

(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2004-59571

(P2004-59571A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C07D 263/56

C07D 263/56

3K007

H05B 33/14

H05B 33/14

A

4C056

H05B 33/22

H05B 33/22

D

4H048

// C07F 1/08

C07F 1/08

C

4H050

C07F 3/06

C07F 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-13187 (P2003-13187)

(22) 出願日 平成15年1月22日 (2003.1.22)

(31) 優先権主張番号 特願2002-12847 (P2002-12847)

(32) 優先日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2002-161746 (P2002-161746)

(32) 優先日 平成14年6月3日 (2002.6.3)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目3番8号

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

(72) 発明者 秋山 誠治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 佐藤 秀樹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番

地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB14 DB03 FA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錯体化合物、電荷輸送性材料、および有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性が高く、結晶性が低く、かつ、電荷輸送性に優れた錯体化合物と、このような錯体化合物よりなる電荷輸送性材料、およびこのような錯体化合物を用いた高性能有機電界発光素子を提供する。

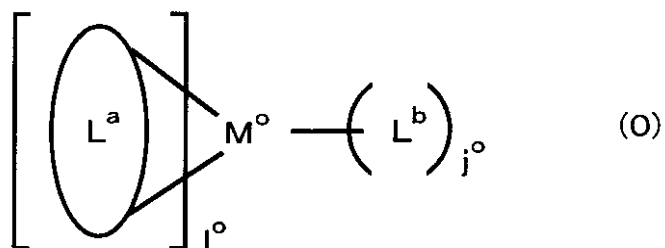
【解決手段】下記一般式(Ⅰ)で表わされる錯体化合物、およびこれを用いた有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (0) で表される、錯体化合物。

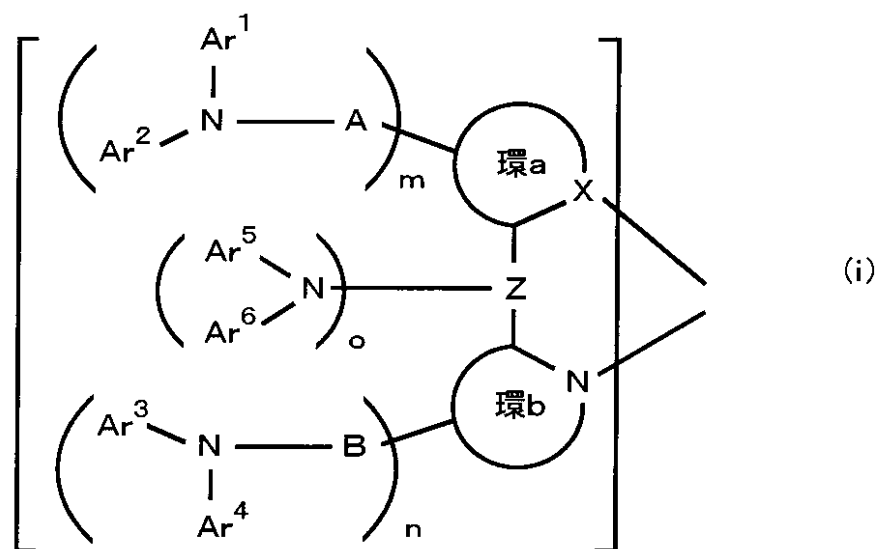
【化 1】



10

[式中、 L^a は下記構造式 (i) , (ii) , (iii) で表される配位子のいずれかを表し、1 分子中の複数の L^a 配位子は、互いに同じであっても異なってもよい。

【化 2】



20

30

(式中、 m 、 n および o はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m + n + o = 1$ である。

AおよびBは各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。

Zは直接結合、または2価もしくは3価の連結基を表し、 $o = 0$ の場合は直接結合もしくは2価の連結基である。

Xは炭素原子または窒素原子を表す。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は各々独立に芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 Ar^1 および Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 、または Ar^5 および Ar^6 が、互いに直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成していてもよい。

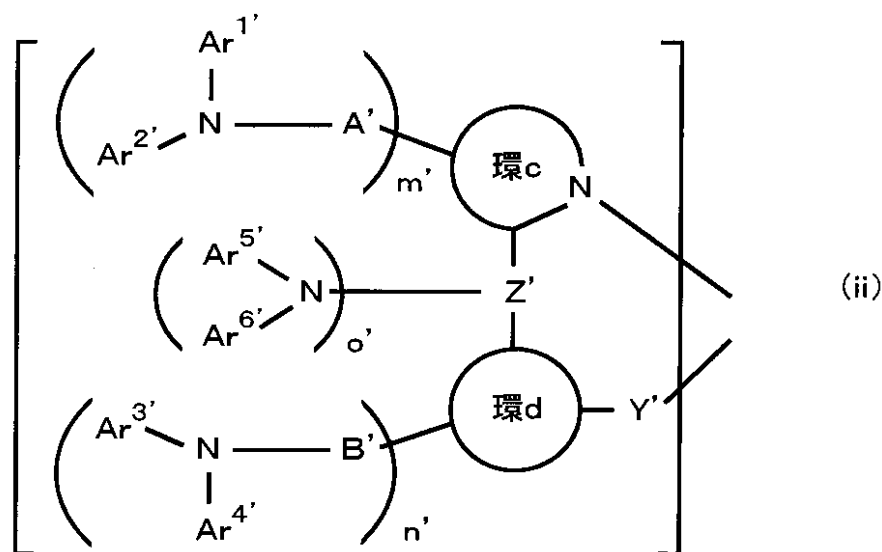
40

Aが2価の連結基である場合、 Ar^1 とA、および/または Ar^2 とAが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、またBが2価の連結基である場合、 Ar^3 とB、および/または Ar^4 とBが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環aは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。環bは窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環aが有する基と環bが有する基が互いに結合して、環aおよび環bを含む縮合環を形成していてもよい。)

50

【化 3】



10

(式中、 m' 、 n' および o' はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m' + n' + o' = 1$ である。

20

A' および B' は各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。

Z' は直接結合、または2価もしくは3価の連結基を表し、 $o' = 0$ の場合は直接結合もしくは2価の連結基である。

Y' は酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{11}G_{12}$ または $-PG_{13}G_{14}$ (但し、 G_{11} ないし G_{14} は各々独立に炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表す)を表す。

$Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{3'}$ 、 $Ar^{4'}$ 、 $Ar^{5'}$ および $Ar^{6'}$ は各々独立に、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1'}$ および $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{3'}$ および $Ar^{4'}$ 、または $Ar^{5'}$ および $Ar^{6'}$ が、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

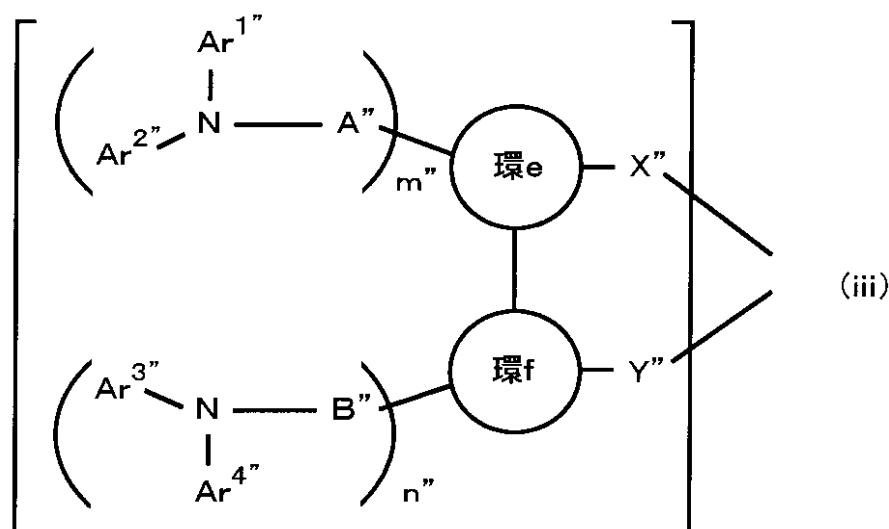
A' が2価の連結基である場合、 $Ar^{1'}$ と A' 、および/または $Ar^{2'}$ と A' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B' が2価の連結基である場合、 $Ar^{3'}$ と B' 、および/または $Ar^{4'}$ と B' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

30

環cは窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。

環dは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環cが有する基と環dが有する基が互いに結合して、環cおよび環dを含む縮合環を形成してもよい。)

【化 4】



10

(式中、 m'' および n'' はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m'' + n'' = 1$ である。

20

A'' および B'' は各々独立に、直接結合または任意の連結基を表す。

X'' および Y'' は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{15}G_{16}$ または $-PG_{17}G_{18}$ (但し、 G_{15} ないし G_{18} は各々独立に炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表す)を表す。

$Ar^{1''}$ 、 $Ar^{2''}$ 、 $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 、または $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ が、直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成してもよい。

A'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と A'' 、および/または $Ar^{2''}$ と A'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{3''}$ と B'' 、および/または $Ar^{4''}$ と B'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

30

環eおよび環fは各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、環eが有する基と環fが有する基が互いに結合して、環eおよび環fを含む縮合環を形成してもよい。))

L^b は任意の k^0 座配位子 (但し $k^0 = 1$ または 2) を示す。

M^0 はアルカリ金属、アルカリ土類金属または周期表第3族~第13族の、第2周期~第5周期から選ばれた元素を示す。

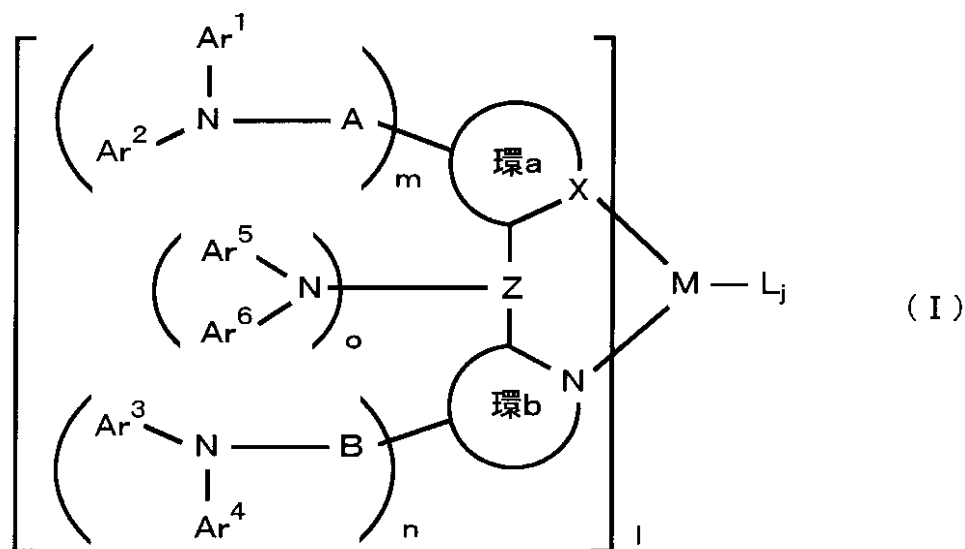
l^0 、 j^0 は配位子の数を表し、 $2l^0 + k^0j^0 = (M^0 \text{ の配位数 })$ 、かつ $l^0 = 1$ である。]

40

【請求項 2】

下記一般式 (I) で表わされる、請求項1記載の錯体化合物。

【化 5】



10

(式中、Mは周期表第3族～第12族の、第4周期または第5周期から選ばれた元素を示す。

20

Lは任意のk座配位子(但しk=1または2)を示す。

l、jは配位子の数を表し、 $2l + kj = (\text{Mの配位数})$ 、かつ $l \geq 1$ である。

m、nおよびoはアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m + n + o \geq 1$ である。

AおよびBは各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。

Zは直接結合、または2価もしくは3価の連結基を表し、0、1または2のいずれかであり、 $o = 0$ の場合は直接結合もしくは2価の連結基である。

Xは炭素原子または窒素原子を表す。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は各々独立に芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 Ar^1 および Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 、または Ar^5 および Ar^6 が、互いに直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成していてもよい。

30

Aが2価の連結基である場合、 Ar^1 とA、および/または Ar^2 とAが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、またBが2価の連結基である場合、 Ar^3 とB、および/または Ar^4 とBが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

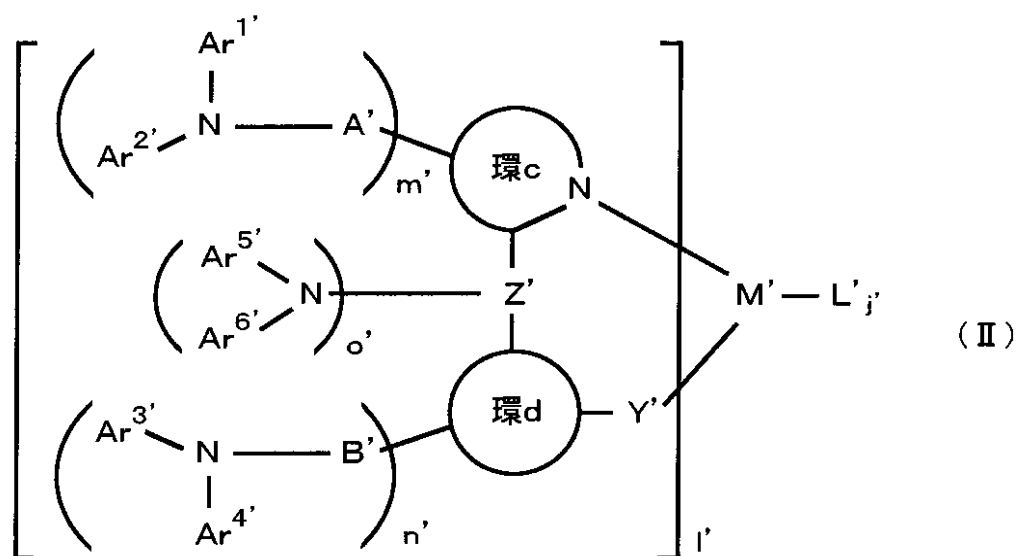
環aは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。環bは窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環aが有する基と環bが有する基が互いに結合して、環aおよび環bを含む縮合環を形成していてもよい。))

40

【請求項3】

下記一般式(II)で表わされる、請求項1記載の錯体化合物。

【化 6】



10

(式中、M' はアルカリ金属、アルカリ土類金属、または周期表第 3 族 ~ 第 13 族の、第 2 周期 ~ 第 5 周期から選ばれた元素を示す。

20

L' は任意の k' 座配位子 (但し k' = 1 または 2) を示す。

l', j' は配位子の数を表し、 $2l' + k'j' = (\text{M' の配位数})$ 、かつ $l' \geq 1$ である。

m', n' および o' はアリアルアミノ基の数を表し、0、1 または 2 のいずれかであり、 $m' + n' + o' \geq 1$ である。

A' および B' は各々独立に、直接結合または 2 価の連結基を表す。

Z' は直接結合、または 2 価もしくは 3 価の連結基を表し、o' = 0 の場合は直接結合もしくは 2 価の連結基である。

Y' は酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{11}G_{12}$ または $-PG_{13}G_{14}$ (但し、 G_{11} ないし G_{14} は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を表す) を表す。

30

Ar^{1'} ~ Ar^{6'} は各々独立に、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、Ar^{1'} および Ar^{2'}、Ar^{3'} および Ar^{4'}、または Ar^{5'} および Ar^{6'} が、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

A' が 2 価の連結基である場合、Ar^{1'} と A'、および / または Ar^{2'} と A' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B' が 2 価の連結基である場合、Ar^{3'} と B'、および / または Ar^{4'} と B' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環 c は窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。

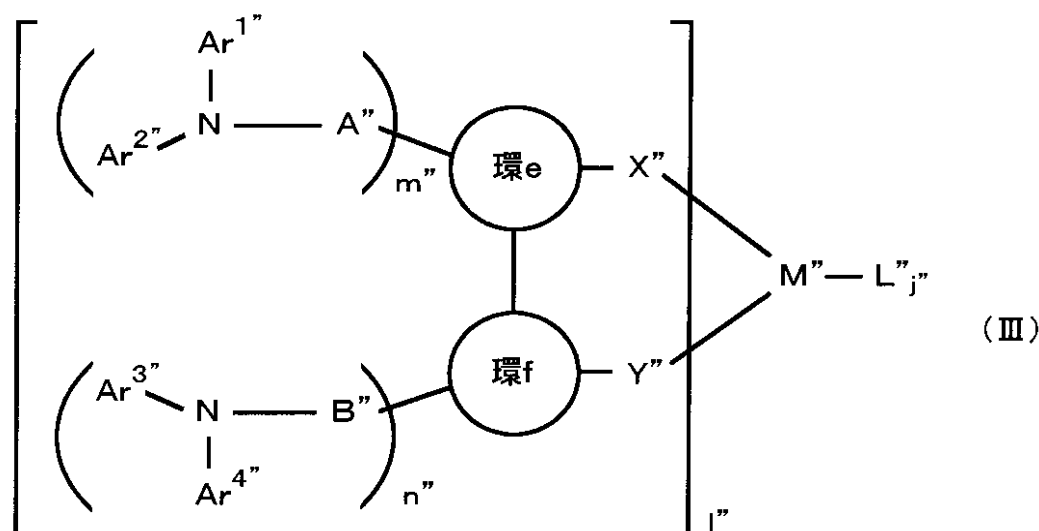
環 d は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環 c が有する基と環 d が有する基が互いに結合して、環 c および環 d を含む縮合環を形成していてもよい。))

40

【請求項 4】

下記一般式 (III) で表わされる、請求項 1 記載の錯体化合物。

【化 7】



10

(式中、 M'' はアルカリ土類金属または周期表第3族～第13族の、第2周期～第5周期から選ばれた元素を示す。

20

L'' は任意の k'' 座配位子 (但し $k'' = 1$ または 2) を示す。

l'' 、 j'' は配位子の数を表し、 $2l'' + k''j'' = (M'' \text{ の配位数})$ 、かつ $l'' \geq 1$ である。

m'' および n'' はアリアルアミノ基の数を表し、 0 、 1 または 2 のいずれかであり、 $m'' + n'' \geq 1$ である。

A'' および B'' は各々独立に、直接結合または任意の連結基を表す。

X'' および Y'' は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{15}G_{16}$ または $-PG_{17}G_{18}$ (但し、 G_{15} ないし G_{18} は各々独立に炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基またはフェニル基を表す) を表す。

$Ar^{1''} \sim Ar^{4''}$ は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 、または $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ が、直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成してもよい。

30

A'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と A'' 、および/または $Ar^{2''}$ と A'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{3''}$ と B'' 、および/または $Ar^{4''}$ と B'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環eおよび環fは各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、環eが有する基と環fが有する基が互いに結合して、環eおよび環fを含む縮合環を形成してもよい。))

40

【請求項5】

イオン化ポテンシャルが $5.0 \sim 5.4 \text{ eV}$ である、請求項1ないし4のいずれか1項記載の錯体化合物。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか1項の錯体化合物からなる、電荷輸送性材料。

【請求項7】

陽極、発光層および陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、請求項1ないし5のいずれか1項の錯体化合物を含有する層を有する、有機電界発光素子。

【請求項8】

請求項1ないし5のいずれか1項の錯体化合物を含む層を、陽極と発光層との間に有する

50

、請求項 7 記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項の錯体化合物を含む層が正孔輸送層である、請求項 8 記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項の錯体化合物を含む層が正孔注入層である、請求項 8 または 9 記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な電荷輸送性錯体化合物と、この錯体化合物よりなる電荷輸送性材料およびこの錯体化合物を用いた有機電界発光素子に関するものである。

本発明の錯体化合物は、有機電界発光素子の正孔輸送材料やホスト材料、有機感光体（OPC）における電荷輸送材料としての用途が期待される有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】

これまで、有機感光体（OPC）における電子材料、有機電界発光素子における正孔輸送材料もしくはホスト材料としてアリールアミンを主骨格とする種々の誘導体が用いられている。このような材料としては、たとえば、1, 1 - ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、4, 4' - ビス〔N - （1 - ナフチル） - N - フェニルアミノ〕ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平 5 - 234681 号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第 4, 923, 774 号）、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス（3 - メチルフェニル）ビフェニル - 4, 4' - ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平 4 - 290851 号公報）、チオフェン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結したもの（特開平 4 - 304466 号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平 4 - 308688 号公報）、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの（特開平 5 - 25473 号公報）、トリアミン化合物（特開平 5 - 239455 号公報）、ビスジピリジルアミノビフェニル、N, N, N - トリフェニルアミン誘導体（特開平 6 - 1972 号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特開平 7 - 138562 号公報）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平 7 - 252474 号公報）、シラザン化合物（米国特許第 4, 950, 950 号公報）、シラナミン誘導体（特開平 6 - 49079 号公報）、ホスファミン誘導体（特開平 6 - 25659 号公報）などが挙げられる。

【0003】

これらの材料に要求される条件としては、適度なイオン化ポテンシャル、透明性、高い電荷移動度、安定性、耐熱性などが挙げられるが、すべての要求を満たす材料はなく、今なお改良が求められている。なかでも安定性、耐熱性の向上は、電子材料としての実用化を考えた場合には必須の課題である。

【0004】

安定性、耐熱性の問題となる主な原因として、化合物のガラス転移温度（ T_g ）の低さ、高い結晶性が考えられており、これらをいかに克服するかが新規材料開発の鍵となっている。

【0005】

以上の現状を鑑み、本発明者らはアリールアミンを金属に配位させることにより、 T_g の増加、非晶質性の向上が期待できるものと考えた。

【0006】

従来、アリールアミノ基を持つ配位子を有する錯体化合物として、下記化合物（IV）が、Thompsonらにより報告されているが（WO 01/41512 号公報）、この

10

20

30

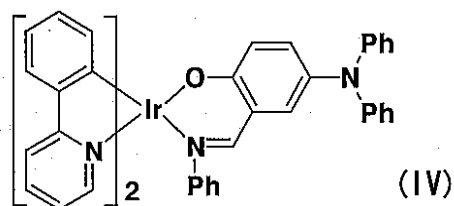
40

50

錯体自体が発光するため、電荷輸送材料としては不向きであり、また、有機電界発光素子の正孔輸送材料、ホスト材料として用いようとした場合には、色純度の妨げとなることが予想される。

【 0 0 0 7 】

【 化 8 】



10

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、耐熱性が高く、結晶性が低く、かつ、電荷輸送性に優れた錯体化合物と、このような錯体化合物よりなる電荷輸送性材料、およびこのような錯体化合物を用いた高性能有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、鋭意検討を重ね、アリールアミノ基を有する 2 座配位子からなる錯体化合物が、上記課題を解決する有力な化合物であることを見出し、本発明を完成させた。

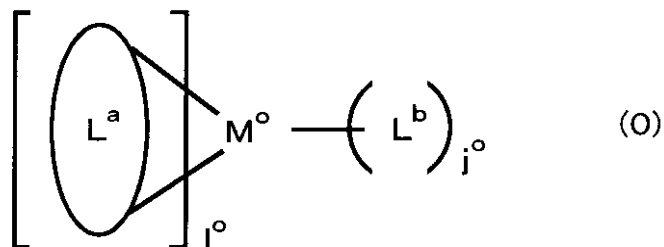
20

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明の錯体化合物は、下記一般式 (0) で表されるものである。

【 0 0 1 1 】

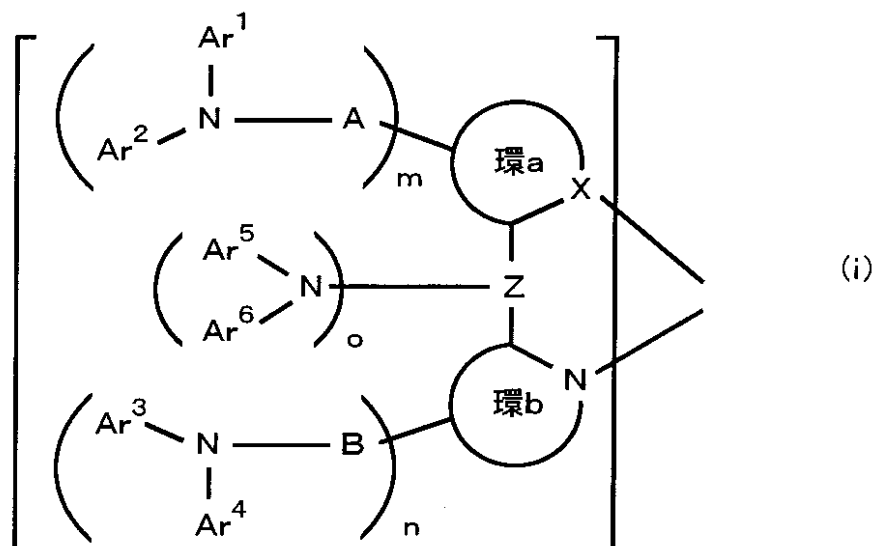
【 化 9 】



30

[式中、 L^a は下記構造式 (i) , (i i) , (i i i) で表される配位子のいずれかを表し、1 分子中の複数の L^a 配位子は、互いに同じであっても異なってもよい。

【 化 1 0 】



10

(式中、 m 、 n および o はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m + n + o = 1$ である。

AおよびBは各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。

Zは直接結合、または2価もしくは3価の連結基を表し、 $o = 0$ の場合は直接結合もしくは2価の連結基である。 20

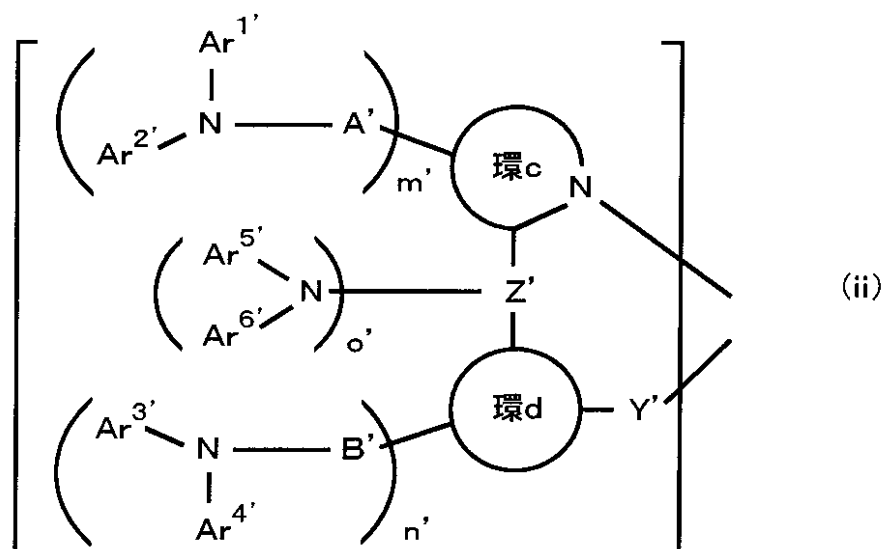
Xは炭素原子または窒素原子を表す。

$Ar^1 \sim Ar^6$ は各々独立に芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 Ar^1 および Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 、または Ar^5 および Ar^6 が、互いに直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成していてもよい。

Aが2価の連結基である場合、 Ar^1 とA、および/または Ar^2 とAが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、またBが2価の連結基である場合、 Ar^3 とB、および/または Ar^4 とBが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。 30

環aは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。環bは窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環aが有する基と環bが有する基が互いに結合して、環aおよび環bを含む縮合環を形成していてもよい。)

【化11】



10

(式中、 m' 、 n' および o' はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m' + n' + o' = 1$ である。

A' および B' は各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。

Z' は直接結合、または2価もしくは3価の連結基を表し、 $o' = 0$ の場合は直接結合もしくは2価の連結基である。 20

Y' は酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{11}G_{12}$ または $-PG_{13}G_{14}$ (但し、 G_{11} ないし G_{14} は各々独立に炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表す)を表す。

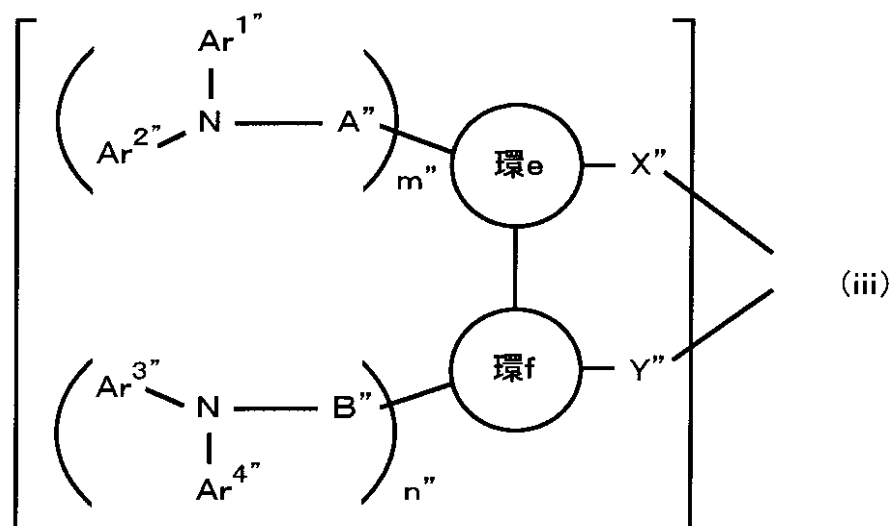
$Ar^1' \sim Ar^6'$ は各々独立に、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 Ar^1' および Ar^2' 、 Ar^3' および Ar^4' 、または Ar^5' および Ar^6' が、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

A' が2価の連結基である場合、 Ar^1' と A' 、および/または Ar^2' と A' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B' が2価の連結基である場合、 Ar^3' と B' 、および/または Ar^4' と B' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。 30

環cは窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。

環dは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環cが有する基と環dが有する基が互いに結合して、環cおよび環dを含む縮合環を形成していてもよい。)

【化12】



10

(式中、 m'' および n'' はアリールアミノ基の数を表し、0、1または2のいずれかであり、 $m'' + n'' = 1$ である。

A'' および B'' は各々独立に、直接結合または任意の連結基を表す。

20

X'' および Y'' は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-N G_{15} G_{16}$ または $-P G_{17} G_{18}$ (但し、 G_{15} ないし G_{18} は各々独立に炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表す)を表す。

$Ar^{1''} \sim Ar^{4''}$ は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 、または $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ が、直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成してもよい。

A'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と A'' 、および/または $Ar^{2''}$ と A'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B'' が2価の連結基である場合、 $Ar^{3''}$ と B'' 、および/または $Ar^{4''}$ と B'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

30

環eおよび環fは各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、環eが有する基と環fが有する基が互いに結合して、環eおよび環fを含む縮合環を形成してもよい。))

L^b は任意の k^0 座配位子 (但し $k^0 = 1$ または 2) を示す。

M^0 はアルカリ金属、アルカリ土類金属または周期表第3族~第13族の、第2周期~第5周期から選ばれた元素を示す。

l^0 、 j^0 は配位子の数を表し、 $2l^0 + k^0 j^0 = (M^0 \text{ の配位数})$ 、かつ $l^0 \geq 1$ である。]

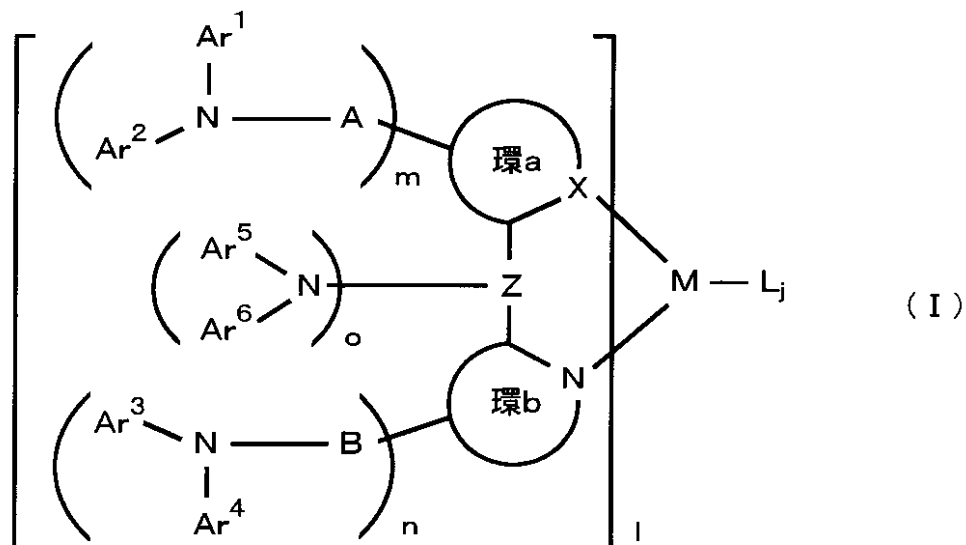
【0012】

より好ましくは、本発明の錯体化合物は、下記一般構造式(I)ないし(III)のいずれかで表される錯体化合物である。

【0013】

【化13】

40



10

20

30

40

【 0 0 1 4 】

(式中、Mは周期表第3族～第12族の、第4周期または第5周期から選ばれた元素を示す。

L は任意の k 座配位子 (但し $k = 1$ または 2) を示す。

1、 j は配位子の数を表し、 $2l + kj = (\text{Mの配位数})$ 、かつ $l \geq 1$ である。

m、n および o はアリアルアミノ基の数を表し、0、1 または 2 のいずれかであり、 $m + n + o = 1$ である。

A および B は各々独立に、直接結合または 2 価の連結基を表す。

Z は直接結合、または 2 価もしくは 3 価の連結基を表し、 $o = 0$ の場合は直接結合もしくは 2 価の連結基である。

X は炭素原子または窒素原子を表す。

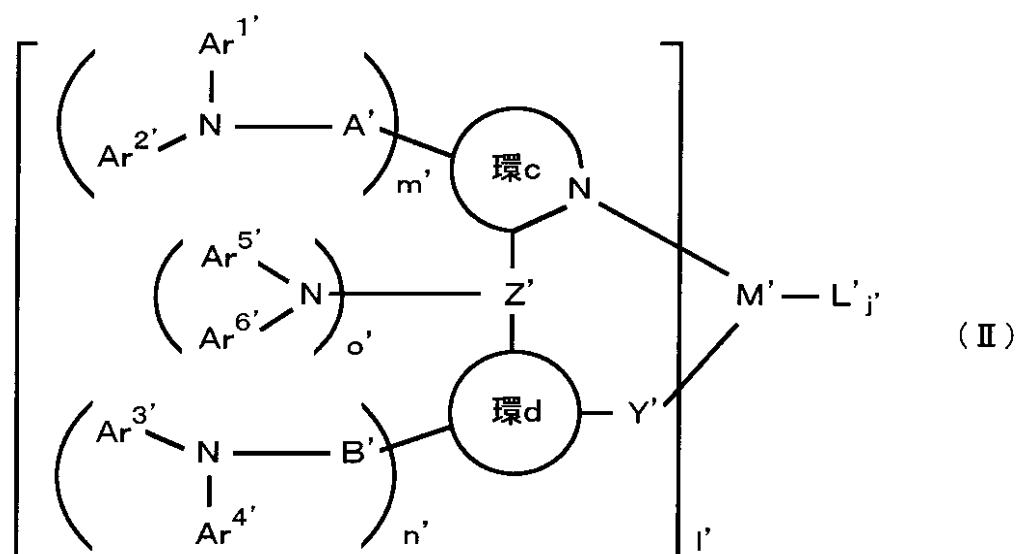
$A r^1 \sim A r^6$ は各々独立に芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $A r^1$ および $A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ 、または $A r^5$ および $A r^6$ が、互いに直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成していてもよい。

A が 2 価の連結基である場合、 $A r^1$ と A、および / または $A r^2$ と A が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B が 2 価の連結基である場合、 $A r^3$ と B、および / または $A r^4$ と B が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環 a は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。環 b は窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環 a が有する基と環 b が有する基が互いに結合して、環 a および環 b を含む縮合環を形成していてもよい。))

【 0 0 1 5 】

【化 1 4】



10

【0016】

(式中、M' はアルカリ金属、アルカリ土類金属、または周期表第3族～第13族の、第2周期～第5周期から選ばれた元素を示す。

20

L' は任意の k' 座配位子 (但し k' = 1 または 2) を示す。

l'、j' は配位子の数を表し、 $2l' + k'j' = (\text{M' の配位数})$ 、かつ $l' \geq 1$ である。

m'、n' および o' はアリアルアミノ基の数を表し、0、1 または 2 のいずれかであり、 $m' + n' + o' \geq 1$ である。

A' および B' は各々独立に、直接結合または 2 価の連結基を表す。

Z' は直接結合、または 2 価もしくは 3 価の連結基を表し、o' = 0 の場合は直接結合もしくは 2 価の連結基である。

Y' は酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{11}G_{12}$ または $-PG_{13}G_{14}$ (但し、 G_{11} ないし G_{14} は各々独立に炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基を表す) を表す。

30

Ar^{1'}、～Ar^{6'} は各々独立に、芳香族炭化水素基もしくは芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、Ar^{1'} および Ar^{2'}、Ar^{3'} および Ar^{4'}、または Ar^{5'} および Ar^{6'} が、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

A' が 2 価の連結基である場合、Ar^{1'} と A'、および / または Ar^{2'} と A' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B' が 2 価の連結基である場合、Ar^{3'} と B'、および / または Ar^{4'} と B' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

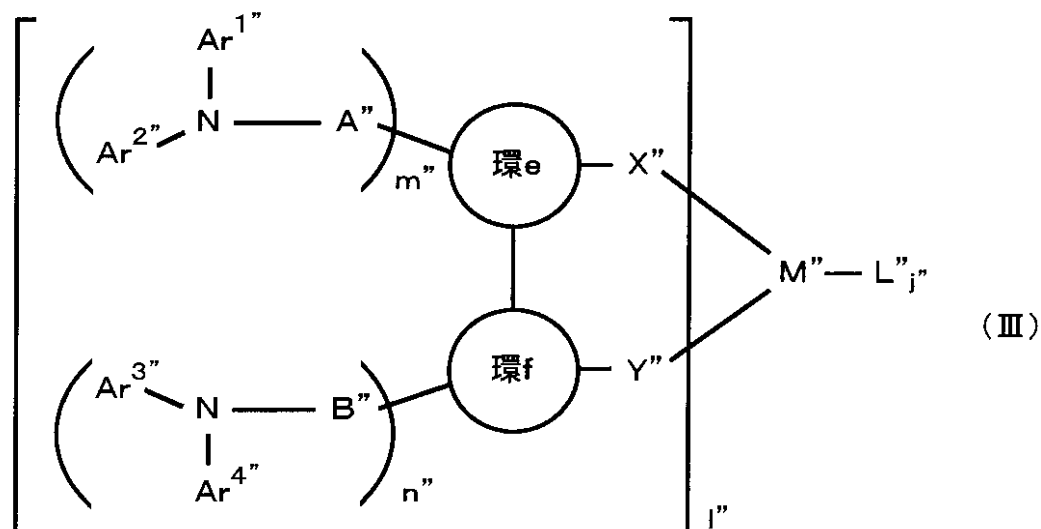
環 c は窒素原子を含有する芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。

環 d は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、置換基を有していてもよい。また、環 c が有する基と環 d が有する基が互いに結合して、環 c および環 d を含む縮合環を形成していてもよい。))

40

【0017】

【化15】



10

【0018】

(式中、 M'' はアルカリ土類金属または周期表第3族～第13族の、第2周期～第5周期から選ばれた元素を示す。

20

L'' は任意の k'' 座配位子 (但し $k'' = 1$ または 2) を示す。

l'' 、 j'' は配位子の数を表し、 $2l'' + k''j'' = (M'' \text{ の配位数})$ 、かつ $l'' \geq 1$ である。

m'' および n'' はアリアルアミノ基の数を表し、 0 、 1 または 2 のいずれかであり、 $m'' + n'' \geq 1$ である。

A'' および B'' は各々独立に、直接結合または任意の連結基を表す。

X'' および Y'' は各々独立に、酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{15}G_{16}$ または $-PG_{17}G_{18}$ (但し、 G_{15} ないし G_{18} は各々独立に炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基またはフェニル基を表す) を表す。

$Ar^{1''} \sim Ar^{4''}$ は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 、または $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ が、直接結合または置換基を介して互いに結合し、縮合環を形成してもよい。

30

A'' が2個の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と A'' 、および / または $Ar^{2''}$ と A'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B'' が2個の連結基である場合、 $Ar^{3''}$ と B'' 、および / または $Ar^{4''}$ と B'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環eおよび環fは各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、いずれも置換基を有していてもよい。また、環eが有する基と環fが有する基が互いに結合して、環eおよび環fを含む縮合環を形成してもよい。))

40

【0019】

このような本発明の錯体化合物はイオン化ポテンシャルが $5.0 \sim 5.4 \text{ eV}$ であることが好ましい。

【0020】

本発明の電荷輸送性材料は、このような本発明の錯体化合物からなるものである。

【0021】

本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、このような本発明の錯体化合物を含む層を有することを特徴とする。

なお、この本発明の錯体化合物を含む層は、陽極と発光層との間に存在することが好ましく、特に、正孔輸送層及び / 又は正孔注入層であることが好ましい。

50

【 0 0 2 2 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

まず、前記一般式 (I) ないし (I I I) のいずれかで表される本発明の錯体化合物について説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明の錯体化合物は、前記一般式 (I) ないし (I I I) に示されるように、特定構造の 2 座配位子にアリールアミノ基を 1 つ以上有することが特徴である。

【 0 0 2 5 】

一般式 (I) における M は周期表第 3 族 ~ 第 1 2 族の、第 4 周期または第 5 周期から選ばれた元素を表す。好ましくは第 8 族から第 1 2 族の元素であり、特に好ましくは Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ru , Rh , Pd または Ag のいずれかを表す。

【 0 0 2 6 】

一般式 (I I) における M ' はアルカリ金属、アルカリ土類金属または周期表第 3 族 ~ 第 1 3 族の、第 2 周期 ~ 第 5 周期から選ばれた元素を表す。好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、または第 8 族 ~ 第 1 3 族から選ばれた元素であり、特に好ましくは Li , Na , K , Be , Mg , Ca , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ru , Rh , Pd , Ag , B , Al , Ga または In のいずれかを表す。

【 0 0 2 7 】

一般式 (I I I) における M ' ' はアルカリ土類金属または周期表第 3 族 ~ 第 1 3 族の、第 2 周期 ~ 第 5 周期から選ばれた元素を表す。好ましくはアルカリ土類金属、または第 8 族 ~ 第 1 3 族から選ばれた元素であり、特に好ましくは Be , Mg , Ca , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ru , Rh , Pd , Ag , B , Al , Ga または In のいずれかを表す。

【 0 0 2 8 】

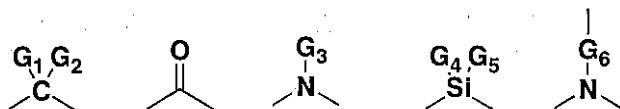
一般式 (I) における Z、および一般式 (I I) における Z ' は、直接結合、もしくは 2 価または 3 価の連結基を表し、後述する o (アリールアミノ基 - N A r ⁵ A r ⁶ の数) = 0 または o ' (- N A r ⁵ , A r ⁶ , の数) = 0 の場合は、直接結合もしくは 2 価の連結基を表す。

【 0 0 2 9 】

Z および Z ' として好ましくは、直接結合、酸素原子、硫黄原子、もしくは以下に示す連結基などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 6 】



(上記式中、G₁ および G₂ は各々独立に水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、G₃ は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を表し、G₄ および G₅ は各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を表す。G₆ は炭素数 1 ~ 2 のアルキレン基またはフェニレン基を表す。G₁ ないし G₆ がアルキル基またはアルキレン基の場合、ハロゲン原子で置換されていてもよく、フェニル基またはフェニレン基の場合は、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。)

【 0 0 3 1 】

Z および Z ' として特に好ましくは、直接結合、酸素原子、硫黄原子、もしくは以下に示す連結基のいずれかである。

【 0 0 3 2 】

10

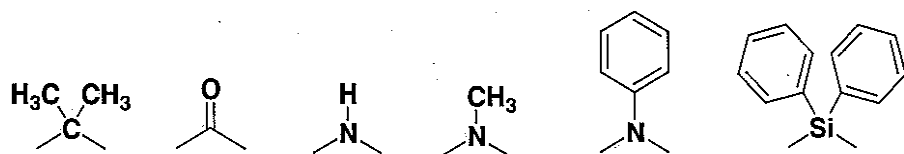
20

30

40

50

【化 17】



【0033】

一般式 (I)、(II) および (III) における A, A', A' および B, B', B' は各々独立に直接結合または 2 価の連結基を表す。具体的には直接結合、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または以下に示す連結基のいずれかを表す。

【0034】

【化 18】



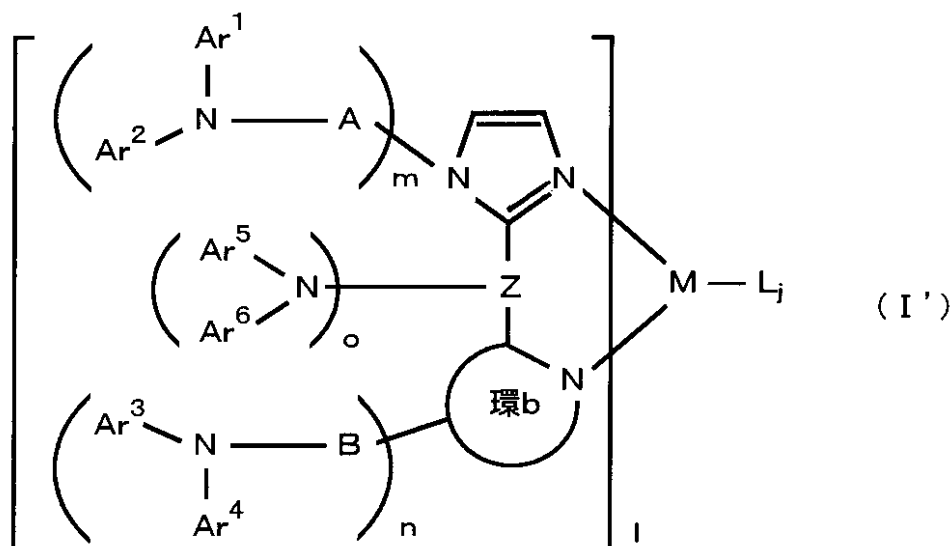
(上記式中、G₁ および G₂ は前述と同義である。x は 1 ~ 6 であり、G₇ は置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である。)

【0035】

A ~ A' および B ~ B' が、環 a ~ 環 f を構成する窒素原子と結合している場合、A ~ A', B ~ B' としては 2 価の連結基であることが好ましい。すなわち、本発明の錯体化合物がたとえば下記一般式 (I') で表される場合、A は 2 価の連結基が好ましい。

【0036】

【化 19】



(上記式中、M, L, l, j, m, n, o, B, Z, Ar¹ ~ Ar⁶ は一般式 (I) におけると同義である。)

【0037】

A ~ A' および B ~ B' として、特に好ましくは直接結合、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基である。

【0038】

10

20

30

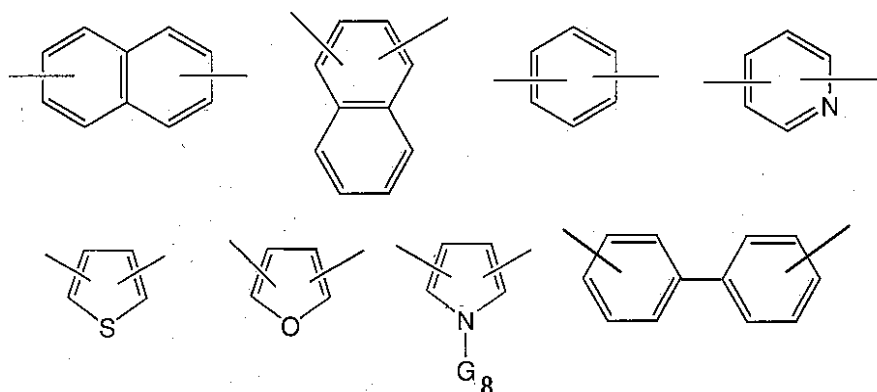
40

50

これら芳香族炭化水素基および芳香族複素環基、ならびに前記 G_7 としては、たとえば以下の基が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

【 化 2 0 】



10

(上記式中、 G_8 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくはフェニル基である。なお、上記式中の各環は無置換であるが、いずれも後述する置換基を有していてもよい。)

【 0 0 4 0 】

20

一般式 (I) における環 a は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、環 b は窒素原子を含有する芳香族複素環基を表す。一般式 (II) における環 c は窒素原子を含有する芳香族複素環基を表し、環 d は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。一般式 (III) における環 e および環 f は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。環 a ないし環 f として好ましくは、いずれも 5 員環または 6 員環の単環または 2 縮合環である。なお、環 a ないし環 f はいずれも後述する置換基を有していてもよい。

【 0 0 4 1 】

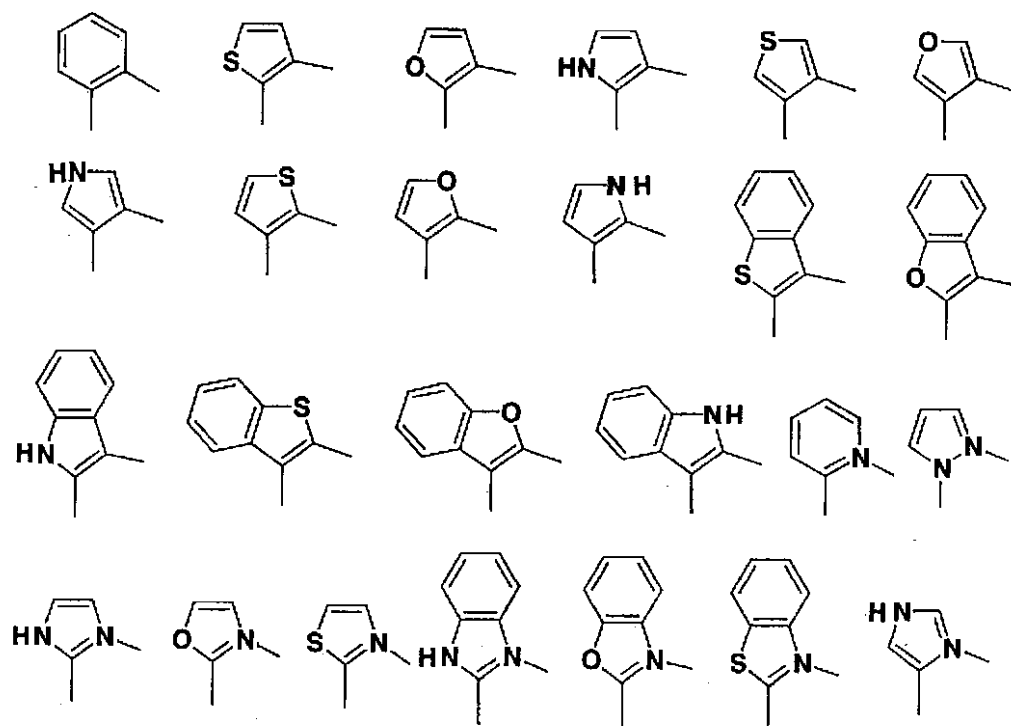
一般式 (I) ないし (III) における環 a ~ 環 f として、具体的にはそれぞれ以下の構造式が挙げられるが、これらに限定されるわけではない(以下の構造式では、各環は無置換であるが、いずれも後述する置換基を有していてもよい。)

30

【 0 0 4 2 】

【 化 2 1 】

[環a]



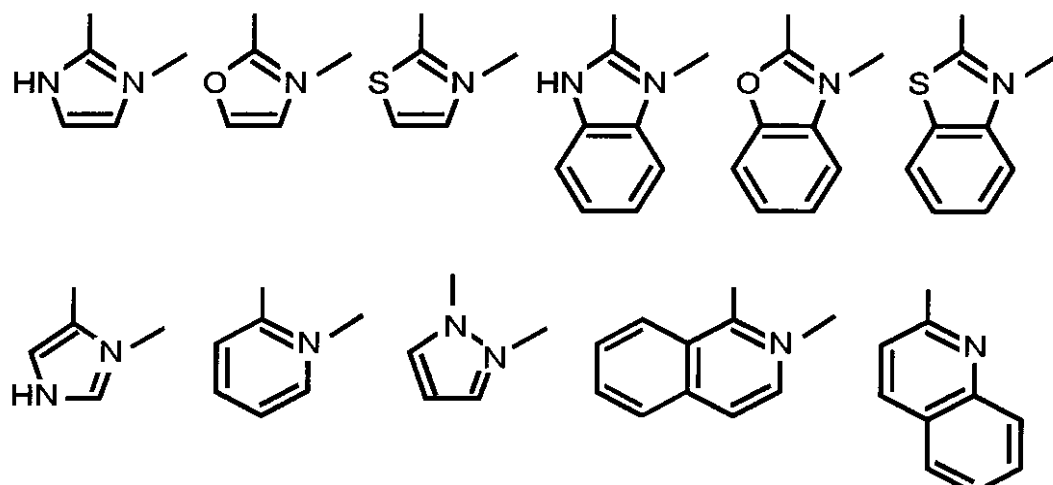
10

20

【 0 0 4 3 】

【 化 2 2 】

[環b]



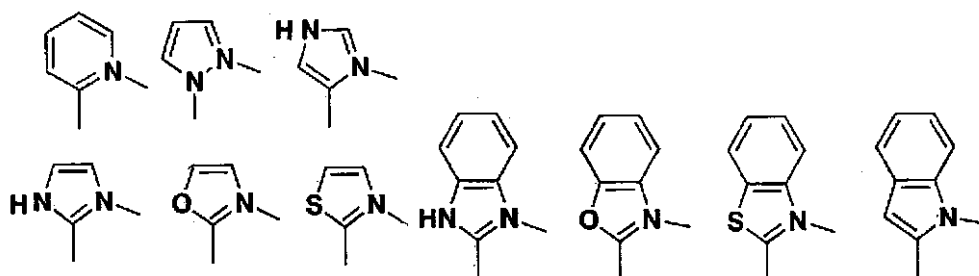
30

40

【 0 0 4 4 】

【 化 2 3 】

[環 c]

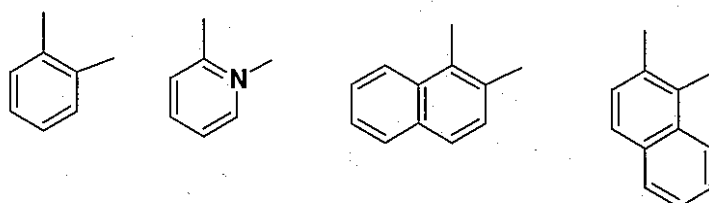


10

【 0 0 4 5 】

【化 2 4】

[環 d、環 e および環 f]



20

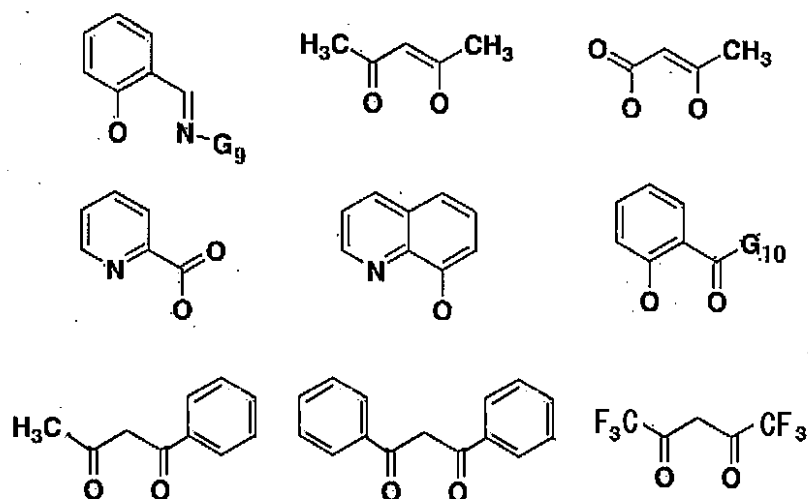
【 0 0 4 6 】

一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)におけるL、L'およびL''は、各々任意のk座配位子、k'座配位子、およびk''座配位子(但しk、k'およびk''はいずれも1または2である)を表し、これらの具体例としてはハロゲン原子、CO, CN⁻, OH⁻, NO₂⁻, NH₃, NCS, F⁻, PPH₃などの1座配位子や、以下に示す2座配位子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

30

【化 2 5】



40

(上記式中、 G_9 はアルキル基またはフェニル基を表し、 G_{10} は水素原子、アルキル基またはフェニル基を表す。)

【 0 0 4 8 】

一般式 (I I) における Y ' は酸素原子、硫黄原子、 - N G_{1 1} G_{1 2} または - P G_{1 3} G_{1 4} (但し、 G_{1 1} ないし G_{1 4} は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニ

50

ル基を表す)を示す。なお、 Y' が $-NG_{11}G_{12}$ または $-PG_{13}G_{14}$ である場合は、各々窒素原子およびリン原子が有する非共有電子対にて M' に配位している。

Y' として好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

【0049】

一般式(III)における X'' および Y'' は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、 $-NG_{15}G_{16}$ または $-PG_{17}G_{18}$ (但し、 G_{15} ないし G_{18} は各々独立に炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表す)を表す。なお、 Y' が $-NG_{15}G_{16}$ または $-PG_{17}G_{18}$ である場合は、各々窒素原子およびリン原子が有する非共有電子対にて M' に配位している。 X'' および Y'' として好ましくは、各々独立に酸素原子または硫黄原子である。

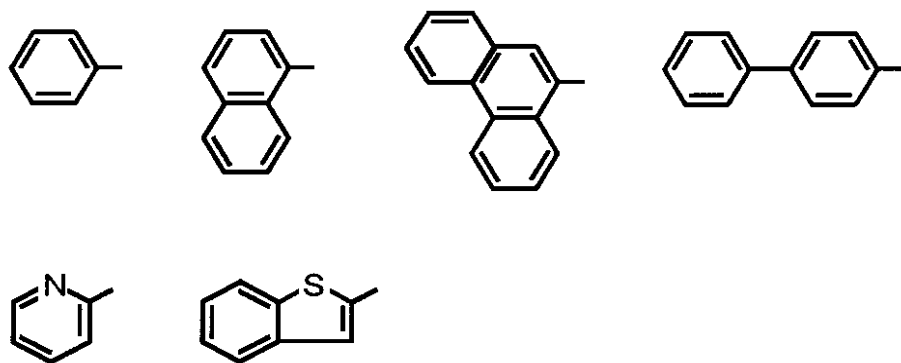
10

【0050】

一般式(I)における $Ar^1 \sim Ar^6$ 、一般式(II)における $Ar^{1'} \sim Ar^{6'}$ 、および一般式(III)における $Ar^{1''} \sim Ar^{6''}$ は、いずれも各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。好ましくは芳香族炭化水素基である。これらの具体例としては以下に示す基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。またこれらはいずれも、後述する置換基を有していてもよい。

【0051】

【化26】



20

30

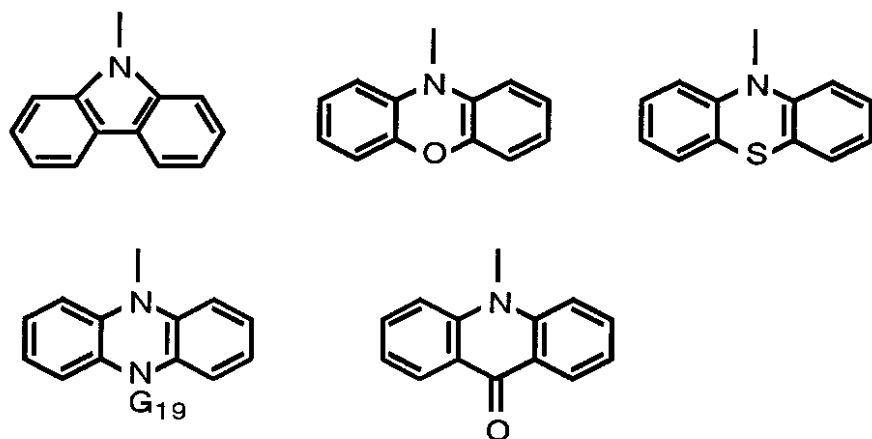
【0052】

また、 Ar^1 および Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 、 Ar^5 および Ar^6 、 $Ar^{1'}$ および $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{3'}$ および $Ar^{4'}$ 、 $Ar^{5'}$ および $Ar^{6'}$ 、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 、または $Ar^{3''}$ および $Ar^{4''}$ はいずれも、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。このような縮合環の構造式を以下に示すが、これらに限定されるものではない。なお、これらはいずれも、後述する置換基を有していてもよい。

【0053】

【化27】

40



10

(上記式中、 G_{19} は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を表す。)

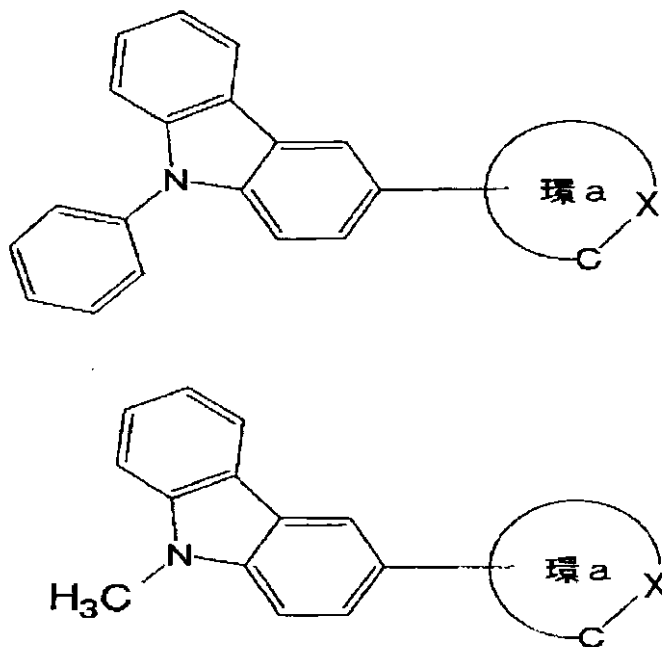
【0054】

さらに、一般式 (I) で表される化合物において A が 2 価の連結基である場合、 Ar^1 と A、および / または Ar^2 と A が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B が 2 価の連結基である場合、 Ar^3 と B、および / または Ar^4 と B が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。その一例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

20

【0055】

【化28】



30

40

【0056】

上記例上では、連結基 A (フェニレン基) に、 Ar^1 (フェニル基) および Ar^2 (フェニル基) の一方が結合し、環 (カルバゾリル基) を形成している。上記例下では、連結基 A (フェニレン基) に、 Ar^1 (フェニル基) が結合して環 (カルバゾリル基) を形成しており、 Ar^2 はメチル基である。

【0057】

50

同様に、前記一般式 (I I) における A' が 2 価の連結基である場合、 Ar^1 と A' 、および / または Ar^2 と A' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B' が 2 価の連結基である場合、 Ar^3 と B' 、および / または Ar^4 と B' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。また、前記一般式 (I I I) における A'' 価の連結基である場合、 Ar^1 と A'' 、および / または Ar^2 と A'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、また B'' 価の連結基である場合、 Ar^3 と B'' 、および / または Ar^4 と B'' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

【 0 0 5 8 】

一般式 (I) における l 、 j は各錯体における配位子の数を表し、 $2l + kj = (M \text{ の配位数})$ を満たす (k は配位子 L の座数を表す。)。同様に、一般式 (I I) における l' 、 j' は各錯体における配位子の数を表し、 $2l' + k'j' = (M' \text{ の配位数})$ (k' は配位子 L' の座数を表す。) であり、また、一般式 (I I I) における l'' 、 j'' は各錯体における配位子の数を表し、 $2l'' + k''j'' = (M'' \text{ の配位数})$ (k'' は配位子 L'' の座数を表す。) である。 l 、 l' および l'' はいずれも 1 以上の整数である。

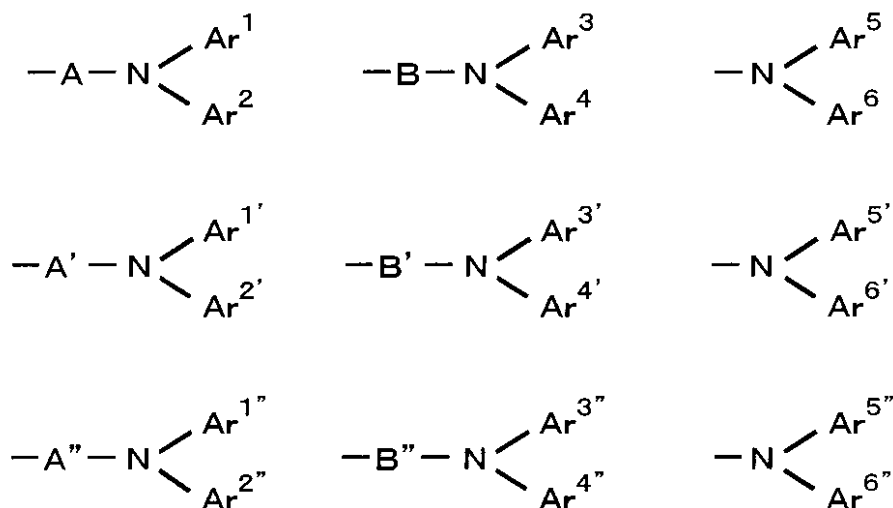
【 0 0 5 9 】

本発明の錯体化合物において、下記アリールアミノ基は、1 化合物中または 1 配位子中に複数個含まれていても良く、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。更に、たとえば一般式 (I) における $m = 2$ の場合、2 つの $-A-NAr^1Ar^2$ は同一であっても異なってもよい。

【 0 0 6 0 】

以下に、一般式 (I) ないし (I I I) で表される錯体化合物の、具体的な構造を列挙するが、本発明の錯体化合物はこれらに限定されるものではない。以下の構造式において、 Q は下記アリールアミノ基のいずれかが置換可能な位置を表す。

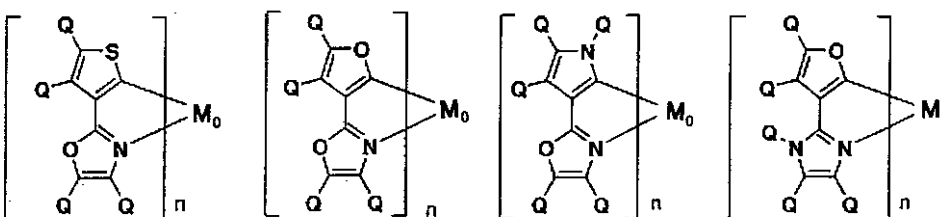
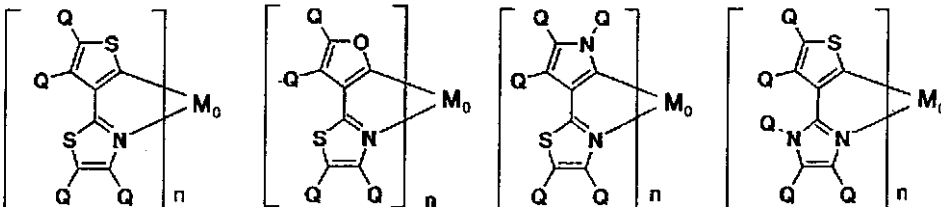
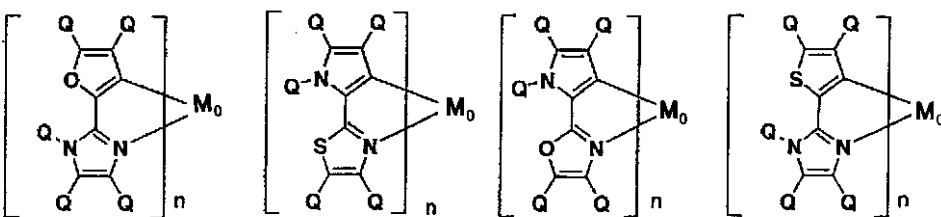
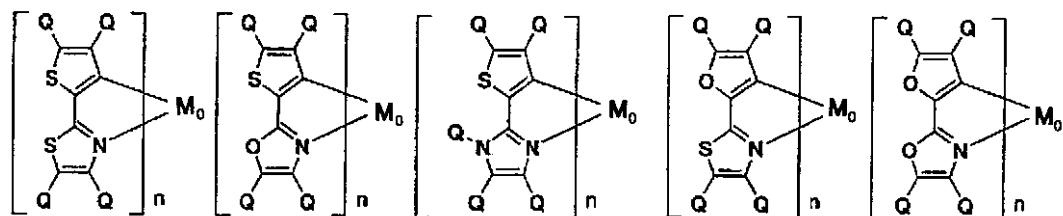
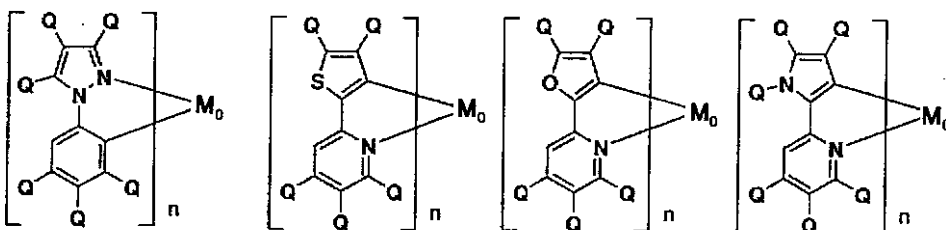
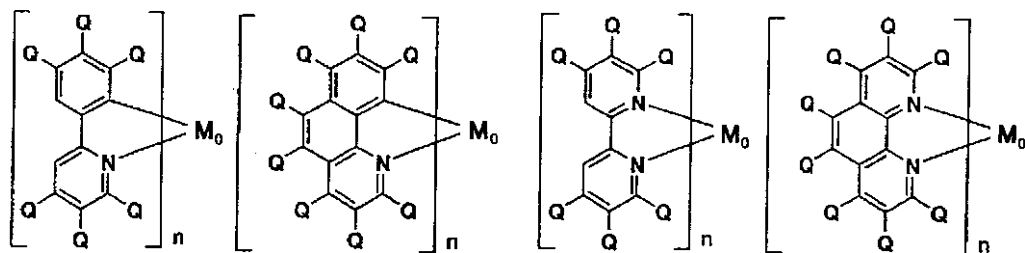
【 化 2 9 】



また、 M_0 は中心元素を表す。

【 0 0 6 1 】

【 化 3 0 】



10

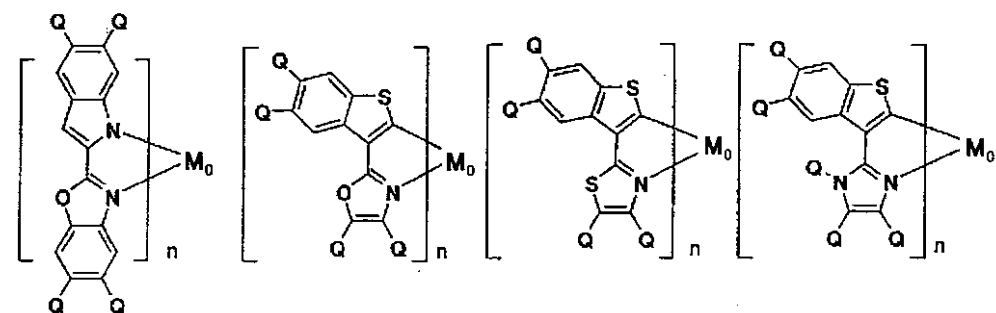
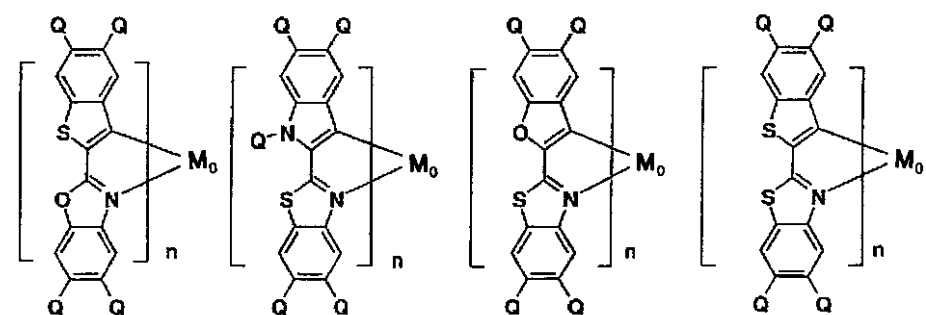
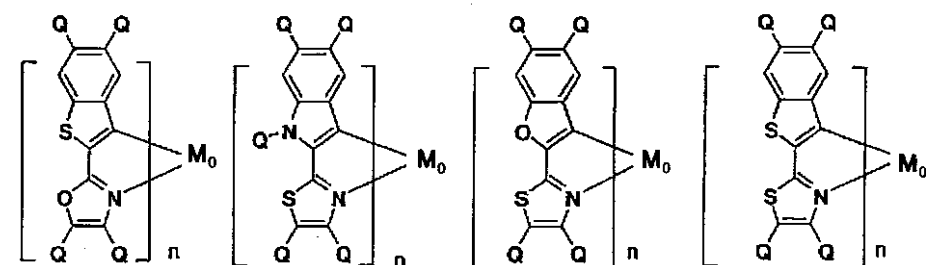
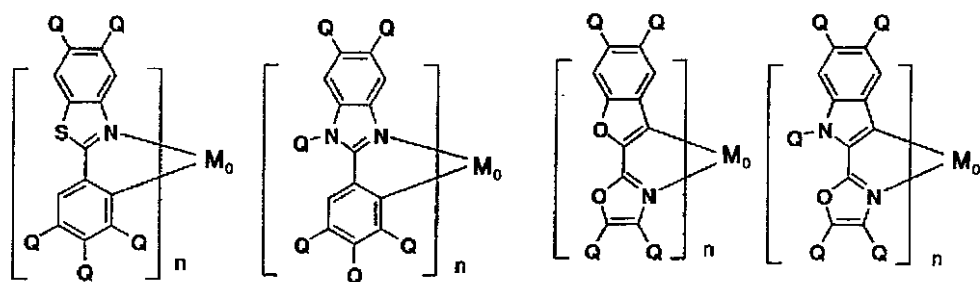
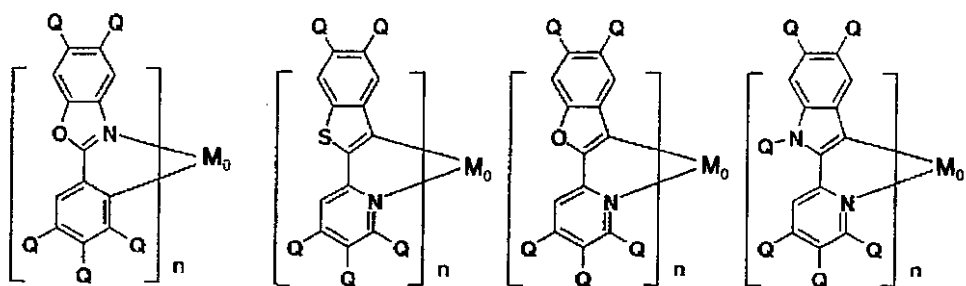
20

30

40

【 0 0 6 2 】

【 化 3 1 】



10

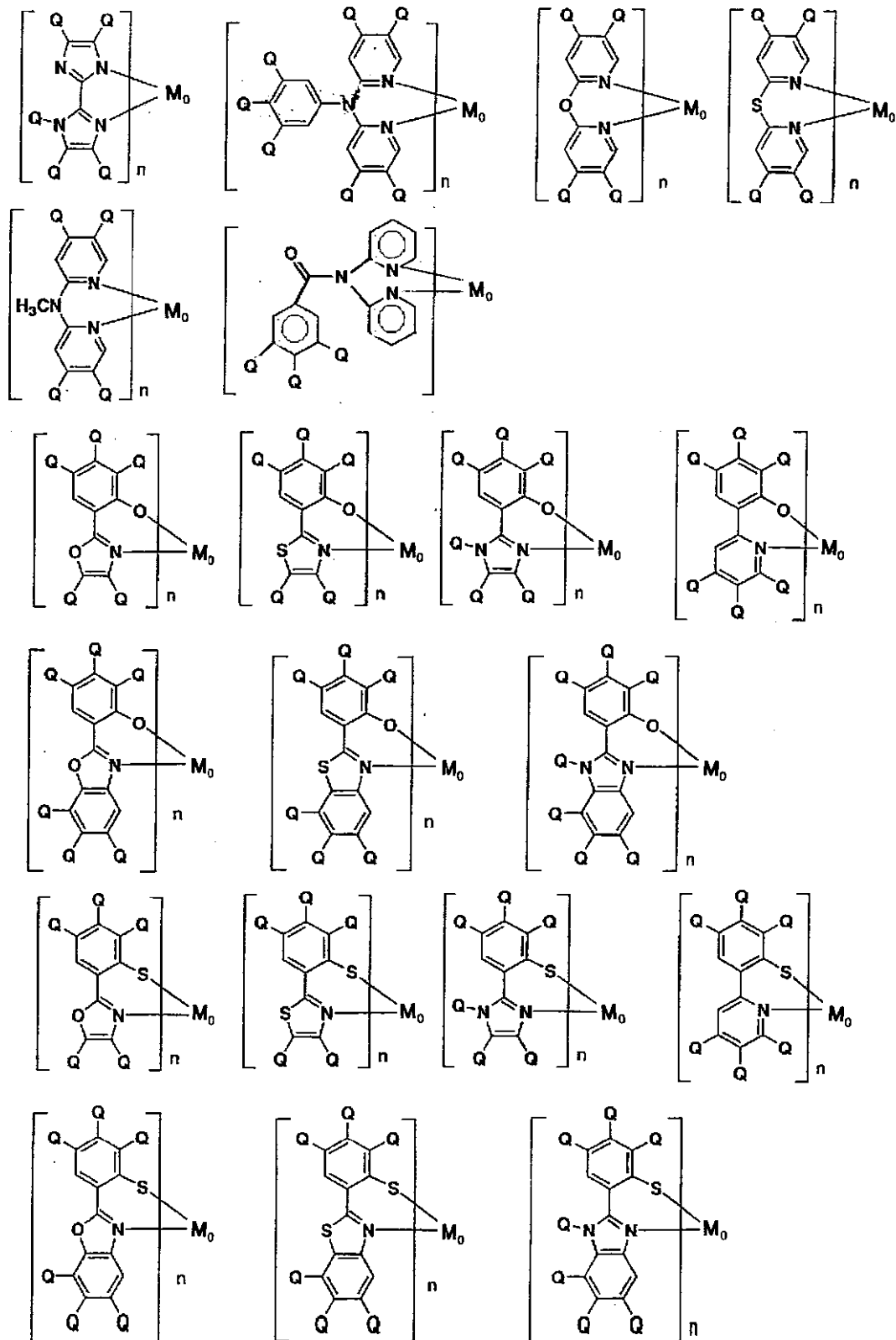
20

30

40

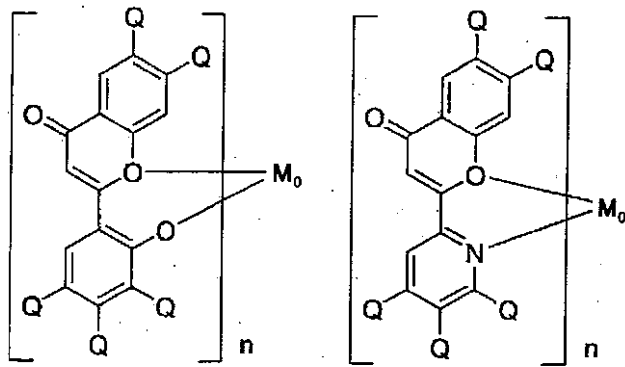
【 0 0 6 3 】

【 化 3 2 】

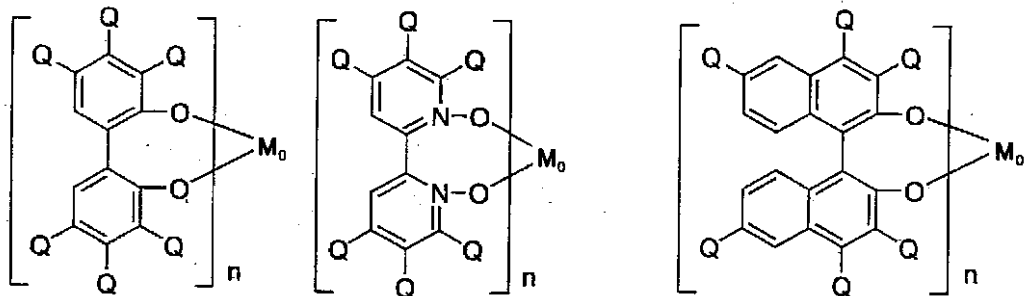


【 0 0 6 4 】

【 化 3 3 】



10



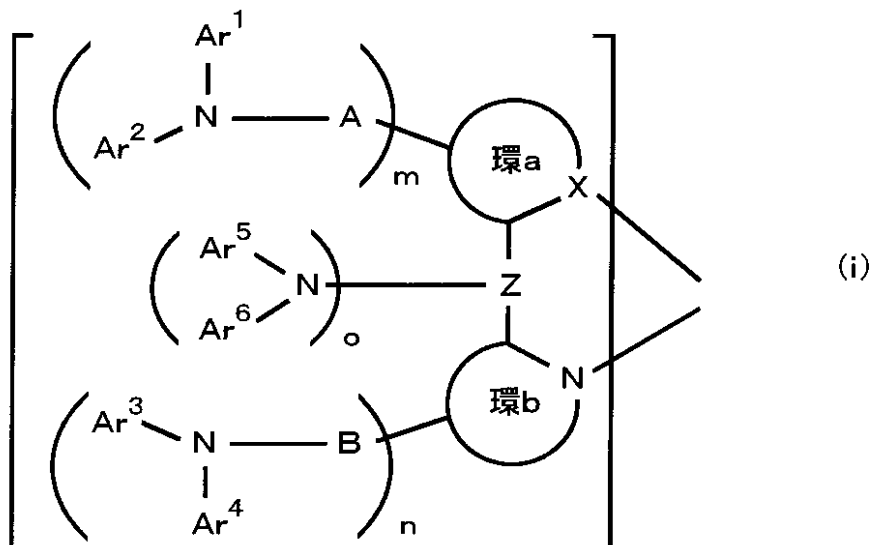
20

【 0 0 6 5 】

以上の例では、1化合物中に1種類の配位子のみが配位してなる化合物を挙げたが、本発明の錯体化合物は、1化合物中に複数種の配位子を有していてもよい。具体的には、一般式(I)ないし(III)中で挙げた本発明の特徴的配位子、すなわち

【 化 3 4 】

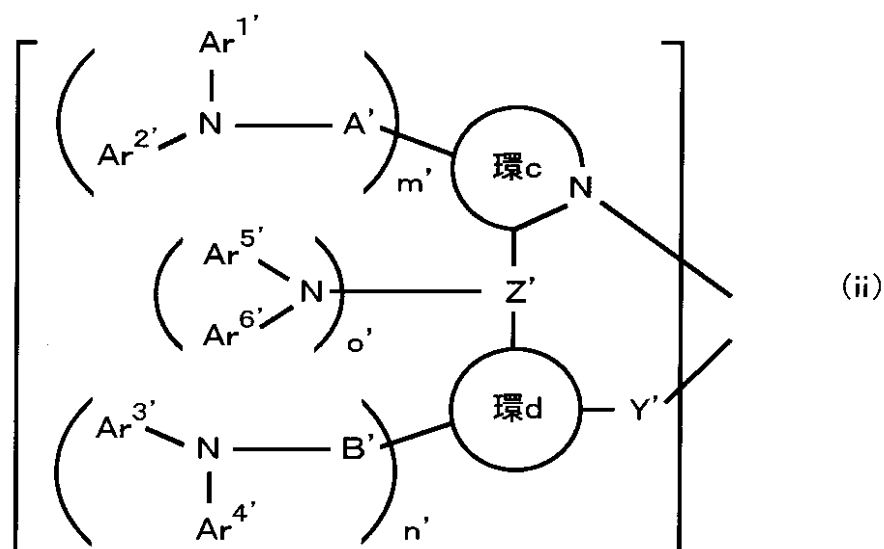
30



(i)

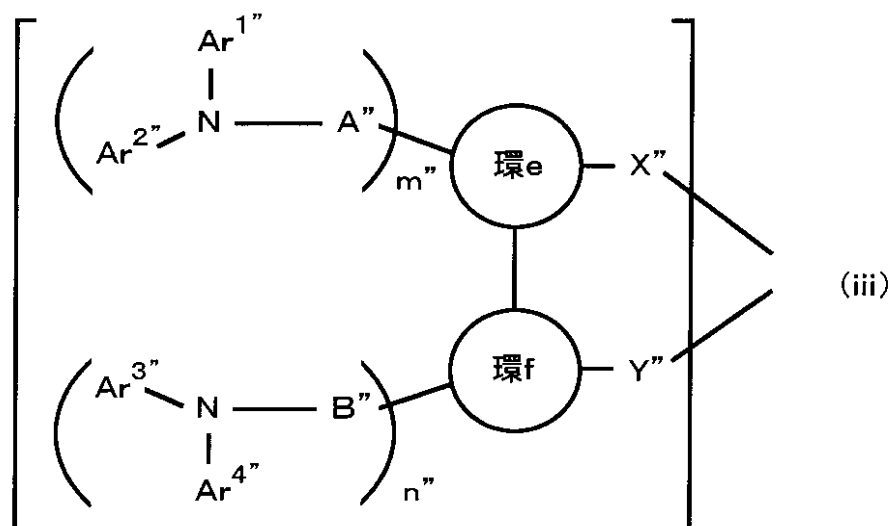
40

【 化 3 5 】



10

【化 3 6】



20

30

のうち、いずれか 1 つの式で表される配位子を 1 化合物中に複数種有していてもよく、2 以上の式で表される配位子を併せ持ってもよい。更に、前述したように、任意の k 、 k' 、 k'' 座配位子 (但し k 、 k' 、 $k'' = 1$ または 2) である L または L' 、 L'' などを併せ持ってもよい。

【0066】

即ち、本発明の錯体化合物は、前記一般式 (0) で表されるものであり、 L^a は一般式 (I) ~ (III) における「特徴的配位子」のいずれかを表し、 L^b は一般式 (I) ~ (III) における L 、 L' 、 L'' のいずれかに相当し、 M^0 は一般式 (I) ~ (III) における、 M 、 M' 、 M'' のいずれかに相当し、 l^0 は一般式 (I) ~ (III) における l 、 l' または l'' に相当し、 j^0 は同じく j 、 j' または j'' に相当するものであり、1 分子中の、複数の L^a 配位子は、互いに同じでも異なってもよい。

40

【0067】

本発明の錯体化合物において、環 a ~ 環 f 、 Ar^1 ~ Ar^6 、 $Ar^{1'}$ ~ $Ar^{6'}$ 、および $Ar^{1''}$ ~ $Ar^{6''}$ が有する置換基は、特に制限はないが、非プロトン性の基が好ましく、たとえばハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ア

50

ルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、ボリル基、アリールアミノ基、芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基等が挙げられる。また、これらの内隣接する基同士が結合して環を形成していても良い。

【0068】

この置換基としては、具体的には、それぞれ以下の基が挙げられる。

ハロゲン原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子

アルキル基；好ましくは炭素数1から8の直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基など

アルケニル基；好ましくは炭素数2から8のアルケニル基であり、たとえばビニル基、アリル基、1-ブテニル基など 10

アルキニル基；好ましくは炭素数2から8のアルキニル基であり、たとえばエチニル基、プロパルギル基など

アラルキル基；たとえばベンジル基など

アルコキシ基；好ましくは、炭素数1～8のアルコキシ基（たとえばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが含まれる。）、アリールオキシ基（芳香族炭化水素基や複素環基を有するものであり、たとえばフェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基などが挙げられる。）など

アシル基；好ましくは、炭素数1～8のアシル基であり、たとえばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基など 20

アルコキシカルボニル基；好ましくは炭素数2～13のアルコキシカルボニル基であり、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など

アリールオキシカルボニル基；好ましくは炭素数5～13のアリールオキシカルボニル基であり、たとえばフェニルオキシカルボニル基、チエニルオキシカルボニル基など

シアノ基

アルキルチオ基；好ましくは炭素数1～8までのアルキルチオ基であり、たとえば、メチルチオ基、エチルチオ基など

アリールチオ基；好ましくは炭素数6～20までのアリールチオ基であり、たとえば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基など

シリル基；たとえばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基など 30

ボリル基；たとえばジメシチルボリル基など

アリールアミノ基；たとえばジフェニルアミノ基、ジ(p-トリル)アミノ基、ジ(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、N-フェニル-N'-1-ナフチルアミノ基、N-フェニル-N'-9-フェナントリルアミノ基など

芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基；好ましくは、5または6員環の、単環または2縮合環である、芳香族炭化水素環または芳香族複素環であり、たとえばフェニル基、ナフチル基、チエニル基、フリル基、ピリジル基など

これらはいずれも更に置換されていてよく、該置換基としては、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基などが挙げられる。

【0069】

環a～環f、 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'} \sim Ar^{6'}$ 、および $Ar^{1''} \sim Ar^{6''}$ が有しうる置換基として、より好ましくは置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基であり、これらは各々、隣接する基と結合して環を形成していても良い。特に好ましくはアルキル基である。

また、 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'} \sim Ar^{6'}$ 、および $Ar^{1''} \sim Ar^{6''}$ が有しうる置換基としては、アリールアミノ基も好ましい。

【0070】

前記Qの位置に結合しうる下記アリールアミノ基、すなわち

【化37】

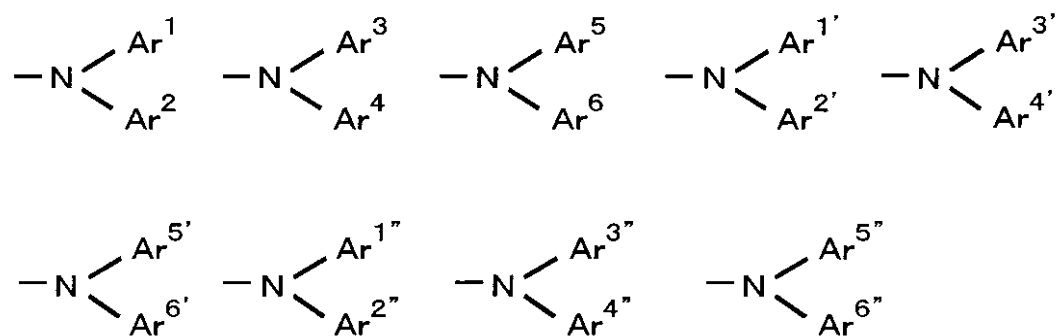
10

20

30

40

50

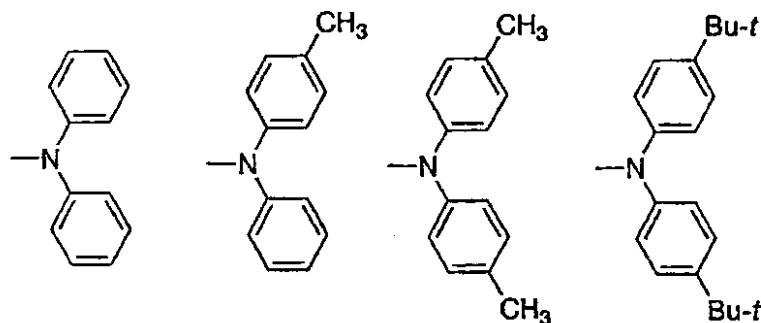


10

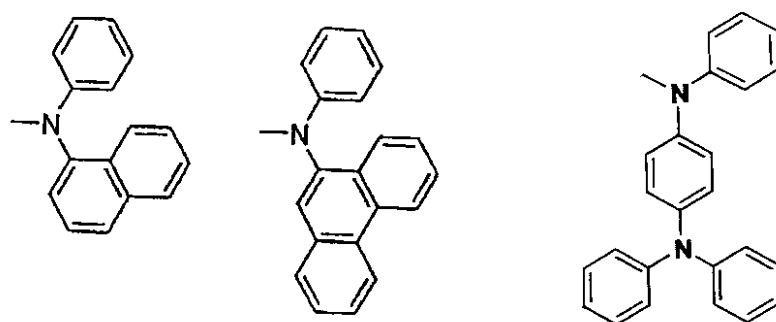
の具体例としては、たとえば以下のようなものが挙げられる（以下において、Bu-tはt-ブチル基である。）。

【0071】

【化38】



20



30

【0072】

環a～環fが芳香族複素5員環である場合、該環におけるヘテロ原子の、α-位炭素原子は任意の基で置換されていることが好ましい。特に、アルキル基で置換されているか、該芳香族複素5員環に縮合する環の一部を形成している場合（つまり、α-位炭素上の置換基と、該炭素に隣接する原子上の置換基が結合して、環を形成している場合）が好ましい。

40

【0073】

ヘテロ原子を含む5員環は、他の芳香族化合物や複素環の中でも反応性が高く、特にα-位は非常に反応活性が高い。（たとえば求電子置換反応、プロトン化、ディールスアルダー反応などの反応性を示す。）α-位が無置換の5員環を含む配位子を有する化合物を、たとえば後述するように、有機電界発光素子の材料に用いた場合、素子の安定性低下や、発光効率の低下、低寿命化の原因等につながる可能性がある。

50

【0074】

一般式(Ⅰ)ないし(ⅠⅠⅠ)において、連結基A、A'、A''、B、B'およびB'が芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である場合に有しうる置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等が挙げられる。

【0075】

具体的には、それぞれ以下の基が挙げられる。

ハロゲン原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子

アルキル基；好ましくは炭素数1から8の直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基など 10

アルケニル基；好ましくは炭素数2から8のアルケニル基であり、たとえばビニル基、アリル基、1-ブテニル基など

アルキニル基；好ましくは炭素数2から8のアルキニル基であり、たとえばエチニル基、プロパルギル基など

アルコキシ基；好ましくは、炭素数1～8のアルコキシ基（たとえばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが含まれる。）、アリーロキシ基（芳香族炭化水素基や複素環基を有するものであり、たとえばフェニロキシ基、1-ナフチロキシ基、2-ナフチロキシ基、ピリジロキシ基、チエニロキシ基などが挙げられる。）など

アシル基；好ましくは、炭素数1～8のアシル基であり、たとえばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基など 20

アルコキシカルボニル基；好ましくは炭素数2～13のアルコキシカルボニル基であり、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など

シアノ基

アルキルチオ基；好ましくは炭素数1～8までのアルキルチオ基であり、たとえば、メチルチオ基、エチルチオ基など

アリーロチオ基；好ましくは炭素数6～20までのアリーロチオ基であり、たとえば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基など

これらはいずれも更に置換されていてよく、該置換基としては、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基などが挙げられる。 30

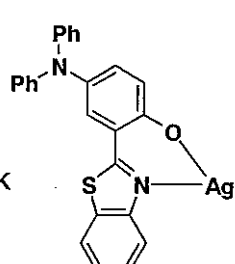
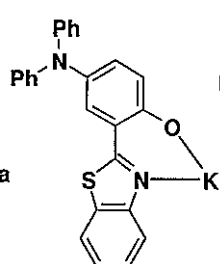
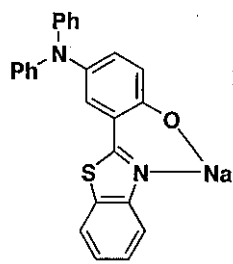
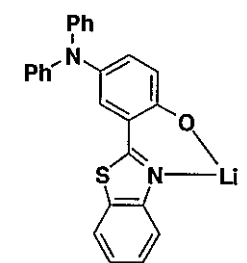
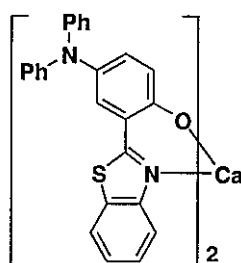
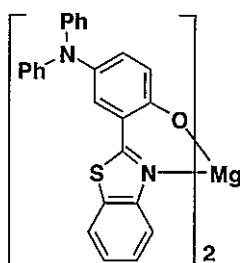
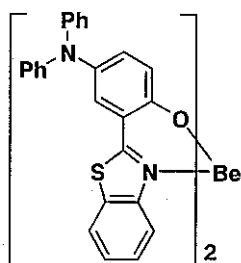
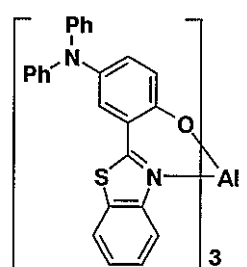
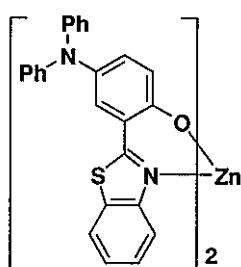
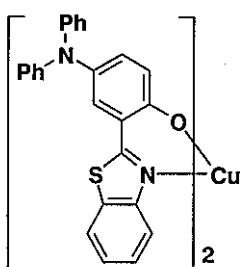
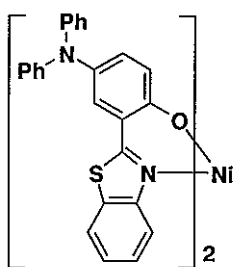
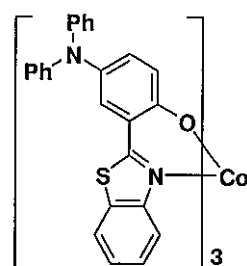
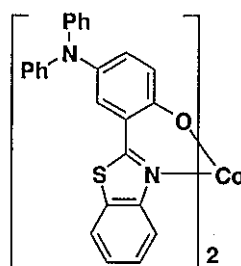
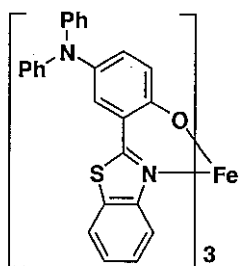
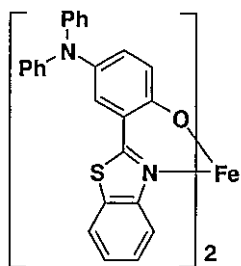
【0076】

以下に、本発明の錯体化合物の好ましい例を示すが、これらに限定されるものではない。

なお、以下の構造式中、Phはフェニル基、Buはブチル基を表す。

【0077】

【化39】



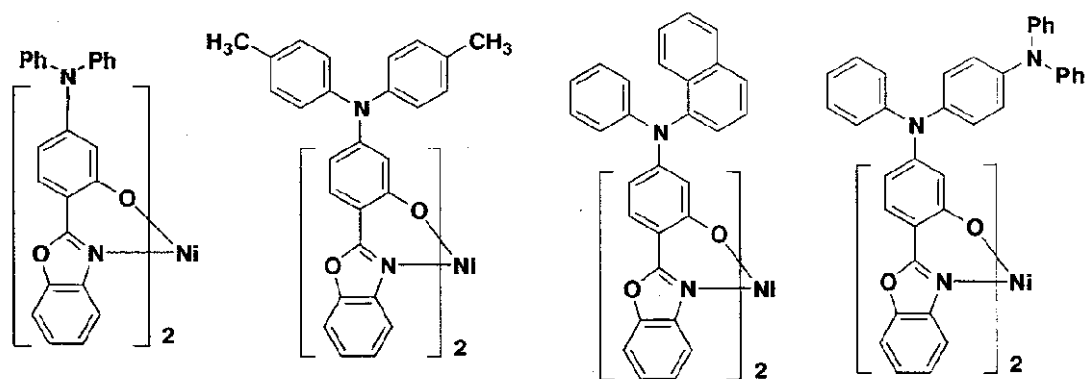
10

20

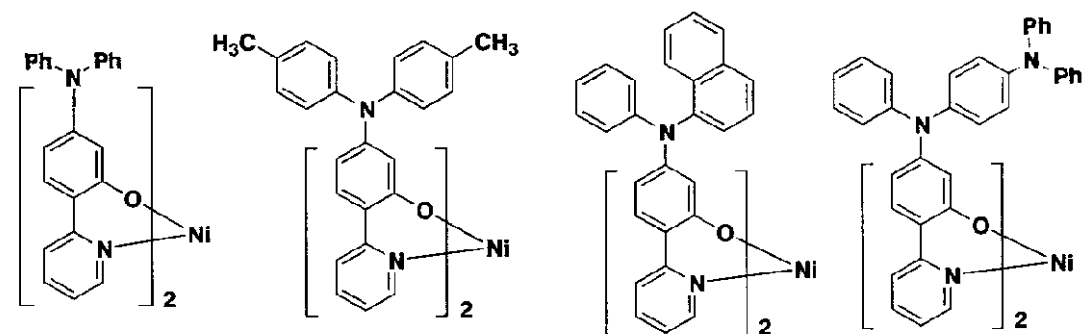
30

【 0 0 7 8 】

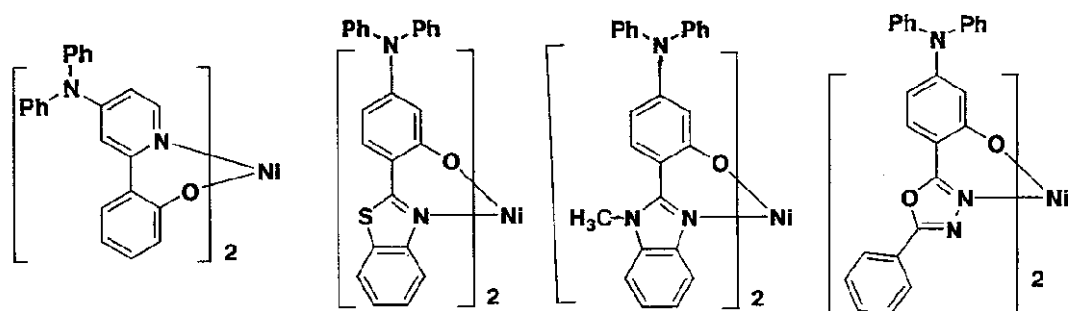
【 化 4 0 】



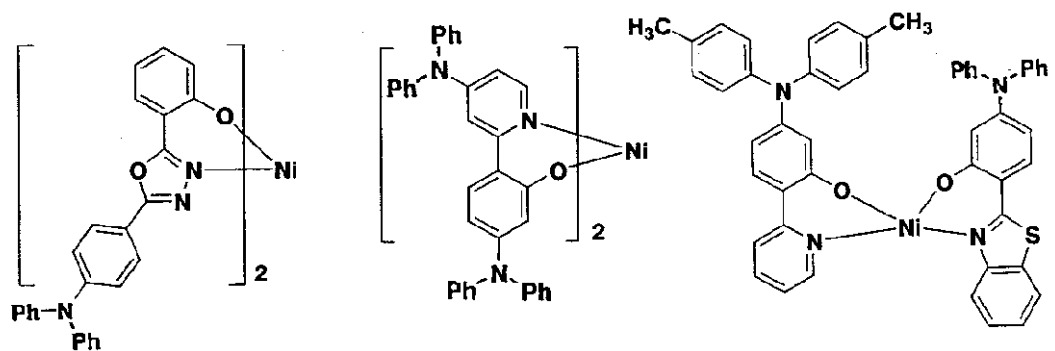
10



20



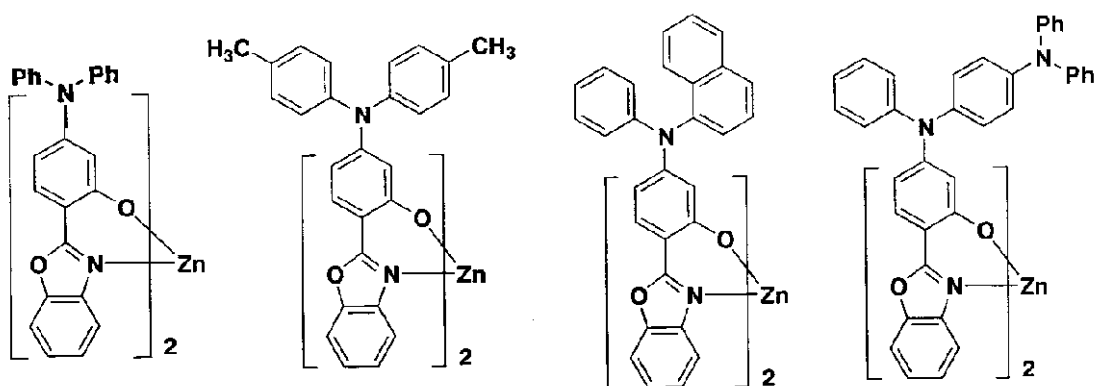
30



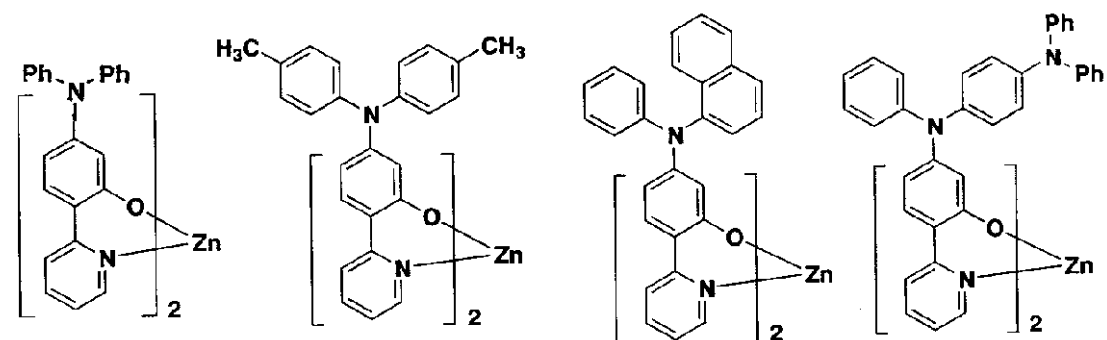
40

【 0 0 7 9 】

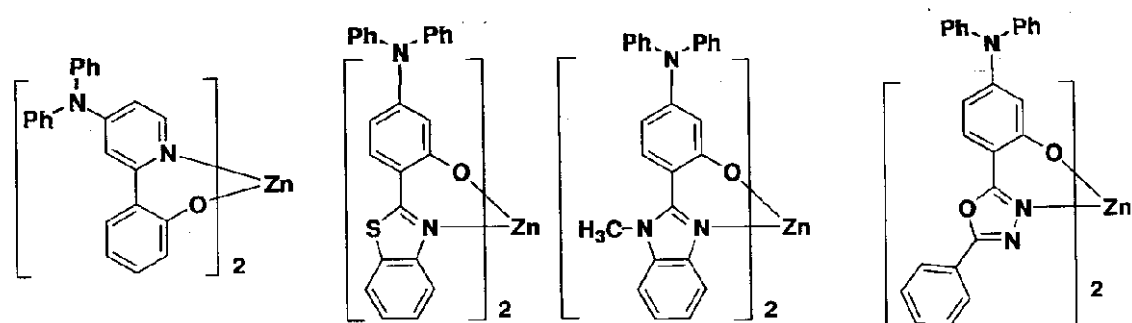
【 化 4 1 】



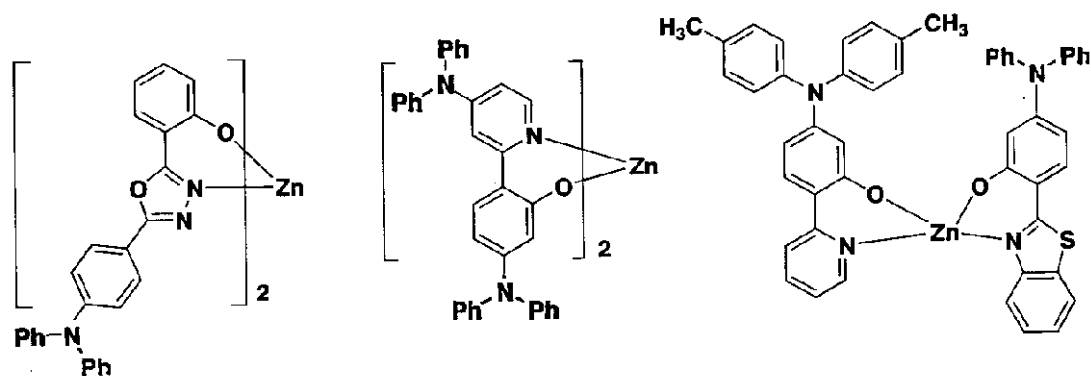
10



20



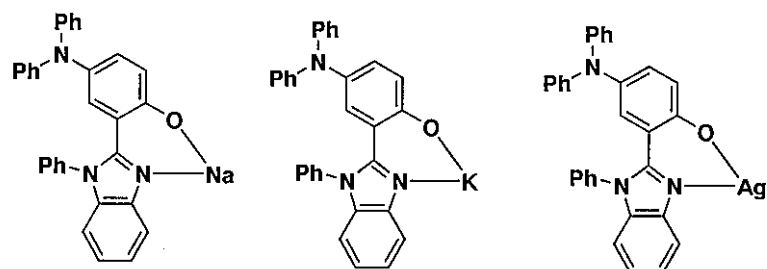
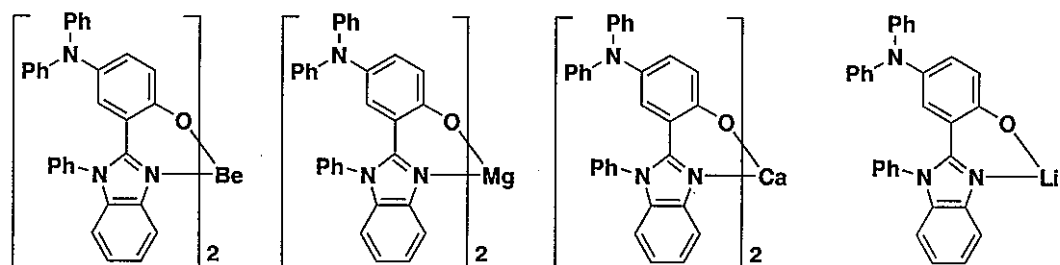
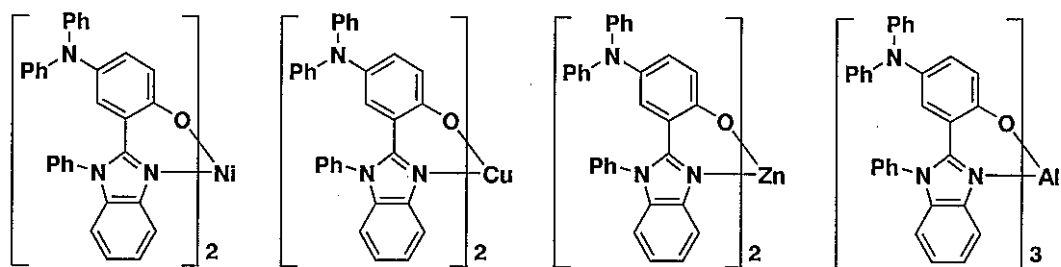
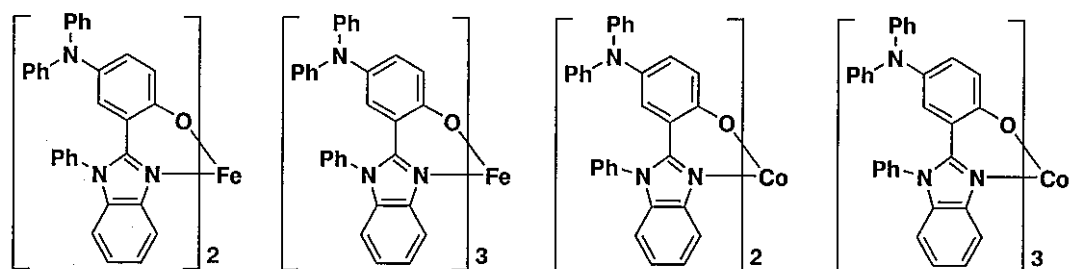
30



40

【 0 0 8 0 】

【 化 4 2 】



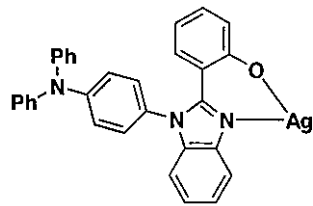
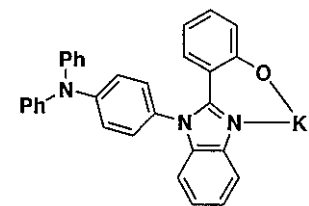
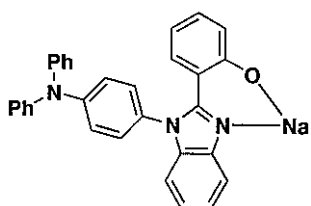
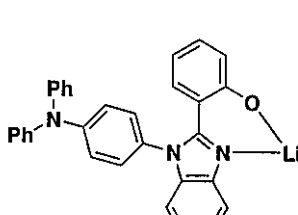
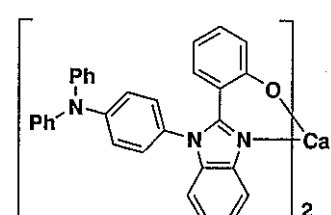
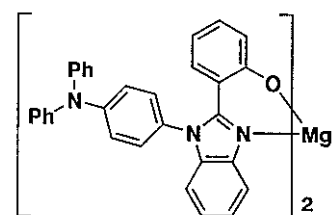
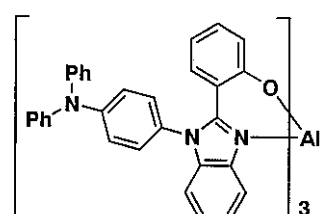
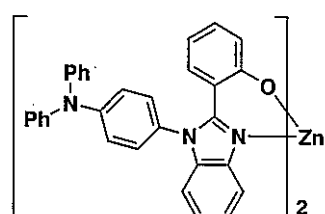
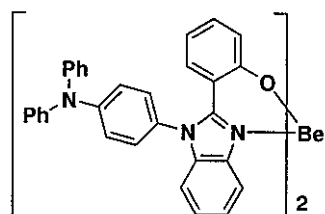
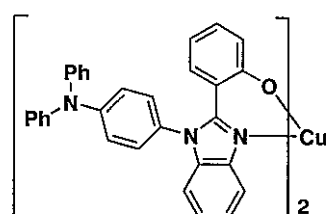
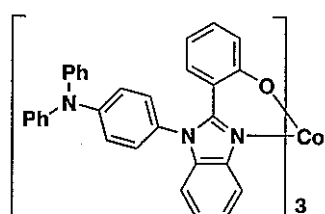
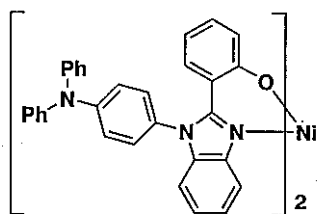
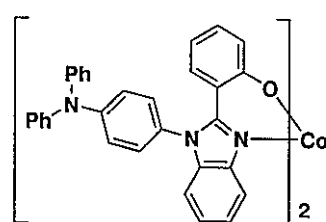
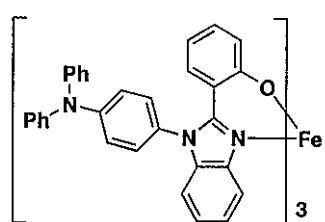
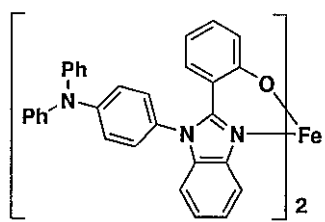
10

20

30

【 0 0 8 1 】

【 化 4 3 】



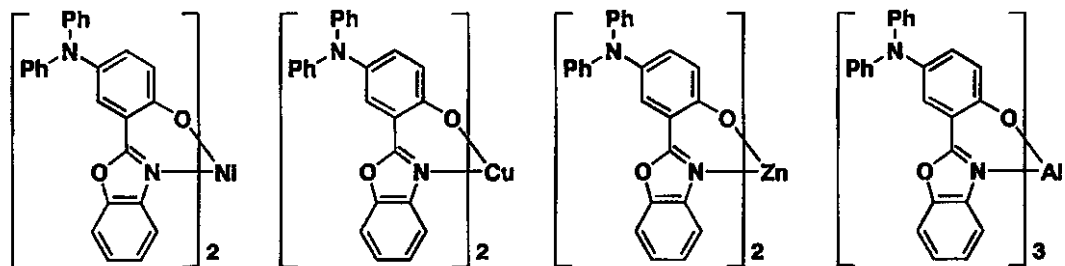
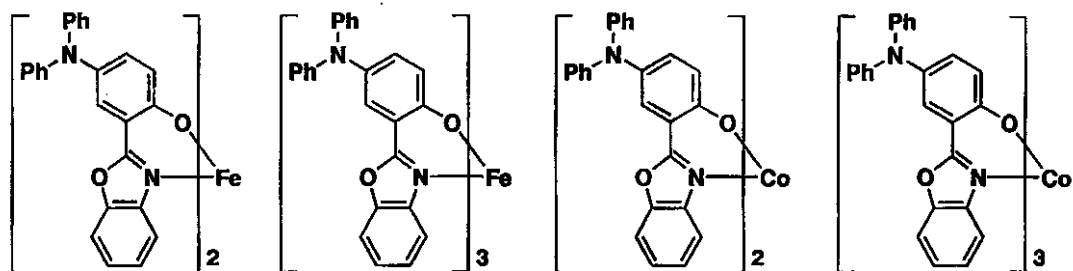
10

20

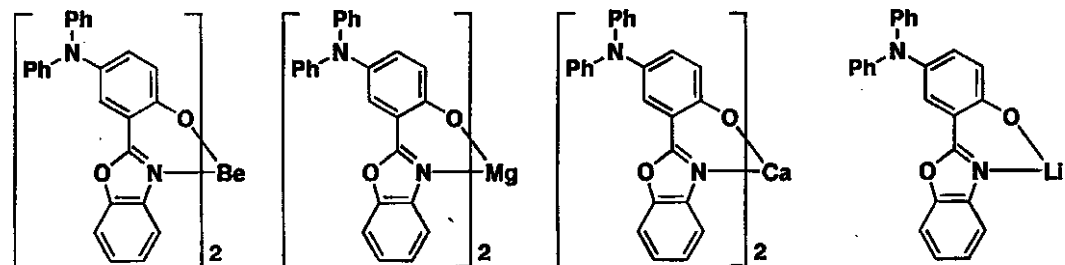
30

【 0 0 8 2 】

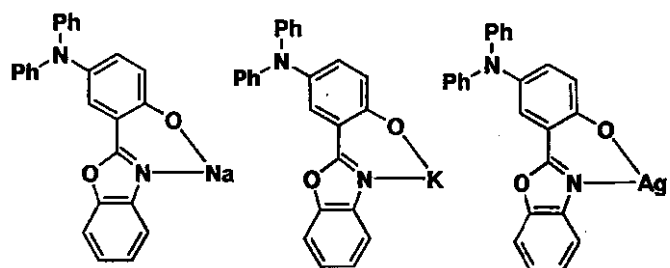
【 化 4 4 】



10



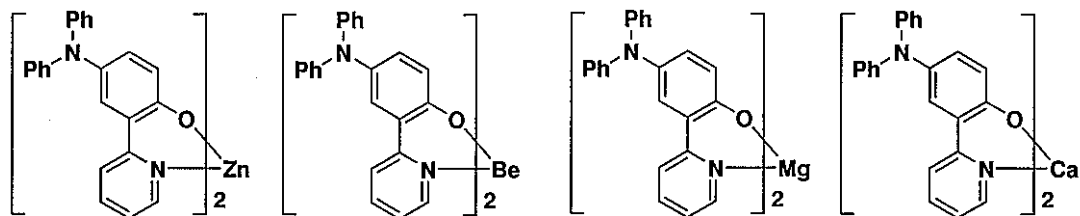
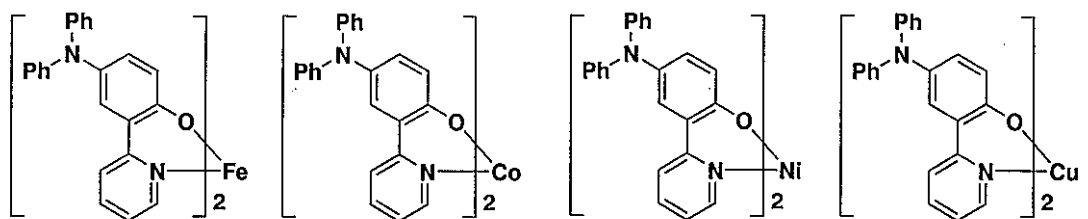
20



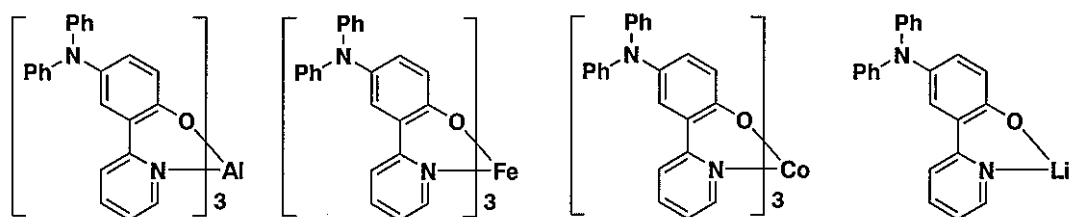
30

【 0 0 8 3 】

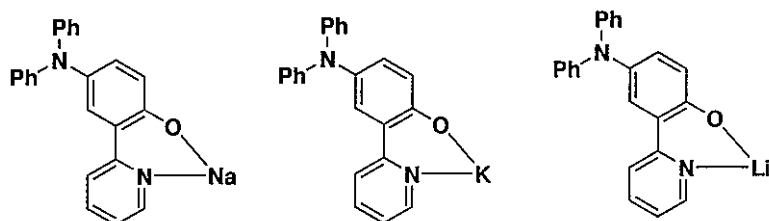
【 化 4 5 】



10



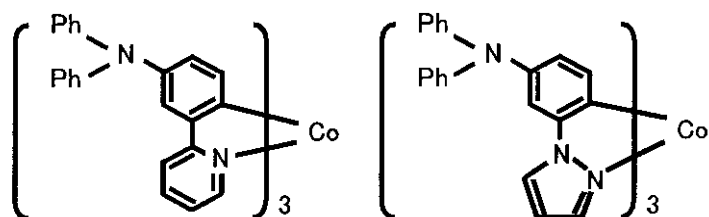
20



【 0 0 8 4 】

30

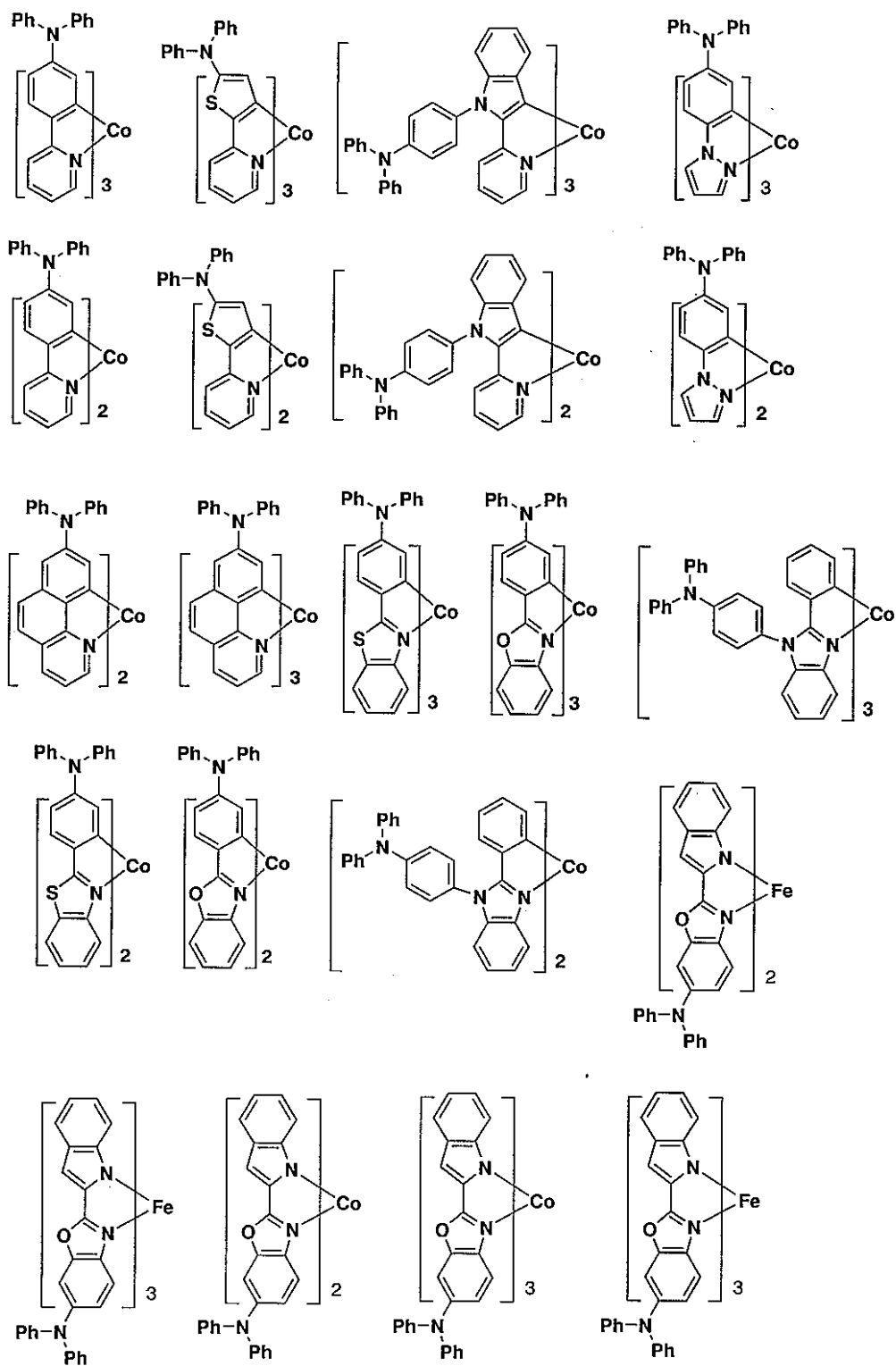
【 化 4 6 】



40

【 0 0 8 5 】

【 化 4 7 】



10

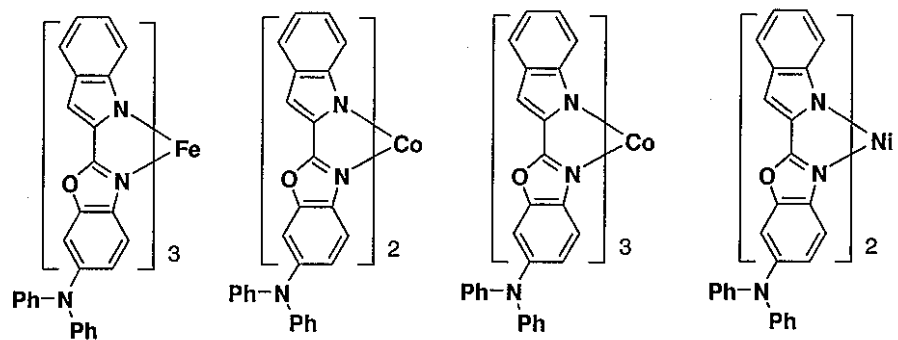
20

30

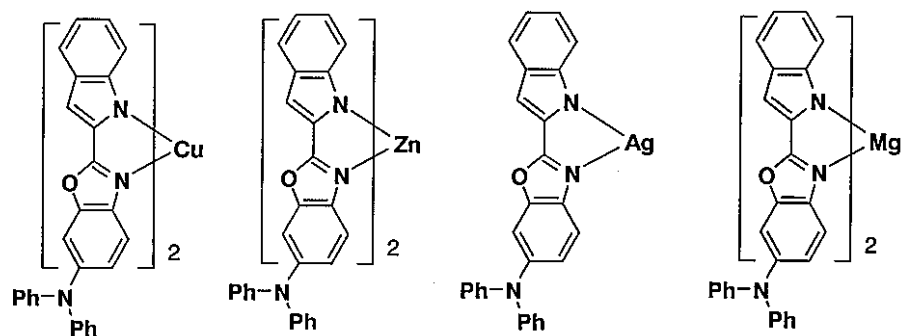
40

【 0 0 8 6 】

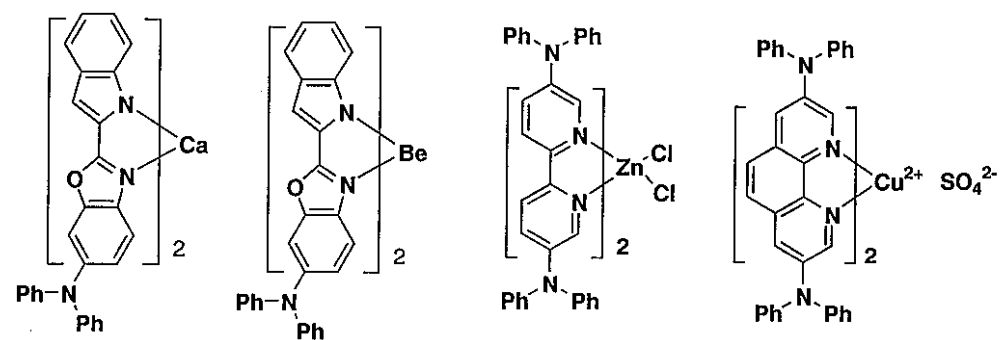
【 化 4 8 】



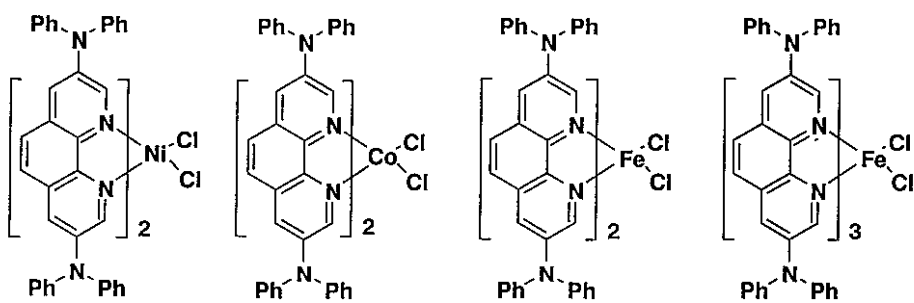
10



20



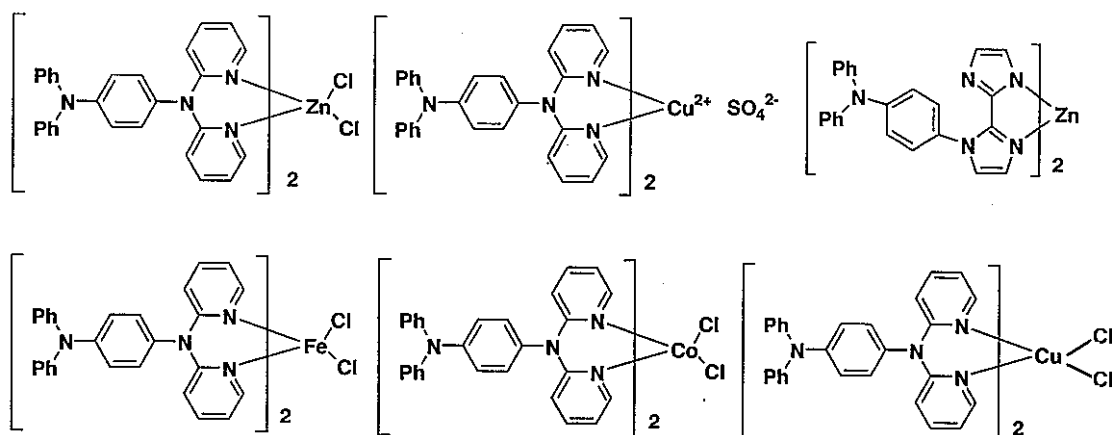
30



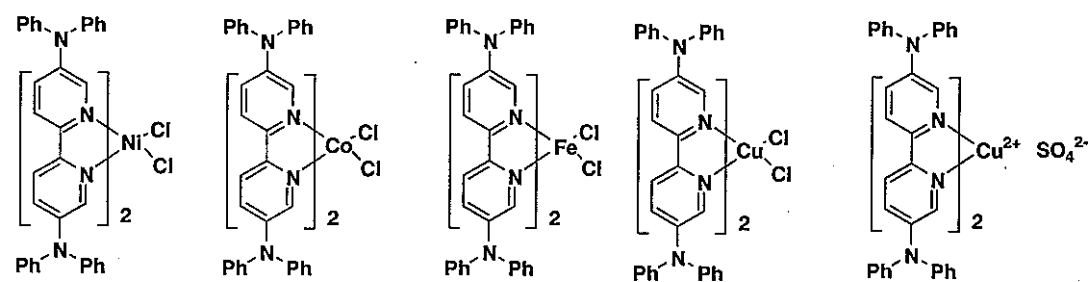
40

【 0 0 8 7 】

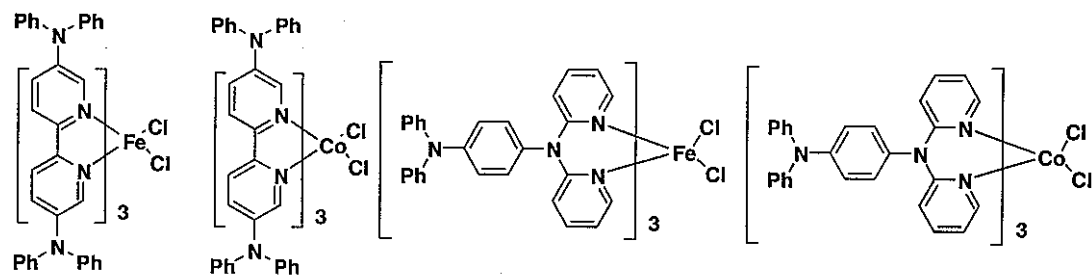
【 化 4 9 】



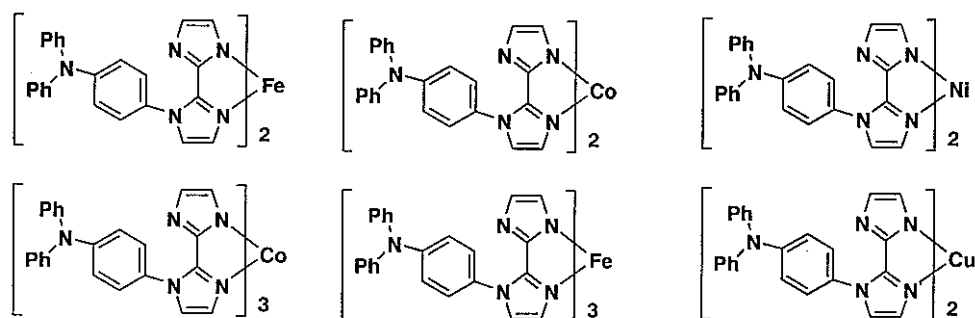
10



20



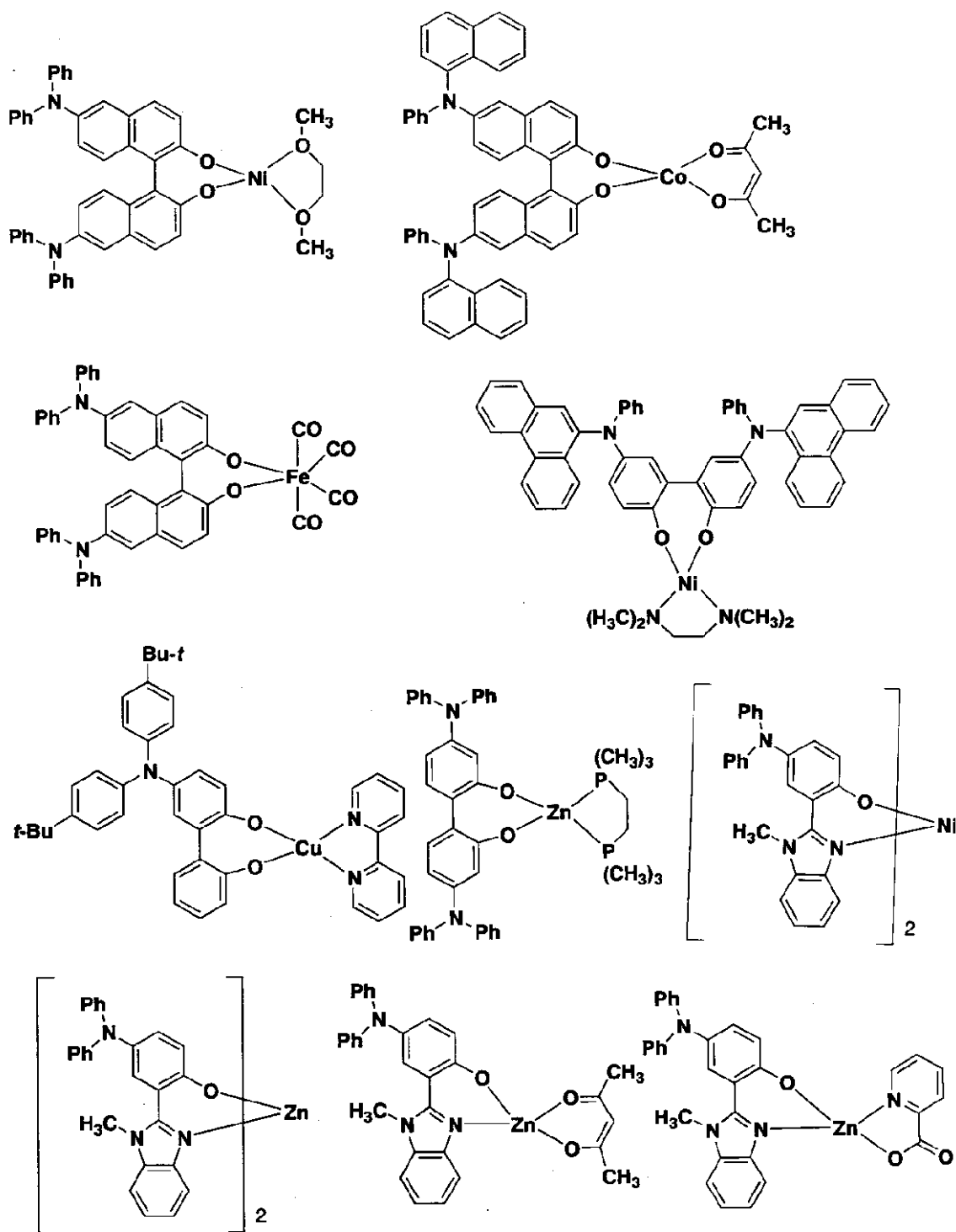
30



40

【 0 0 8 8 】

【 化 5 0 】



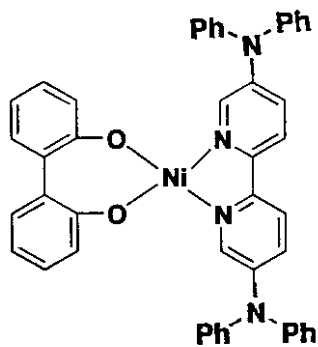
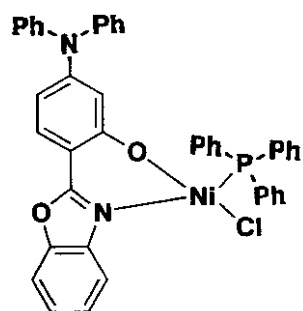
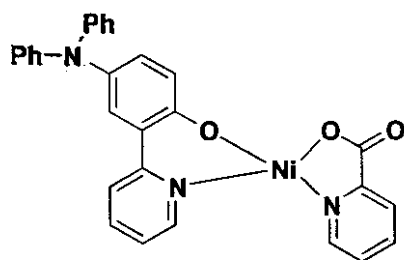
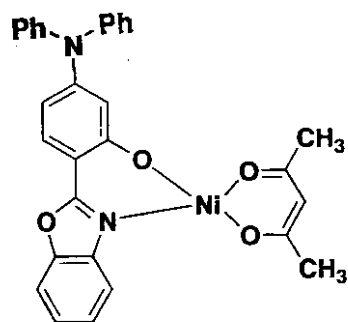
10

20

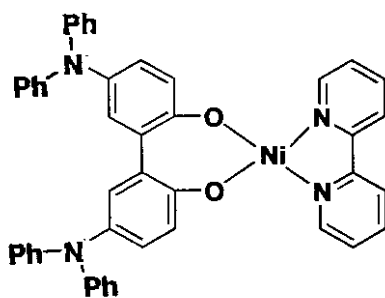
30

40

【 0 0 8 9 】
【 化 5 1 】



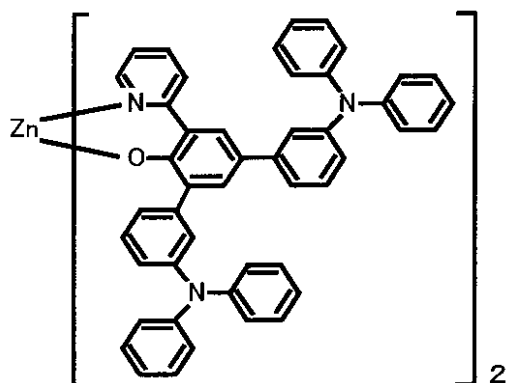
10



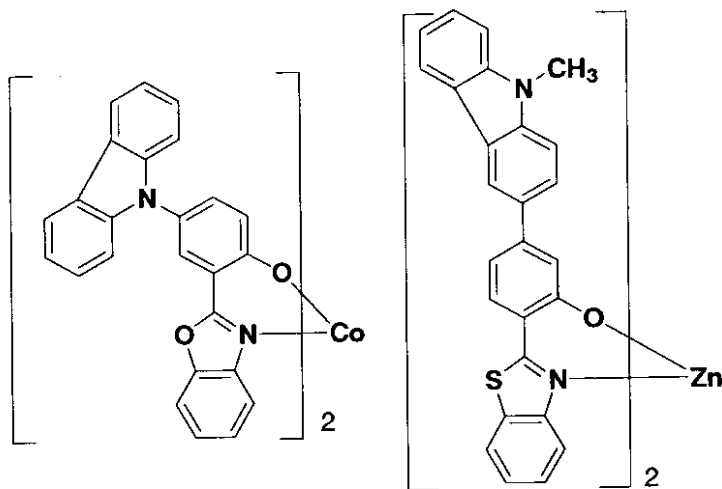
20

【 0 0 9 0 】

【 化 5 2 】



10



20

【 0 0 9 1 】

前記一般式(0)、好ましくは前記一般式(I)ないし(III)のいずれかで表される本発明の錯体化合物は、通常、分子量3000以下、好ましくは2500以下である。また該化合物における前記特徴的配位子の分子量は、通常1000以下である。

30

【 0 0 9 2 】

本発明の錯体化合物は、結晶性が低く、高いガラス転移点T_gを有し、かつ電荷輸送性が高いことから、電荷輸送性材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。さらに、該化合物自身が蛍光発光や燐光発光を示さないため、有機電界発光素子の電荷輸送性層の材料に特に好適である。

【 0 0 9 3 】

本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極を順次積層してなり、陽極と陰極の間に、前記一般式(0)、好ましくは前記一般式(I)ないし(III)のいずれかで表される本発明の錯体化合物を含有する層を有することを特徴とする。特に、該層を陽極と発光層との間に有することが好ましい。

40

【 0 0 9 4 】

本発明の錯体化合物は、有機電界発光素子における陽極と発光層の間であれば、どの層に含有されていてもよく、たとえば図1～3に示す構成例で説明するように、正孔輸送層として使用してもよく、正孔注入層として使用しても良い。正孔輸送層と正孔注入層との両方に使用しても良い。

【 0 0 9 5 】

正孔輸送層および/又は正孔注入層に本発明の錯体化合物が含有される場合、同一の層内に2種以上の本発明の錯体化合物が含有されていても良く、また、正孔輸送層および正孔

50

注入層の双方に本発明の錯体化合物が含有されている場合、これらの層に含有される錯体化合物は同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0096】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陽極 - 発光層間の層が、1つの場合にはこれを「正孔輸送層」と称し、2つ以上の場合には陽極に接している層を「正孔注入層」、それ以外の層を総称して「正孔輸送層」と称す。

【0097】

以下に、添付図面を参照して、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0098】

図1～3は本発明に用いられる有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であるが、本発明の有機電界発光素子は、何ら図示のものに限定されるものではない。図1～3において、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。

【0099】

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0100】

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質を積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みの上限は通常1000nm好ましくは500nmであって、下限は通常5nm好ましくは10nmである。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0101】

図1の有機電界発光素子では、陽極2の上に正孔輸送層4が設けられている。図1に示す構成の素子の場合、本発明の有機電界発光素子の特徴である、前記一般式(0)、好ましくは前記一般式(I)ないし(III)のいずれかで表される本発明の錯体化合物を含む層は、この正孔輸送層4として設けられる。なお、本発明の錯体化合物を含む層は、陽極と後述する発光層との間に存在すればよく、該層と陽極の間、または該層と発光層との間に任意の層を有していてもよい。

【0102】

一般に正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そ

10

20

30

40

50

のためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層 5 に接するために発光層 5 からの発光を消光したり、発光層 5 との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度 T_g として 85 以上の値を有する材料が望ましい。

【0103】

本発明の錯体化合物は、上記条件の多くを満たすため、この正孔輸送層 4 に使用することが好ましい。

10

【0104】

本発明の錯体化合物は、発光層と陽極との間に存在する層、特に正孔輸送層に含有される場合に、そのイオン化ポテンシャルが 5.0 ~ 5.4 eV であることが好ましい。

【0105】

イオン化ポテンシャルは物質の HOMO (最高被占分子軌道) レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、光電子分光法で直接測定されるか、あるいは電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極 (SCE) を基準電極として用いたとき、

イオン化ポテンシャル = 酸化電位 (vs. SCE) + 4.3 eV、

で表される ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985 年、98 頁)。

20

【0106】

なお正孔輸送層 4 は、本発明の性能を損なわない限り、本発明の錯体化合物に加えて、公知の正孔輸送性材料を含有していても良い。

【0107】

公知の正孔輸送性材料としては、たとえば、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン (特開平 5-234681 号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン (米国特許第 4,923,774 号)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4,4'-ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン (特開平 4-290851 号公報)、チオフェン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結したもの (特開平 4-304466 号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン (特開平 4-308688 号公報)、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの (特開平 5-25473 号公報)、トリアミン化合物 (特開平 5-239455 号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体 (特開平 6-1972 号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン (特開平 7-138562 号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体 (特開平 7-252474 号公報)、シラザン化合物 (米国特許第 4,950,950 号公報)、シラナミン誘導体 (特開平 6-49079 号公報)、ホスファミン誘導体 (特開平 6-25659 号公報) などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよい、必要に応じて 2 種以上を混合して用いてもよい。

30

40

【0108】

正孔輸送層 4 は塗布法または真空蒸着法などで形成することができる。

塗布法の場合は、本発明の錯体化合物を少なくとも 1 種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤、とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少な

50

い方が望ましく、通常、正孔輸送層 4 中の含有量で 50 重量%以下が好ましく、30 重量%以下がより好ましい。

【0109】

真空蒸着法の場合には、本発明の錯体化合物を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱して該化合物を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた、陽極 2 が形成された基板 1 上に正孔輸送層 4 を形成させる。

【0110】

上記バインダー樹脂を用いる場合、および、本発明の錯体化合物と公知の正孔輸送性材料とを併用する場合、本発明の錯体化合物による効果を十分に発揮させるために、正孔輸送層 4 中の正孔輸送性材料の総料に対し、本発明の錯体化合物の含有量は、5 重量%以上、特に 10 重量%以上であることが好ましい。

【0111】

正孔輸送層 4 の膜厚の上限は通常 300 nm 好ましくは 100 nm であり、下限は通常 5 nm 好ましくは 10 nm である。このように薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0112】

正孔輸送層 4 の上には発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から注入されて正孔輸送層 4 を移動する正孔と、陰極 7 から注入されて電子輸送層 6 を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す化合物を主成分とする。

【0113】

また、この化合物は、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い（発光の）量子収率を示し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる必要がある。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0114】

このような条件を満たし、蛍光を示す発光層を形成する化合物としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物（特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物（特開平 6-322362 号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平 1-245087 号公報、同 2-222484 号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平 2-247278 号公報）、（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾールの錯体化合物（特開平 8-315983 号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。また、前述の正孔輸送性材料のうち、蛍光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることができる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層 4 上に積層される。

【0115】

発光層 5 の膜厚の上限は通常 200 nm 好ましくは 100 nm であり、下限は通常 10 nm 好ましくは 20 nm である。

【0116】

発光層 5 も正孔輸送層 4 と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0117】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、たとえば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65 巻, 3610 頁, 1989 年）等が行われている。このドーピング手法は、発光層 5 にも適用でき、ドーピング用材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光

色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、D C M系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

【0118】

上記のドーブ用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究，8巻，694頁，803頁，958頁（1980年）；同9巻，85頁（1981年）、に列挙されている蛍光色素が発光層用のドーブ材料として使用することができる。

【0119】

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーブされる量は、 10^{-3} 重量%以上、10重量%以下が好ましい。

10

【0120】

上述の蛍光色素を発光層5のホスト材料にドーブする方法を以下に説明する。塗布の場合は、前記発光層5のホスト材料と、ドーブ用蛍光色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔/電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常発光層5中の含有量で50重量%以下が好ましい。

【0121】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、ドーブする蛍光色素を別のルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、各々のルツボを同時に加熱して蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のルツボを用いて蒸発させてもよい。

20

【0122】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。たとえば、正孔輸送層4側の界面近傍にのみドーブしたり、逆に、陰極7側の界面近傍にドーブしてもよい。

【0123】

燐光を示す発光層は通常、燐光性ドーパントとホスト化合物から形成される。燐光性ドーパントとしては、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタエチル - 21H, 23H - ポルフィリン白金 (II) 等のポルフィリン錯体 (USP 6, 303, 238号公報)、トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウムなどの有機イリジウム錯体 (WO 00/70655号公報)、ビス (2 - チエニルピリジン) 白金などの有機白金錯体 (WO 00/57676号公報)、ビス (2 - (2' - ベンゾチエニル) - ピリジナト) イリジウム (アセチルアセトナト) 等の混合配位子有機金属錯体 (WO 01/41512号公報)、等が挙げられる。

30

【0124】

ホスト材料としては、4, 4' - N, N' - ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体 (WO 00/70655号公報)、トリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム (USP 6, 303, 238号公報)、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼントリル) トリス [1 - フェニル - 1H - ベンズイミダゾール] (Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001)、ポリビニルカルバゾール (特開2001 - 257076号公報) 等が挙げられる。

40

【0125】

これらの材料からなる発光層も、蛍光を発する発光層と同様の方法で形成することができ、膜厚も前記蛍光発光層と同程度である。

【0126】

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的

50

で、図 2, 3 に示す如く、正孔輸送層 4 と陽極 2 との間に正孔注入層 3 を挿入することも行われている。正孔注入層 3 を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層 3 に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜を形成することができ、熱的に安定、すなわち、融点およびガラス転移温度が高く、融点としては 300 以上、ガラス転移温度としては 100 以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極 2 からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0127】

本発明の錯体化合物は、この正孔注入層 3 に使用することも好ましい。

10

本発明の錯体化合物を正孔注入層 3 に使用した場合には、前記正孔輸送層 4 には、公知の正孔輸送性材料を適宜使用することができる。また、正孔注入層 3 および正孔輸送層 4 の双方に、本発明の錯体化合物を使用してもよい。さらに、本発明の錯体化合物を前記正孔輸送層 4 のみに使用し、正孔注入層 3 には公知の材料を適宜使用することも可能である。

【0128】

正孔注入層 3 の材料としては、無機・有機の各種化合物が提案されている。

たとえば、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭 63 - 295695 号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64 巻、1245 頁、1994 年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9 巻、125 頁、1998 年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91 巻、73 頁、1997 年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29 巻、2750 頁、1996 年）が報告されている。

20

【0129】

また、正孔注入層 3 としては、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平 11 - 251067 号公報、特開 2000 - 159221 号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーブしてなる層（特開平 11 - 283750 号公報、特開 2000 - 36390 号公報、特開 2000 - 150168 号公報、特開 2001 - 223084 号公報など）なども、好ましい。

30

【0130】

さらに、正孔注入層 3 の材料は、正孔輸送層 4 に使用できるものとして前述した、公知の正孔輸送性材料の中から選択して使用しても良い。

【0131】

正孔注入層 3 は、本発明の錯体化合物と、公知の正孔注入層形成材料とを併用して形成しても良い。この場合、本発明の錯体化合物による効果を十分に得るために、正孔注入層 3 中の本発明の錯体化合物の含有量は 5 重量% 以上、特に 10 重量% 以上であることが好ましい。

【0132】

正孔注入層 3 も、正孔輸送層 4 と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物を用いて形成する場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマ CVD 法を用いることができる。

40

【0133】

正孔注入層 3 の膜厚の上限は通常 100 nm 好ましくは 50 nm であり、下限は通常 3 nm 好ましくは 5 nm である。

【0134】

陰極 7 は、発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 7 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネ

50

シウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、アルミニウム - リチウム合金等の低仕事関数の合金電極が挙げられる。さらに、陰極 7 と発光層 6 または後述する図 3 の電子輸送層 6 の界面に LiF 、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜 ($0.1 \sim 5 \text{ nm}$) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70 巻, 152 頁, 1997 年; 特開平 10 - 74586 号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻, 1245 頁, 1997 年)。陰極 7 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

10

【0135】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図 3 に示す如く、発光層 5 と陰極 7 の間に電子輸送層 6 を設けてもよい。電子輸送層 6 は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0136】

電子輸送層 6 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 7 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0137】

このような条件を満たす材料としては、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物 (特開昭 59 - 194393 号公報)、10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3 - または 5 - ヒドロキシフラボン錯体化合物、ベンゾオキサゾール錯体化合物、ベンゾチアゾール錯体化合物、トリスベンズイミダゾリルベンゼン (米国特許第 5,645,948 号)、キノキサリン化合物 (特開平 6 - 207169 号公報)、フェナントロリン誘導体 (特開平 5 - 331459 号公報)、2 - t - プチル - 9,10 - N,N' - ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛などが挙げられる。

20

【0138】

電子輸送層 6 の膜厚の上限は通常 200 nm 好ましくは 100 nm であり、下限は通常 5 nm 好ましくは 10 nm である。

30

【0139】

電子輸送層 6 は、正孔輸送層 4 と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層 5 上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0140】

なお、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極 7、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、既述したように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電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図 2 または図 3 に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

40

【0141】

本発明は、有機電界発光素子が、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。

【0142】

【実施例】

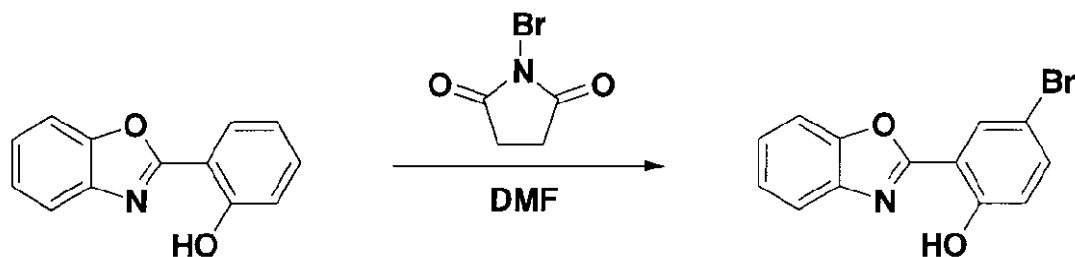
次に、合成例、実施例および参考例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に何ら限定されるものではない。

【0143】

合成例 1 : 2 - (5 - ブロモ - 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾールの合成

50

【化 5 3】



10

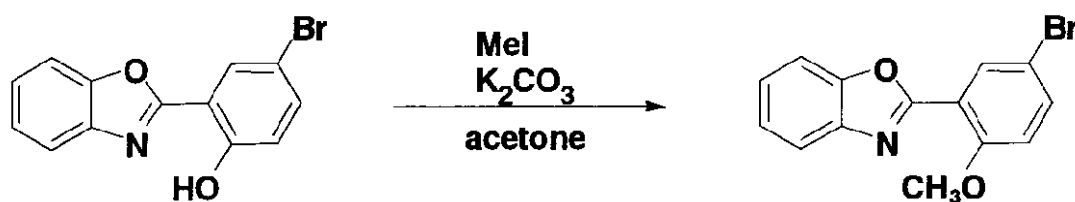
【0144】

2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾール 25.3 g のジメチルホルムアミド (DMF) (250 mL) 溶液に、N - ブロモスクシンイミド 22.3 g の DMF (150 mL) 溶液を、窒素下、0 の条件下で滴下し、その後、室温で 6 時間反応させた。溶媒を留去した後、得られた沈殿物をエタノールにより再結晶を行い、30 g の白色結晶を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M / e : 289

【0145】

合成例 2 : 2 - (5 - ブロモ 2 - メトキシフェニル) - ベンゾオキサゾールの合成

【化 5 4】



20

【0146】

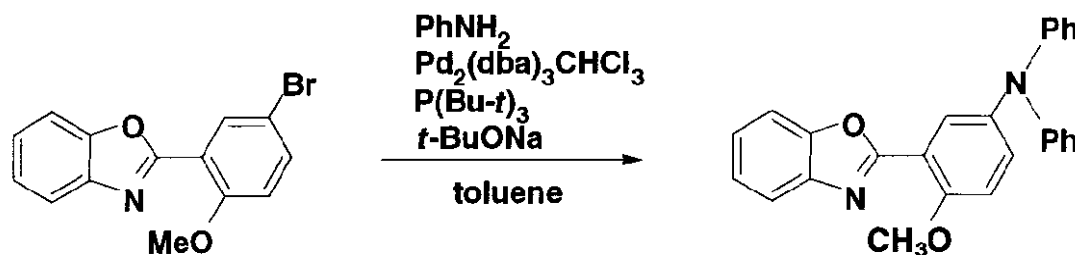
2 - (5 - ブロモ - 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾール 2.18 g と炭酸カリウム 1.7 g のアセトン (100 mL) 溶液に、ヨウ化メチル 1.7 g を加え、窒素下、6 時間加熱環流を行った。室温まで冷却した後、溶媒を留去し、得られた沈殿物にジクロロメタンを加え、不溶物の濾過を行った。その後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.9 g の白色化合物を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M / e : 303

30

【0147】

合成例 3 : 2 - (5 - ジフェニルアミノ 2 - メトキシフェニル) - ベンゾオキサゾールの合成

【化 5 5】



40

【0148】

2 - (5 - ブロモ 2 - メトキシフェニル) - ベンゾオキサゾール 4.56 g とジフェニルアミン 2.7 g、ナトリウム t - ブトキシド 3.6 g に脱水トルエン 80 mL を加え、さらに反応溶液にトリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム 157

50

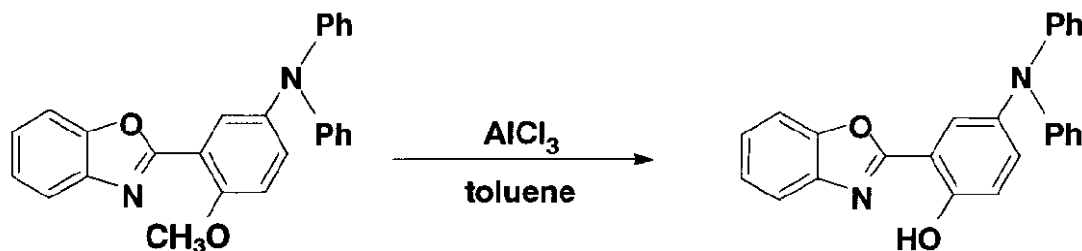
mg、トリ(t-ブチル)ホスフィン350 mgを加え、窒素下、8時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、水200 mLを加え、トルエンで数回抽出を行った。トルエン溶液に炭酸カリウムを加えて乾燥し、濾過後、溶液を濃縮した。得られた沈殿物をカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、5.24 gの白色固体を得た。得られた化合物のNMR、質量分析結果により目的物であることが確認できた。M/e : 392

【0149】

合成例4：2-(5-ジフェニルアミノ2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾールの合成

【化56】

10



【0150】

塩化アルミニウム800 mgの脱水トルエン溶液10 mLに2-(5-ジフェニルアミノ2-メトキシフェニル)-ベンゾオキサゾール1.18 gのトルエン溶液20 mLを加え、窒素下、室温で7時間反応させた。反応溶液を水50 mLに加え、水酸化ナトリウムで中和した後、トルエンで数回抽出を行った。その後、炭酸カリウムを加えて乾燥し、濾過後、溶液を濃縮した。得られた沈殿物をカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、1.03 gの黄白色固体を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M/e : 378

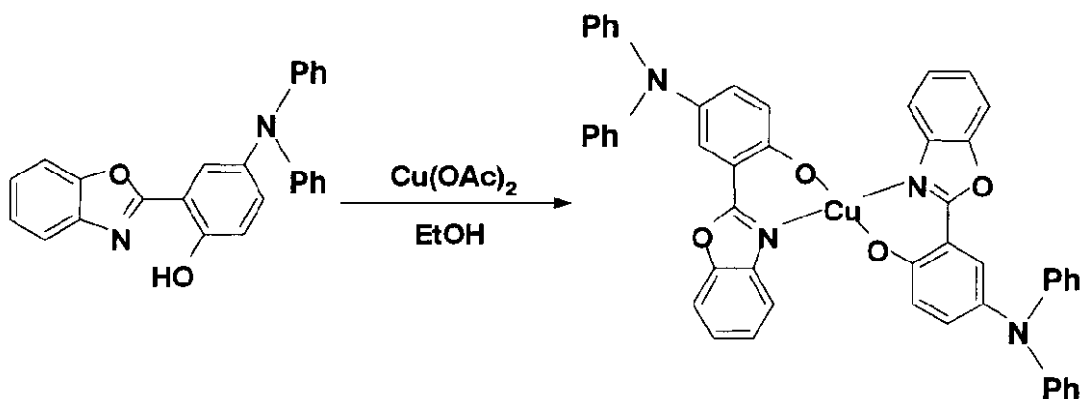
20

【0151】

実施例1

【化57】

30



40

【0152】

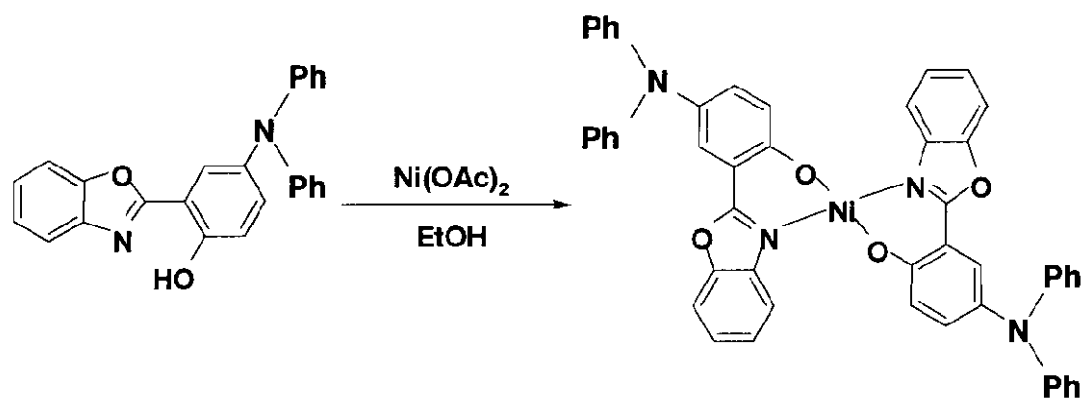
2-(5-ジフェニルアミノ2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール378 mgと酢酸銅一水和物199 mgにエタノール20 mLを加え、12時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、濾過、メタノール洗浄を行い、黄色固体380 mgを得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M/e : 818

【0153】

実施例2

【化58】

50



10

【 0 1 5 4 】

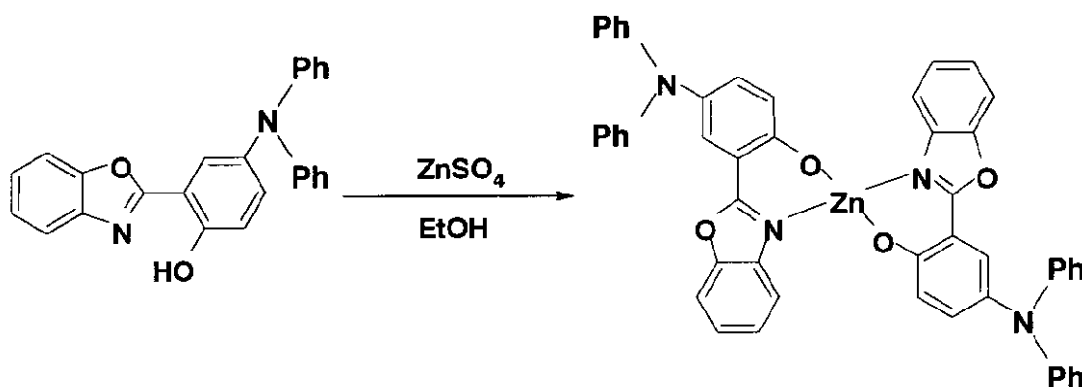
2 - (5 - ジフェニルアミノ 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾール 3 7 8 m g と酢酸ニッケル四水和物 2 8 0 m g にエタノール 2 0 m L を加え、1 2 時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、濾過、メタノール洗浄を行い、黄色固体 3 7 8 m g を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M / e : 8 1 3

【 0 1 5 5 】

実施例 3

20

【 化 5 9 】



30

【 0 1 5 6 】

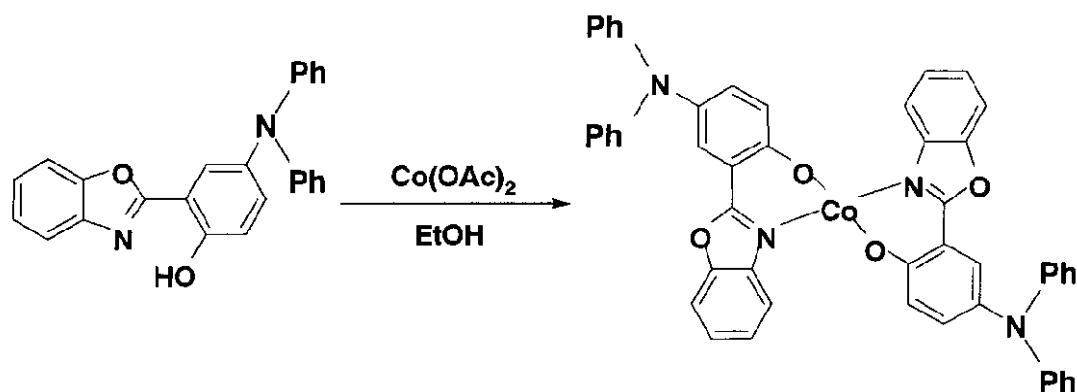
2 - (5 - ジフェニルアミノ 2 - ヒドロキシフェニル) - ベンゾオキサゾール 7 5 6 m g と硫酸亜鉛 1 8 3 m g にエタノール 3 0 m L を加え、8 時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、濾過、メタノール洗浄を行い、黄緑色固体 7 6 0 m g を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M / e : 8 1 8

【 0 1 5 7 】

実施例 4

40

【 化 6 0 】



10

【0158】

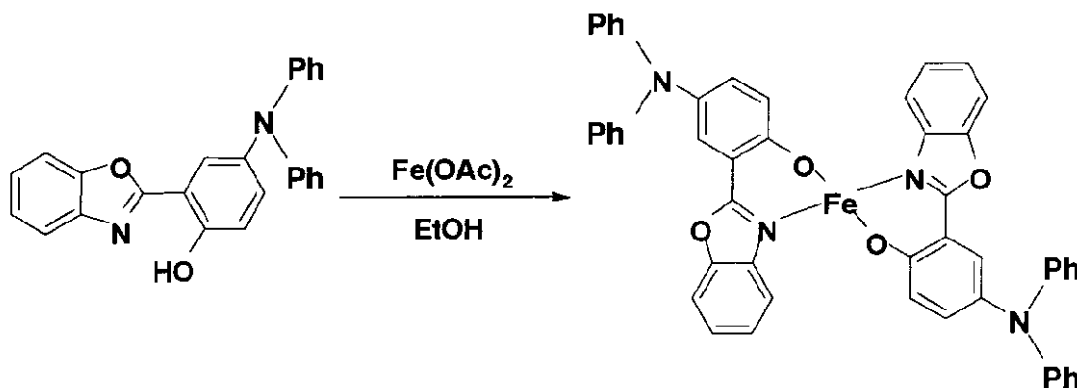
2-(5-ジフェニルアミノ2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール 756 mg と酢酸ニッケル四水和物 294 mg にエタノール 20 mL を加え、12 時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、濾過、メタノール洗浄を行い、黄色固体 770 mg を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。 M/e : 813

【0159】

実施例 5

20

【化61】



30

【0160】

2-(5-ジフェニルアミノ2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール 756 mg と酢酸鉄 174 mg にエタノール 20 mL を加え、12 時間加熱環流を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、濾過、メタノール洗浄を行い、黄緑色固体 710 mg を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。 M/e : 810

【0161】

参考例 1

40

実施例 2 で合成したニッケル錯体をガラス基板上に真空蒸着して薄膜を形成し、AC-1 (理研計器 (株) 製) を用いてイオン化ポテンシャル (Ip) を測定した。

実施例 2 のニッケル錯体の Ip は 5.1 eV であった。

【0162】

参考例 2

実施例 3 で合成した亜鉛錯体をガラス基板上に真空蒸着して薄膜を形成し、参考例 1 と同様に AC-1 を用いてイオン化ポテンシャル (Ip) を測定した。

実施例 3 の亜鉛錯体の Ip は 5.0 eV であった。

【0163】

実施例 6

50

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

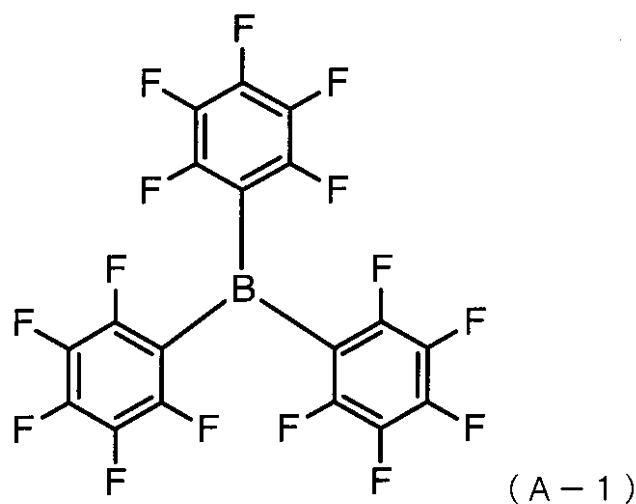
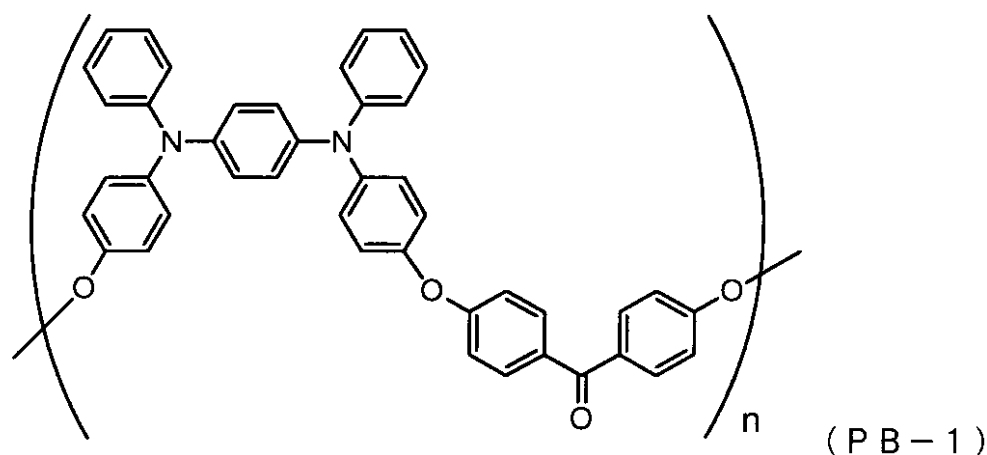
ガラス基板 1 の上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm 堆積したもの (スパッター成膜品; シート抵抗 15 Ω) を通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターンニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0164】

陽極バッファ層 3 の材料として、下記に示す繰り返し単位を有する非共役系高分子化合物 (PB-1) (単独重合体、 $M_w = 47000$ 、 $M_n = 7500$) を、電子受容性化合物 (A-1) と共に以下の条件でスピコートした。

【0165】

【化 6 2】



【0166】

溶媒	シクロヘキサノン
塗布液濃度	13 [mg/ml]
PB-1 : A-1	10 : 1 (重量比)
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	100 で 1 時間

上記条件でのスピコートにより、膜厚 45 nm の均一な薄膜が形成された。

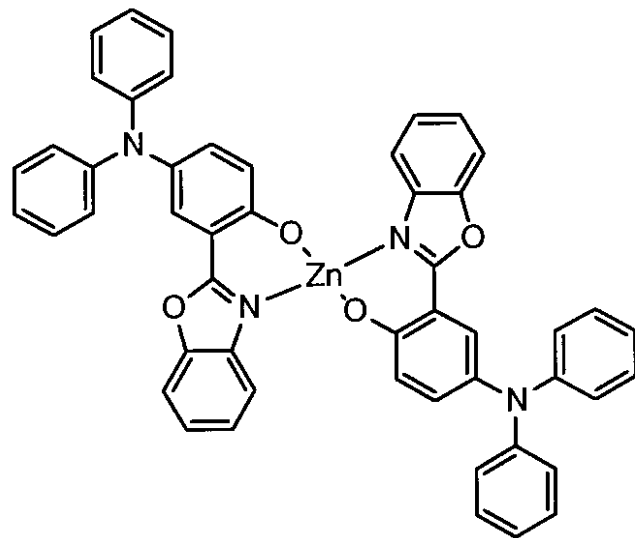
【 0 1 6 7 】

次に、陽極バッファ層 3 を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr (約 2.7×10^{-4} Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、実施例 3 で合成した亜鉛錯体化合物 (H-1) をるつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $380 \sim 405$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度 1.2×10^{-6} Torr (約 1.6×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.17 nm/秒 で膜厚 40 nm の正孔輸送層 4 を得た。

【 0 1 6 8 】

10

【 化 6 3 】



(H-1)

20

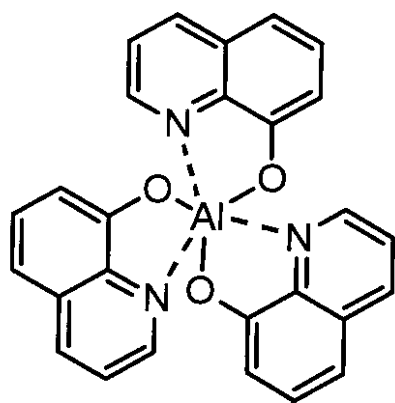
【 0 1 6 9 】

引続き、発光層 5 の主成分 (ホスト材料) として下記に示すアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (E-1) を、副成分 (ドーパント) としてルブレン (D-1) を別々のセラミックるつぼに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。

30

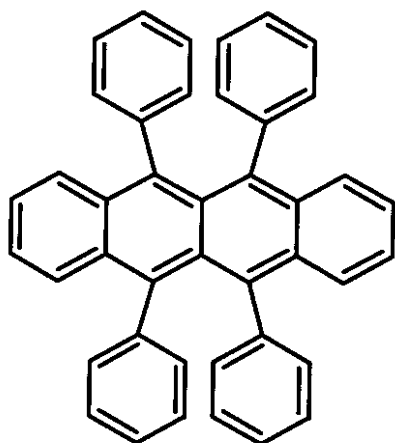
【 0 1 7 0 】

【 化 6 4 】



(E-1)

10



(D-1)

20

【0171】

化合物(E-1)のるつぼ温度は 285 ~ 290 に、蒸着速度は 0.14 nm / 秒に制御し、ルブレン(D-1)は230 ~ 235 の温度範囲に制御し、膜厚30 nmでルブレン(D-1)が3重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-4} Pa) であった。

30

【0172】

さらに発光層5の上に、電子輸送層6として前述のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E-1)を同様に蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は 285 ~ 300 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 0.9×10^{-6} Torr (約 1.2×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.25 nm / 秒で膜厚は30 nmとした。

【0173】

上記の正孔輸送層4、発光層5及び電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

40

【0174】

ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 2.7×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。陰極7として、先ず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.01 nm / 秒、真空度 5.5×10^{-4} Paで、0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.43 nm / 秒、真空度 1.0×10^{-3} Paで膜厚80 nmのアルミニウム層を形成して陰極7を完成させた。以上の2層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

50

【 0 1 7 5 】

以上の様にして、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 1 に示す。表 1 において、最大発光輝度は電流密度 0.25 A/cm^2 での値、発光効率・輝度/電流・電圧は輝度 100 cd/m^2 での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 563 nm であり、ルブレン (D - 1) からのもと同定された。色度は $\text{CIE} (x, y) = (0.49, 0.50)$ であった。

【 0 1 7 6 】

【表 1】

	発光開始 電圧 [V] @ 1cd/m^2	最大発光 輝度 [cd/m^2] @ 0.25A/cm^2	発光効率 [lm/W] @ 100cd/m^2	輝度/電流 [cd/A] @ 100cd/m^2	電圧 [V] @ 100cd/m^2
実施例 6	2.3	8900	3.5	5.7	5.1

10

【 0 1 7 7 】

【発明の効果】

本発明の錯体化合物は耐熱性が高く、結晶性が低く、かつ電荷輸送性が高いため、電荷輸送性材料として極めて有用である。

20

【 0 1 7 8 】

また、本発明の有機電界発光素子は、このような本発明の錯体化合物を含有することにより、発光開始電圧や素子の耐熱性など、いずれの点についても従来公知の電荷 (正孔) 輸送性化合物を含む素子より優れた性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式断面図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

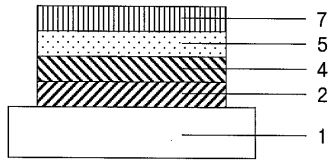
【図 3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

30

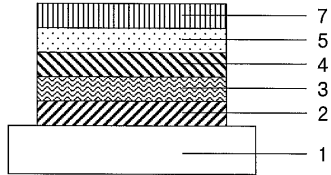
【符号の説明】

- 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

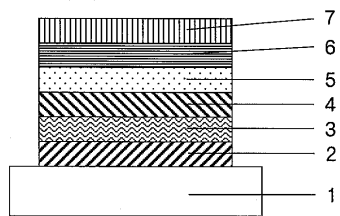
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 7 F 15/02
C 0 7 F 15/04
C 0 7 F 15/06
C 0 7 F 19/00

F I

C 0 7 F 15/02
C 0 7 F 15/04
C 0 7 F 15/06
C 0 7 F 19/00

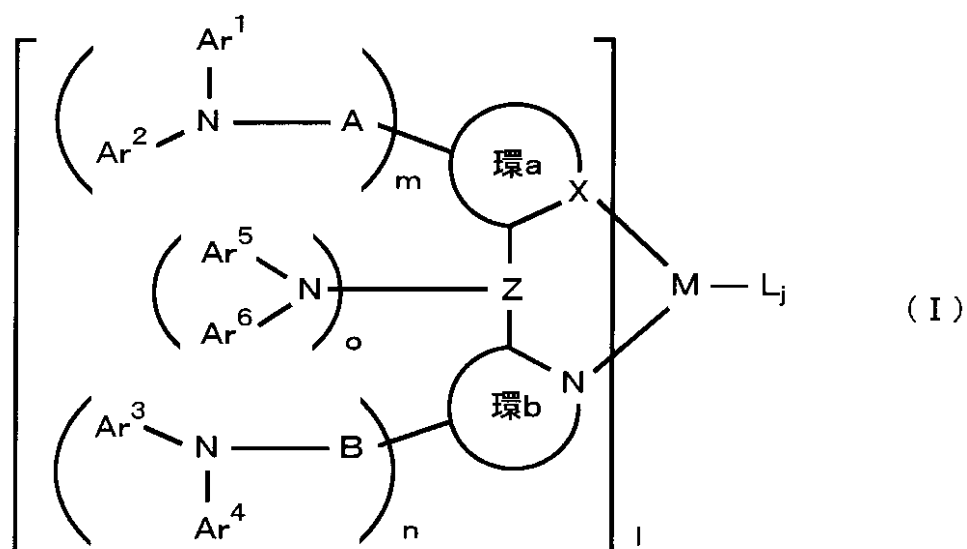
テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4C056 AA01 AB01 AC02 AD01 AE03 CA03 CC01 CD01

4H048 AA01 AA03 AB91 VA56 VA66 VB10

4H050 AA01 AA03 AB91 WB13 WB14 WB21

【要約の続き】



[Mは周期表の4族または第5族から選ばれた元素を、LはK座配位子を、1, jは配位子の数を、A, Bは直接結合または2価の連結基を、Zは直接結合又は2価もしくは3価の連結基を、XはC又はN原子を、Ar¹ ~ Ar⁶は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を、環aは芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を、環bはN原子を含有する芳香族複素環基を示す]

【選択図】 なし

专利名称(译)	复合化合物，电荷传输材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2004059571A	公开(公告)日	2004-02-26
申请号	JP2003013187	申请日	2003-01-22
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	秋山誠治 佐藤秀樹 佐藤佳晴		
发明人	秋山 誠治 佐藤 秀樹 佐藤 佳晴		
IPC分类号	H01L51/50 C07D263/56 C07F1/08 C07F3/06 C07F15/02 C07F15/04 C07F15/06 C07F19/00 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D263/56 H05B33/14.A H05B33/22.D C07F1/08.C C07F3/06 C07F15/02 C07F15/04 C07F15/06 C07F19/00 C07D263/57		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD01 4C056/AE03 4C056/CA03 4C056/CC01 4C056/CD01 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB91 4H048/VA56 4H048/VA66 4H048/VB10 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/CC11 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/FF19		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2002012847 2002-01-22 JP 2002161746 2002-06-03 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：为了获得具有高耐热性，低结晶度和优异的电荷输送性的复合化合物，包含这种复合化合物的电荷输送材料，以及使用这种复合化合物的高性能有机电场。提供了一种发光器件。由以下通式(1)表示的络合物和使用其的有机电致发光器件。[M是选自周期表第4或5族的元素，L是K-齿配体，j是配体的数目，A和B是直接键或二价键。基团，Z为直接键或二价或三价连接基团，X为C或N原子，Ar¹-6为芳族烃基或芳族杂环基，环a为芳族烃基。氢或芳香族杂环基，环b表示含有N原子的芳香族杂环基] [选择图]无

