

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年12月1日(01.12.2022)



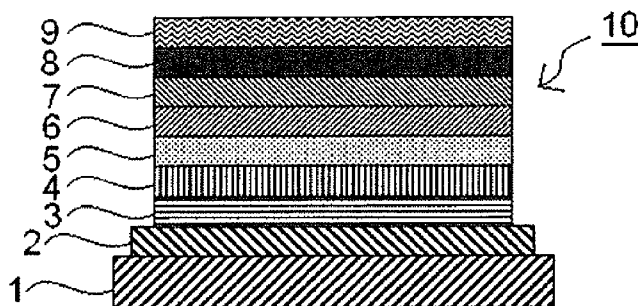
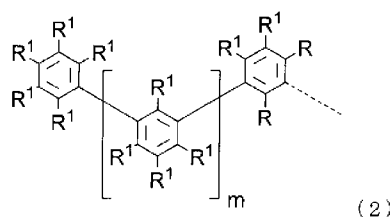
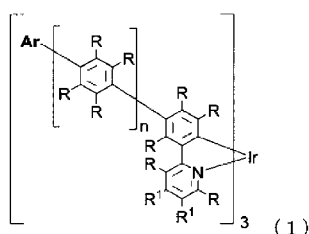
(10) 国際公開番号

WO 2022/250044 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 213/89 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07B 61/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021220
- (22) 国際出願日: 2022年5月24日(24.05.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-087775 2021年5月25日(25.05.2021) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
- [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長山 和弘(NAGAYAMA, Kazuhiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 岡部 一毅(OKABE, Kazuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 西尾 逸美(NISHIO, Itsumi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 奈良 麻優子(NARA, Mayuko); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: IRIIDIUM COMPLEX COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING IRIIDIUM COMPLEX COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: イリジウム錯体化合物、イリジウム錯体化合物含有組成物及び有機電界発光素子とその製造方法



(57) Abstract: Provided is an iridium complex compound represented by formula (1). The iridium complex compound has high solubility in solvents, exhibits excellent luminous efficiency when used in an organic EL element, and achieves an excellent operational lifespan. In formula (1), Ir denotes an iridium atom. n is 1 or 2. Ar is a structure



(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.);  
〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番1  
0号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,  
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,  
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

represented by formula (2). In formula (2), the dotted line indicates a bond to Ar in formula (1). m is an integer having a value of n+1 to n+5. Substituent groups R and R<sup>1</sup> in formula (1) and formula (2) are preferably hydrogen atoms or D.

(57) 要約: 下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物。溶媒への溶解度が高く、有機EL素子に用いたとき発光効率および駆動寿命に優れるイリジウム錯体化合物が提供される。[式(1)において、I<sub>r</sub>はイリジウム原子を表す。nは1または2である。Arは下記式(2)で表される構造である。式(2)において、破線は式(1)におけるArの結合手を表す。mは、m = n + 1 ~ n + 5の整数である。式(1)および式(2)が有する置換基RおよびR<sup>1</sup>は水素原子またはDが好ましい。]

## 明 細 書

発明の名称：

イリジウム錯体化合物、イリジウム錯体化合物含有組成物及び有機電界発光素子とその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明はイリジウム錯体化合物及びイリジウム錯体化合物含有組成物に関し、特に、有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と称す場合がある。）の発光層の材料として有用なイリジウム錯体化合物とこのイリジウム錯体化合物を含むイリジウム錯体化合物含有組成物に関する。本発明はまた、このイリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子とその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 有機EL照明や有機ELディスプレイなど、有機EL素子を利用する各種電子デバイスが実用化されている。有機電界発光素子は、印加電圧が低いいため消費電力が小さく、三原色発光も可能である。このため、大型のディスプレイモニターだけではなく、携帯電話やスマートフォンに代表される中小型ディスプレイへの応用が始まっている。

[0003] 有機電界発光素子は発光層や電荷注入層、電荷輸送層など複数の層を積層することにより製造される。現在、有機電界発光素子の多くは、有機材料を真空下で蒸着することにより製造されている。真空蒸着法では、蒸着プロセスが煩雑となり、生産性に劣る。真空蒸着法で製造された有機電界発光素子では照明やディスプレイのパネルの大型化が極めて難しいという問題がある。

そのため、近年、大型のディスプレイや照明に用いることのできる有機電界発光素子を効率よく製造するプロセスとして、湿式成膜法（塗布法）が盛んに研究されている。湿式成膜法は、真空蒸着法に比べて安定した層を容易に形成できる利点がある。このため、ディスプレイや照明装置の量産化や大型デバイスへの適用が期待されている。

[0004] 有機電界発光素子を湿式成膜法で製造するためには、使用される材料はすべて有機溶剤に溶解してインクとして使用できるものでなくてはならない。仮に使用材料が溶剤溶解性に劣る場合には、長時間加熱するなどの操作を要するため、使用前に材料が劣化してしまう可能性がある。さらに、溶液状態で長時間均一状態を保持することができなければ、溶液から材料の析出が起こり、インクジェット装置などによる成膜が不可能となってしまう。

即ち、湿式成膜法に使用される材料には、有機溶剤に速やかに溶解することと、溶解した後析出せず均一状態を保持する、という2つの意味での溶解性が求められる。

[0005] 一方で、有機電界発光素子として求められる性能としては、発光効率の向上と駆動寿命の長寿命化が挙げられる。これらを同時に満たすことが出来なければ、有機ELディスプレイ材料として用いることは困難となる。

[0006] 上記の通り、有機ELディスプレイに用いられる発光材料においては、以下の1.～3.の性質が求められる。

1. 溶媒への溶解度が高く、インクとして長期間再析出を起こさずに均一状態を保つ。
2. 発光効率が高い。
3. 有機EL素子として用いた場合の駆動寿命が長い。

特に、1.については、駆動寿命を長くするために、発光層の発光材料の濃度を高くすることが行われており、結果として溶解度のより高い発光材料の開発が待ち望まれている。

[0007] 発光効率が高く、駆動寿命を長くし得る発光材料として、燐光発光を利用するイリジウム錯体化合物が用いられてきた。特に、特許文献1～3に示すようなフェニルピリジン型配位子を有するイリジウム錯体化合物が知られている。特許文献1には、本発明のイリジウム錯体化合物に近い構造のイリジウム錯体化合物の開示がある。しかし、特許文献1に開示されるイリジウム錯体化合物は、本発明における式(1)のArに該当する基がフェニル基、ビフェニル基又はターフェニル基であり、ベンゼン環の連結個数が本発明

のイリジウム錯体化合物よりも少ない。また、メターフェニレン基が複数連結するものでもない。

特許文献2, 3にも広範なイリジウム錯体化合物を含む開示があるが、本発明のイリジウム錯体化合物の示唆はない。

[0008] 特許文献1：国際公開第2013/142634号

特許文献2：国際公開第2004/026886号

特許文献3：国際公開第2020/230811号

[0009] 特許文献1に開示されている化合物は、溶媒溶解性が低く、高濃度インクとすることが難しいため、発光層の発光材料濃度を高めて素子を長寿命化することができない。

特許文献2および3に開示されている化合物のなかでも、アルキル基あるいはアラルキル基のような屈曲性に富む置換基を有しているものは溶媒溶解性が高いと推察される。しかし、これらの置換基は発光層内において絶縁部分を形成するため、素子の駆動電圧が高くなる。あるいはこれらの置換基はC-C結合やC-H結合などの切断を伴う分解を起こし、素子の駆動寿命に悪影響を及ぼす。

## 発明の概要

[0010] 本発明は、溶媒溶解性が高く、しかも素子の発光効率と駆動寿命をより改善しうるイリジウム錯体化合物及びイリジウム錯体化合物含有組成物の提供を目的とする。

本発明はまた、このイリジウム錯体化合物を用いて、発光効率と駆動寿命に優れる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

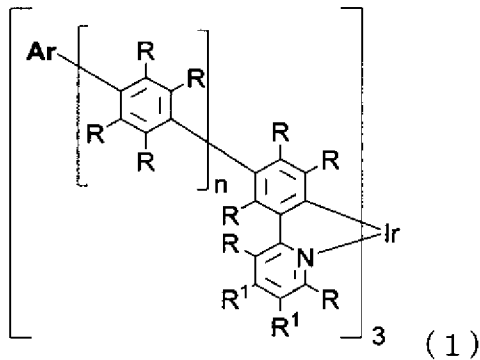
[0011] 本発明者は、特定の化学構造を有するイリジウム錯体化合物が、高い溶媒溶解性を有すると同時に、素子の発光効率と駆動寿命の向上に寄与することを見出した。

[0012] 本発明は以下を要旨とする。

[0013] [1] 下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物。

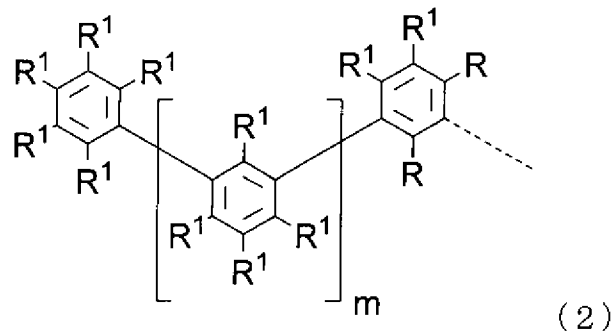
[0014]

[化1]



[0015] [式 (1) において、Ir はイリジウム原子を表す。n は 1 または 2 である。Ar は下記式 (2) で表される構造である。

[0016] [化2]



[0017] 式 (2) において、破線は式 (1) における Ar の結合手を表す。m は、 $m = n + 1 \sim n + 5$  の整数である。

[0018] 式 (1) および式 (2) における置換基 R は、それぞれ独立に、水素原子、D または F である。

式 (1) および式 (2) における置換基 R' は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、 $-N(R')$ <sub>2</sub>、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')$ <sub>2</sub>、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OS(=O)_2R'$ 、炭素数 1 以上 6 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数 1 以上 4 以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数 1 以上 4 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基

、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外のR'で置換されていてもよい。

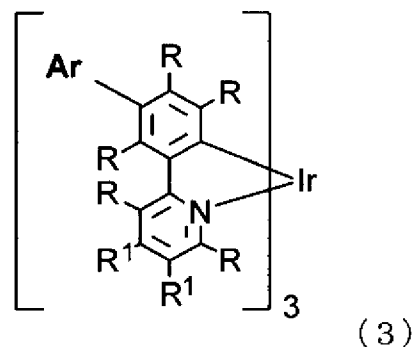
R'はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、-CN、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

[0019] [2] 前記式(1)および前記式(2)が有する置換基RおよびR<sup>1</sup>が水素原子またはDである、[1]に記載のイリジウム錯体化合物。

[0020] [3] [1]または[2]に記載のイリジウム錯体化合物を含むイリジウム錯体化合物含有組成物。

[0021] [4] 更に、下記式(3)で表されるイリジウム錯体化合物を含む、[3]に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物。

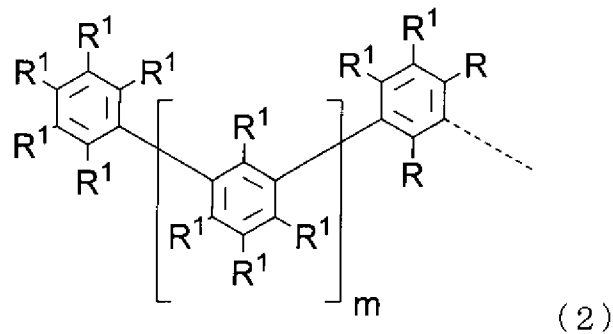
[0022] [化3]



[0023] [式(3)において、Irはイリジウム原子を表す。Arは下記式(2)で表される構造である。

[0024]

[化4]



[0025] 式(2)において、破線は式(3)におけるArの結合手を表す。mは1～6の整数である。

[0026] 式(3)および式(2)における置換基Rは、それぞれ独立に、水素原子、DまたはFである。

式(3)および式(2)における置換基R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、-N(R')<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、-OH、-COOR'、-C(=O)R'、-C(=O)NR'、-P(=O)(R')<sub>2</sub>、-S(=O)R'、-S(=O)<sub>2</sub>R'、-OS(=O)<sub>2</sub>R'、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリーールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリーールヘテロアリーールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリーールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外のR'で置換されていてもよい。

R'はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、-CN、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

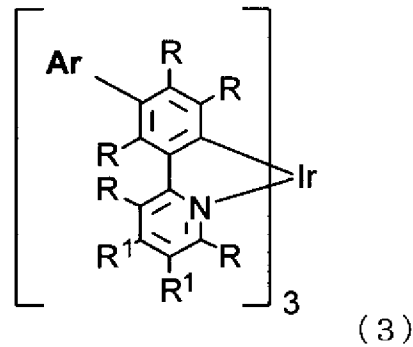


[0027] [5] 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、  
前記有機層のうち少なくとも1層が発光層であり、

前記発光層に [1] 又は [2] に記載のイリジウム錯体化合物を含む、有機電界発光素子。

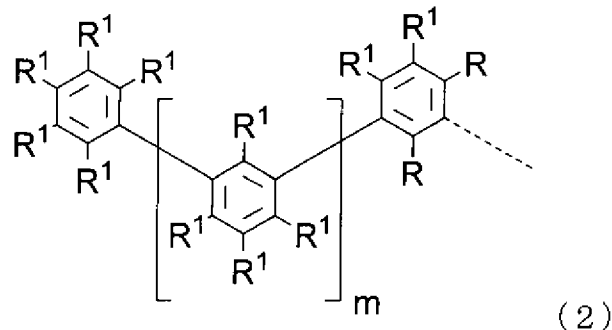
[0028] [6] 前記発光層が更に、下記式 (3) で表されるイリジウム錯体化合物を含む、 [5] に記載の有機電界発光素子。

[0029] [化5]



[0030] [式 (3) において、Irはイリジウム原子を表す。Arは下記式 (2) で表される構造である。

[0031] [化6]



[0032] 式 (2) において、破線は式 (3) におけるArの結合手を表す。mは1～6の整数である。

式 (3) および式 (2) における置換基Rは、それぞれ独立に、水素原子

、DまたはFである。

式(3)および式(2)における置換基R'は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OS(=O)_2R'$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外のR'で置換されていてもよい。

R'はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、 $-CN$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

[0033] [7] さらに溶剤を含む、[3]又は[4]に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物。

[0034] [8] 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子の製造方法であって、

前記有機層のうち少なくとも1層が発光層であり、

前記発光層を、[7]に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物を湿式成膜することによって形成する、有機電界発光素子の製造方法。

[0035] [9] [8]の方法によって製造された有機電界発光素子。

[0036] [10] [6]又は[9]に有機電界発光素子を含む、表示装置。

[0037] [11] [6]又は[9]に有機電界発光素子を含む、照明装置。

## 発明の効果

[0038] 本発明によれば、溶媒への溶解度が高く、有機EL素子に用いたときの発光効率と駆動寿命をより改善しうるイリジウム錯体化合物及びイリジウム錯体化合物含有組成物が提供される。本発明によればまた、このイリジウム錯体化合物を用いて、発光効率と駆動寿命に優れた有機電界発光素子が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0040] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

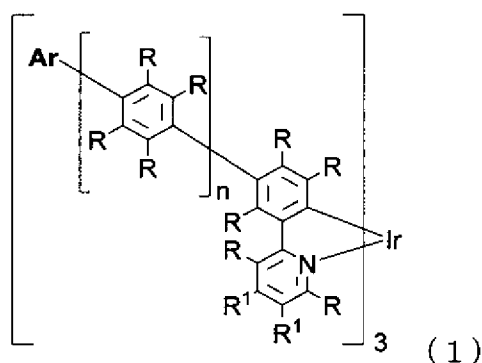
本明細書において、「芳香環」とは「芳香族炭化水素環」をさし、環構成原子としてヘテロ原子を含む「複素芳香環」とは区別される。同様に、「芳香族基」とは「芳香族炭化水素環基」をさし、「複素芳香族基」とは「複素芳香族環基」をさす。

「溶媒」と「溶剤」は同義である。

[0041] [イリジウム錯体化合物]

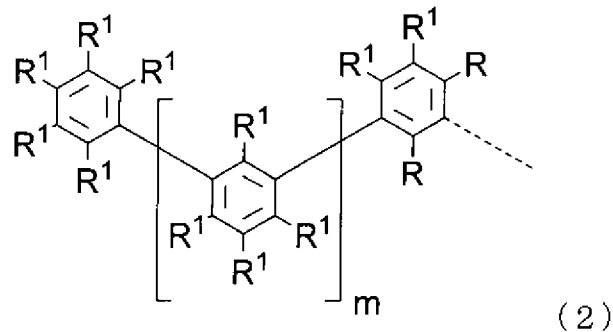
本発明のイリジウム錯体化合物は、下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物である。

[0042] [化7]



[0043] [式(1)において、 $Ir$ はイリジウム原子を表す。 $n$ は1または2である。  
 $A_r$ は下記式(2)で表される構造である。

[0044] [化8]



[0045] 式(2)において、破線は式(1)における $A_r$ の結合手を表す。 $m$ は、  
 $m = n + 1 \sim n + 5$ の整数である。

[0046] 式(1)および式(2)における置換基 $R$ は、それぞれ独立に、水素原子、  
 $D$ または $F$ である。

式(1)および式(2)における置換基 $R^1$ は、それぞれ独立に、水素原子、  
 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OS(=O)_2R'$ 、炭素数  
 1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリーールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリーールヘテロアリーールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリーールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外の $R'$ で置換されていてもよい。

$R'$ はそれぞれ独立に、水素原子、 $D$ 、 $F$ 、 $-CN$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖また

は分岐アルケニル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

[0047] <メカニズム>

本発明のイリジウム錯体化合物は従来材料に比べて高い溶媒溶解性を有すると同時に、素子の発光効率と駆動寿命の向上に寄与する。この理由は以下のように推測される。

[0048] イリジウム錯体として広く知られているトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  においては、イリジウム原子の電子供与性が高い。このため、イリジウム原子に共有結合するベンゼン環のイリジウム原子に対するパラ位の電子密度が高くなる。この部位が極めて酸化反応やラジカルの攻撃を受けやすく、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  を発光材料として用いた素子を駆動するときに発光層内で起こる酸化還元反応のために、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  が速やかに周囲のカチオンラジカル種と反応し別の物質へと変化してしまう。このことは駆動寿命を短くする原因となる。

そこで、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  のベンゼン環のパラ位に予めフェニル基を置換しておくことにより、劣化をある程度抑制することができる。

しかし、イリジウム原子から流れ込む電子は共鳴により、この置換されたフェニル基のパラ位の電子密度を高くするため、劣化の抑制度合いとしては十分ではない。

本発明のように、パラビフェニル基（部分構造としては、イリジウム原子-パラターフェニル基である）あるいはパラターフェニル基（同じく、イリジウム原子-パラクアテルフェニル基）を置換してさらに共役結合を伸長させると、イリジウム原子から流れ込む電子を 3 個以上のパラ連結の共役するベンゼン環で分散させながら受容することになる。このため、電子密度の高い部位を発生させることがなくなる。すなわち酸化反応による劣化を十分抑制することができるようになり、結果として素子の駆動寿命を延ばすことができる。

[0049] さらに、駆動寿命に好ましく影響する要因を以下に説明する。

本発明のイリジウム錯体化合物においては、HOMOがイリジウム原子と上記のターフェニレン部位に $\pi$ 共役を通じて広く分布することにより、イリジウム錯体が発光層内で正孔の注入を受けやすくなる。酸化されたイリジウム錯体は続いて電子と再結合を起こして励起子を生ずる。イリジウム錯体上で励起子が発生するため、ホスト上で再結合させた後イリジウム錯体へエネルギー移動させる場合に比べて、他の消光過程へエネルギーが散逸する機会が少なくなる。このため、発光効率を高くすることができる。

そして、このような正孔の授受を行いやすい構造のイリジウム錯体を発光層に高い濃度で存在させることが出来れば、イリジウム錯体間で正孔をより容易にホッピング伝導させることが可能となり、結果として、発光層のより広い領域においてイリジウム錯体上での再結合を起こさせることができるようになる。

駆動寿命を損なう原因の一つとして、発光層内における再結合位置が局在している（例えば、発光層と正孔輸送層の界面近傍のみで再結合する、など）ことがある。再結合により生成するイリジウム錯体の励起状態はエネルギー状態が高いために、発光だけではなく錯体の分解に至る経路も存在する。再結合位置が局在化しているとその位置に存在するイリジウム錯体のみが素子全体の発光の負荷がかかる。このため、早く劣化し、駆動寿命が短くなる。逆に、再結合位置の局在化を防ぎ、再結合を発光層内で幅広く起こさせると駆動寿命を伸ばすことができる。

[0050] このように発光層内に（濃度消光を起こさない程度まで）イリジウム錯体を高濃度で存在させるためには、イリジウム錯体を高濃度で溶解しているインク（発光層形成用組成物）が必要である。ところが、本発明のイリジウム錯体におけるパラターフェニレン構造は、屈曲構造であるメターターフェニレン構造とは異なり直線的な構造であるために、溶媒溶解性に乏しく、上述の高濃度インクとすることが困難である。溶媒溶解性向上のためにアルキル基やアラルキル基のような屈曲性置換基を導入すると、イリジウム錯体が電氣的に絶縁遮蔽されるため、正孔の授受に著しく悪影響を及ぼし、結果と

して素子寿命の低下を引き起こす。

しかし、上記式(2)で表されるメタ(オリゴフェニレン)骨格を用いると、 $\pi$ 共役系は拡張されていないものの、オリゴフェニレン骨格にも存在する $\pi$ 電子の存在によって、絶縁的な遮蔽を受けることなく、溶媒溶解性を高めることができる。ここで、メタ(オリゴフェニレン)骨格のベンゼン環の数が少ないと溶解性が十分ではなく、逆に多すぎると分子サイズが大きくなりすぎることによる正孔のホッピング移動に悪影響を及ぼす。しかし、本発明の範囲においてはこれらを両立させることができる。

[0051] 発光層内でイリジウム錯体間において正孔を授受しやすくするためには、式(1)に示されるように、イリジウム錯体が有する3つの二座配位子がすべて本発明における配位子であること、すなわち $L_3 | r$ ( $L$ は二座配位子を表す)が好ましい。一つでも構造の異なる配位子が含まれる、すなわち $L_2 | r X$ ( $X$ は $L$ と異なる二座配位子を表す)型錯体では、イリジウム錯体の周囲の空間の $1/3$ が $X$ において占められるため、正孔注入および輸送性が損なわれる可能性が高いためである。

[0052] < $n$ >

式(1)中、 $n$ は1または2である。駆動寿命の観点からは $n=1$ が好ましい。

[0053] <置換基>

式(1)および式(2)の置換基 $R$ および $R'$ はそれぞれ互いに独立であり、同じでも異なってもよい。

式(1)中には、 $| r$ に直接結合するベンゼン環と $n$ 個存在するベンゼン環とがある。本明細書においては、 $| r$ に直接結合するベンゼン環を「ベンゼン環( $| r$ )」と称し、 $n$ 個存在するベンゼン環を「ベンゼン環( $n$ )」と称し、これらをまとめて「式(1)中のベンゼン環」と総称する。

[0054] <置換基 $R$ >

置換基 $R$ は、先のメカニズムの項で述べたように、HOMOが広く広がる部位に存在するターフェニレン、またはクアテルフェニレン骨格に存在する

置換基である。ここに立体的にかさ高い置換基が存在すると、フェニレン環間またはフェニレンーイリジウム原子間の結合が大きくねじれ、HOMOの共役が切断されるため、正孔輸送性を大きく損ね、本発明の効果を示さなくなる。そのため、置換基Rは、水素原子、DまたはFである。

[0055] <置換基R<sup>1</sup>>

置換基R<sup>1</sup>は、上述したHOMOのねじれを起こさない置換位置に存在する置換基であり、下記置換基群Wから選ばれる。但し、非芳香族置換基の場合にはイリジウム錯体化合物を電氣的に絶縁する効果があるため、大きすぎるとイリジウム錯体化合物の正孔輸送性を減ずる恐れがある。その効果が現れない程度の炭素数に制限される。

[0056] <置換基群W>

水素原子、D、F、Cl、Br、I、-N(R')<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、-OH、-COOR'、-C(=O)R'、-C(=O)NR'、-P(=O)(R')<sub>2</sub>、-S(=O)R'、-S(=O)<sub>2</sub>R'、-OS(=O)<sub>2</sub>R'、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基。

[0057] 該アルキル基、該アルコキシ基、該アルキルチオ基、該アルケニル基、該アルキニル基、該芳香族基、該複素芳香族基、該ジアリールアミノ基、該アリールヘテロアリールアミノ基および該ジヘテロアリールアミノ基は、さらに1つ以上の水素原子以外のR'で置換されていてもよい。

[0058] R'については後述する。

[0059] 上記置換基群Wの各置換基について以下に説明する。



- [0060] 炭素数 1 以上 6 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルキル基の場合、炭素数が多いとイリジウム錯体を高度に遮蔽してしまい耐久性が損なわれるため、炭素数は 1 以上が好ましく、また、5 以下が好ましく、4 以下がさらに好ましい。
- [0061] 炭素数 1 以上 4 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は 1 以上が好ましく、また、3 以下が好ましく、2 以下がより好ましく、1 が最も好ましい。
- [0062] 炭素数 1 以上 4 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソプロピルチオ基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は 1 以上が好ましく、また、3 以下が好ましく、2 以下がより好ましく、1 が最も好ましい。
- [0063] 炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブタジエン基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は 2 以上が好ましく、また、3 以下が好ましく、2 が最も好ましい。
- [0064] 炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基の例としては、エチニル基、プロピオニル基、ブチニル基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は 2 以上が好ましく、また、3 以下が好ましく、2 が最も好ましい。
- [0065] 炭素数 5 以上 60 以下の芳香族基及び炭素数 5 以上 60 以下の複素芳香族基は、単一の環あるいは縮合環として存在していてもよいし、一つの環にさらに別の種類の芳香族基又は複素芳香族基が結合あるいは縮環してできる基であってもよい。

これらの例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェナントレニル基、ベンゾフェナントレニル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基、ベンゾピレニル基、ベンゾフルオランテニル基、ナфтаセニル基、ペントセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、キンクフェニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、ジヒドロフェナントレニル基、ジヒドロピレニル基、テトラヒドロピレニル基、インデノフルオレニル基、フリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフラニル基、チオフェン基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基、ピロリル基、インドリル基、イソインドリル基、カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、インドロカルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、ピリジル基、シンノリル基、イソシンノリル基、アクリジル基、フェナンスリジル基、フェノチアジニル基、フェノキサジリル基、ピラゾリル基、インダゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ナフトイミダゾリル基、フェナンスロイミダゾリル基、ピリジンイミダゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ナフトオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリミジル基、ベンゾピリミジル基、ピリダジニル基、キノキサリニル基、ジアザアントラセニル基、ジアザピレニル基、ピラジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ナフチリジニル基、アザカルバゾリル基、ベンゾカルボリニル基、フェナンスロリニル基、トリアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアジニル基、2, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-4-イル基、テトラゾリル基、プリニル基、ベンゾチアジアゾリル基などが挙げられる。

[0066] 溶解性と耐久性のバランスの観点から、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、キンクフェニル基、カルバゾリル基、インドロカルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基であり、さらに好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテ

ルフェニル基、キンクフェニル基、ピリジル基であり、最も好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基である。

溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらの基の炭素数は5以上であることが好ましく、また、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましく、30以下であることが最も好ましい。

[0067] 炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、フェニル（ナフチル）アミノ基、ジ（ビフェニル）アミノ基、ジ（p-ターフェニル）アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらのジアリールアミノ基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0068] 炭素数10以上40以下のアリーールヘテロアリーールアミノ基の例としては、フェニル（2-ピリジル）アミノ基、フェニル（2, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-4-イル）アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらのアリーールヘテロアリーールアミノ基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0069] 炭素数10以上40以下のジヘテロアリーールアミノ基としては、ジ（2-ピリジル）アミノ基、ジ（2, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-4-イル）アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらのジヘテロアリーールアミノ基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0070] より好ましい置換基R<sup>1</sup>としては、特に有機電界発光素子における発光材料としての耐久性を損なわないという観点から、それぞれ独立に、水素原子、D、F、-CN、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基また炭素数5以上60以下の複素芳香

族基が挙げられる。置換基  $R^1$  は D、F、 $-CN$ 、芳香族基又は複素芳香族基が特に好ましい。置換基  $R^1$  は水素原子または D であることが最も好ましい。

[0071]  $\langle R' \rangle$

上記  $R'$  は、それぞれ独立に、以下の置換基群  $W'$  から選ばれる。

[0072]  $\langle$ 置換基群  $W'$   $\rangle$

水素原子、D、F、 $-CN$ 、炭素数 1 以上 6 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基。

[0073] 上記の炭素数 1 以上 6 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基としては、置換基群  $W$  に例示した直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、直鎖もしくは分岐アルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基が挙げられる。

[0074]  $\langle A_r \rangle$

前記式 (1) の  $A_r$  は、前記式 (2) で表される構造である。前記式 (2) 中のベンゼン環が有する置換基  $R$  および  $R^1$  の種類はそれぞれ式 (1) における置換基  $R$  および  $R^1$  の種類と同様である。

なお、式 (2) 中のベンゼン環は、式 (2) の末端のベンゼン環と、 $m$  個存在するベンゼン環と、式 (1) 中に  $n$  個存在するベンゼン環の末端に結合するベンゼン環とがある。

本明細書において、式 (2) 中の末端のベンゼン環を「ベンゼン環 (末端)」と称し、 $m$  個存在するベンゼン環を「ベンゼン環 ( $m$ )」と称し、式 (1) 中に  $n$  個存在するベンゼン環の末端に結合するベンゼン環を「ベンゼン環 (基端)」と称し、これらをまとめて「式 (2) 中のベンゼン環」と称する。

[0075]  $\langle m \rangle$

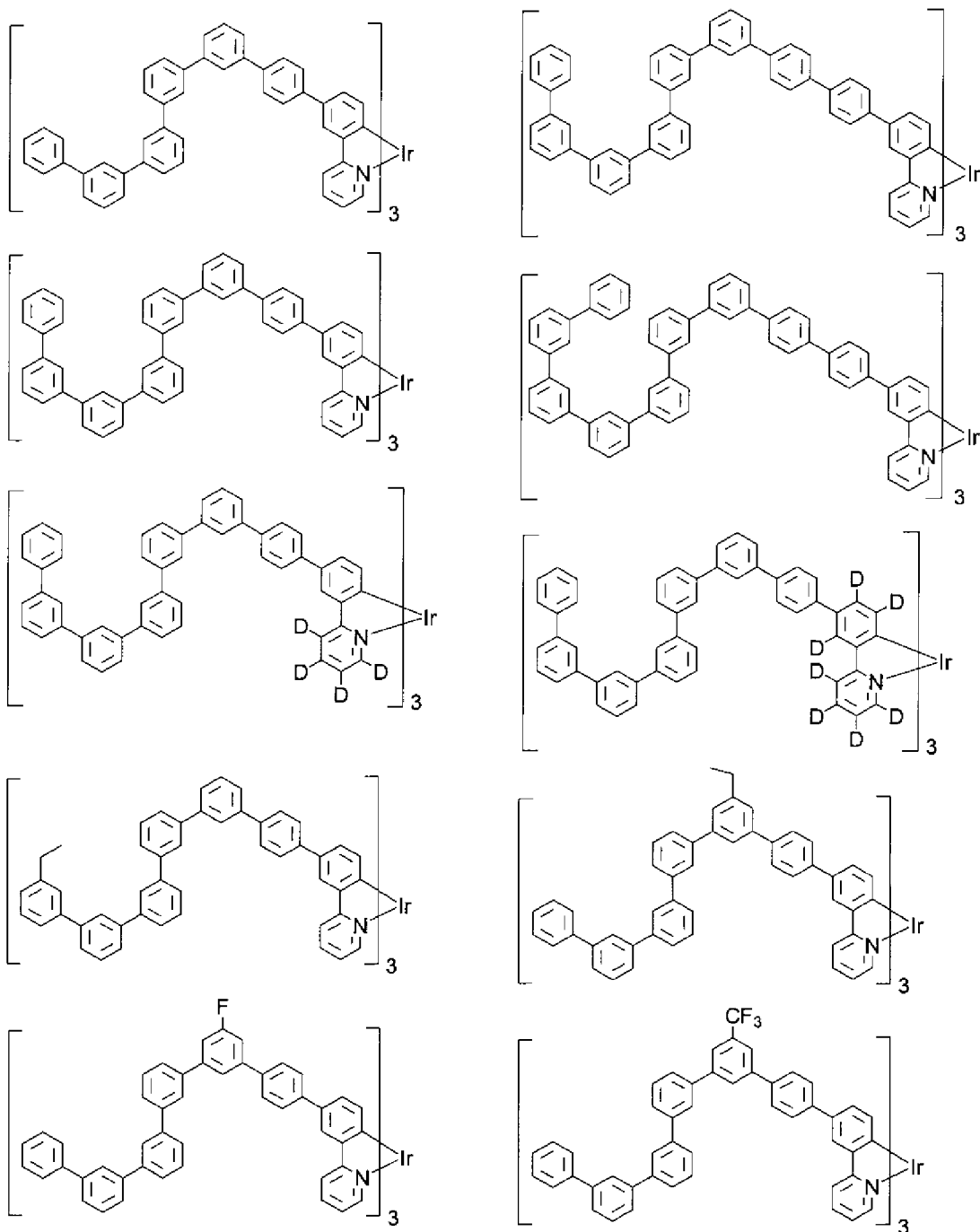
式 (2) 中、 $m$  は  $m$  は、 $m = n + 1 \sim n + 5$  の整数である。耐久性の観点から  $m = n + 1 \sim n + 4$  が好ましく、 $m = n + 1 \sim n + 3$  がさらに好ましい

。

## [0076] &lt;具体例&gt;

以下に、本発明のイリジウム錯体化合物の好ましい具体例を示す。本発明のイリジウム錯体化合物はこれらに限定されるものではない。

## [0077] [化9]



[0078] 本発明のイリジウム錯体化合物の最大発光波長には特に制限はない。本発

明のイリジウム錯体化合物の最大発光波長は例えば以下の方法で測定することができる。

(溶液における最大発光波長の測定方法)

室温下で、トルエンに、当該イリジウム錯体化合物を濃度  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 以下で溶解した溶液について、分光光度計（浜松ホトニクス社製 有機EL量子収率測定装置C9920-02）で燐光スペクトルを測定する。得られた燐光スペクトル強度の最大値を示す波長を、本発明における最大発光波長とみなす。

[0079] <イリジウム錯体化合物の合成方法>

本発明のイリジウム錯体化合物の配位子は、ブロモピリジン、2-(3-ブロモフェニル)ピリジン、1-ブromo-3-ヨードピリジンなどのビルディングブロックを用い、宮浦・石山ホウ素化反応またはハートウィグ・宮浦C-Hホウ素化反応によりホウ酸エステルに変換し、これら中間体とハロゲン化アリアルとの鈴木-宮浦カップリング反応により骨格を構築していくことで製造することができる。その他の既知の方法の組み合わせることにより、多様な置換基が導入された配位子を合成することができる。

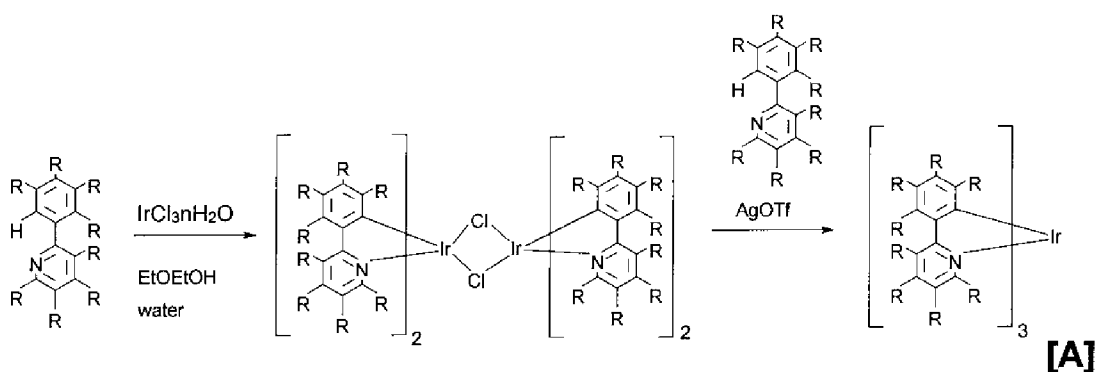
[0080] イリジウム錯体化合物の合成方法については、判りやすさのためにフェニルピリジン配位子を例として用いた下記式 [A] に示すような塩素架橋イリジウム二核錯体を經由する方法 (M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 545-550)、下記式 [B] に示すような二核錯体からさらに塩素架橋をアセチルアセトナート配位子と交換させ単核錯体へ変換したのち目的物を得る方法 (S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Borz, B. Mui, R. Bau, M. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1704-1711) 等が例示できる。さらに、配位子とトリス (アセチルアセトナート) イリジウム(III)錯体とをグリセリン中高温で反応させ、直接ホモトリスシ

クロメタル化イリジウム錯体を得る方法 (K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1685-1687) が挙げられる。本発明のイリジウム錯体化合物の合成方法は、これらに限定されるものではない。

[0081] 下記式 [A] で表される典型的な反応の条件は以下のとおりである。第一段階として、配位子 2 当量と塩化イリジウム n 水和物 1 当量の反応により塩素架橋イリジウム二核錯体を合成する。溶媒は通常 2-エトキシエタノールと水の混合溶媒が用いられるが、無溶媒あるいは他の溶媒を用いてもよい。配位子を過剰量用いる、あるいは、塩基等の添加剤を用いて反応を促進することもできる。塩素に代えて臭素など他の架橋性陰イオン配位子を使用することもできる。

[0082] 反応温度に特に制限はないが、通常は 0℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、また、250℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。これらの範囲であることで副生物や分解反応を伴うことなく目的の反応のみが進行し、高い選択性が得られる傾向にある。

[0083] [化10]

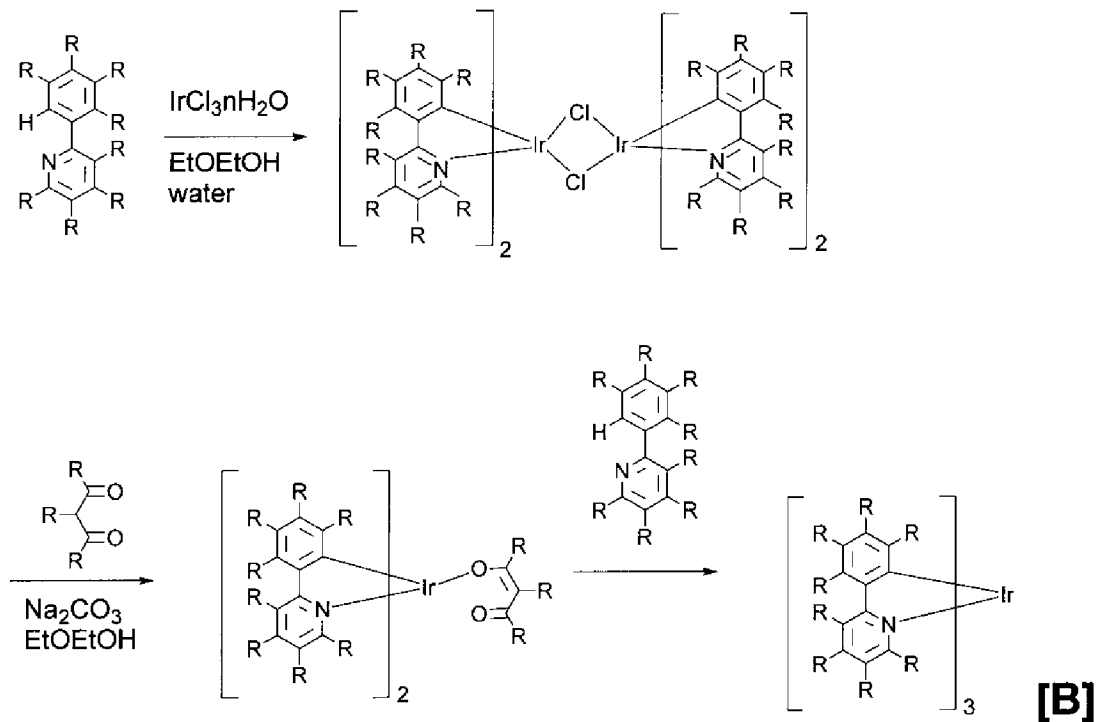


[0084] 二段階目は、トリフルオロメタンスルホン酸銀のようなハロゲンイオン捕捉剤を添加し新たに添加された配位子と接触させることにより目的とする錯体を得る。溶媒は通常エトキシエタノール又はジグリムが用いられる。配位子の種類により無溶媒あるいは他の溶媒を使用することができ、複数の溶媒

を混合して使用することもできる。ハロゲンイオン捕捉剤は、添加しなくても反応が進行する場合があるので必ずしも必要ではないが、反応収率を高め、より量子収率が高いフェイシャル異性体を選択的に合成するには該捕捉剤の添加が有利である。反応温度に特に制限はないが、通常 $0^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

[0085] 下記式 [B] で表される典型的な反応条件を説明する。第一段階の二核錯体は式 [A] と同様に合成できる。第二段階は、該二核錯体にアセチルアセトンのような 1, 3-ジオン化合物を 1 当量以上、及び、炭酸ナトリウムのような該 1, 3-ジオン化合物の活性水素を引き抜き得る塩基性化合物を 1 当量以上反応させることにより、1, 3-ジオナト配位子が配位する単核錯体へと変換する。通常原料の二核錯体を溶解しうるエトキシエタノールやジクロロメタンなどの溶媒が使用されるが、配位子が液状である場合無溶媒で実施することも可能である。反応温度に特に制限はないが、通常は $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。

[0086] [化11]





[0087] 第三段階は、配位子を1当量以上反応させる。溶媒の種類と量は特に制限はなく、配位子が反応温度で液状である場合には無溶媒でもよい。反応温度も特に制限はないが、反応性が若干乏しいため100℃～300℃の比較的高温下で反応させることが多い。そのため、グリセリンなど高沸点の溶媒が好ましく用いられる。

[0088] 最終反応後は未反応原料や反応副生物及び溶媒を除くために精製を行う。通常の有機合成化学における精製操作を適用することができるが、上記の非特許文献記載のように主として順相のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が行われる。展開液にはヘキサン、ヘプタン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールの単一又は混合液を使用できる。精製は条件を変え複数回行ってよい。その他のクロマトグラフィー技術（逆相シリカゲルクロマトグラフィー、サイズ排除クロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィー）や、分液洗浄、再沈殿、再結晶、粉体の懸濁洗浄、減圧乾燥などの精製操作を必要に応じて実施することができる。

[0089] <イリジウム錯体化合物の用途>

本発明のイリジウム錯体化合物は、有機電界発光素子に用いられる材料、すなわち有機電界発光素子の赤色発光材料として好適に使用可能であり、有機電界発光素子やその他の発光素子等の発光材料としても好適に使用可能である。

[0090] [イリジウム錯体化合物含有組成物]

本発明のイリジウム錯体化合物は、溶剤溶解性に優れることから、溶剤とともに使用されることが好ましい。以下、本発明のイリジウム錯体化合物と溶剤とを含有する組成物（以下、「本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物」又は単に「イリジウム錯体化合物含有組成物」と称す場合がある。）について説明する。

[0091] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物は、上述の本発明のイリジウム錯体化合物および溶剤を含有する。更に、本発明のイリジウム錯体化合物含

有組成物は、後述の式（３）で表されるイリジウム錯体化合物の１種又は２種以上を含んでいてもよい。本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物は通常湿式成膜法で層や膜を形成するために用いられる。特に有機電界発光素子の有機層を形成するために用いられることが好ましい。該有機層は、特に発光層であることが好ましい。つまり、イリジウム錯体化合物含有組成物は、有機電界発光素子用組成物であることが好ましく、更に発光層形成用組成物として用いられることが特に好ましい。

[0092] 該イリジウム錯体化合物含有組成物における本発明のイリジウム錯体化合物の含有量は、通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、通常９９．９質量％以下、好ましくは９９質量％以下である。組成物中のイリジウム錯体化合物の含有量をこの範囲とすることにより、隣接する層（例えば、正孔輸送層や正孔阻止層）から発光層へ効率よく、正孔や電子の注入が行われ、駆動電圧を低減することができる。本発明のイリジウム錯体化合物はイリジウム錯体化合物含有組成物中に、１種のみ含まれていてもよく、２種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0093] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物が前記式（１）で表される本発明のイリジウム錯体化合物と後述の式（３）で表される他の発光材料としてのイリジウム錯体化合物を含む場合、これらのイリジウム錯体化合物の合計で上記イリジウム錯体化合物含有量となるように含まれていることが好ましい。

前記式（１）で表される本発明のイリジウム錯体化合物を含有することによる本発明の効果と、後述の式（３）で表される他の発光材料としてのイリジウム錯体化合物を含有することによる後述の効果を有効に得る上で、これらイリジウム錯体化合物の合計１００質量％中の前記式（１）で表される本発明のイリジウム錯体化合物の含有量は１０質量％以上、特に２０質量％以上であることが好ましく、一方９０質量％以下であることが好ましい。

[0094] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物を例えば有機電界発光素子用に用いる場合には、上述のイリジウム錯体化合物や溶剤の他、有機電界発光素

子、特に発光層に用いられる電荷輸送性化合物を含有することができる。

本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物を用いて、有機電界発光素子の発光層を形成する場合には、本発明のイリジウム錯体化合物を発光材料とし、他の電荷輸送性化合物を電荷輸送ホスト材料として含むことが好ましい。

[0095] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物に含有される溶剤は、湿式成膜によりイリジウム錯体化合物を含む層を形成するために用いる、揮発性を有する液体成分である。

該溶剤は、溶質である本発明のイリジウム錯体化合物が高い溶剤溶解性を有するために、むしろ後述の電荷輸送性化合物が良好に溶解する有機溶剤であれば特に限定されない。

好ましい溶剤としては、例えば、*n*-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン類；トルエン、キシレン、メシチレン、フェニルシクロヘキサン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル類；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸*n*-ブチル等の芳香族エステル類、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン類；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール類；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル類；等が挙げられる。

[0096] 中でも好ましくは、アルカン類や芳香族炭化水素類であり、特に、フェニルシクロヘキサンは湿式成膜プロセスにおいて好ましい粘度と沸点を有して

いる。

[0097] これらの溶剤は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0098] 用いる溶剤の沸点は通常80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、また、通常270℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは沸点230℃以下である。この範囲を下回ると、湿式成膜時において、組成物からの溶剤蒸発により、成膜安定性が低下する可能性がある。

[0099] 溶剤の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物において好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは50質量%以上、また、好ましくは99.99質量%以下、より好ましくは99.9質量%以下、特に好ましくは99質量%以下である。通常発光層の厚みは3~200nm程度であるが、溶剤の含有量がこの下限を下回ると、組成物の粘性が高くなりすぎ、成膜作業性が低下する可能性がある。一方、この上限を上回ると、成膜後、溶剤を除去して得られる膜の厚みが稼げなくなるため、成膜が困難となる傾向がある。

[0100] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物が含有し得る他の電荷輸送性化合物としては、従来有機電界発光素子用材料として用いられているものを使用することができる。例えば、ピリジン、カルバゾール、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クリセン、ナフトセン、フェナントレン、コロネン、フルオランテン、ベンゾフェナントレン、フルオレン、アセトナフトフルオランテン、クマリン、p-ビス(2-フェニルエテニル)ベンゼンおよびそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)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、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物、アリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体等が挙げられる。

- [0101] これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。
- [0102] また、イリジウム錯体化合物含有組成物中の他の電荷輸送性化合物の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物中の本発明のイリジウム錯体化合物1質量部に対して、通常1000質量部以下、好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下であり、通常0.01質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上である。
- [0103] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、更に他の化合物を含有していてもよい。例えば、上記の溶剤の他に、別の溶剤を含有していてもよい。そのような溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。
- [0104] [有機電界発光素子]  
以下に本発明のイリジウム錯体化合物を用いた有機電界発光素子（以下、「本発明の有機電界発光素子」と称す場合がある。）について説明する。  
本発明の有機電界発光素子は、本発明のイリジウム錯体化合物を含むものである。  
本発明の有機電界発光素子は、好ましくは、基板上に少なくとも陽極、陰極及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有するものであって、前記有機層のうち少なくとも1層が本発明のイリジウム錯体化合物を含む。前記有機層は発光層を含む。
- [0105] 本発明のイリジウム錯体化合物を含む有機層は、本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物を用いて形成された層であることがより好ましく、湿式成膜法により形成された層であることがさらに好ましい。前記湿式成膜法により形成された層は、該発光層であることが好ましい。
- [0106] (湿式成膜法)  
湿式成膜法は、溶剤を含有する組成物を基板上に塗布し、次いで溶剤を除

去し、成膜する方法である。塗布方法としては、例えば、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等、湿式で成膜される方法が挙げられる。これらの方法で成膜された膜を乾燥して膜形成を行う。

[0107] 塗布後の溶剤除去方法としては、減圧及び／又は加熱を用いることができる。減圧による溶媒除去方法は減圧乾燥と称することもある。減圧乾燥は、減圧チャンバー内に組成物を塗布した基板を入れ、減圧して溶剤を除去する方法である。加熱による溶媒除去方法は加熱乾燥と称することもある。加熱乾燥において使用する加熱手段としては、膜全体に均等に熱を与えることから、クリーンオープン、ホットプレートが好ましい。

[0108] 加熱乾燥における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。乾燥時間を短くする点では温度が高いほうが好ましく、材料へのダメージが少ない点では低い方が好ましい。加温温度の上限は通常250℃以下、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下である。加温温度の下限は通常30℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。

上記上限を超える温度は、通常用いられる電荷輸送材料又は燐光発光材料の耐熱性より高く、分解や結晶化する可能性があり好ましくない。上記下限未満の温度では溶剤の除去に長時間を要するため、好ましくない。加熱工程における加熱時間は、組成物中の溶剤の沸点や蒸気圧、材料の耐熱性、および加熱条件によって適切に決定される。

[0109] 減圧乾燥と加熱乾燥は、いずれか一方を実施してもよいし、両方実施してもよい。溶剤を除去しやすいことから、加熱乾燥を行うことが好ましい。また、加熱乾燥の前に、減圧乾燥によって塗膜に含まれる溶剤量を低減しておくことが、滞留の影響を抑制でき、平坦で均一な膜を形成しやすいため好ましい。

[0110] 図1は本発明の有機電界発光素子10に好適な構造例を示す断面の模式図である。図1において、符号1は基板、符号2は陽極、符号3は正孔注入層、符号4は正孔輸送層、符号5は発光層、符号6は正孔阻止層、符号7は電子輸送層、符号8は電子注入層、符号9は陰極を各々表す。

[0111] これらの構造に適用する材料は、公知の材料を適用することができ、特に制限はない。各層についての代表的な材料や製法を一例として以下に記載する。公報や論文等を引用している場合、該当内容を当業者の常識の範囲で適宜、適用、応用することができるものとする。

[0112] <基板1>

基板1は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、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等が用いられる。これらのうち、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、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。基板1は、外気による有機電界発光素子の劣化が起こり難いことからガスバリア性の高い材質とするのが好ましい。このため、特に合成樹脂製の基板等のようにガスバリア性の低い材質を用いる場合は、基板1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上げるのが好ましい。

[0113] <陽極2>

陽極2は、発光層側の層に正孔を注入する機能を担う。

陽極2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；インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物；ヨウ化銅等のハロゲン化金属；カーボンブラック或いはポリ（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等により構成される。

[0114] 陽極2の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式法により行われることが多い。銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、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等を用いて陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板上に塗布することにより形成することもできる。導電性高分子の場合は、電解重合

により直接基板上に薄膜を形成したり、基板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)。

[0115] 陽極2は、通常、単層構造であるが、適宜、積層構造としてもよい。陽極2が積層構造である場合、1層目の陽極上に異なる導電材料を積層してもよい。

[0116] 陽極2の厚みは、必要とされる透明性と材質等に応じて、決めればよい。特に高い透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上となる厚みが好ましく、80%以上となる厚みが更に好ましい。陽極2の厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下である。透明性が不要な場合は、陽極2の厚みは必要な強度等に応じて任意に厚みとすればよい。この場合、陽極2は基板1と同一の厚みでもよい。

[0117] 陽極2の表面に成膜を行う場合は、成膜前に、紫外線+オゾン、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等の処理を施すことにより、陽極上の不純物を除去すると共に、そのイオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させておくのが好ましい。

[0118] <正孔注入層3>

陽極2側から発光層5側に正孔を輸送する機能を担う層は、通常、正孔注入輸送層又は正孔輸送層と呼ばれる。陽極2側から発光層5側に正孔を輸送する機能を担う層が2層以上ある場合に、より陽極2側に近い方の層を正孔注入層3と呼ぶことがある。正孔注入層3は、陽極2から発光層5側に正孔を輸送する機能を強化する点で、用いることが好ましい。正孔注入層3を用いる場合、通常、正孔注入層3は、陽極2上に形成される。

[0119] 正孔注入層3の膜厚は、通常1nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下である。

[0120] 正孔注入層3の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。



[0121] 正孔注入層 3 は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましい。更には、正孔注入層 3 中にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが特に好ましい。

[0122] (正孔輸送性化合物)

正孔注入層形成用組成物は、通常、正孔注入層 3 となる正孔輸送性化合物を含有する。湿式成膜法の場合は、通常、更に溶剤も含有する。正孔注入層形成用組成物は、正孔輸送性が高く、注入された正孔を効率よく輸送できるのが好ましい。このため、正孔移動度が大きく、トラップとなる不純物が製造時や使用時等に発生し難いのが好ましい。また、安定性に優れ、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光に対する透明性が高いことが好ましい。特に、正孔注入層 3 が発光層 5 と接する場合は、発光層 5 からの発光を消光しないものや発光層 5 とエキサイプレックスを形成して、発光効率を低下させないものが好ましい。

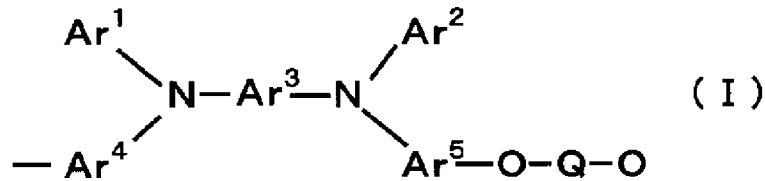
[0123] 正孔輸送性化合物としては、陽極 2 から正孔注入層 3 への電荷注入障壁の観点から、4.5 eV ~ 6.0 eV のイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で 3 級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、キナクリドン系化合物等が挙げられる。

[0124] 上述の例示化合物のうち、非晶質性及び可視光透過性の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、芳香族三級アミン化合物が特に好ましい。芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

[0125] 芳香族三級アミン化合物の種類は、特に制限されないが、表面平滑化効果により均一な発光を得やすい点から、重量平均分子量が 1000 以上 1000000 以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）を用い

るのが好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物等が挙げられる。

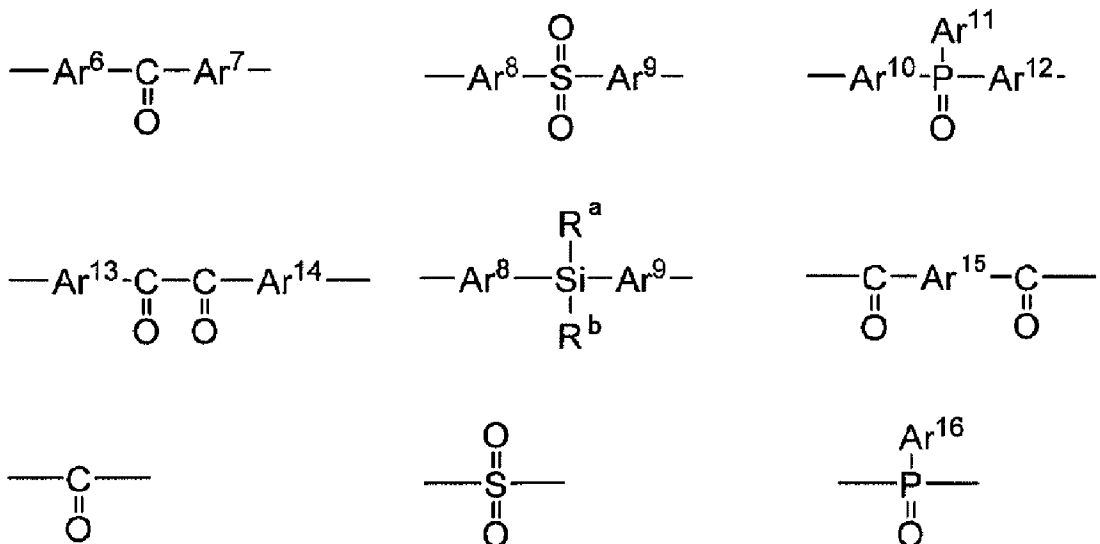
[0126] [化12]



[0127] (式(1)中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。Ar<sup>3</sup>～Ar<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。Qは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。)

[0128] 下記に連結基を示す。

[0129] [化13]



[0130] (上記各式中、Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>16</sup>は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。R<sup>a</sup>～R<sup>b</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。)

[0131] Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>16</sup>の芳香族基及び複素芳香族基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の基が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環由来の基がさらに好ましい。

[0132] 式(1)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載のもの等が挙げられる。

[0133] (電子受容性化合物)

正孔注入層3には、正孔輸送性化合物の酸化により、正孔注入層3の導電率を向上させることができるため、電子受容性化合物を含有していることが好ましい。

[0134] 電子受容性化合物としては、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、電子親和力が5 eV以上である化合物が更に好ましい。

[0135] このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。具体的には、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩(国際公開第2005/089024号);塩化鉄(III)(特開平11-251067号公報)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物;テトラシアノエチレン等のシアノ化合物;トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物;フラーレン誘導体及びヨウ素等が挙げられる。

[0136] (カチオンラジカル化合物)

カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンとからなるイオン化合物が好ましい。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

[0137] カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、及び溶解性などの点から好適である。

ここで、カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンとからなるカチオンイオン化合物が生成する。

[0138] PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエメラルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合 (脱水素重合) することによっても生成する。

ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化するものである。この酸化重合 (脱水素重合) の場合、モノマーが酸化されることにより高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

[0139] (湿式成膜法による正孔注入層3の形成)

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する場合、通常、正孔注入層3となる材料を可溶性溶剤 (正孔注入層用溶剤) と混合して成膜用の組成物 (正孔注入層形成用組成物) を調製し、この正孔注入層形成用組成物を正孔注入層3の下層に該当する層 (通常は、陽極2) 上に湿式成膜法により成膜し、乾

乾燥させることにより形成させる。成膜した膜の乾燥は、湿式成膜法による発光層5の形成における乾燥方法と同様に行うことができる。

[0140] 正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点では、低い方が好ましく、一方、正孔注入層3に欠陥が生じ難い点では、高い方が好ましい。具体的には、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上が更に好ましく、0.5質量%以上が特に好ましく、また、一方、70質量%以下が好ましく、60質量%以下が更に好ましく、50質量%以下が特に好ましい。

[0141] 溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤などが挙げられる。

[0142] エーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル及び1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等が挙げられる。

[0143] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イソプロピルビフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

これらの他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

[0144] 正孔注入層3の湿式成膜法による形成は、通常、正孔注入層形成用組成物を調製後に、これを、正孔注入層3の下層に該当する層（通常は、陽極2）上に塗布成膜し、乾燥することにより行われる。正孔注入層3は、通常、成膜後に、加熱や減圧乾燥等により塗布膜を乾燥させる。

[0145] （真空蒸着法による正孔注入層3の形成）

真空蒸着法により正孔注入層3を形成する場合には、通常、正孔注入層3の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の1種類又は2種類以上を真空容器内に設置された坩堝に入れ（2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々を別々の坩堝に入れ）、真空容器内を真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度まで排気した後、坩堝を加熱して（2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々の坩堝を加熱して）、坩堝内の材料の蒸発量を制御しながら蒸発させ（2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々独立に蒸発量を制御しながら蒸発させ）、坩堝に向き合って置かれた基板上の陽極2上に正孔注入層3を形成させる。2種類以上の材料を用いる場合は、それらの混合物を坩堝に入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層3を形成することもできる。

[0146] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \times 10^{-6}$  Torr ( $0.13 \times 10^{-4}$  Pa)以上、 $9.0 \times 10^{-6}$  Torr ( $12.0 \times 10^{-4}$  Pa)以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは $10^\circ\text{C}$ 以上、 $50^\circ\text{C}$ 以下である。

[0147] <正孔輸送層4>

正孔輸送層4は、陽極2側から発光層5側に正孔を輸送する機能を担う層である。正孔輸送層4は、本発明の有機電界発光素子では、必須の層では無いが、陽極2から発光層5に正孔を輸送する機能を強化する点では、この層を設けることが好ましい。正孔輸送層4を設ける場合、通常、正孔輸送層4は、陽極2と発光層5の間に形成される。上述の正孔注入層3がある場合は、正孔輸送層4は、正孔注入層3と発光層5の間に形成される。

[0148] 正孔輸送層4の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上、また、通常300 nm以下、好ましくは100 nm以下である。

[0149] 正孔輸送層4の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。

[0150] 正孔輸送層4は、通常、正孔輸送性化合物を含有する。正孔輸送層4に含まれる正孔輸送性化合物としては、特に、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ジアミン（特開平5-234681号公報）、4, 4', 4''-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、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などが挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等も好ましく使用できる。

[0151] （湿式成膜法による正孔輸送層4の形成）

湿式成膜法で正孔輸送層4を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層3を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに正孔輸送層形成用組成物を用いて形成させる。

[0152] 湿式成膜法で正孔輸送層4を形成する場合は、通常、正孔輸送層形成用組成物は、更に溶剤を含有する。正孔輸送層形成用組成物に用いる溶剤は、上述の正孔注入層形成用組成物で用いる溶剤と同様の溶剤を使用することができる。

正孔輸送層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度と同様の範囲とすることができる。

正孔輸送層 4 の湿式成膜法による形成は、前述の正孔注入層 3 の成膜法と同様に行うことができる。

[0153] (真空蒸着法による正孔輸送層 4 の形成)

真空蒸着法で正孔輸送層 4 を形成する場合についても、通常、上述の正孔注入層 3 を真空蒸着法で形成する場合と同様にして、正孔注入層 3 の構成材料の代わりに正孔輸送層 4 の構成材料を用いて形成させることができる。蒸着時の真空度、蒸着速度及び温度などの成膜条件などは、前記正孔注入層 3 の真空蒸着時と同様の条件で成膜することができる。

[0154] <発光層 5 >

発光層 5 は、一对の電極間に電界が与えられた時に、陽極 2 から注入される正孔と陰極 9 から注入される電子が再結合することにより励起され、発光する機能を担う層である。

発光層 5 は、陽極 2 と陰極 9 の間に形成される層である。発光層 5 は、陽極 2 の上に正孔注入層 3 がある場合は、正孔注入層 3 と陰極 9 の間に形成され、陽極 2 の上に正孔輸送層 4 がある場合は、正孔輸送層 4 と陰極 9 との間に形成される。

[0155] 発光層 5 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜に欠陥が生じ難い点では厚い方が好ましく、一方、薄い方が低駆動電圧としやすい点で好ましい。このため、発光層 5 の膜厚は、3 nm 以上が好ましく、5 nm 以上が更に好ましく、また、通常 200 nm 以下が好ましく、100 nm 以下が更に好ましい。

[0156] 発光層 5 は、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、電荷輸送性を有する材料（電荷輸送性材料）を含有する。発光材料としては、いずれかの発光層に、本発明のイリジウム錯体化合物が含まれていればよく、適宜他の発光材料を用いてもよい。発光層に



は、本発明のイリジウム錯体化合物が2種類以上含まれていてもよい。以下、本発明のイリジウム錯体化合物以外の他の発光材料について詳述する。

[0157] (発光材料)

発光材料は、所望の発光波長で発光し、本発明の効果を損なわない限り特に制限はなく、公知の発光材料を適用可能である。発光材料は、蛍光発光材料でも、燐光発光材料でもよいが、発光効率が良好である材料が好ましい。内部量子効率の観点から燐光発光材料が好ましい。

[0158] 蛍光発光材料としては、例えば、以下の材料が挙げられる。

青色発光を与える蛍光発光材料（青色蛍光発光材料）としては、例えば、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、クリセン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

緑色発光を与える蛍光発光材料（緑色蛍光発光材料）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、 $Al(C_9H_6NO)_3$ などのアルミニウム錯体等が挙げられる。

黄色発光を与える蛍光発光材料（黄色蛍光発光材料）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

赤色発光を与える蛍光発光材料（赤色蛍光発光材料）としては、例えば、DCM（4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

[0159] 燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）の第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体等が挙げられる。周期表の第7～11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。

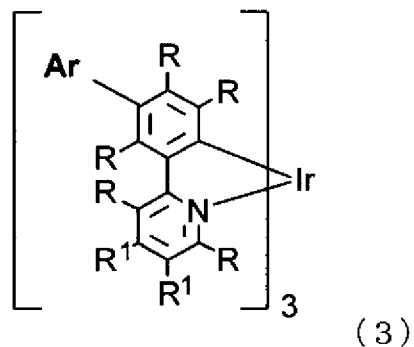
[0160] 有機金属錯体の配位子としては、(ヘテロ)アリールピリジン配位子、(ヘテロ)アリールピラゾール配位子などの(ヘテロ)アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、(ヘテロ)アリールとは、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0161] 好ましい燐光発光材料として、具体的には、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム等のフェニルピリジン錯体及びオクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等のポルフィリン錯体等が挙げられる。

[0162] 他の発光材料として特に好ましい材料は、下記式(3)で表されるイリジウム錯体化合物である。下記式(3)で表されるイリジウム錯体化合物は、置換基を適切に選択することにより、有機EL素子の発光波長や色度に対する影響を小さくすることができ、同時に、発光層を形成するときに塗布した発光層形成用組成物(本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物に該当する。)の乾燥過程において、イリジウム錯体化合物の凝集を抑制し、素子性能低下を防ぐことができる。さらに、該発光層形成用組成物の溶解安定性の向上、すなわち長期間保存時の再析出を防止する効果も期待できる。

[0163]

[化14]



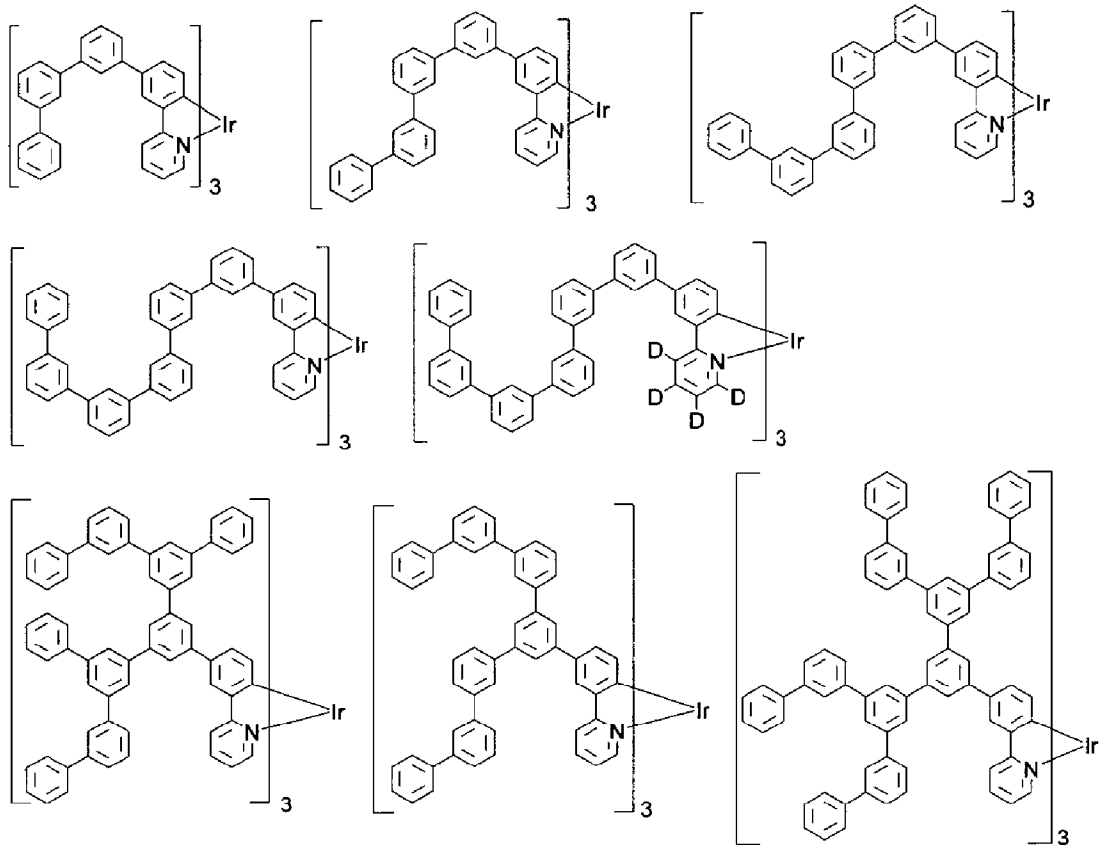
[0164] [式(3)において、Irはイリジウム原子を表す。Arは前記式(2)で表される構造である。]

[0165] 式(3)における置換基RおよびR<sup>1</sup>の種類と好ましい範囲は前述の式(1)におけると同じである。また、Arも前述の式(2)と同義である。ただし、この場合のmの範囲は1~6の整数である。

[0166] 他の発光材料として特に好ましい式(3)で表されるイリジウム錯体化合物の具体例を以下に示す。

[0167]

[化15]



[0168] 高分子系の発光材料としては、ポリ（9，9-ジオクチルフルオレン-2，7-ジイル）、ポリ〔（9，9-ジオクチルフルオレン-2，7-ジイル）-co-（4，4'-（N-（4-sec-ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕、ポリ〔（9，9-ジオクチルフルオレン-2，7-ジイル）-co-（1，4-ベンゾ-2{2，1'-3}-トリアゾール）〕などのポリフルオレン系材料、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1，4-フェニレンビニレン〕などのポリフェニレンビニレン系材料が挙げられる。

[0169] （電荷輸送性材料）

電荷輸送性材料は、正電荷（正孔）又は負電荷（電子）輸送性を有する材料であり、本発明の効果を損なわない限り、特に制限はなく、公知の材料を適用可能である。

電荷輸送性材料は、従来、有機電界発光素子の発光層5に用いられている

化合物等を用いることができ、特に、発光層5のホスト材料として使用されている化合物が好ましい。

[0170] 電荷輸送性材料としては、具体的には、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物等の正孔注入層3の正孔輸送性化合物として例示した化合物等が挙げられる他、アントラセン系化合物、ピレン系化合物、カルバゾール系化合物、ピリジン系化合物、フェナントロリン系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の電子輸送性化合物等が挙げられる。

[0171] 電荷輸送性材料としては、また、例えば、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ジアミン (特開平5-234681号公報)、4, 4', 4'' -トリス (1-ナフチルフェニルアミノ) トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン系化合物 (J. L u m i n . , 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン系化合物 (C h e m . C o m m u n . , 2175頁、1996年)、2, 2', 7, 7' -テトラキス- (ジフェニルアミノ) -9, 9' -スピロビフルオレン等のフルオレン系化合物 (S y n t h . M e t a l s , 91巻、209頁、1997年)、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系化合物等の正孔輸送層4の正孔輸送性化合物として例示した化合物等も好ましく用いることができる。また、この他、2-(4-ビフェニル) -5-(p-ターシャルブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (t B u - P B D)、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (B N D) などのオキサジアゾール系化合物、2, 5-ビス (6' - (2', 2'' -ビピリジル) ) -1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシ

ロール (P y P y S P y P y) 等のシロール系化合物、バソフェナントロリン (B P h e n)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (B C P、バソクプロイン) などのフェナントロリン系化合物等も挙げられる。

[0172] (湿式成膜法による発光層5の形成)

発光層5の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよいが、成膜性に優れることから、湿式成膜法が好ましい。

[0173] 湿式成膜法により発光層5を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層3を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに、発光層5となる材料を可溶性溶剤(発光層用溶剤)と混合して調製した発光層形成用組成物を用いて形成させる。本発明においては、この発光層形成用組成物として、前述の本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物を用いることが好ましい。

[0174] 溶剤としては、例えば、正孔注入層3の形成について挙げたエーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤の他、アルカン系溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族アルコール系溶剤、脂環族アルコール系溶剤、脂肪族ケトン系溶剤及び脂環族ケトン系溶剤などが挙げられる。用いる溶剤は、本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物の溶剤としても例示した通りである。以下に溶剤の具体例を挙げるが、本発明の効果を損なわない限り、これらに限定されるものではない。

[0175] 例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート (P G M E A) 等の脂肪族エーテル系溶剤；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル系溶剤；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステ

ル系溶剤；トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン、3-イソプロピルピフェニル、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；n-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン系溶剤；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール系溶剤；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール系溶剤；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン系溶剤；シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン系溶剤等が挙げられる。これらのうち、アルカン系溶剤及び芳香族炭化水素系溶剤が特に好ましい。

[0176] より均一な膜を得るためには、成膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが好ましい。このため、用いる溶剤の沸点は、前述の通り、通常80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、また、通常270℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは沸点230℃以下である。

[0177] 溶剤の使用量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。発光層形成用組成物、即ちイリジウム錯体化合物含有組成物中の溶剤の合計含有量は、低粘性なために成膜作業が行いやすい点で多い方が好ましく、一方、厚膜で成膜しやすい点で低い方が好ましい。前述の通り、溶剤の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物において好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは50質量%以上、また、好ましくは99.99質量%以下、より好ましくは99.9質量%以下、特に好ましくは99質量%以下である。

[0178] 湿式成膜後の溶剤除去方法としては、加熱又は減圧を用いることができる。加熱方法において使用する加熱手段としては、膜全体に均等に熱を与えることから、クリーンオープン、ホットプレートが好ましい。

[0179] 加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、乾燥時間を短くする点では温度が高いほうが好ましく、材料へのダメージが少ない点では低い方が好ましい。加温温度の上限は通常250℃以下、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下である。加温温度の下限は通常30℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。上記上限を超える温度は、通常用いられる電荷輸送材料又は燐光発光材料の耐熱性より高く、分解や結晶化する可能性があり好ましくない。上記下限未満では溶剤の除去に長時間を要するため、好ましくない。加熱工程における加熱時間は、発光層形成用組成物中の溶剤の沸点や蒸気圧、材料の耐熱性、および加熱条件によって適切に決定される。

[0180] (真空蒸着法による発光層5の形成)

真空蒸着法により発光層5を形成する場合には、通常、発光層5の構成材料(前述の発光材料、電荷輸送性化合物等)の1種類又は2種類以上を真空容器内に設置された坩堝に入れ(2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々を別々の坩堝に入れ)、真空容器内を真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度まで排気した後、坩堝を加熱して(2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々の坩堝を加熱して)、坩堝内の材料の蒸発量を制御しながら蒸発させ(2種類以上の材料を用いる場合は、通常各々独立に蒸発量を制御しながら蒸発させ)、坩堝に向き合って置かれた正孔注入層3又は正孔輸送層4の上に発光層5を形成させる。2種類以上の材料を用いる場合は、それらの混合物を坩堝に入れ、加熱、蒸発させて発光層5を形成することもできる。

[0181] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \times 10^{-6}$ Torr ( $0.13 \times 10^{-4}$ Pa)以上、 $9.0 \times 10^{-6}$ Torr ( $12.0 \times 10^{-4}$ Pa)以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは10℃以上、50℃以下である。

[0182] <正孔阻止層6>



発光層 5 と後述の電子注入層 8 との間に、正孔阻止層 6 を設けてもよい。正孔阻止層 6 は、発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極 9 側の界面に接するように積層される層である。

[0183] 正孔阻止層 6 は、陽極 2 から移動してくる正孔を陰極 9 に到達するのを阻止する役割と、陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割とを有する。

正孔阻止層 6 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（HOMO、LUMOの差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。

[0184] このような条件を満たす正孔阻止層 6 の材料としては、例えば、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2-メチル-8-キノラト）アルミニウム- $\mu$ -オキソビス-（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（特開平 11-242996 号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（特開平 7-41759 号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（特開平 10-79297 号公報）などが挙げられる。更に、国際公開第 2005/022962 号に記載の 2, 4, 6 位が置換されたピリジン環を少なくとも 1 個有する化合物も、正孔阻止層 6 の材料として好ましい。

[0185] 正孔阻止層 6 の形成方法に制限はなく、前述の発光層 5 の形成方法と同様に形成することができる。

正孔阻止層 6 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 0.3 nm 以上、好ましくは 0.5 nm 以上であり、また、通常 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下である。

[0186] <電子輸送層 7>

電子輸送層 7 は素子の電流効率をさらに向上させることを目的として、発光層 5 又は正孔素子層 6 と電子注入層 8 との間に設けられる。

電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 9 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。電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 9 又は電子注入層 8 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。

[0187] このような条件を満たす電子輸送性化合物としては、具体的には、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-ヒドロキシフラボン金属錯体、5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5645948号明細書）、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。

[0188] 電子輸送層 7 の膜厚は、通常1 nm以上、好ましくは5 nm以上であり、また、通常300 nm以下、好ましくは100 nm以下である。

電子輸送層 7 は、発光層 5 と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により発光層 5 又は正孔阻止層 6 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。

[0189] <電子注入層 8>

電子注入層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率よく、電子輸送層 7 又は発光層 5 へ注入する役割を果たす。

電子注入を効率よく行うには、電子注入層 8 を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金

属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。

電子注入層8の膜厚は、0.1~5nmが好ましい。

[0190] 陰極9と電子輸送層7との界面に電子注入層8として、LiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等の極薄絶縁膜（膜厚0.1~5nm程度）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; SID 04 Digest, 154頁）。

[0191] バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーピングする（特開平10-270171号公報、特開2002-100478号公報、特開2002-100482号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常5nm以上、好ましくは10nm以上で、通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

[0192] 電子注入層8は、発光層5と同様にして湿式成膜法或いは真空蒸着法により、発光層5或いはその上の正孔阻止層6又は電子輸送層7上に積層することにより形成される。

湿式成膜法の場合の詳細は、前述の発光層5の場合と同様である。

[0193] <陰極9>

陰極9は、発光層5側の層（電子注入層8又は発光層5など）に電子を注入する役割を果たす。

陰極9の材料としては、前記の陽極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上では、仕事関数の低い金属を用いることが好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金などが用いられる。具体例としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、

アルミニウムーリチウム合金等の低仕事関数の合金電極などが挙げられる。

[0194] 素子の安定性の点では、陰極 9 の上に、仕事関数が高く、大気に対して安定な金属層を積層して、低仕事関数の金属からなる陰極 9 を保護するのが好ましい。積層する金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

陰極の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。

[0195] <その他の構成層>

以上、図 1 に示す層構成の素子を中心に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子における陽極 2 及び陰極 9 と発光層 5 との間には、その性能を損なわない限り、上記説明にある層の他にも、任意の層を有していてもよい。また発光層 5 以外の任意の層を省略してもよい。

[0196] 例えば、正孔阻止層 8 と同様の目的で、正孔輸送層 4 と発光層 5 の間に電子阻止層を設けることも効果的である。電子阻止層は、発光層 5 から移動してくる電子が正孔輸送層 4 に到達することを阻止することで、発光層 5 内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層 5 内に閉じこめる役割と、正孔輸送層 4 から注入された正孔を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割がある。

[0197] 電子阻止層に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ (HOMO、LUMO の差) が大きいこと、励起三重項準位 (T1) が高いことが挙げられる。

発光層 5 を湿式成膜法で形成する場合、電子阻止層も湿式成膜法で形成することが、素子製造が容易となるため、好ましい。

このため、電子阻止層も湿式成膜適合性を有することが好ましい。このような電子阻止層に用いられる材料としては、F8-TFB に代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体 (国際公開第 2004/084260 号) 等が挙げられる。

[0198] 図 1 とは逆の構造、即ち、基板 1 上に陰極 9、電子注入層 8、電子輸送層 7、正孔阻止層 6、発光層 5、正孔輸送層 4、正孔注入層 3、陽極 2 の順に

積層することも可能である。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。

図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えばV2O5等を電荷発生層として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

[0199] 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。

[0200] [表示装置及び照明装置]

上述のような本発明の有機電界発光素子を用いて表示装置（以下、「本発明の表示装置」と称す。）及び照明装置（以下、「本発明の照明装置」と称す。）を製造することができる。

本発明の表示装置及び照明装置の形式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「有機ELディスプレイ」（オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の表示装置および照明装置を形成することができる。

## 実施例

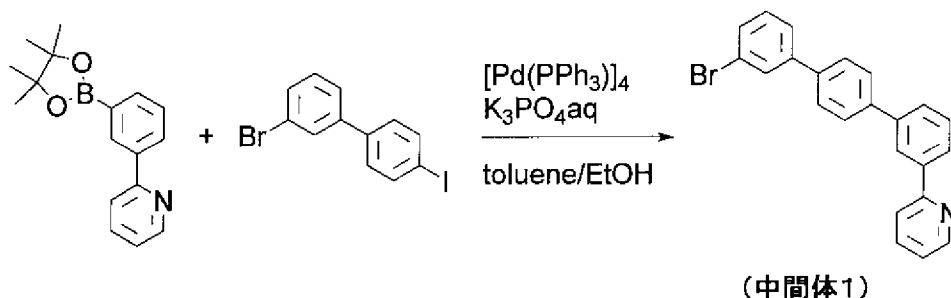
[0201] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明はその要旨を逸脱しない限り任意に変更して実施できる。

以下の合成例において、反応はすべて窒素気流下で実施した。反応で用いる溶媒や溶液は、窒素バブリングなどの適切な方法で脱気したものを使用した。

[0202] [イリジウム錯体化合物の合成]

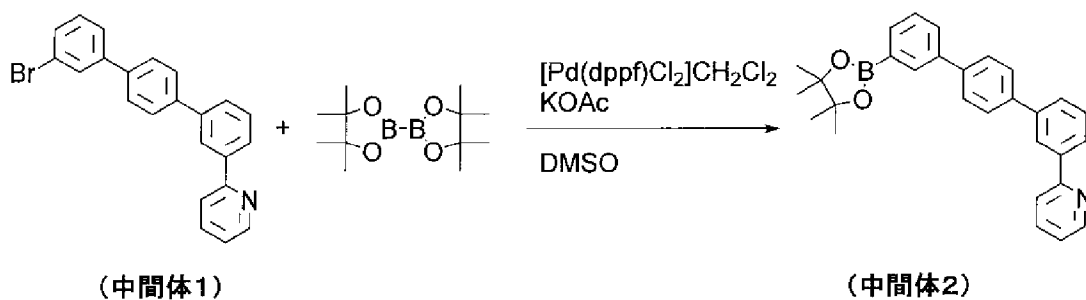
<合成例1：化合物(D-1)の合成>

## [化16]



[0203] 300 mLナスフラスコに、3-(2-ピリジル)フェニルボロン酸ピナコールエステル(7.32 g)、3-ブromo-4'-ヨード-1,1'-ビフェニル(9.45 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(0.62 g)、2M-リン酸三カリウム水溶液(35 mL)、トルエン(50 mL)およびエタノール(35 mL)を入れ、8時間還流撹拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ヘキサン=1/1~1/0)で精製したところ、中間体1を茶色アモルファスとして9.95 g得た。

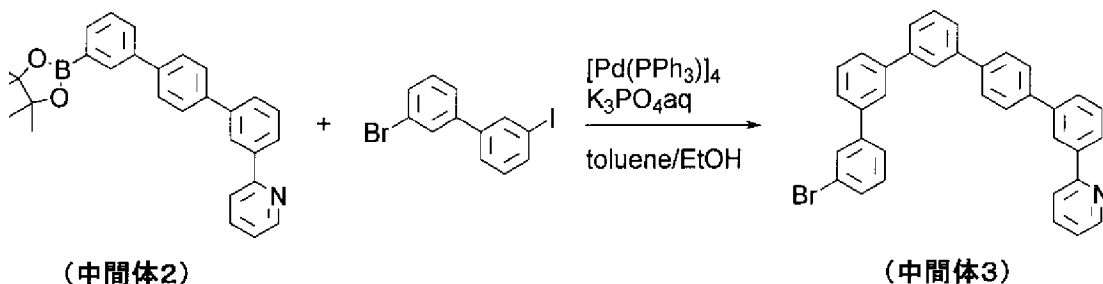
## [0204] [化17]



[0205] 1 Lナスフラスコに、中間体1(28.7 g)、ビスピナコラトニホウ素(23.7 g)、酢酸カリウム(36.9 g)、[Pd(dppf)2Cl2]CH2Cl2(1.84 g)およびジメチルスルホキシド(250 mL)を入れ、90°Cのオイルバス中で3時間撹拌した。室温へ冷却後、水(0.5 L)およびジクロロメタン(0.3 L)を加え分液洗浄し、硫酸マグネシウム

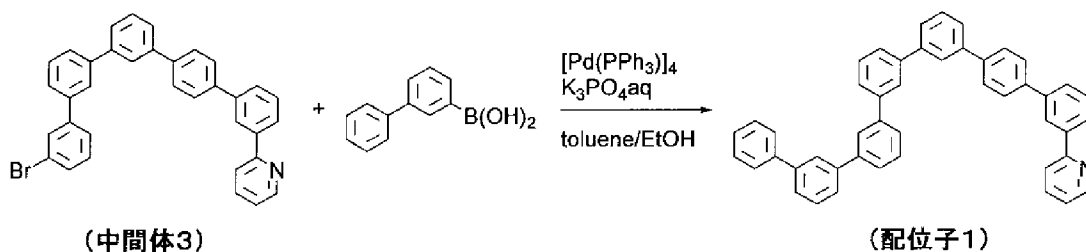
ムで乾燥後、溶媒を減圧除去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／9～15／85）で精製したところ、中間体2（30.1g）を薄い黄色固体として得た。

[0206] [化18]



[0207] 1 Lナスフラスコに、中間体2（30.1g）、3-ブロモ-3'-ヨード-1,1'-ビフェニル（27.5g）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（1.06g）、2M-リン酸三カリウム水溶液（90mL）、トルエン（300mL）およびエタノール（90mL）を入れ、4時間還流撹拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1～7／3）で精製したところ、中間体3をクリーム色アモルファスとして35.8g得た。

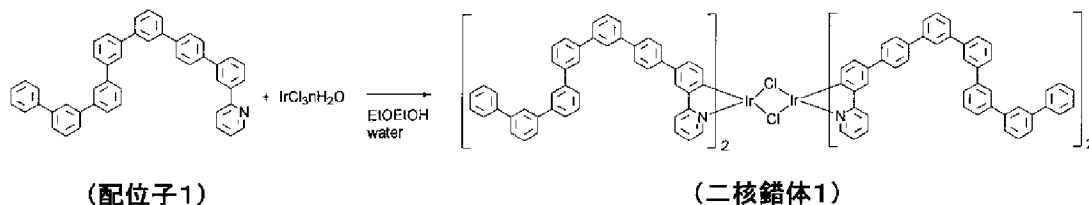
[0208] [化19]



[0209] 300mLナスフラスコに、中間体3（15.3g）、m-ビフェニルボロン酸（7.2g）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（1.25g）、2M-リン酸三カリウム水溶液（45mL）、トルエン（80mL）およびエタノール（45mL）を入れ、5時間還流撹拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去して得られた残渣

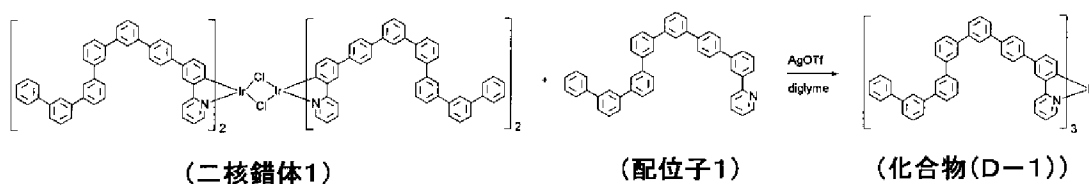
をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1～1／0）で精製したところ、配位子1を白色アモルファスとして18.2 g得た。

[0210] [化20]



[0211] 側管付きジムロートを備えた200 mL 3口フラスコに、配位子1（10.2 g）、塩化イリジウム（III）n水和物（フルヤ金属社製、2.76 g）、水（25 mL）および2-エトキシエタノール（125 mL）を入れ、溶媒を蒸留除去しながら140℃のオイルバスで攪拌した。途中、2.5時間後に、ジグリム（40 mL）を加え、かつオイルバスを150℃とした。さらに2時間後に、2-エトキシエタノール（35 mL）を加え、かつオイルバスを155℃とした。さらに4時間後に、エチルジイソプロピルアミン（1.5 mL）のジグリム（2.5 mL）溶液を加え、さらに1時間後にエチルジイソプロピルアミン（1.5 mL）のジグリム（2.5 mL）溶液を加え、さらに2時間攪拌した。反応中に蒸留除去された液体の体積は140 mLであった。室温へ冷却後、減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ヘキサン＝4／6～3／7）で精製したところ、山吹色アモルファスとして二核錯体1を6.7 g得た。

[0212] [化21]



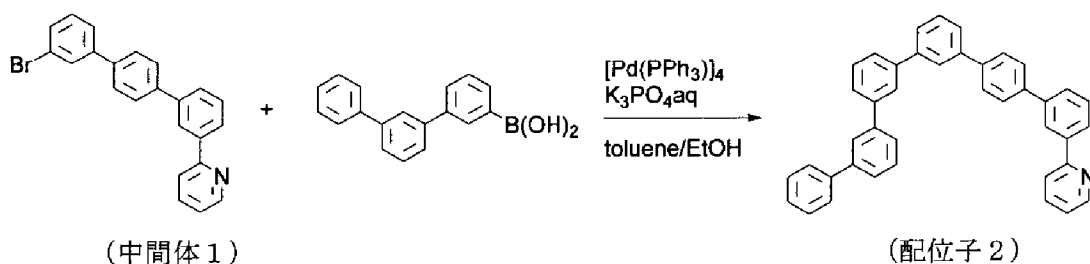
[0213] 200 mLナスフラスコに、二核錯体1（6.7 g）、配位子1（8.0 g）、ジグリム（20 mL）を入れ、135℃のオイルバスで攪拌し溶解さ



せた後、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (1) (1.21 g) を入れ、オイルバスの温度を 140℃として1.5時間攪拌した。その後溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン=1/1) で精製したところ、黄色固体として化合物 (D-1) を 7.7 g 得た。

[0214] <合成例 2 : 化合物 (D-2) の合成>

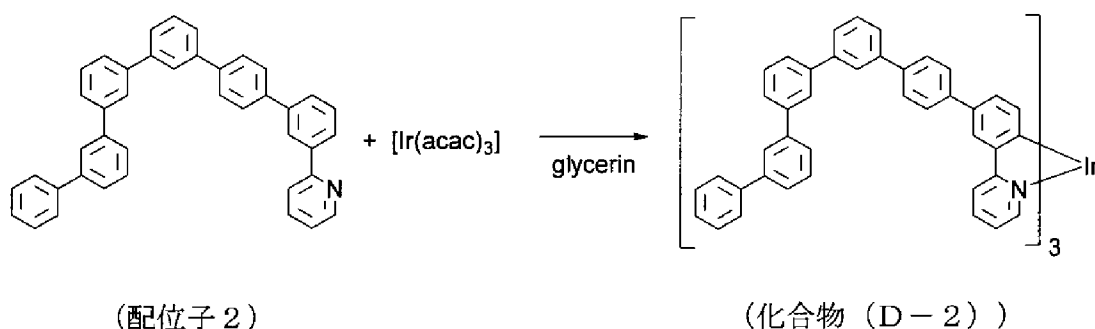
[化22]



[0215] 1 L ナスフラスコに、中間体 1 (10.0 g)、[(1, 1' : 3', 1'')-ターフェニル]-3-イル] ボロン酸 (10.6 g)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (0.68 g)、2 M-リン酸三カリウム水溶液 (35 mL)、トルエン (65 mL) およびエタノール (35 mL) を入れ、5 時間還流攪拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン=7/3~1/0) で精製したところ、配位子 2 を白色アモルファスとして 12.2 g 得た。

[0216]

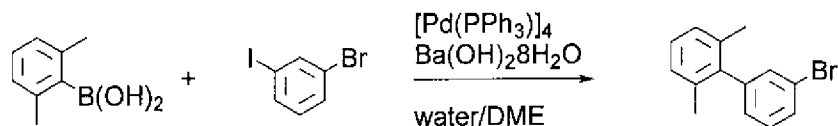
[化23]



[0217] 側管付きジムロートを備えた100 mLナスフラスコに、配位子2 (12.2 g)、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム(III) (2.6 g) およびグリセリン(15.4 g)を入れ、240°Cのオイルバスで7時間攪拌した。室温まで冷却後、水(100 mL)およびジクロロメタン(100 mL)を加え分液し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ヘキサン=1/1)で精製したところ、化合物(D-2)を黄色固体として2.75 g得た。

[0218] <合成例3：化合物(D-8)の合成>

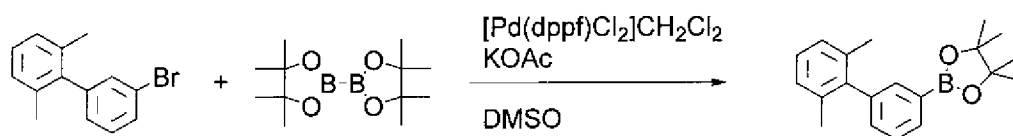
[化24]



[0219] 1 Lナスフラスコに、2,6-ジメチルフェニルボロン酸(20.8 g)、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン(37.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(5.4 g)、水酸化バリウム8水和物(62.9 g)、水(150 mL)および1,2-ジメトキシエタン(400 mL)を入れ、110°Cのオイルバスで3.5時間還流攪拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ヘキサン=1/200)で

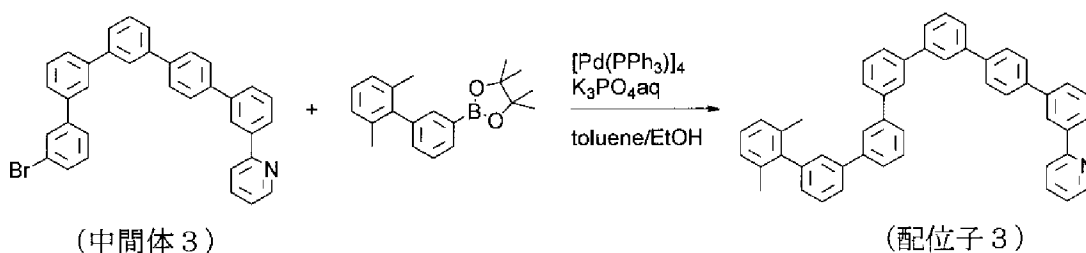
精製したところ、3-ブロモ-2', 6'-ジメチルビフェニルを無色油状物質として29.2 g得た。

[0220] [化25]



[0221] 1 Lナスフラスコに、3-ブロモ-2', 6'-ジメチルビフェニル (29.1 g)、ビスピナコラトニホウ素 (34.8 g)、酢酸カリウム (54.5 g)、 $[Pd(dppf)_2Cl_2]CH_2Cl_2$  (2.9 g) および1,4-ジオキサン (300 mL) を入れ、90°Cのオイルバス中で4.5時間攪拌した。室温へ冷却後、溶媒を減圧除去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン=1/9) で精製したところ、2-(2', 6'-ジメチル[1, 1'-ビフェニル]-3-イル)-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (31.1 g) を白色固体として得た。

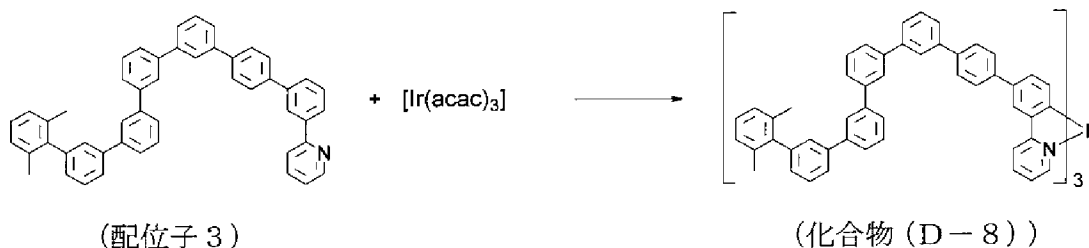
[0222] [化26]



[0223] 100 mLナスフラスコに、中間体 3 (4.1 g)、2-(2', 6'-ジメチル[1, 1'-ビフェニル]-3-イル)-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (2.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (0.44 g)、2 M-リン酸三カリウム水溶液 (11 mL)、トルエン (24 mL) およびエタノール (12 mL) を入れ、95°Cのオイルバスで14時間還流攪拌した。室温まで冷却した後、水相を除去し、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラ

ムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4～1／3）で精製したところ、配位子3を白色アモルファスとして4.3 g得た。

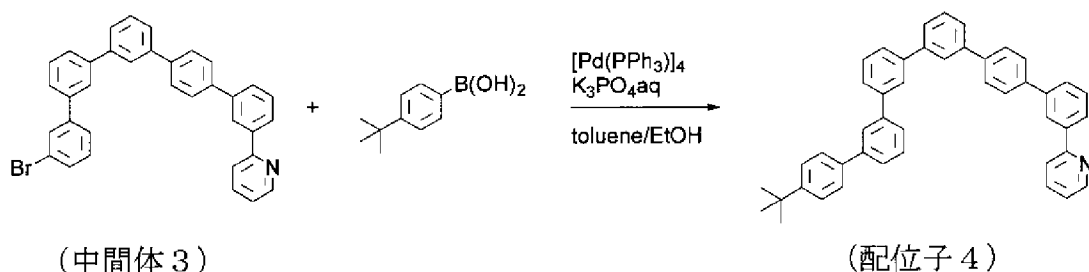
[0224] [化27]



[0225] 側管付きジムロートを備えた100 mLナスフラスコに、配位子3（3.9 g）、トリス（アセチルアセトナト）イリジウム（III）（0.75 g）およびグリセリン（4.6 g）を入れ、240℃のオイルバスで8時間攪拌した。室温まで冷却後、水（30 mL）およびジクロロメタン（50 mL）を加え分液し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1）で精製したところ、化合物（D-8）を黄色固体として0.75 g得た。

[0226] <合成例4：化合物（D-9）の合成>

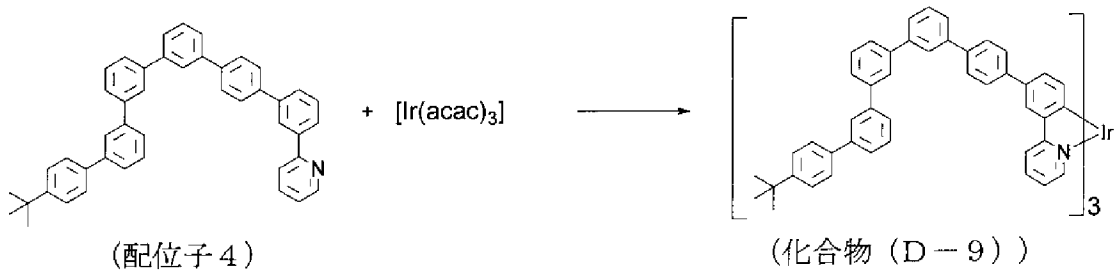
[化28]



[0227] 100 mLナスフラスコに、中間体3（4.8 g）、4-tert-ブチルフェニルボロン酸（1.7 g）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）（0.51 g）、2M-リン酸三カリウム水溶液（13 mL）、トルエン（28 mL）およびエタノール（14 mL）を入れ、95℃のオイルバスで8.5時間還流攪拌した。室温まで冷却した後、水相を除去

し、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／4）で精製したところ、配位子4を白色アモルファスとして3.8 g 得た。

[0228] [化29]



[0229] 側管付きジムロートを備えた100 mLナスフラスコに、配位子4（3.8 g）、トリス（アセチルアセトナト）イリジウム（III）（0.78 g）およびグリセリン（4.5 g）を入れ、240℃のオイルバスで9時間攪拌した。室温まで冷却後、水（30 mL）およびジクロロメタン（50 mL）を加え分液し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1）で精製したところ、化合物（D-9）を黄色固体として1.11 g 得た。

[0230] [有機電界発光素子の製造と性能評価]

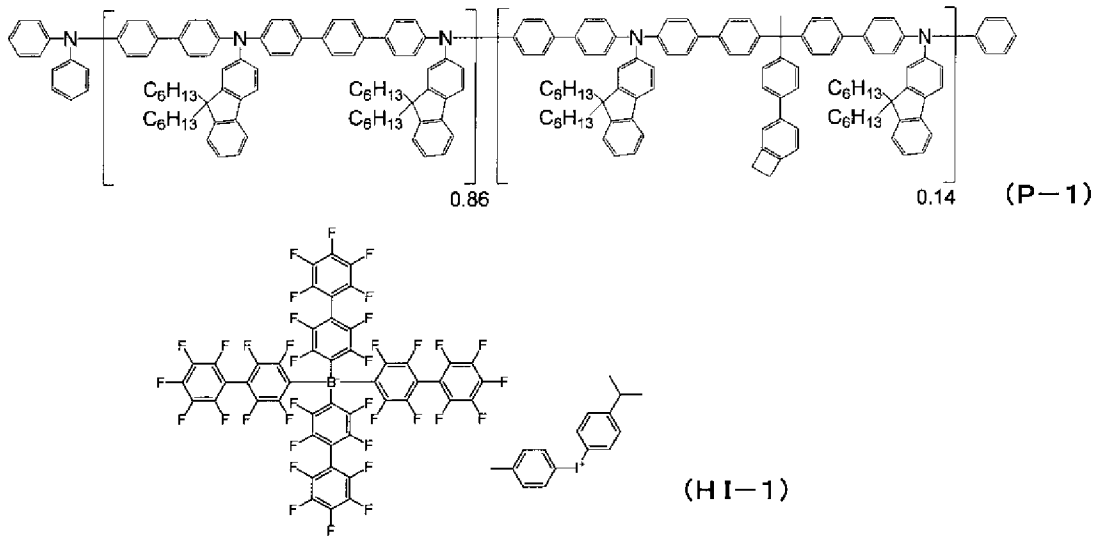
[実施例1]

有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板の上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を50 nmの厚さに堆積したもの（ジオマテック社製、スパッタ成膜品）を通常のフォトリソグラフィー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ニングして陽極を形成した。このようにITOをパターン形成した基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

[0231] 正孔注入層形成用組成物として、下記式 (P-1) の繰り返し構造を有する正孔輸送性高分子化合物 3.0 質量%と、電子受容性化合物 (HI-1) 0.6 質量%とを、安息香酸エチルに溶解させた組成物を調製した。

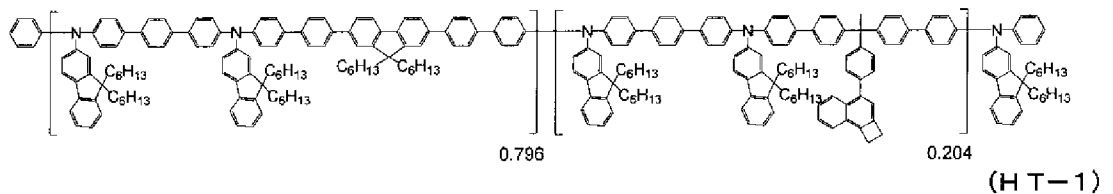
[0232] [化30]



[0233] この正孔注入層形成用組成物を、大気中で上記基板上にスピコートし、大気中ホットプレートで240℃、30分乾燥させ、膜厚40nmの均一な薄膜を形成し、正孔注入層とした。

[0234] 次に、下記の構造式 (HT-1) を有する電荷輸送性高分子化合物を1,3,5-トリメチルベンゼンに2.0質量%の濃度で溶解させて正孔輸送層形成用組成物を調製した。

[0235] [化31]

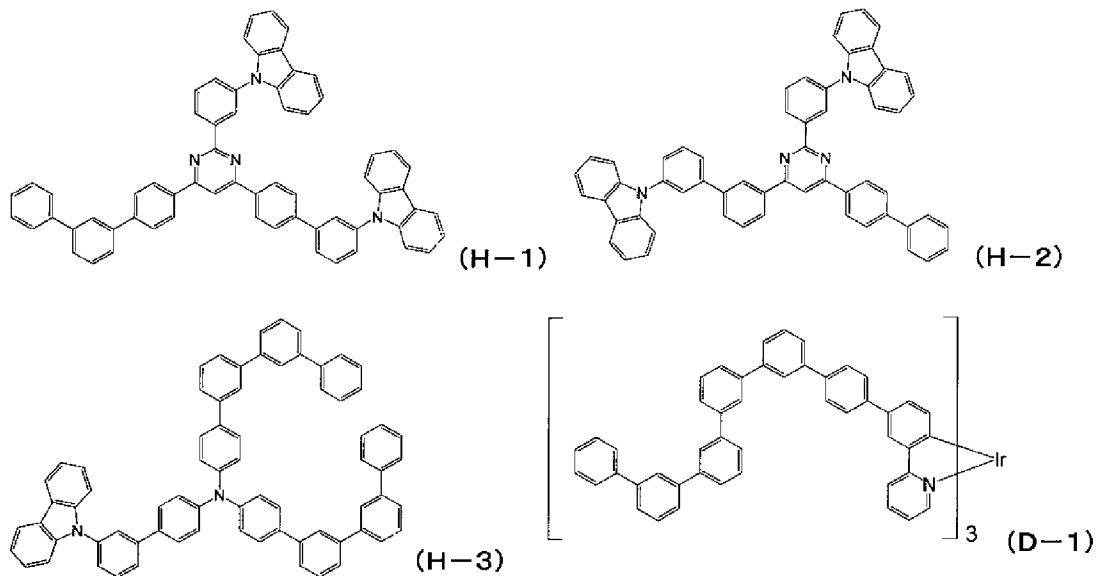


[0236] この正孔輸送層形成用組成物を、上記正孔注入層を塗布成膜した基板上に窒素グローブボックス中でスピコートし、窒素グローブボックス中のホットプレートで230℃、30分間乾燥させ、膜厚40nmの均一な薄膜を形

成し、正孔輸送層とした。

[0237] 引続き、発光層の材料として、下記の構造を有する化合物 (H-1) を 1.3 質量%、(H-2) を 1.3 質量%、(H-3) を 2.6 質量%、本発明の化合物 (D-1) を 1.56 質量%の濃度でシクロヘキシルベンゼンに溶解させ、発光層形成用組成物を調製した。

[0238] [化32]



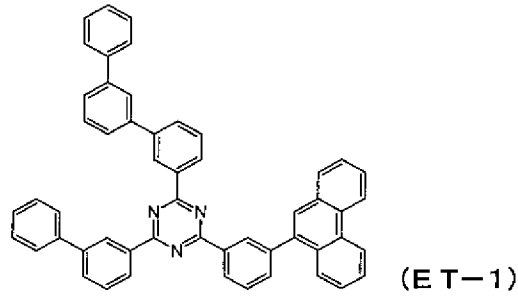
[0239] この発光層形成用組成物を、上記正孔輸送層を塗布成膜した基板上に窒素グローブボックス中でスピコートし、窒素グローブボックス中のホットプレートで 120℃、20 分間乾燥させ、膜厚 40 nm の均一な薄膜を形成し、発光層とした。

[0240] 発光層までを成膜した基板を真空蒸着装置に設置し、装置内を  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで排気した。

[0241] 次に、下記の構造式 (ET-1) および 8-ヒドロキシキノリノラトリウムを 2 : 3 の膜厚比で、発光層上に真空蒸着法にて共蒸着し、膜厚 30 nm の電子輸送層を形成した。

[0242]

[化33]



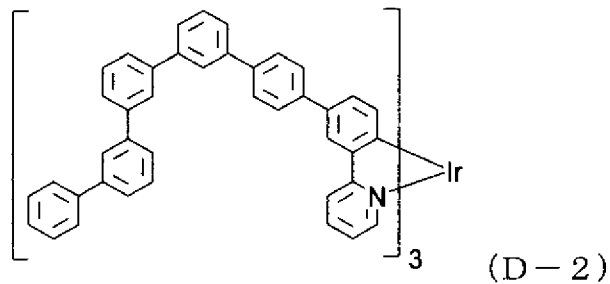
[0243] 続いて、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極のITOストライプとは直交するように基板に密着させて、アルミニウムをモリブデンボートにより加熱して、膜厚80nmのアルミニウム層を形成して陰極を形成した。

以上の様にして、2mm×2mm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。

[0244] [実施例2]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに下記の構造を有する化合物(D-2)を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0245] [化34]

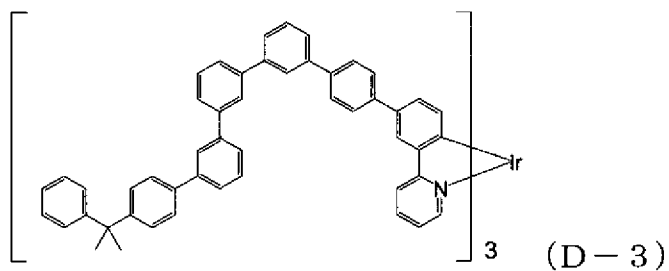


[0246] [比較例1]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに下記の構造を有する化合物(D-3)を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。



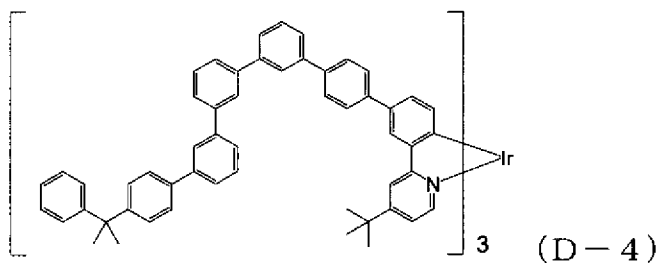
[0247] [化35]



[0248] [比較例 2]

発光層形成用組成物の調製に、化合物 (D-1) の代わりに下記の構造を有する化合物 (D-4) を用いて発光層を形成した他は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0249] [化36]

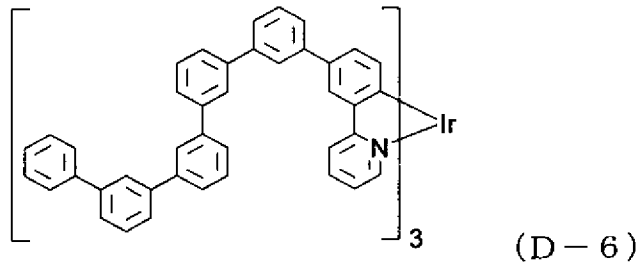


[0250] [実施例 3]

発光層形成用組成物の調製に、化合物 (D-1) の代わりに前記化合物 (D-6) 0.39 質量%および化合物 (D-1) 1.17 質量%を用いて発光層を形成した他は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、化合物 (D-6) は日本国特許公開 2014-074000 号記載の方法を参考に合成した。

[0251]

[化37]



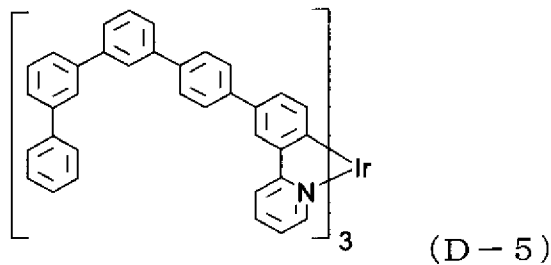
[0252] [実施例4]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに前記化合物(D-6) 0.78質量%および化合物(D-1) 0.78質量%を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0253] [比較例3]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに下記の構造を有する化合物(D-5)を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、化合物(D-5)は化合物(D-1)の合成方法を参考に合成した。

[0254] [化38]



[0255] [比較例4]

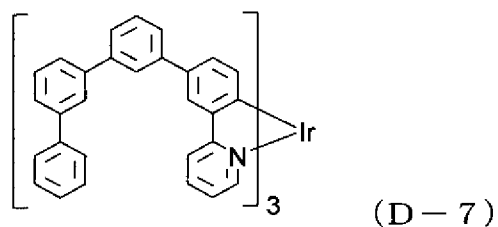
発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに前記化合物(D-6)を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0256] [比較例5]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに下記の構造を

有する化合物（D-7）を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、化合物（D-7）は日本国特許公開2014-074000号記載の方法により合成した。

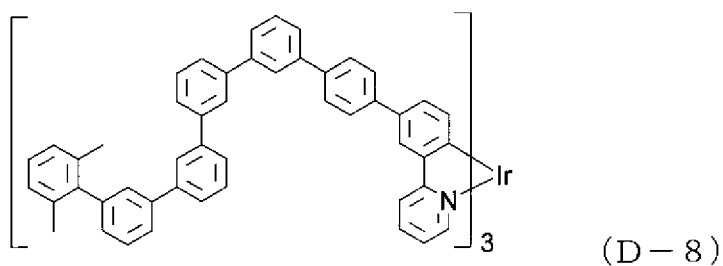
[0257] [化39]



[0258] [実施例5]

発光層形成用組成物の調製に、化合物（D-1）の代わりに化合物（D-8）を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0259] [化40]

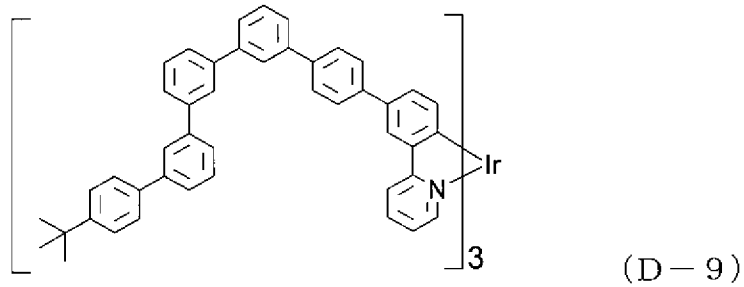


[0260] [実施例6]

発光層形成用組成物の調製に、化合物（D-1）の代わりに化合物（D-9）を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0261]

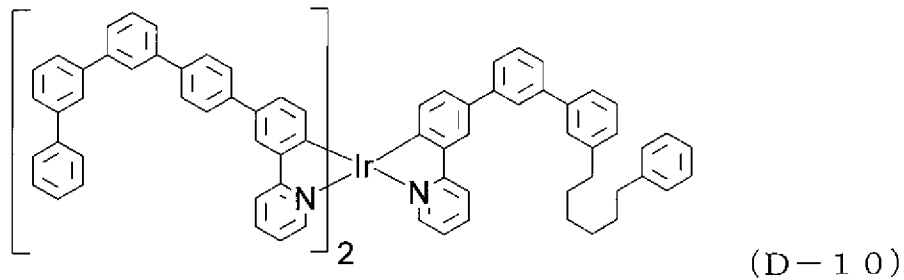
[化41]



[0262] [比較例6]

発光層形成用組成物の調製に、化合物(D-1)の代わりに下記の構造を有する化合物(D-10)を用いて発光層を形成した他は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。なお、化合物(D-10)は日本国特許公開2021-138735号記載の方法により合成した。

[0263] [化42]



[0264] [素子の評価]

実施例1~6、及び比較例1~6で得られた有機電界発光素子を $1,000 \text{ cd/m}^2$ で発光させた際の電圧(V)、外部量子効率(%)を測定した。また、 $15 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で素子に通電し続けた際に、輝度が初期輝度の90%まで減少する時間(LT90)を測定した。

実施例1の電圧から比較例1の電圧を引いた値を実施例1の相対電圧(V)とした。実施例1の外部量子効率を比較例1の外部量子効率で除した値を実施例1の相対外部量子効率とした。実施例1のLT90を比較例1のLT

90で除した値を実施例1の相対駆動寿命とした。

同様に実施例2の電圧から比較例1の電圧を引いた値を実施例2の相対電圧(V)とした。実施例2の外部量子効率を比較例1の外部量子効率で除した値を実施例2の相対外部量子効率とした。実施例2のLT90を比較例1のLT90で除した値を実施例2の相対駆動寿命とした。

同様に比較例2の電圧から比較例1の電圧を引いた値を比較例2の相対電圧(V)とした。比較例2の外部量子効率を比較例1の外部量子効率で除した値を比較例2の相対外部量子効率とした。比較例2のLT90を比較例1のLT90で除した値を比較例2の相対駆動寿命とした。

以下、実施例3～6および比較例3～6についても同様である。

これらの測定結果を表1に示す。

[0265] [表1]

	発光材料	相対電圧差 (V)	相対外部 量子効率	相対 駆動寿命
実施例1	D-1	-0.13	1.05	1.30
実施例2	D-2	-0.23	1.03	1.40
比較例1	D-3	±0	1	1
比較例2	D-4	0.35	1.02	0.75
実施例3	D-1:D-6 (3:1)	-0.10	1.05	1.34
実施例4	D-1:D-6 (1:1)	-0.03	1.04	1.22
比較例3	D-5	-0.30	0.88	0.07
比較例4	D-6	-0.05	1.00	1.12
比較例5	D-7	-0.18	0.96	0.33
実施例5	D-8	-0.09	1.09	1.10
実施例6	D-9	-0.09	1.06	1.27
比較例6	D-10	-0.25	0.99	1.33

[0266] 表1の結果から、本発明のイリジウム錯体化合物を用いた有機電界発光素

子では、性能が向上することが判った。

なお、化合物（D-1）および化合物（D-2）は、以下の溶解性試験結果からも明らかのように、化合物（D-3）や化合物（D-4）と同濃度でシクロヘキシルベンゼンに溶解させることができ、化合物（D-3）や化合物（D-4）と同様に溶媒溶解性に優れるものである。

[0267] [イリジウム錯体化合物の溶解性試験]

[実施例7]

3質量%の化合物（D-1）と97質量%のシクロヘキシルベンゼン（CHBと略称する）とを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを68℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温で保管し観察したところ、210日経過後も析出なく均一状態を保っていた。

[0268] [実施例8]

3質量%の化合物（D-2）と97質量%のシクロヘキシルベンゼンとを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを68℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温で保管し観察したところ、310日経過後も析出なく均一状態を保っていた。

[0269] [実施例9]

3質量%の化合物（D-1）と化合物（D-6）の質量比1：3の混合物と、97質量%のシクロヘキシルベンゼンとを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを68℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温で保管し観察したところ、336日経過後も析出なく均一状態を保っていた。

[0270] [実施例10]

3質量%の化合物（D-1）と化合物（D-6）の質量比1：1の混合物と、97質量%のシクロヘキシルベンゼンとを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを68℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温で保管し観察したところ、335日経過後も析出な

く均一状態を保っていた。

[0271] [実施例 1 1]

3質量%の化合物(D-1)と化合物(D-6)の質量比3:1の混合物と、97質量%のシクロヘキシルベンゼンとを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを68℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温で保管し観察したところ、336日経過後も析出なく均一状態を保っていた。

[0272] [比較例 7]

3質量%の化合物(D-5)と97質量%のシクロヘキシルベンゼンとを褐色ガラスバイアル中で混合し、キャップで密栓した。これを100℃のホットプレート上で加温し完全に溶解させた。その後室温下で保管したところ、わずか5分後に析出が確認された。

[0273] これらの試験結果を表2に示す。

[0274] [表2]

	イリジウム錯体化合物 (質量比)	溶媒	濃度 (質量%)	温度	均一状態を 保った日数
実施例7	D-1	CHB	3	室温	>210
実施例8	D-2	CHB	3	室温	>310
実施例9	D-1:D-6 (3:1)	CHB	3	室温	>336
実施例10	D-1:D-6 (1:1)	CHB	3	室温	>335
実施例11	D-1:D-6 (1:3)	CHB	3	室温	>336
比較例7	D-5	CHB	3	室温	0 (5分で析出した)

[0275] 表2の結果から、本発明のイリジウム錯体化合物は溶媒溶解性に優れ、析出を起こすことなく長期間インクとして安定に存在しうることがわかる。

[0276] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021年5月25日付で出願された日本特許出願2021-

087775に基づいており、その全体が引用により援用される。

### 符号の説明

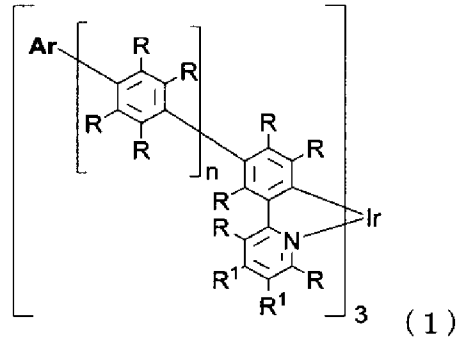
- [0277]
- 1 基板
  - 2 陽極
  - 3 正孔注入層
  - 4 正孔輸送層
  - 5 発光層
  - 6 正孔阻止層
  - 7 電子輸送層
  - 8 電子注入層
  - 9 陰極
  - 10 有機電界発光素子



## 請求の範囲

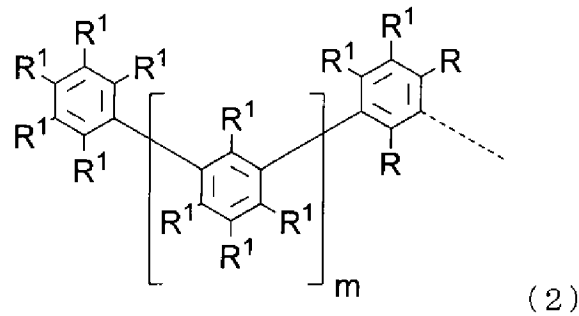
[請求項1] 下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物。

[化1]



[式(1)において、Irはイリジウム原子を表す。nは1または2である。Arは下記式(2)で表される構造である。

[化2]



式(2)において、破線は式(1)におけるArの結合手を表す。mは、 $m = n + 1 \sim n + 5$ の整数である。

式(1)および式(2)における置換基Rは、それぞれ独立に、水素原子、DまたはFである。

式(1)および式(2)における置換基R'は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OS(=O)_2R'$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ

基、炭素数 1 以上 4 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数 5 以上 60 以下の芳香族基、炭素数 5 以上 60 以下の複素芳香族基、炭素数 10 以上 40 以下のジアリールアミノ基、炭素数 10 以上 40 以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数 10 以上 40 以下のジヘテロアリールアミノ基である。これらの基は 1 つ以上の水素原子以外の R' で置換されていてもよい。

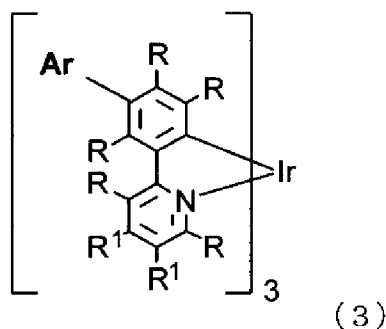
R' はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、-CN、炭素数 1 以上 6 以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数 2 以上 4 以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

[請求項2] 前記式 (1) および前記式 (2) が有する置換基 R および R<sup>1</sup> が水素原子または D である、請求項 1 に記載のイリジウム錯体化合物。

[請求項3] 請求項 1 または請求項 2 に記載のイリジウム錯体化合物を含むイリジウム錯体化合物含有組成物。

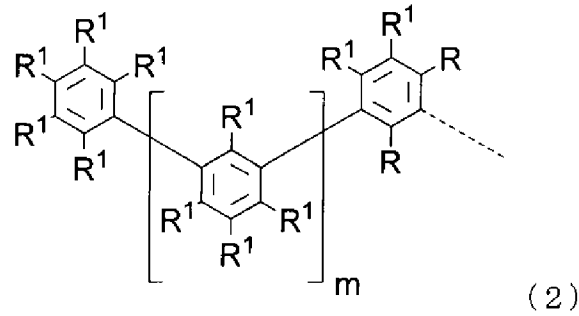
[請求項4] 更に、下記式 (3) で表されるイリジウム錯体化合物を含む、請求項 3 に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物。

[化3]



[式 (3) において、Ir はイリジウム原子を表す。Ar は下記式 (2) で表される構造である。

[化4]



式(2)において、破線は式(3)におけるArの結合手を表す。  
mは1～6の整数である。

式(3)および式(2)における置換基Rは、それぞれ独立に、水素原子、DまたはFである。

式(3)および式(2)における置換基R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、-N(R')<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、-OH、-COOR'、-C(=O)R'、-C(=O)NR'、-P(=O)(R')<sub>2</sub>、-S(=O)R'、-S(=O)<sub>2</sub>R'、-OS(=O)<sub>2</sub>R'、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外のR'で置換されていてもよい。

R'はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、-CN、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖また

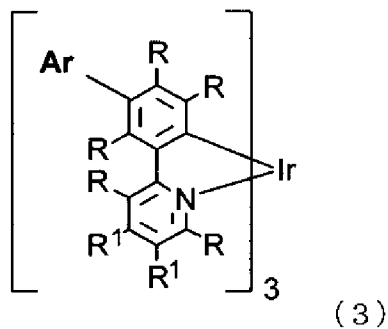
は分岐アルキニル基である。]

[請求項5] 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層のうち少なくとも1層が発光層であり、

前記発光層に請求項1又は請求項2に記載のイリジウム錯体化合物を含む、有機電界発光素子。

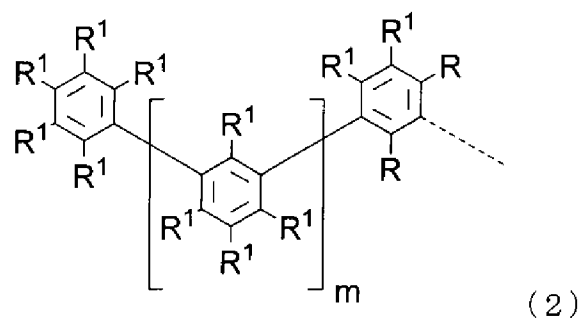
[請求項6] 前記発光層が更に、下記式(3)で表されるイリジウム錯体化合物を含む、請求項5に記載の有機電界発光素子。

[化5]



[式(3)において、Irはイリジウム原子を表す。Arは下記式(2)で表される構造である。

[化6]



式(2)において、破線は式(3)におけるArの結合手を表す。  
mは1~6の整数である。

式(3)および式(2)における置換基Rは、それぞれ独立に、水

素原子、DまたはFである。

式(3)および式(2)における置換基 $R'$ は、それぞれ独立に、水素原子、D、F、Cl、Br、I、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OS(=O)_2R'$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐アルコキシ基、炭素数1以上4以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数10以上40以下のジアリーールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリーールヘテロアリーールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリーールアミノ基である。これらの基は1つ以上の水素原子以外の $R'$ で置換されていてもよい。

$R'$ はそれぞれ独立に、水素原子、D、F、 $-CN$ 、炭素数1以上6以下の、直鎖、分岐もしくは環状アルキル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルケニル基、炭素数2以上4以下の、直鎖または分岐アルキニル基である。]

[請求項7] さらに溶剤を含む、請求項3又は請求項4に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物。

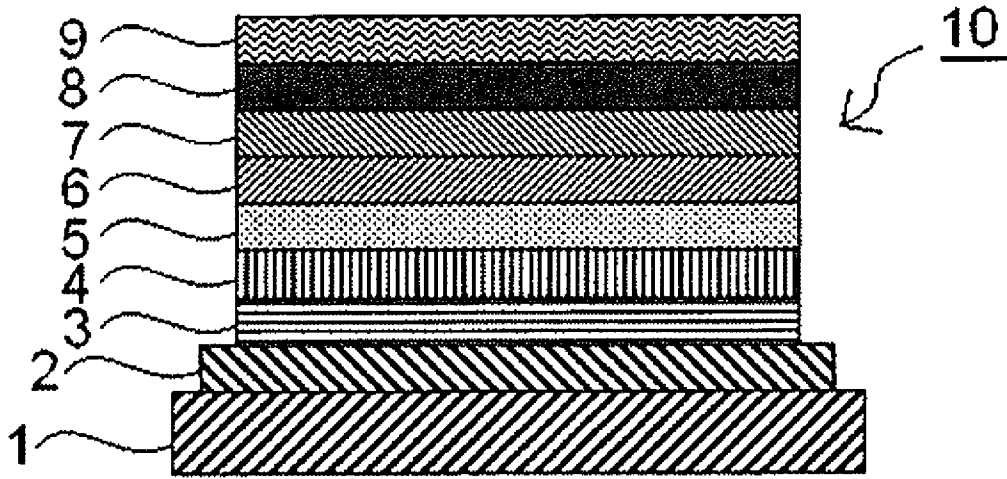
[請求項8] 基板上に少なくとも陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子の製造方法であって、

前記有機層のうち少なくとも1層が発光層であり、

前記発光層を、請求項7に記載のイリジウム錯体化合物含有組成物を湿式成膜することによって形成する、有機電界発光素子の製造方法。

- [請求項9] 請求項8の方法によって製造された有機電界発光素子。
- [請求項10] 請求項6又は請求項9に有機電界発光素子を含む、表示装置。
- [請求項11] 請求項6又は請求項9に有機電界発光素子を含む、照明装置。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021220

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07D 213/89</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)i; <i>C07F 15/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/06</i> (2006.01)i; <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i FI: C07D213/89; C09K11/06 660; H05B33/14 B; C07B61/00 300; C07F15/00 E CSP		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D213/89; C07B61/00; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-515463 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 28 May 2015 (2015-05-28) entire text, all drawings, particularly, paragraphs [0167]-[0168]	1-11
A	WO 2019/107467 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 06 June 2019 (2019-06-06) entire text, all drawings, particularly, paragraph [0102]	1-11
A	WO 2020/230811 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 19 November 2020 (2020-11-19) entire text, all drawings, particularly, paragraph [0120]	1-11
A	WO 2016/194784 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 08 December 2016 (2016-12-08) entire text, all drawings, particularly, paragraph [0051]	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>12 July 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 July 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/021220**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-515463	A	28 May 2015	US 2015/0028321 A1 entire text, all drawings, particularly, paragraph [0171]	
				EP 2828274 A1	
				CN 104203968 A	
				KR 10-2014-0140087 A	
WO	2019/107467	A1	06 June 2019	US 2021/0257564 A1 entire text, all drawings, particularly, paragraph [0125]	
				EP 3719028 A1	
				CN 111344295 A	
				KR 10-2020-0089668 A	
WO	2020/230811	A1	19 November 2020	(Family: none)	
WO	2016/194784	A1	08 December 2016	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C07D 213/89(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i;                  H01L 51/50(2006.01)i                  FI: C07D213/89; C09K11/06 660; H05B33/14 B; C07B61/00 300; C07F15/00 E CSP</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C07D213/89; C07B61/00; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/50</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                  CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-515463 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 28.05.2015 (2015 - 05 - 28) 全文、全図、特に、段落 [0167] ~ [0168]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/107467 A1 (三菱ケミカル株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 全文、全図、特に、段落 [0102]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/230811 A1 (三菱ケミカル株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 全文、全図、特に、段落 [0120]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/194784 A1 (三菱ケミカル株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 全文、全図、特に、段落 [0051]</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2015-515463 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 28.05.2015 (2015 - 05 - 28) 全文、全図、特に、段落 [0167] ~ [0168]	1-11	A	WO 2019/107467 A1 (三菱ケミカル株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 全文、全図、特に、段落 [0102]	1-11	A	WO 2020/230811 A1 (三菱ケミカル株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 全文、全図、特に、段落 [0120]	1-11	A	WO 2016/194784 A1 (三菱ケミカル株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 全文、全図、特に、段落 [0051]	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
A	JP 2015-515463 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 28.05.2015 (2015 - 05 - 28) 全文、全図、特に、段落 [0167] ~ [0168]	1-11															
A	WO 2019/107467 A1 (三菱ケミカル株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 全文、全図、特に、段落 [0102]	1-11															
A	WO 2020/230811 A1 (三菱ケミカル株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 全文、全図、特に、段落 [0120]	1-11															
A	WO 2016/194784 A1 (三菱ケミカル株式会社) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 全文、全図、特に、段落 [0051]	1-11															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.07.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高森 ひとみ 4P 1778</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021220

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-515463	A	28.05.2015	US 2015/0028321 A1 全文、全図、特に、段落 [0171] EP 2828274 A1 CN 104203968 A KR 10-2014-0140087 A	
WO	2019/107467	A1	06.06.2019	US 2021/0257564 A1 全文、全図、特に、段落 [0125] EP 3719028 A1 CN 111344295 A KR 10-2020-0089668 A	
WO	2020/230811	A1	19.11.2020	(ファミリーなし)	
WO	2016/194784	A1	08.12.2016	(ファミリーなし)	