

(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2004-59570

(P2004-59570A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 225/16

H05B 33/14

H05B 33/22

// C07F 3/06

F I

C07C 225/16

H05B 33/14

H05B 33/22

C07F 3/06

テーマコード (参考)

3K007

4H006

4H048

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2003-13186 (P2003-13186)

(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2002-12848 (P2002-12848)

(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2002-161747 (P2002-161747)

(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33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

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、及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。

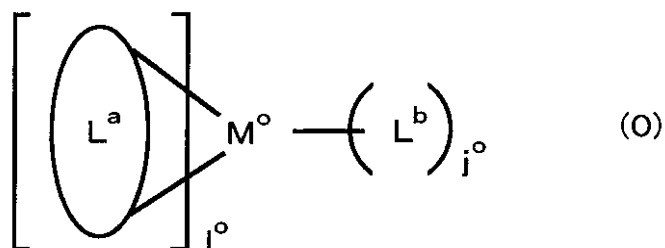
【解決手段】一般式(Ⅰ)で表される錯体化合物、およびこれを用いた有機電界発光素子。

【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。

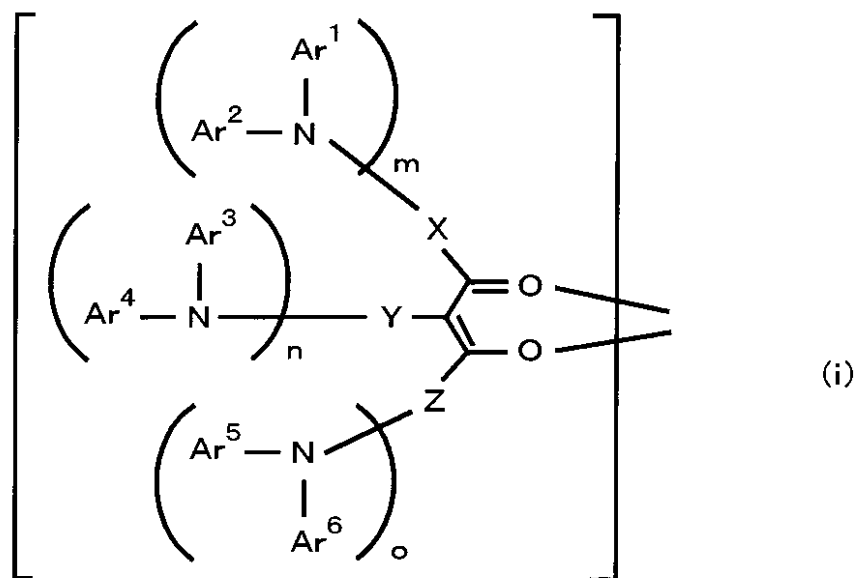
【化 1】



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

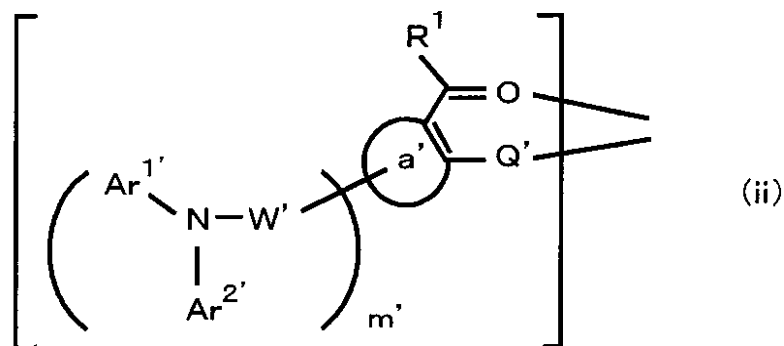
30

(式中、 m 、 n および o はアリールアミノ基の数を表し、 $m + n + o = 1$ である。
 X 、 Y および Z は、各々独立に 2 価の連結基を表すが、 m 、 n または o が 0 の時、これに結合する位置の X 、 Y および Z は 1 価の基であるか、水素原子である。 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 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、これらは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、互いに直接結合もしくは置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

また、 X が 2 価の連結基である場合に、 Ar^1 と X 、および / または Ar^2 と X 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、
 Y が 2 価の連結基である場合に、 Ar^3 と Y 、および / または Ar^4 と Y 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、
 Z が 2 価の連結基である場合に、 Ar^5 と Z 、および / または Ar^6 と Z 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。)

40

【化 3】



10

(式中、W' は直接結合または 2 価の連結基を表す。

m' はアリアルミノ基の数を表わし、m' = 1 または 2 である。

R¹ は水素原子または任意の置換基を表す。

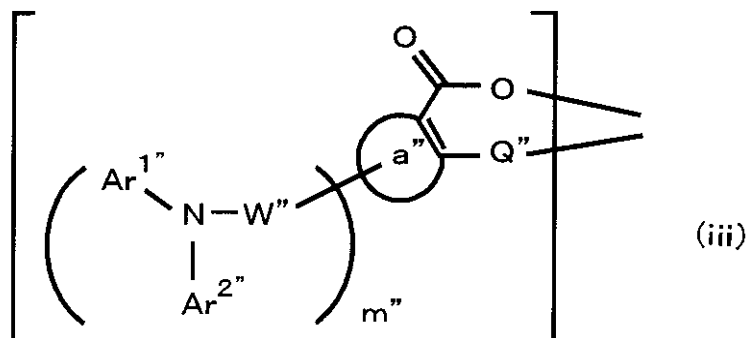
Q' は酸素原子または硫黄原子を表す。

Ar^{1'} および Ar^{2'} 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、これらは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'} 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。

W' が 2 価の連結基である場合、Ar^{1'} と W'、および / または Ar^{2'} と W' 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' は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

【化 4】



30

(式中、W'' は直接結合または 2 価の連結基を表す。

m'' はアリアルミノ基の数を表わし、m'' = 1 または 2 である。

Q'' は酸素原子または硫黄原子を表す。

Ar^{1''} および Ar^{2''} 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、これらは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''} 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。

W'' が 2 価の連結基である場合、Ar^{1''} と W''、および / または Ar^{2''} と W'' 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'' は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

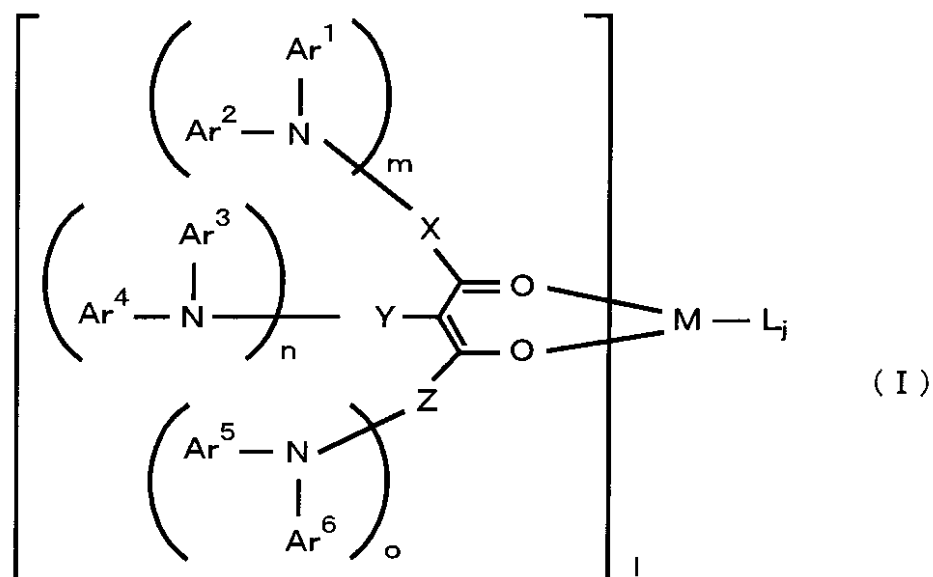
M⁰ はアルカリ金属、アルカリ土類金属または周期表第 3 族 ~ 第 13 族の、第 2 周期 ~ 第 5 周期から選ばれた元素を示す。

l⁰、j⁰ は配位子の数を表し、2 l⁰ + k⁰ j⁰ = (M⁰ の配位数)、かつ l⁰ ≥ 1 である。]

【請求項 2】

下記一般式 (I) で表される、請求項 1 記載の錯体化合物。

【化 5】



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)を表す。

lおよび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、 $m + n + o \geq 1$ である。

X、YおよびZは、各々独立に2価の連結基を表すが、m、nまたはoが0の時、これに結合する位置のX、YおよびZは1価の基であるか、水素原子である。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 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、これらは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、互いに直接結合もしくは置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

また、Xが2価の連結基である場合に、 Ar^1 とX、および/または Ar^2 とX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、

30

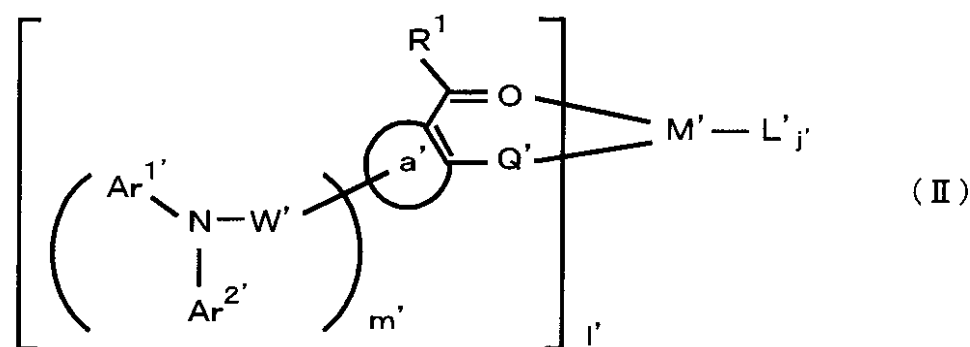
Yが2価の連結基である場合に、 Ar^3 とY、および/または Ar^4 とYが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、

Zが2価の連結基である場合に、 Ar^5 とZ、および/または Ar^6 とZ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。)

【請求項3】

下記一般式(II)で表される、請求項1記載の錯体化合物。

【化 6】



40

(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

50

周期～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) を表す。

l' および 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。

W' は直接結合または2価の連結基を表す。

m' はアリアルミノ基の数を表わし、 $m' = 1$ または 2 である。

R^1 は水素原子または任意の置換基を表す。

Q' は酸素原子または硫黄原子を表す。

Ar^1 および Ar^2 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、これらは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 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。

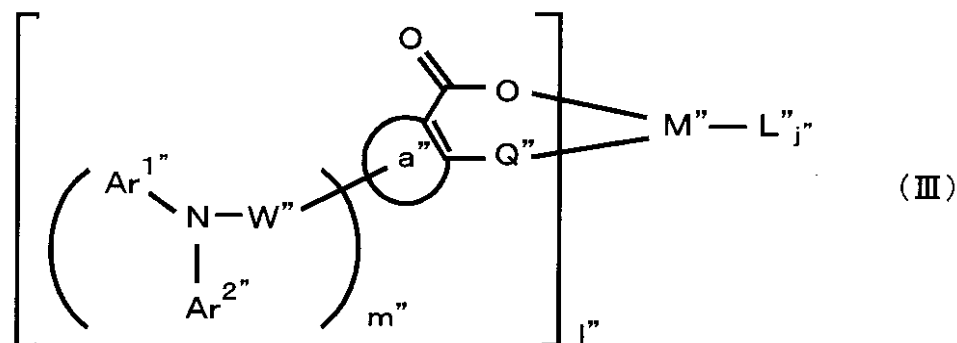
W' が2価の連結基である場合、 Ar^1 と W' 、および/または Ar^2 と W' が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよい。

環 a は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

【請求項4】

下記一般式 (III) で表される、請求項1記載の錯体化合物。

【化7】



(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。

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

l'' および 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。

W'' は直接結合または2価の連結基を表す。

m'' はアリアルミノ基の数を表わし、 $m'' = 1$ または 2 である。

Q'' は酸素原子または硫黄原子を表す。

Ar^1 および Ar^2 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、これらは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 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。

W'' が2価の連結基である場合、 Ar^1 と W'' 、および/または Ar^2 と W'' 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 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

【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、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】

10

【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及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、例えば、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 級アミノ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。

20

30

【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。

40

【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。

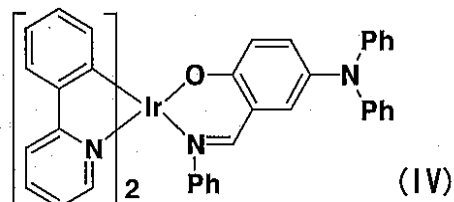
【0006】

50

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。

【0007】

【化8】



10

【0008】

【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、及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。

【0009】

【課題を解決するための手段】

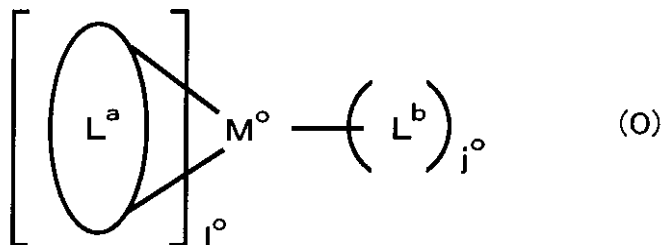
本発明者らは、鋭意検討を重ね、アリールアミノ基を有する2座配位子からなる錯体化合物が、上記課題を解決する有力な化合物であることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

すなわち、本発明の錯体化合物は、下記一般式(0)で表される錯体化合物である。

【0011】

【化9】

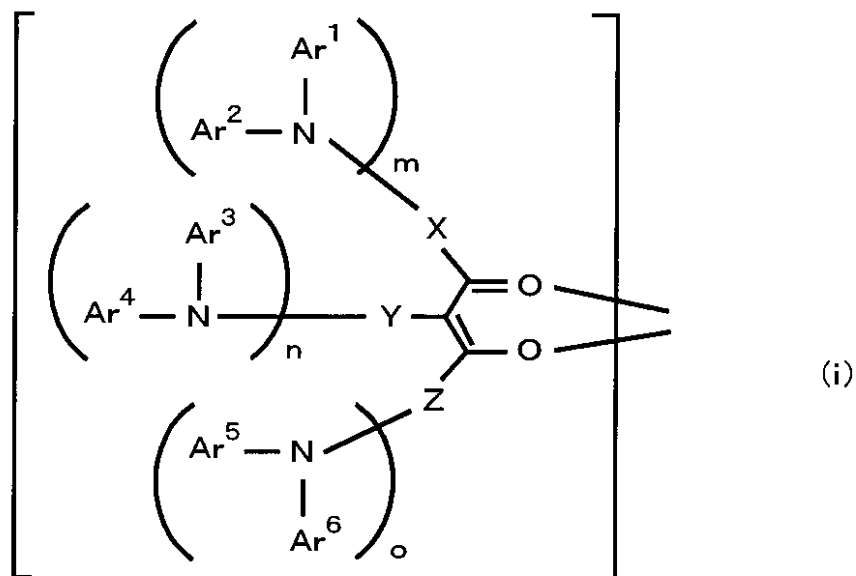


30

【0012】

[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10】



10

20

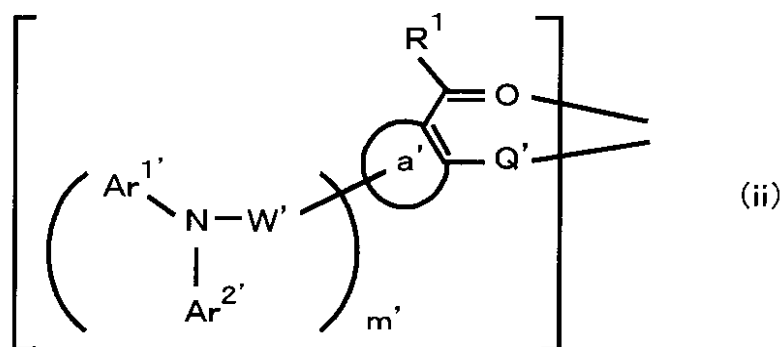
30

40

50

(式中、 m 、 n および o はアリアルアミノ基の数を表し、 $m + n + o = 1$ である。
 X 、 Y および Z は、各々独立に2価の連結基を表すが、 m 、 n または o が0の時、これに結合する位置の X 、 Y および Z は1価の基であるか、水素原子である。
 $Ar^1 \sim Ar^6$ 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、これらは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、互いに直接結合もしくは置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。
 また、 X が2価の連結基である場合に、 Ar^1 と X 、および/または Ar^2 と X 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、
 Y が2価の連結基である場合に、 Ar^3 と Y 、および/または Ar^4 と Y 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、
 Z が2価の連結基である場合に、 Ar^5 と Z 、および/または Ar^6 と Z 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。)

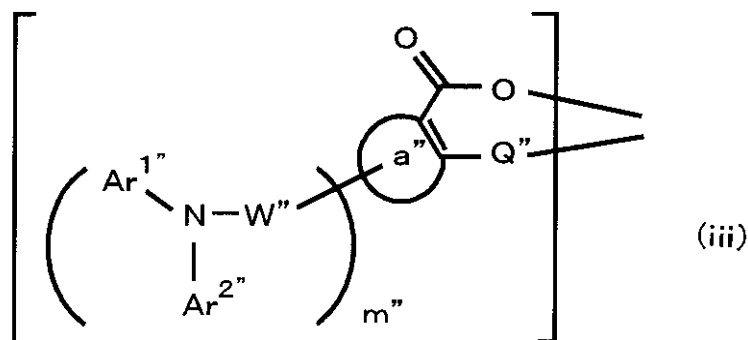
【化11】



(式中、 W' は直接結合または2価の連結基を表す。
 m' はアリアルアミノ基の数を表わし、 $m' = 1$ または2である。
 R^1 は水素原子または任意の置換基を表す。
 Q' は酸素原子または硫黄原子を表す。
 $Ar^{1'}$ および $Ar^{2'}$ 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、これらはいずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1'}$ および $Ar^{2'}$ 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。
 W' が2価の連結基である場合、 $Ar^{1'}$ と W' 、および/または $Ar^{2'}$ と W' 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' は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

【化 1 2】



10

(式中、 W'' は直接結合または 2 価の連結基を表す。

m'' はアリールアミノ基の数を表わし、 $m'' = 1$ または 2 である。

Q'' は酸素原子または硫黄原子を表す。

$Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 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、これらはいずれも置換基を有していてもよい。また、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ 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。

20

W'' が 2 価の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と W'' 、および / または $Ar^{2''}$ と W'' 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'' は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

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 $l^0 \geq 1$ である。]

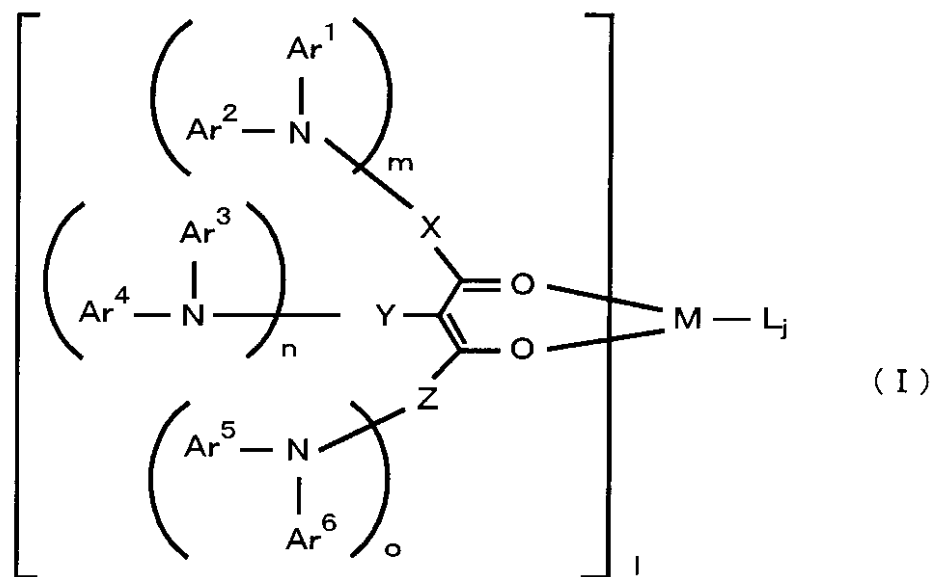
【0 0 1 3】

本発明の錯体化合物は、特に下記一般式 (I) ないし (III) のいずれかで表される錯体化合物であることが好ましい。

30

【0 0 1 4】

【化 1 3】



40

【0 0 1 5】

50

(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。

Lは任意のk座配位子(但し $k = 1$ または 2)を表す。

lおよび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、 $m + n + o \geq 1$ である。

X、YおよびZは、各々独立に2価の連結基を表すが、m、nまたはoが0の時、これに結合する位置のX、YおよびZは1価の基であるか、水素原子である。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ 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、これらは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、互いに直接結合もしくは置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

10

また、Xが2価の連結基である場合に、 Ar^1 とX、および/または Ar^2 とX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、

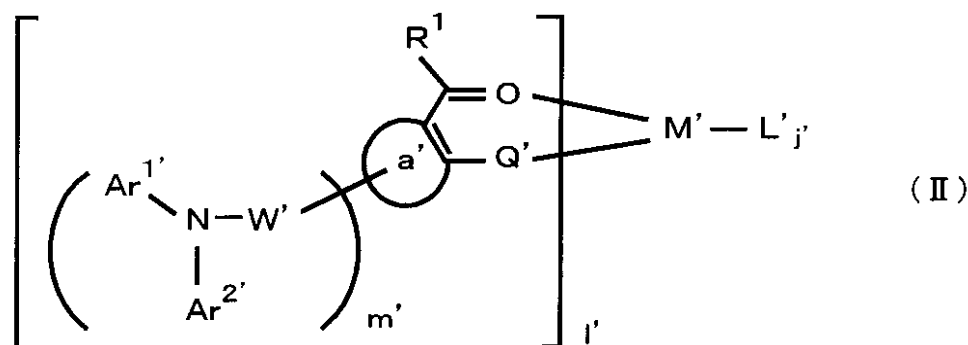
Yが2価の連結基である場合に、 Ar^3 とY、および/または Ar^4 とYが結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、

Zが2価の連結基である場合に、 Ar^5 とZ、および/または Ar^6 とZ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。)

【0016】

【化14】

20



30

【0017】

(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。

L'は任意のk'座配位子(但し $k' = 1$ または 2)を表す。

l'および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。

W'は直接結合または2価の連結基を表す。

m'はアリールアミノ基の数を表わし、 $m' = 1$ または 2 である。

R^1 は水素原子または任意の置換基を表す。

Q' は酸素原子または硫黄原子を表す。

40

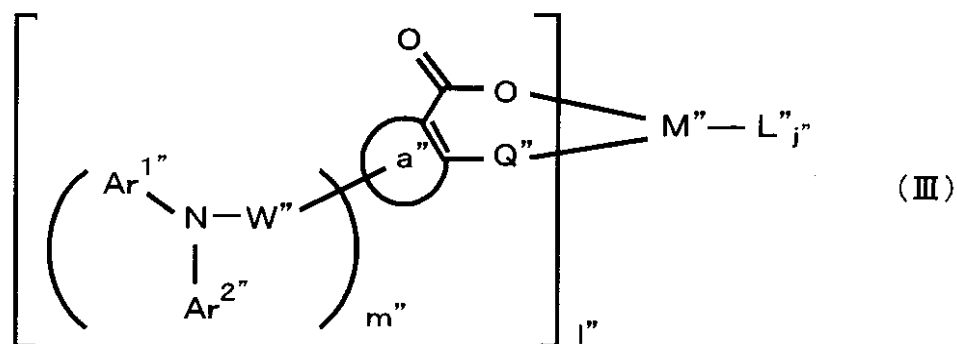
Ar^1 、および Ar^2 は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。また、 Ar^1 および Ar^2 が、互いに直接結合または置換基を介して結合し、縮合環を形成していてもよい。

W'が2価の連結基である場合、 Ar^1 とW'、および/または Ar^2 とW'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'は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

【0018】

【化15】



10

【0019】

(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。

L'は任意のk'座配位子(但しk'=1または2)を表す。

l'およびj'は配位子の数を表し、2l'+k'j'=(M'の配位数)、かつl'≧1である。

W'は直接結合または2価の連結基を表す。

m'はアリアルミノ基の数を表わし、m'=1または2である。

Q'は酸素原子または硫黄原子を表す。

Ar¹'およびAr²'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、これらはいずれも置換基を有していてもよい。また、Ar¹'およびAr²'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。

W'が2価の連結基である場合、Ar¹'とW'、および/またはAr²'とW'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'は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。)

20

【0020】

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5.0～5.4 eVであることが好ましい。

【0021】

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。

30

【0022】

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。

【0023】

【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。

【0024】

まず、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について説明する。

40

【0025】

本発明の錯体化合物は、前記一般式(I)ないし(III)に示されるように、アリアルミノ基を1つ以上有する特定構造の2座配位子を含むことが特徴である。

【0026】

一般式(I)におけるM、および一般式(II)におけるM'は、各々アルカリ金属、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。また一般式(III)における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表す。

50

【 0 0 2 7 】

一般式 (I) における M、および一般式 (I I) における M' として、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、または周期表第 8 族 ~ 第 13 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 を表す。

【 0 0 2 8 】

また一般式 (I I I) における M' ' として好ましくは、アルカリ土類金属または周期表第 8 族 ~ 第 13 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 を表す。 10

【 0 0 2 9 】

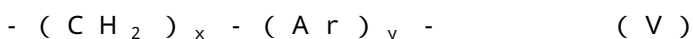
一般式 (I) において、m、n および o はアリアルアミノ基の数を表し、 $m + n + o = 1$ である。

【 0 0 3 0 】

一般式 (I) における X、Y および Z は、各々独立に 2 価の連結基を表すが、m、n または o が 0 の時、これに結合する位置の X、Y および Z は 1 価の基であるか、水素原子である。

【 0 0 3 1 】

X, Y, Z の 2 価の基として、好ましくは 20



(式中、Ar は 2 価の芳香族炭化水素環残基または 2 価の芳香族複素環残基を表し、これらはいずれも、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。x = 0 ~ 4 の整数、y = 0 または 1 を表し、 $x + y = 1$ である。)

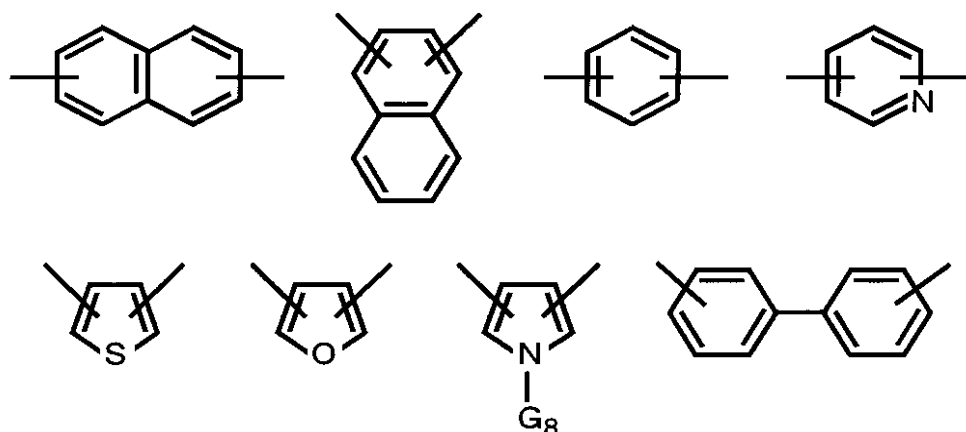
で表される連結基である。より好ましくは x = 0、y = 1 の場合 (すなわち、連結基 X、Y および Z が 2 価の芳香族炭化水素環残基または芳香族複素環基の場合) である。

【 0 0 3 2 】

上記構造式 (V) 中、- Ar - として好ましくは、5 員環または 6 員環の単環である、芳香族炭化水素環または芳香族複素環の 2 価の残基である。- Ar - としては、具体的に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。 30

【 0 0 3 3 】

【 化 1 6 】



(上記式中、G₈ 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 3 4 】

なお、m、n または o が 0 の時の、1 価の基である X、Y および Z としては、特に制限は 50

ないが、上記 2 価の基に水素原子が結合してなる 1 価の基が好ましい。

【0035】

一般式 (I I) における W' および一般式 (I I I) における W'' は、直接結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基として好ましくは、 X 、 Y および Z として上述した基が挙げられる。

W' および W'' として好ましくは、直接結合、もしくは 2 価の芳香族炭化水素残基または 2 価の芳香族複素環基を表す。

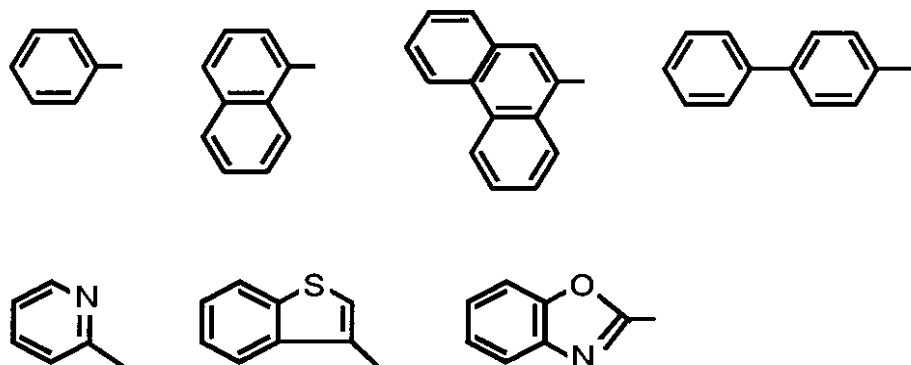
【0036】

一般式 (I) における $Ar^1 \sim Ar^6$ 、一般式 (I I) における Ar^1' および Ar^2' 、並びに一般式 (I I I) における Ar^1'' および Ar^2'' 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。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良い。

10

【0037】

【化 17】



20

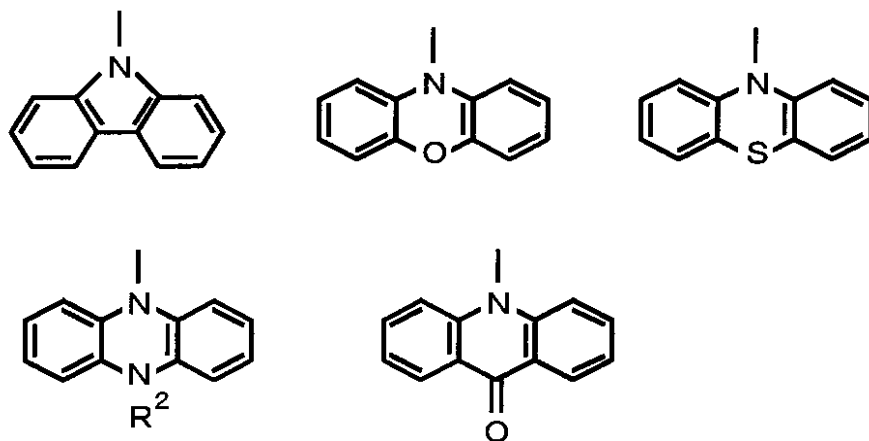
【0038】

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' 、または Ar^1'' および Ar^2'' 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良い。

30

【0039】

【化 18】



40

(上記式中、 R^2 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を表す。)

50

【 0 0 4 0 】

さらに、一般式 (I) で表される化合物において X が 2 価の連結基である場合に、 Ar^1 と X、および / または Ar^2 と X 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、

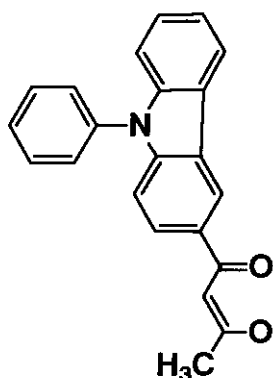
Y が 2 価の連結基である場合に、 Ar^3 と Y、および / または Ar^4 と Y が結合して、置換基を有していても良い環を形成していてもよく、

Z が 2 価の連結基である場合に、 Ar^5 と Z、および / または Ar^6 と Z 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。

【 0 0 4 1 】

10

【 化 1 9 】



20

【 0 0 4 2 】

上記例上では、連結基 X (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。なお、 $m = 1$ 、 $n = 1$ 、 Y は水素原子であり、 Z はメチル基である。

【 0 0 4 3 】

同様に、前記一般式 (I I) における W' が 2 価の連結基である場合、 $Ar^{1'}$ と W' 、および / または $Ar^{2'}$ と W' 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、前記一般式 (I I I) における W'' が 2 価の連結基である場合、 $Ar^{1''}$ と W'' 、および / または $Ar^{2''}$ と W'' 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

【 0 0 4 4 】

一般式 (I I) における R^1 は、水素原子または任意の置換基を表す。好ましくは水素原子、アルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルコキシ基またはアミノ基を表し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。

【 0 0 4 5 】

R^1 としては、具体的には、水素原子；メチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基；フェニル基等の芳香族炭化水素基；チエニル基、フリル基などの芳香族複素環基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基；アミノ基、アルキルアミノ基 (例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など)、アリールアミノ基 (フェニルアミノ基など) などのアミノ基、等が挙げられる。これらの内、特に好ましくは水素原子、アルキル基またはアルコキシ基である。

40

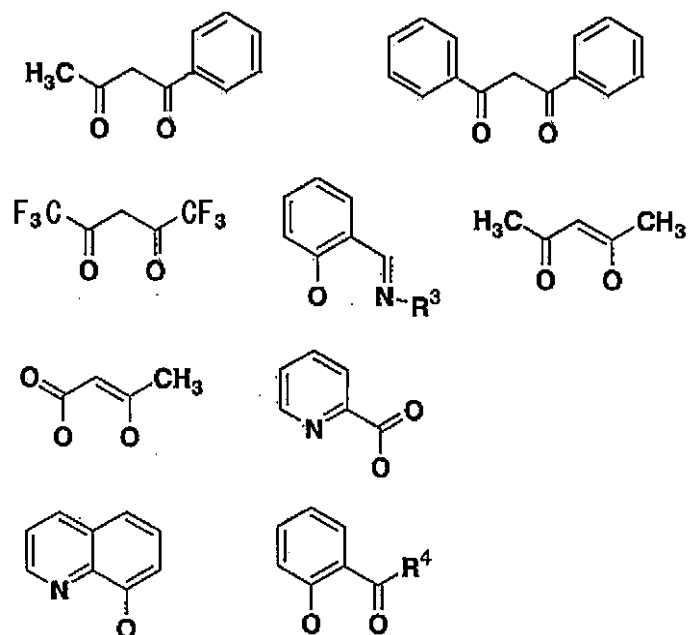
【 0 0 4 6 】

一般式 (I)、(I I) および (I I I) 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^- , NO_2^- , NH_3 , NCS , F^- , PPH_3 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。

50

【 0 0 4 7 】

【 化 2 0 】



10

20

(上記式中、 R^3 はアルキル基またはフェニル基を表し、 R^4 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) 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 (II) 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 (III) 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。

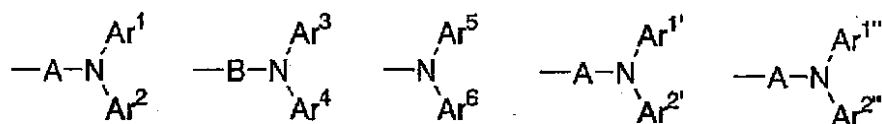
30

【 0 0 4 9 】

本発明の錯体化合物における、下記の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、例えば一般式 (I) における $m = 2$ の場合、2 つの $-NAr^1Ar^2$ は同一であっても異なってもよい。

【 0 0 5 0 】

【 化 2 1 】



40

【 0 0 5 1 】

一般式 (II) における環 a' および一般式 (III) における環 a'' は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。好ましくは、ベンゼン環またはナフタレン環であり、特に好ましくはベンゼン環である。

【 0 0 5 2 】

上記アリールアミノ基 $-W' (NAr^1, Ar^2)_m$ 、 $-W'' (NAr^{1'}, Ar^{2'})_m$ 、 $-W''' (NAr^{1''}, Ar^{2''})_m$ 50

$^2, \dots, m$ は、環 a' および環 a'' におけるどの位置に結合していてもよい。また環 a' および環 a'' は、いずれもアリールアミノ基以外に置換基を有していてもよい。該置換基については後述する。

【0053】

本発明の錯体化合物において、 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{1''}$ 、 $Ar^{2''}$ 、環 a' および環 a'' が有しうる置換基は、特に制限はないが、非プロトン性の基が好ましく、例えばハロゲン原子、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、アリールオキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、ボリル基、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、 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ はアリールアミノ基で置換されていてもよい。

10

【0054】

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、例えばメチル基、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、例えばビニル基、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、例えばエチニル基、プロパルギル基など

20

アラルキル基；例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（例えばメトキシ基、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、例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、例えばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基など

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、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など

30

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、例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、例えば、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、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基など

シリル基；例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基など

ボリル基；例えばジメシチルボリル基など

アリールアミノ基；例えばジフェニルアミノ基、ジ(p-トリル)アミノ基、N-フェニル-N'-(1-ナフチル)アミノ基、ジ(1-ナフチル)アミノ基、ジ(4-t-ブチルフェニル)アミノ基など

40

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、例えばフェニル基、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。

【0055】

$Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{1''}$ 、 $Ar^{2''}$ 、環 a および環 a' 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いてもよいアルキル基、置換基を有

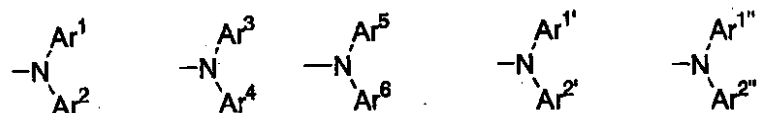
50

していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアシル基、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、 $Ar^1 \sim Ar^6$ 、 $Ar^{1'}$ 、 $Ar^{2'}$ 、 $Ar^{1''}$ および $Ar^{2''}$ の置換基としては、アリールアミノ基も好ましい。

【0056】

これらアリールアミノ基

【化22】

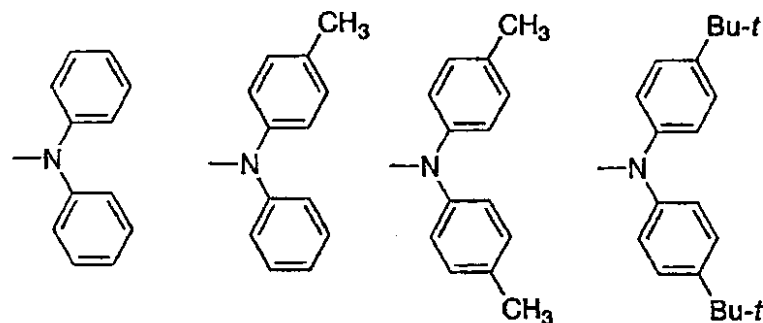


10

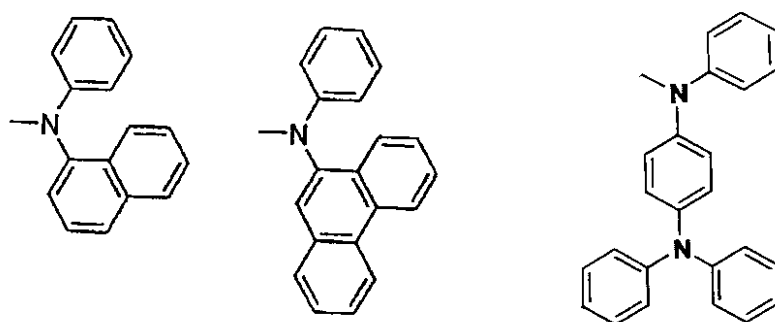
の具体例として、例えば以下のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない（以下において Bu - t は t - ブチル基である。）。

【0057】

【化23】



20



30

【0058】

X、Y および Z における - Ar -、並びに W' および W'' における芳香族炭化水素残基および芳香族複素環残基が有す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。

40

【0059】

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、例えばメチル基、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、例えばビニル基、アリ

50

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、例えばエチニル基、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（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロ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、例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、例えばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基など

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、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など 10

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、例えば、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、例えば、フェニルチオ基、1 - ナフチルチオ基など

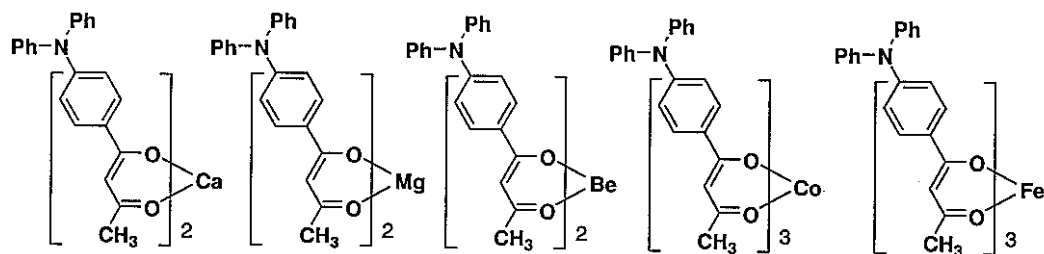
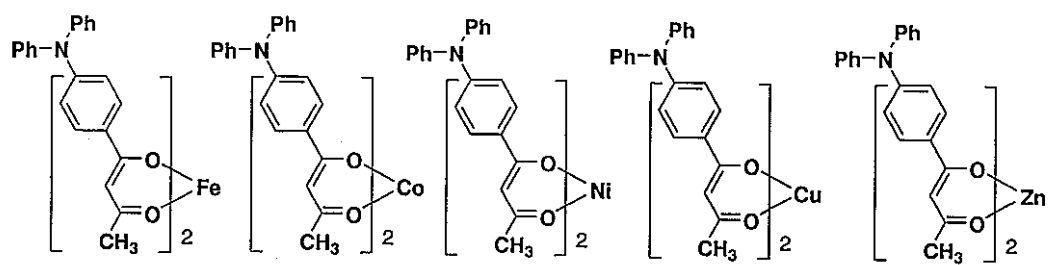
これらはいずれも更に置換されていてよく、該置換基としては、ハロゲン原子または炭素数1～10のアルキル基などが挙げられる。

【0060】

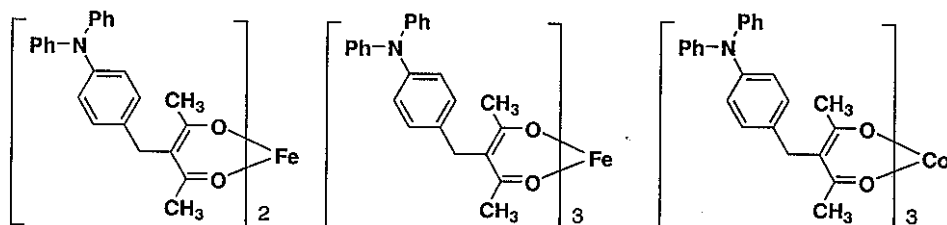
以下に、本発明の錯体化合物の好ましい例を示すが、これらに限定されるものではない。 20
なお、以下の構造式中、Phはフェニル基、Etはエチル基、Buはブチル基を表す。

【0061】

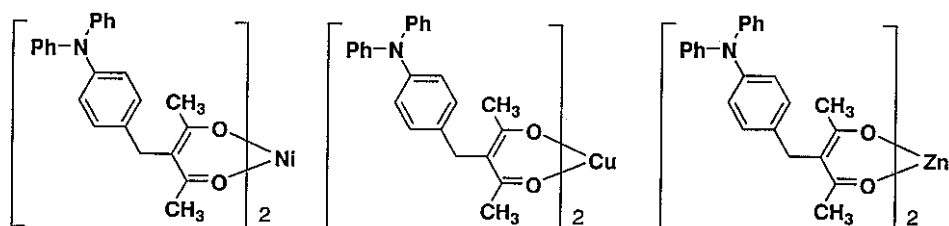
【化24】



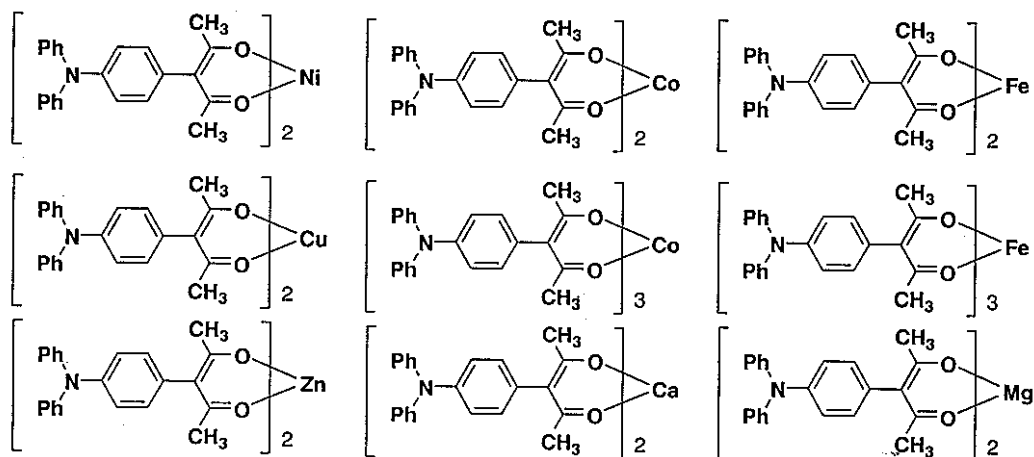
10



20



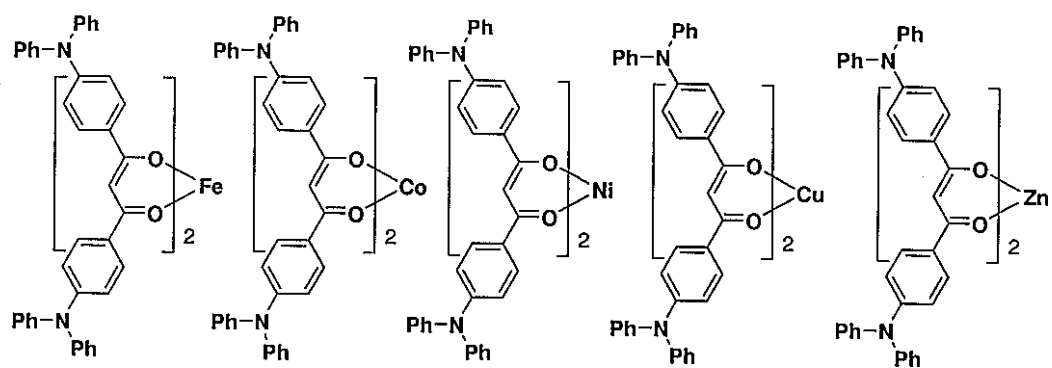
30



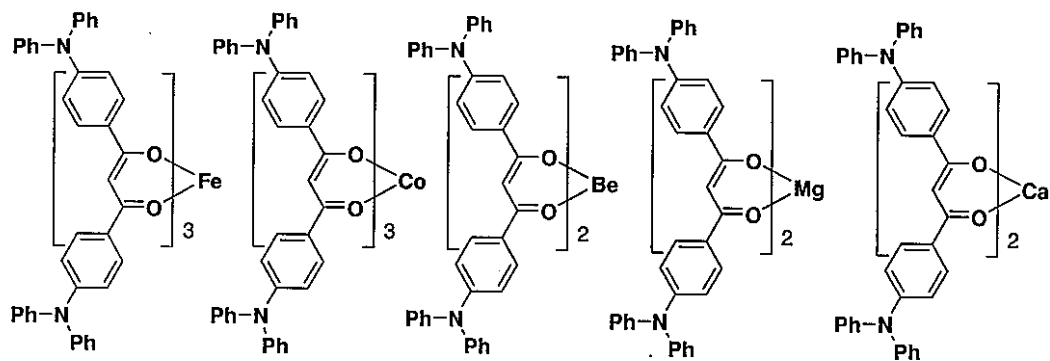
40

【 0 0 6 2 】

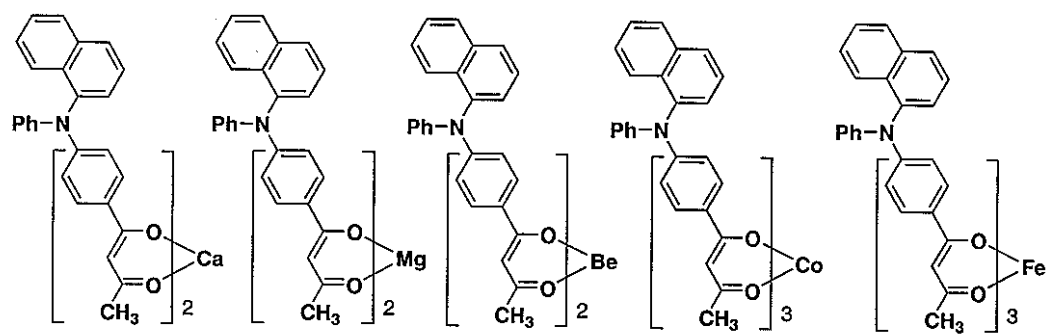
【 化 2 5 】



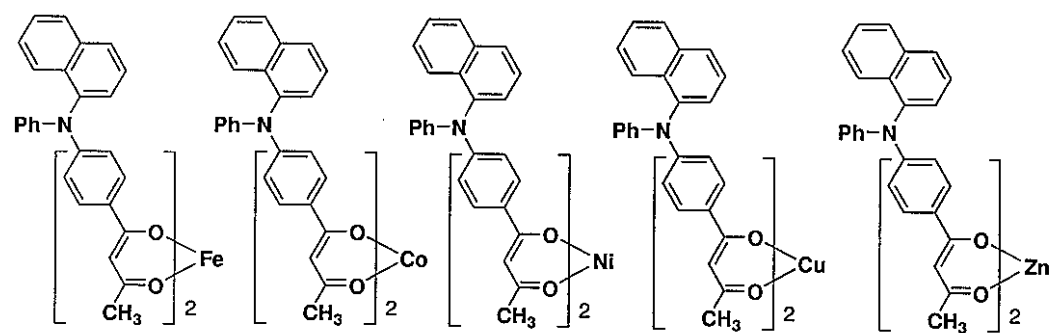
10



20



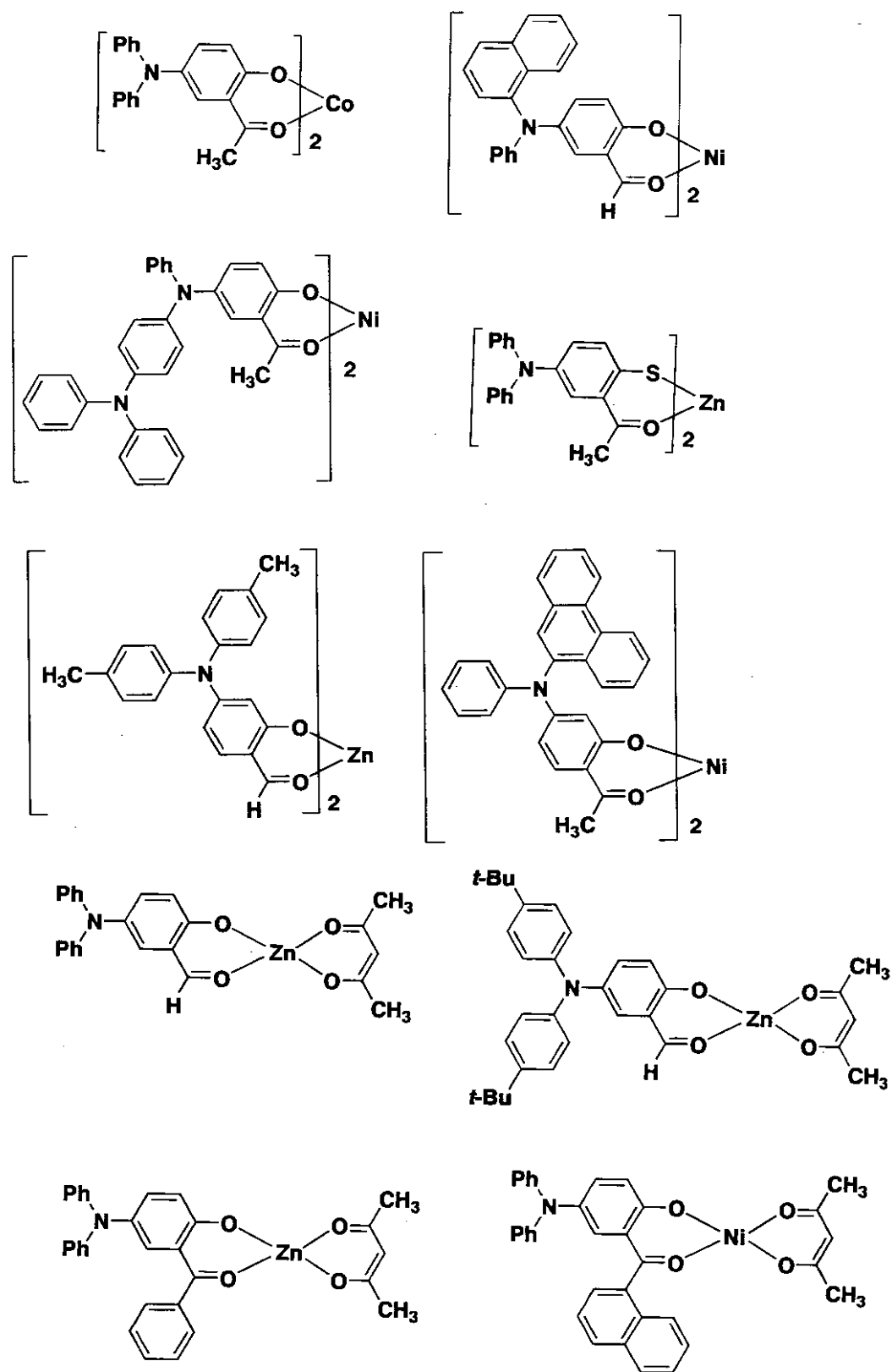
30



40

【 0 0 6 3 】

【 化 2 6 】



10

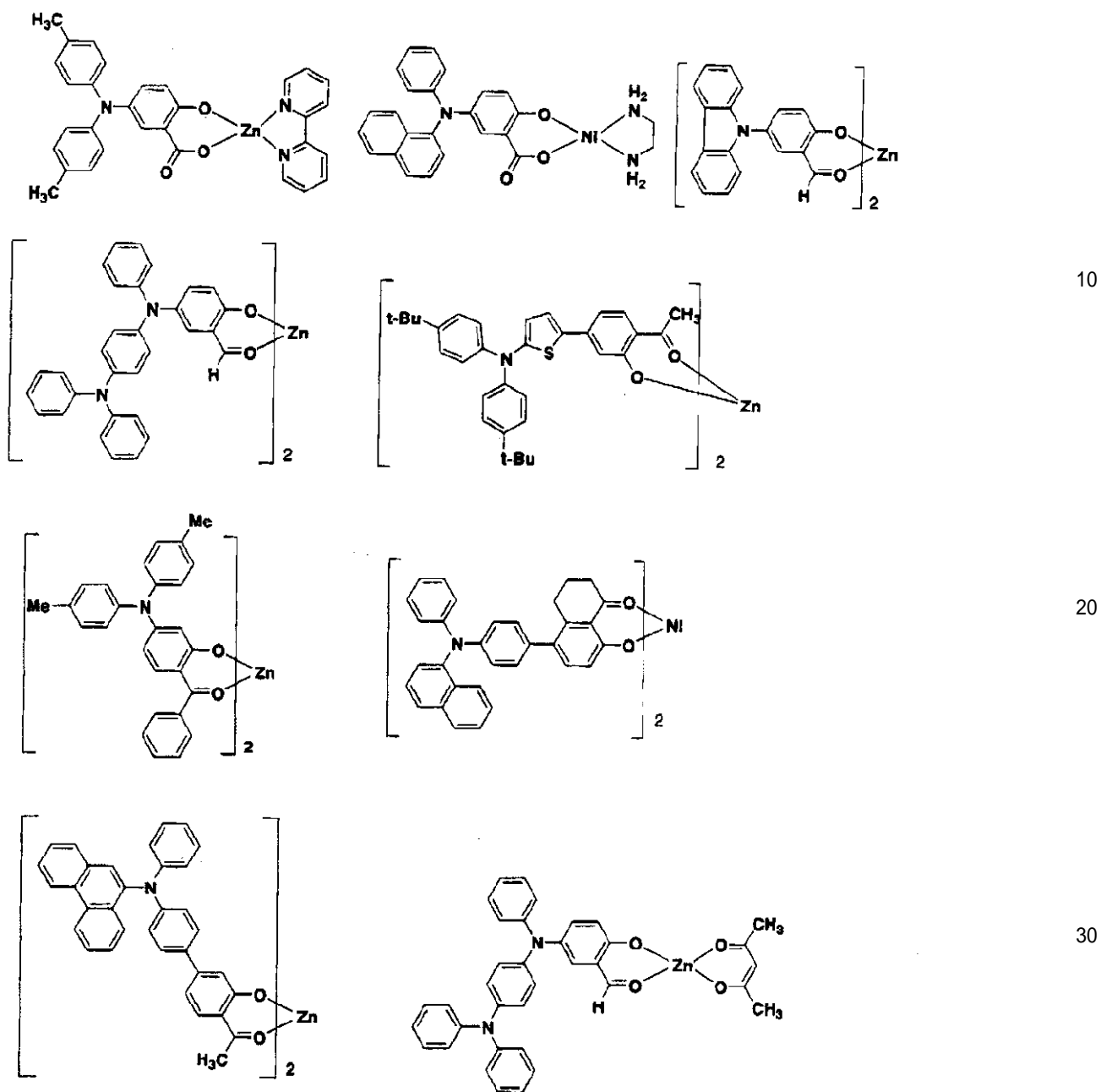
20

30

40

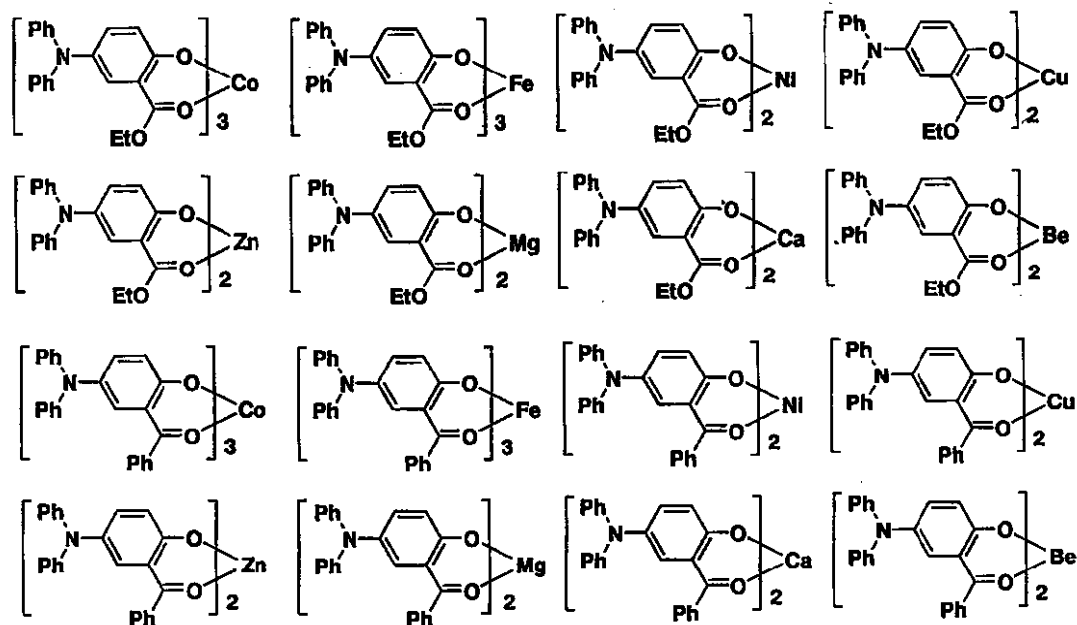
【 0 0 6 4 】

【 化 2 7 】



【 0 0 6 5 】

【 化 2 8 】

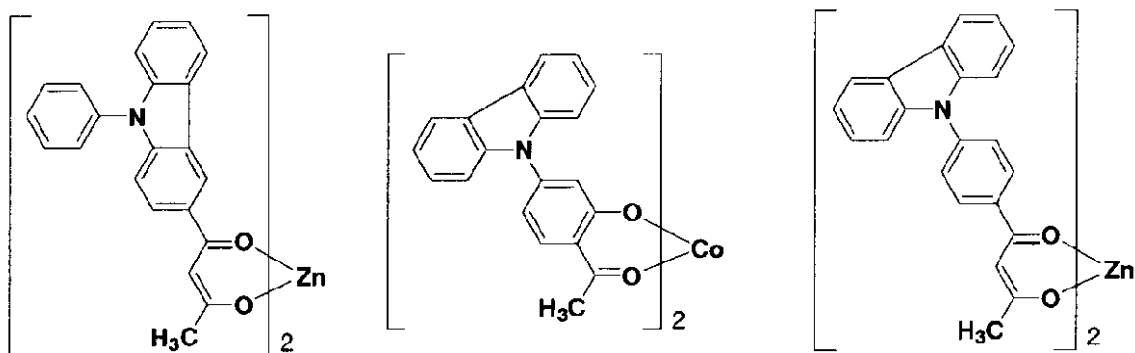


10

【 0 0 6 6 】

20

【 化 2 9 】



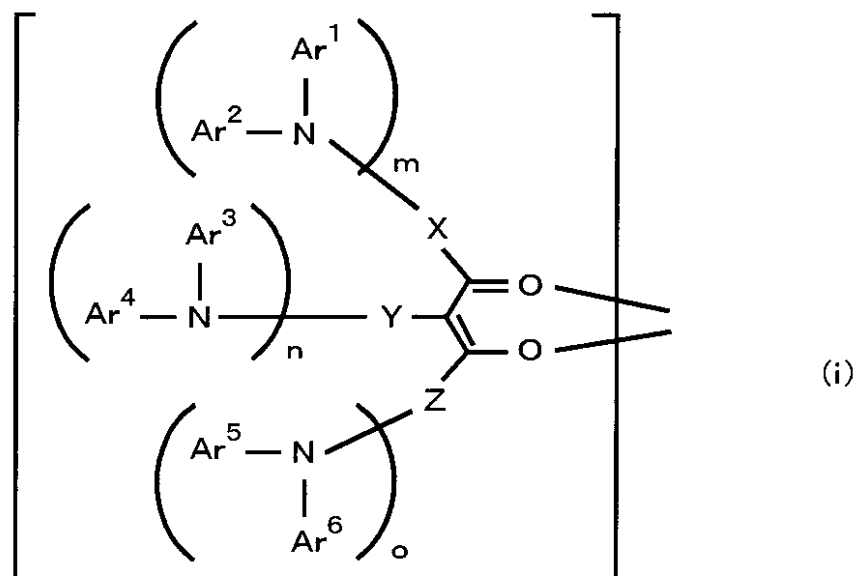
30

【 0 0 6 7 】

以上の例では、本発明の特徴的配位子が1化合物中に1種類のみ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、

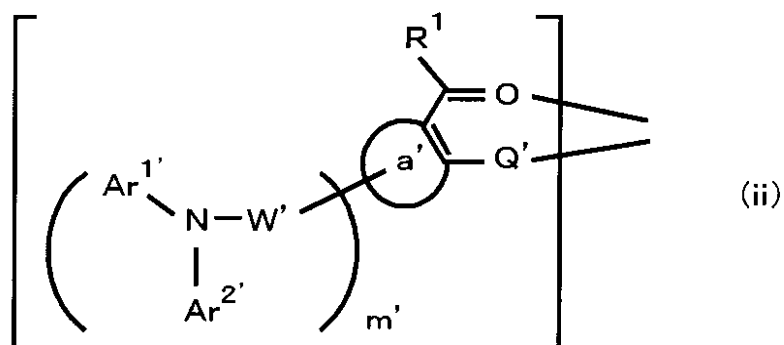
すなわち

【 化 3 0 】



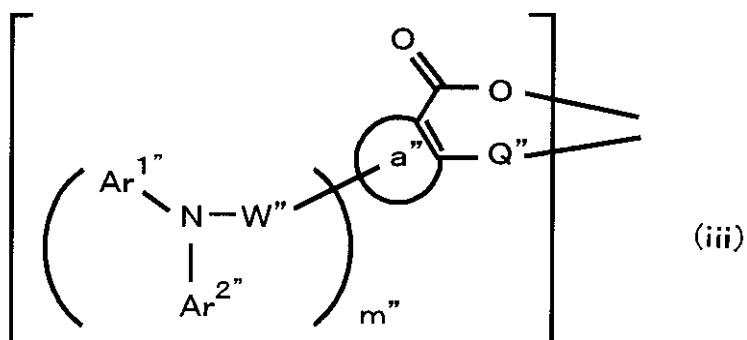
10

【化 3 1】



20

【化 3 2】



30

40

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。

【0068】

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、 1^0 は一般式 (I) ~ (III) に

50

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。

【0069】

また上記例では記載を省略したが、これらの化合物はいずれも以下に述べるように、アリールアミノ基以外の置換基を有していてもよい。

【0070】

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2000以下、好ましくは1500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800以下である。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

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、例えば図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。

【0074】

正孔輸送層及び/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、正孔輸送層及び正孔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。

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

10

20

30

40

50

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 (App l . P h y s . L e t t . , 6 0 巻 , 2 7 1 1 頁 , 1 9 9 2 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。

10

【0080】

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。

20

【0081】

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高く、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。

30

【0082】

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。

【0083】

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。

40

【0084】

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)。

【0085】

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

50

知の正孔輸送性材料を含有していても良い。

【0086】

公知の正孔輸送性材料としては、例えば、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し、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

10

20

【0087】

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。

【0088】

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。

30

【0089】

上記バインダー樹脂を用いる場合、及び、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量に対し、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。

【0090】

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。

40

【0091】

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。

【0092】

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

50

、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。

【0093】

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。

10

【0094】

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。

【0095】

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。

【0096】

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、例えば、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、DCM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。

20

30

【0097】

上記のドーピング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ピング材料として使用することができる。

【0098】

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

【0099】

上述の蛍光色素を発光層5のホスト材料にドーピング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、ドーピング用蛍光色素、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。

40

【0100】

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、ドーピング用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

50

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。

【0101】

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。例えば、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。

【0102】

発光を示す発光層は通常、発光性ドーパントとホスト化合物から形成される。発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。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

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、融点及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。

【0106】

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。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。

【0107】

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。例えば、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)、ポリチオフエン (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。

【0108】

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ピングしてなる層（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。

【0109】

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よい。

10

【0110】

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。

【0111】

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。

【0112】

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

20

【0113】

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、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜（0.1～5nm）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。

30

【0114】

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。

40

【0115】

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。

【0116】

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、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘

50

導体、3 - または 5 - ヒドロキシフラボン錯体化合物、ベンズ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 - ブチル - 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。

【0117】

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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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。

【0121】

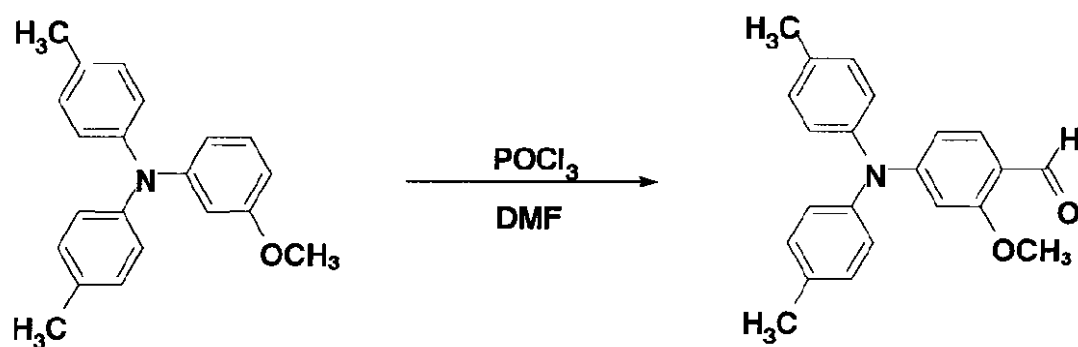
【実施例】

次に、合成例及び実施例を挙げて、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。

【0122】

合成例 1 : 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 2 - メトキシベンズアルデヒドの合成

【化 3 3】



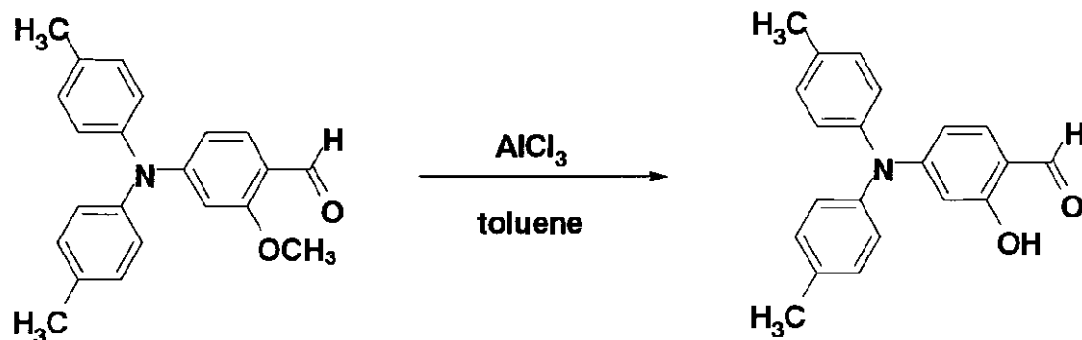
【0123】

(3 - メトキシフェニル) - ジ - p - トリルアミン 6.1 g のジメチルホルムアミド溶液 (50 mL) にオキシ塩化リン 4.6 g を 0 度で加えた後、80 に昇温し、6 時間加熱を行った。反応溶液を室温まで冷却した後、水酸化ナトリウム水溶液に加え、中和後、トルエンを用いて抽出を行い、溶媒を留去した。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、黄色固体 4.6 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 : 331

【0124】

合成例 2 : 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒドの合成

【化 3 4】



10

【0125】

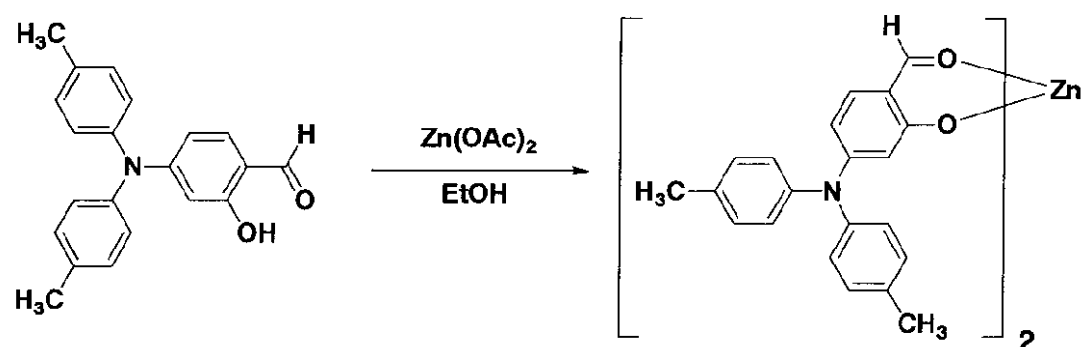
塩化アルミニウム 800 mg の脱水トルエン溶液 20 mL に 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 2 - メトキシベンズアルデヒド 993 mg のトルエン溶液 20 mL を加え、窒素下、室温で 7 時間反応させた。反応溶液を水酸化ナトリウム水溶液に加え、中和した後、塩化メチレンで数回抽出を行った。その後、炭酸カリウムを加えて乾燥し、濾過後、溶液を濃縮した。得られた沈殿物をカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、780 mg の黄白色固体を得た。得られた化合物の質量分析結果により目的物であることが確認できた。M / e : 317

【0126】

実施例 1

20

【化35】



30

【0127】

4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 2 - ヒドロキシベンズアルデヒド 635 mg と酢酸亜鉛 183 mg にエタノール 20 mL を加え、6 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 620 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 : 697

【0128】

【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。

40

【0129】

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。

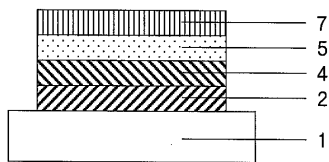
【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

50

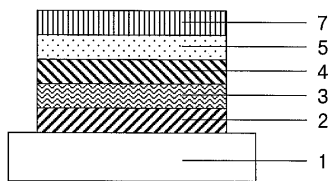
【符号の説明】

- 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

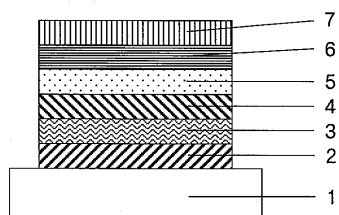
【図 1】



【図 2】



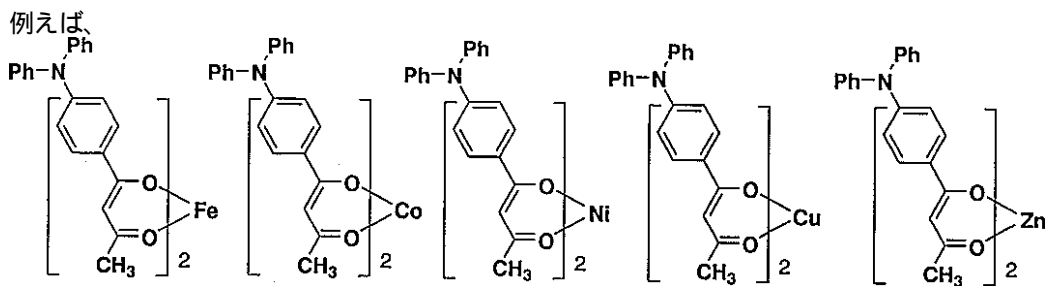
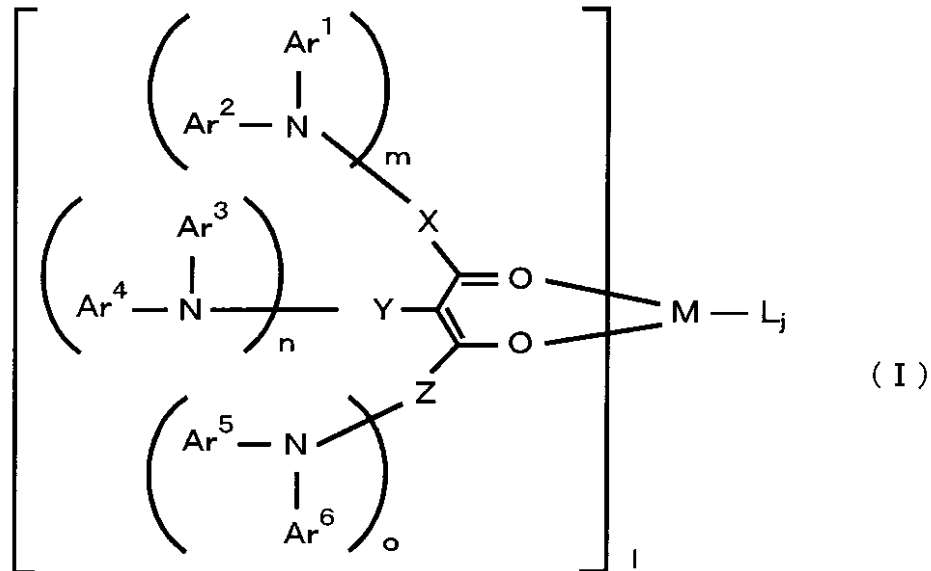
【図 3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB91 BJ50 BN30 BQ30 BU46
4H048 AA01 AA03 AB91 VA66 VB10

【要約の続き】



上の構造式中、Phはフェニル基を表す。

【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	JP2004059570A	公开(公告)日	2004-02-26
申请号	JP2003013186	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 C07C225/16 C07F3/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07C225/16 H05B33/14.A H05B33/22.D C07F3/06		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91 4H006/BJ50 4H006/ /BN30 4H006/BQ30 4H006/BU46 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB91 4H048/VA66 4H048/VB10 3K107/AA01 3K107/CC11 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/ /DD80		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2002012848 2002-01-22 JP 2002161747 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。通式（I）表示的配位化合物和使用其的有机电致发光器件。例如在上述结构式中，Ph表示苯基。[选择图]无

