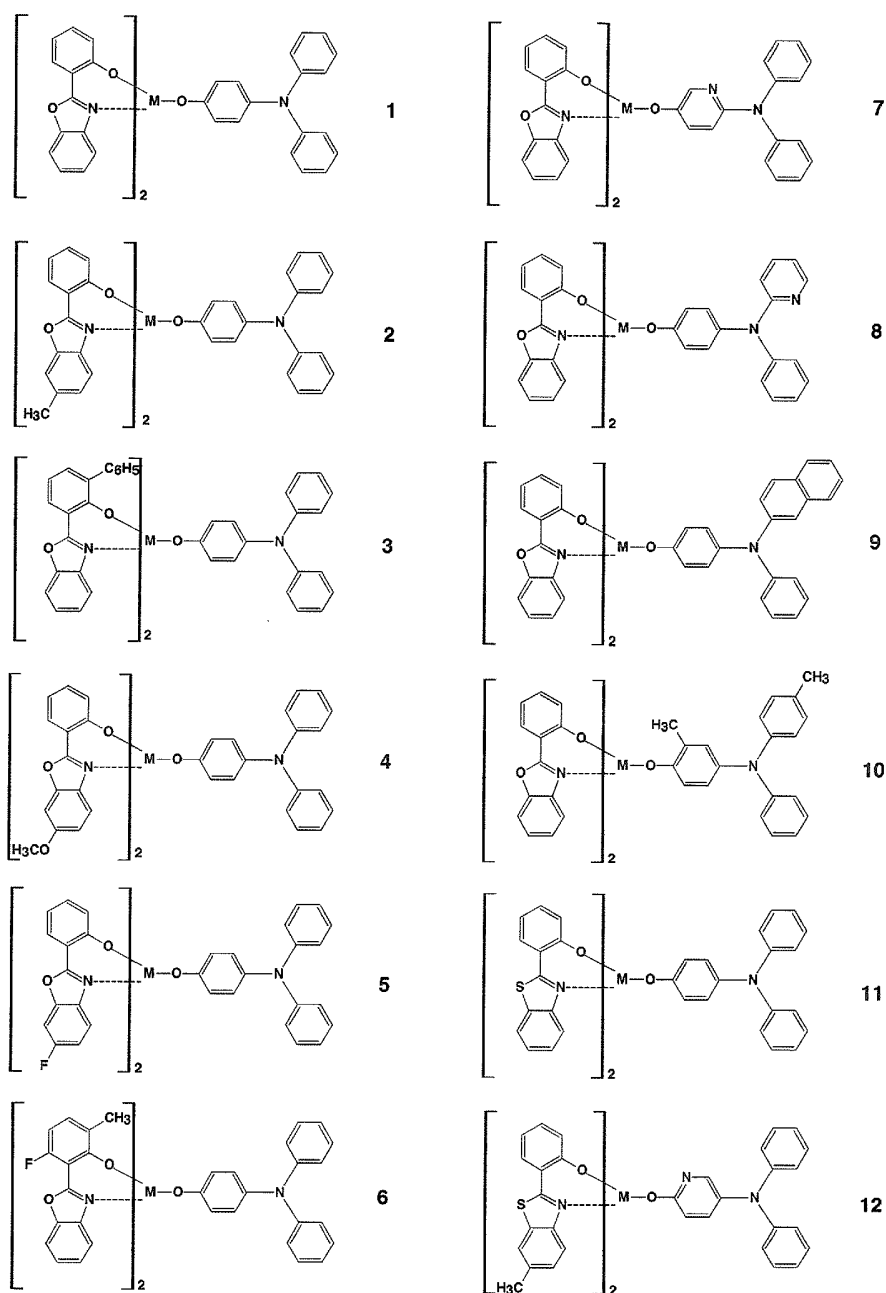
[0034] 本発明の有機金属錯体は公知の方法で製造することができる。例えば、アルミニウムトリアルコキシドのような金属Mのトリアルコキシド化合物と、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールのようなフェノール環とヘテロ環の両者を有する化合物を反応させて中間体としての錯体を得て、この錯体に4-ジフェニルアミノフェノールのようなトリアリールアミン型のフェノール化合物と反応させることにより、本発明の有機金属錯体を得る。

[0035] これを化学式で表せば次のようになる。まず、 $M(OR)_3$ で表わされる金属Mのトリアルコキシド化合物と、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールのようなフェノール環とヘテロ環の両者を有する化合物を反応させて中間体としての錯体(XI)を一旦形成させ、その後 $Ar_2Ar_3N-Ar_1-OH$ で表される化合物と反応させることによって製造することができる。



[0036] 本発明の有機金属錯体の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

[0037]



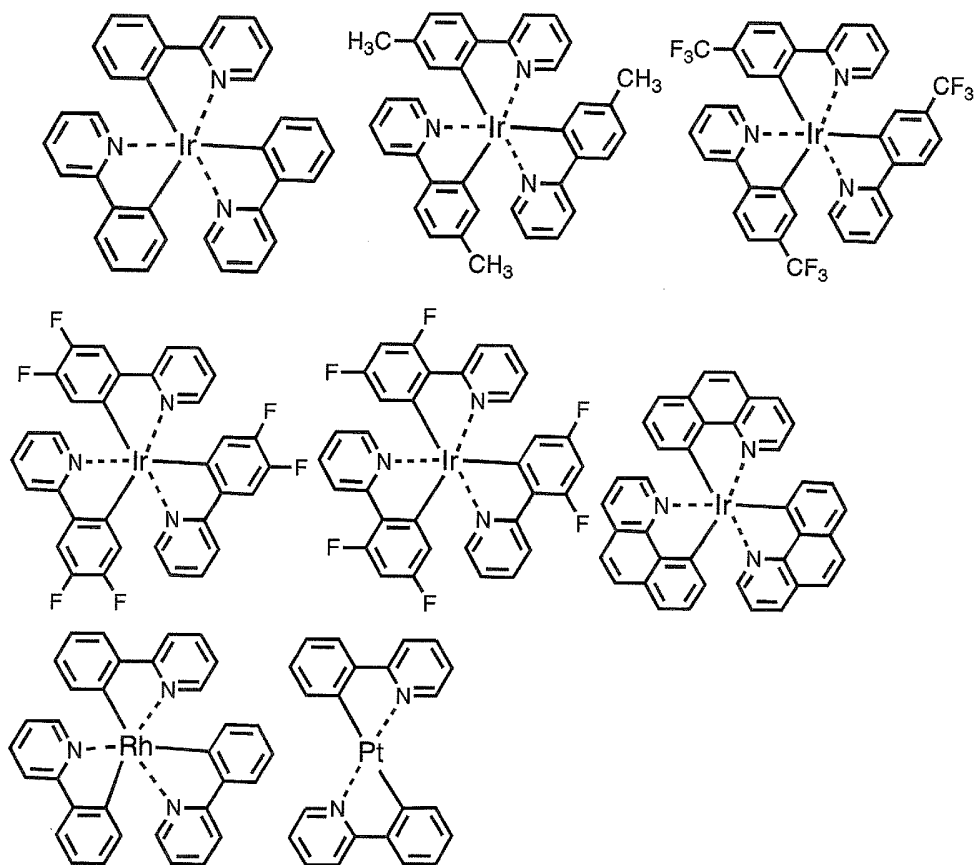
[0038] 次に、本発明の有機金属錯体を用いた、有機EL素子について説明する。本発明の有機EL素子は、基板上に陽極及び陰極と、これらの間に設けられた有機層を有し、該有機層の少なくとも1層が該有機金属錯体を含有する。本発明の有機金属錯体を含む有機層は、発光層に適し、特に燐光発光ドーパントを含む発光層に適する。発光層に使用する場合、本発明の有機金属錯体は、発光層における主成分であることが好ましく、特に、この発光層は該有機金属錯体をホスト材料とし、該ホスト材料

に対して燐光発光ドーパントをドーピングしてなる発光層であることが望ましい。

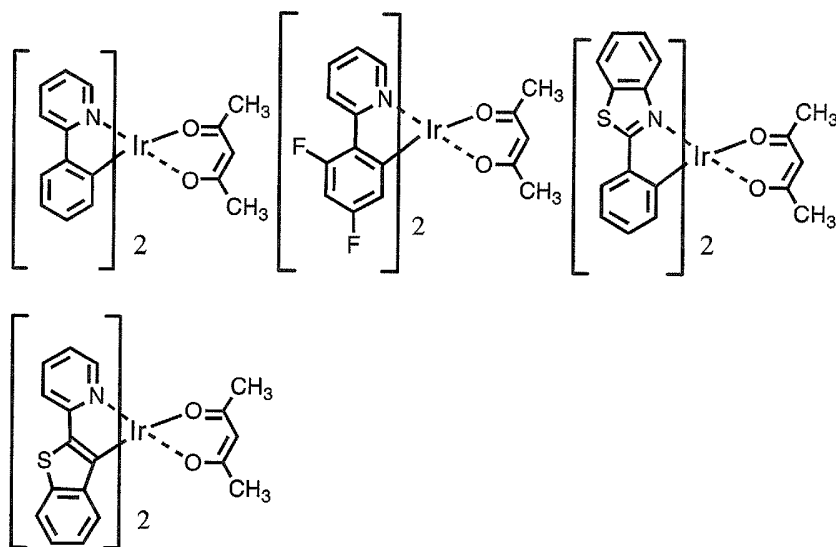
[0039] 燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものが例示される。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

[0040] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)₃等の錯体類、Ir(bt)₂·acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

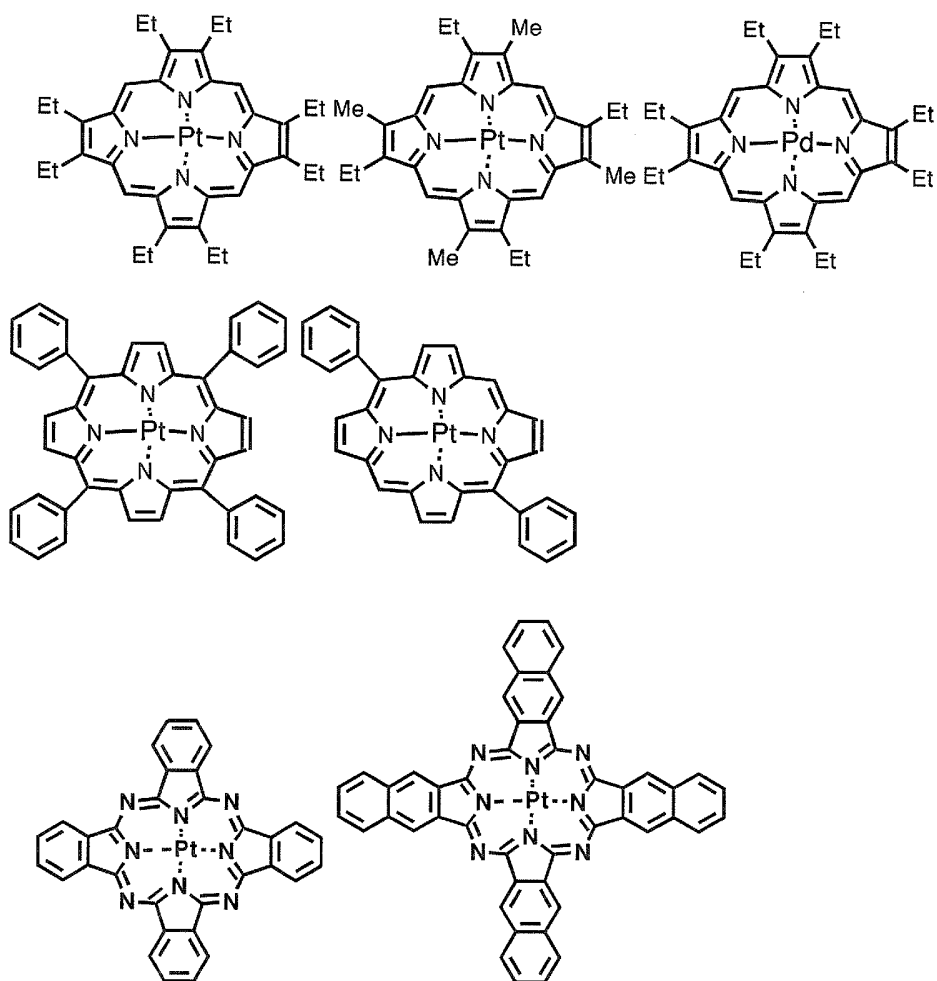
[0041]



[0042]



[0043]



[0044] 燐光発光ドーパントが発光層中に含有される場合、その量は5~10重量%の範囲

にあることが好ましい。

図面の簡単な説明

[0045] [図1]有機EL素子の一例を示した模式断面図。

符号の説明

[0046] 1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 陰極

発明を実施するための最良の形態

[0047] 次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0048] 図1は一般的な有機EL素子を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。有機EL素子は、基板、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層とすることが望ましい。この場合、正孔注入層3等は省略可能であり、また必要により正孔阻止層等の他の層を設けてもよい。

[0049] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。

[0050] 本発明は、有機EL素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。なお、化合物番号は本発明の有機金属錯体の好ましい具体例として挙げた化学式に付した番号に対応する。

[0052] 実施例1

脱気窒素置換した100ml三口フラスコにアルミニウムトリイソプロポキシド3.0g、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール6.2gを加え、これに無水トルエン50mlを加え

て溶解させた。その後60°Cまで加熱し、30分攪拌した。これに4-ジフェニルアミノフェノール3.8gの溶けた無水トルエン50mlをゆっくり滴下して、そのまま60°Cにて3時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた白色沈殿を濾取した後、ろ液を1/2量まで濃縮した。1/2量まで濃縮したろ液中に析出した結晶をろ別し、トルエンで洗浄した。これを、減圧乾燥して黄色粉末(化合物1;M=Al)9.0gを得た。この一部を昇華精製し、素子作成に用いた。

化合物1のEI-MS(M+1)は708、融点は274°Cであった。

[0053] 実施例2

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paの条件にて化合物1とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)₃の濃度が7.0%である薄膜を1.0 Å/秒にて50nmの厚さで形成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物1の極大吸収波長であり、そのときに出てくる光を観察した。ホストからの発光ではなく、ドーパントからの発光が観測された。

[0054] 比較例1

薄膜主成分である化合物1をAlq₃に変えて薄膜を作成した以外は、実施例2と同様に評価した。ホストからの発光が観測され、ドーパントからの発光は観測されなかった。

[0055] 実施例3

図1において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物1とIr(ppy)₃とを異なる蒸着源から、共蒸着し、25nmの厚さに形成した。Ir(ppy)₃の濃度は7.0%であった。次に、電子輸送層としてAlq₃を50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0056] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率は、10 mA/cm²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていることがわかった。

[0057] 比較例2

正孔輸送層としてHMTPDを、発光層の主成分としてTAZを用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0058] 比較例3

発光層の主成分として、TAZを用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0059] [表1]

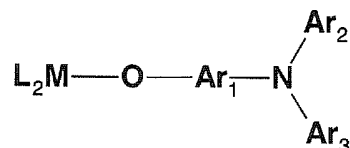
	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 3	2279	8.9	8.1
比較例 2	2050	13.2	4.9
比較例 3	1270	9.5	4.2

産業上の利用の可能性

[0060] 本発明の有機EL素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となる。従って、本発明による有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ(例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯等への応用が広がる。

請求の範囲

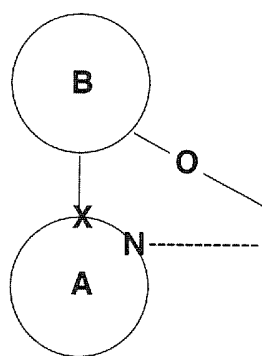
- [1] 下記一般式(I)で表される有機EL用有機金属錯体。



(I)

(式中、 Ar_1 は置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい2価の複素芳香族基を示す。 Ar_2 、 Ar_3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい複素芳香族基を示すが、 Ar_2 と Ar_3 が結合して環を形成することはない。Mは3価の金属を示し、LはMに対し配位結合可能な窒素を少なくとも1つ環構成原子として有する複素環部位を含む置換基を有してもよいアリレート又はヘテロアリレート配位子を示す。)

- [2] Lが下記一般式(II)で表される配位子である請求項1記載の有機EL用有機金属錯体。

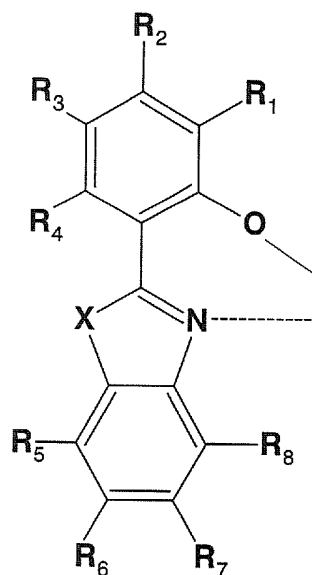


(II)

(式中、環Aは置換基を有していてもよい含窒素複素環を示し、環Bは置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を示し、環A及び環Bが各々の環において置換基を2以上有する場合は相互に結合して環を構成してもよい。Xは炭素原子又は窒素原子を示す。)

- [3] Lが下記一般式(III)で表される配位子である請求項1記載の有機EL用有機金属

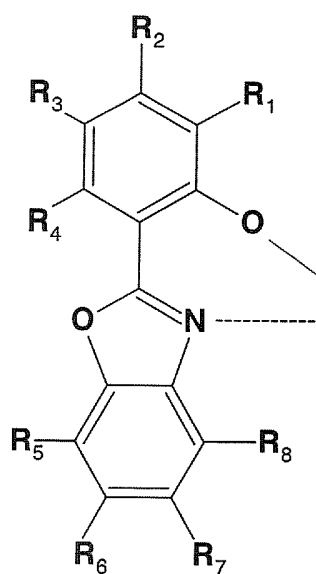
錯体。



(III)

(式中、R₁ ~ R₈ はH又は任意の置換基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。Xは酸素原子又は硫黄原子を示す。)

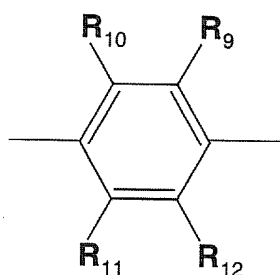
- [4] Lが下記一般式(IV)で表される配位子である請求項1記載の有機EL用有機金属錯体。



(IV)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ は、各々に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を示す。)

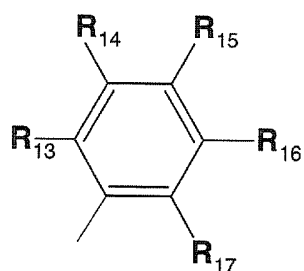
- [5] Ar_1 が下記一般式 (IX) で表される請求項1~4のいずれかに記載の有機EL用有機金属錯体。



(IX)

(式中、 $R_9 \sim R_{12}$ は独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有してもよい複素芳香族基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。)

- [6] Ar_2 、 Ar_3 が下記一般式 (X) で表されるアリール基である請求項1~5のいずれかに記載の有機EL用有機金属錯体。

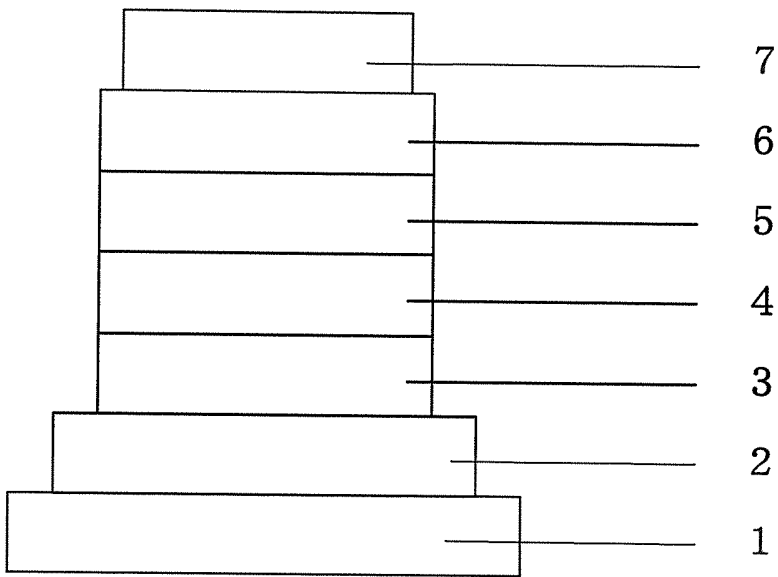


(X)

(式中、 R_{13} ~ R_{17} は、独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を示し、隣り合う置換基は相互に結合して環を構成してもよい。)

- [7] 請求項1~6のいずれかに記載の有機EL用有機金属錯体を含む有機層を有する有機電界発光素子。
- [8] 有機EL用有機金属錯体を含む有機層が、更に燐光発光ドーパントを含有する発光層である請求項7記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311203

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D263/56(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07F5/06(2006.01)n</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C07D263/56, C09K11/06, H01L51/50, C07F5/06</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAOLD (STN), Caplus (STN), REGISTRY (STN)</i></p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 2002-305083 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), (Family: none)</i></td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 2003-123972 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), (Family: none)</i></td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 2000-302754 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), & US 6358634 B1</i></td> <td align="center">1-8</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td><i>JP 2004-67658 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)</i></td> <td align="center">1-8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	<i>JP 2002-305083 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), (Family: none)</i>	1-8	A	<i>JP 2003-123972 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), (Family: none)</i>	1-8	A	<i>JP 2000-302754 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), & US 6358634 B1</i>	1-8	A	<i>JP 2004-67658 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)</i>	1-8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	<i>JP 2002-305083 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), (Family: none)</i>	1-8															
A	<i>JP 2003-123972 A (Canon Inc.), 25 April, 2003 (25.04.03), (Family: none)</i>	1-8															
A	<i>JP 2000-302754 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), & US 6358634 B1</i>	1-8															
A	<i>JP 2004-67658 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), (Family: none)</i>	1-8															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search <i>09 August, 2006 (09.08.06)</i></p>		<p>Date of mailing of the international search report <i>22 August, 2006 (22.08.06)</i></p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i></p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311203

<Regarding Coverage of Search>

Although claims 1 and 2 include a very large number of complexes, only a few complexes among the claimed complexes are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

This international search report therefore covers those supported and disclosed by the description, namely complexes having L represented by the general formula (III).

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D263/56 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i, C07F5/06 (2006.01)n</p>														
<p>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. C07D263/56, C09K11/06, H01L51/50, C07F5/06</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2006年													
日本国実用新案登録公報	1996-2006年													
日本国登録実用新案公報	1994-2006年													
<p>国際調査で使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) CAOLD (STN), CApus (STN), REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-305083 A (三菱化学株式会社) 2002.10.18 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-123972 A (キヤノン株式会社) 2003.04.25 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-302754 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.10.31 & US 6358634 B1</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 2002-305083 A (三菱化学株式会社) 2002.10.18 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 2003-123972 A (キヤノン株式会社) 2003.04.25 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 2000-302754 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.10.31 & US 6358634 B1	1-8
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												
A	JP 2002-305083 A (三菱化学株式会社) 2002.10.18 (ファミリーなし)	1-8												
A	JP 2003-123972 A (キヤノン株式会社) 2003.04.25 (ファミリーなし)	1-8												
A	JP 2000-302754 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.10.31 & US 6358634 B1	1-8												
<p><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。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 09.08.2006</p>	<p>国際調査報告の発送日 22.08.2006</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 中木 亜希</p>	<table border="1"> <tr> <td>4P</td> <td>9282</td> </tr> </table>	4P	9282										
4P	9282													
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>														

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
A	JP 2004-67658 A (三菱化学株式会社) 2004.03.04 (ファミリーなし)	1-8

<調査の対象について>

請求の範囲1及び2は、非常に多数の錯体を包含している。しかしながら、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた錯体のごくわずかな部分にすぎない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている部分、すなわち、Lが一般式(I I I)である錯体について行った。