



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0132249
(43) 공개일자 2024년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 85/30 (2023.01) C07F 15/00 (2024.01)
C09K 11/06 (2006.01) H10K 50/12 (2023.01)
H10K 50/81 (2023.01) H10K 50/82 (2023.01)
H10K 59/10 (2023.01) H10K 71/12 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/346 (2023.02)
C07F 15/0033 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015913
(22) 출원일자(국제) 2023년01월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/000382
(87) 국제공개번호 WO 2023/136252
국제공개일자 2023년07월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-003809 2022년01월13일 일본(JP)
JP-P-2022-003810 2022년01월13일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
나가야마 가즈히로
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
고마츠 히데지
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 32 항

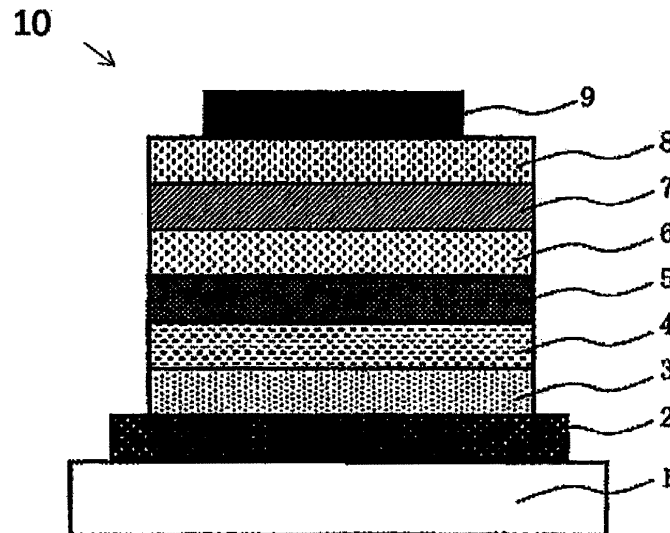
(54) 발명의 명칭 이리듬 착물 화합물, 유기 전계 발광 소자용 조성물, 유기 전계 발광 소자와 그 제조 방법, 및 표시 장치

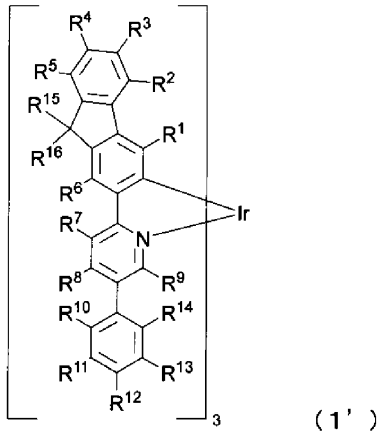
(57) 요약

하기 식 (1') 로 나타내는 이리듬 착물 화합물.

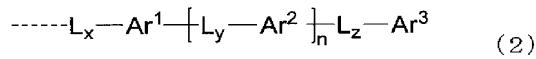
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





$R^2 \sim R^5$ 는 [치환기군 W] 에서 선택된다. $R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에티닐기이다. R^{15} 및 R^{16} 은, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. $R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 [치환기군 Z] 에서 선택된다.



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2022.01)

H10K 50/12 (2023.02)

H10K 50/81 (2023.02)

H10K 50/82 (2023.02)

H10K 59/10 (2023.02)

H10K 71/12 (2023.02)

(72) 발명자

가토 아카네

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

나라 마유코

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

아베 도모히로

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고

미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

오카베 가즈키

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고

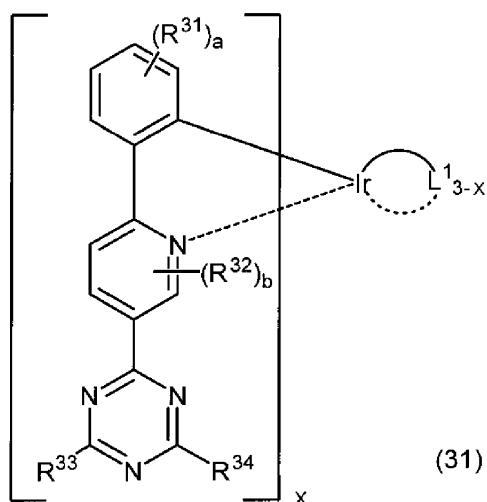
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (31) 로 나타내는 화합물과, 하기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.



[상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

R^{31} , R^{32} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

R^{31} , R^{32} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

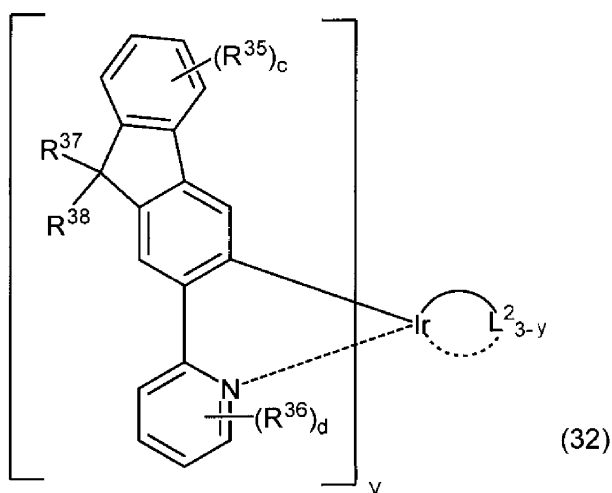
R^{31} 이 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

a 는 0 ~ 4 의 정수이며, b 는 0 ~ 3 의 정수이다.

R^{33} , R^{34} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

R^{33} , R^{34} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

L^1 은 유기 배위자를 나타내고, x 는 1 ~ 3 의 정수이다.]



[상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

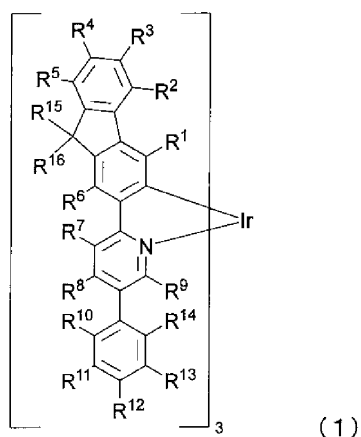
$R^{35} \sim R^{38}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

$R^{35} \sim R^{38}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

R^{35} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{35} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

c, d 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이다.

L^2 는 유기 배위자를 나타내고, y 는 1 ~ 3 의 정수이다.]



[상기 식 (1) 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

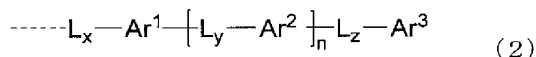
$R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 $R^1 \sim R^{16}$ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

$R^2 \sim R^5$ 는 하기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

$R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 하기 「치환기군 W」에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

$R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 하기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.



상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1) 과의 결합손을 나타낸다.

n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

L_x , L_y , L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, -O-, -S-, -NR'-, -Si(R')₂-, -B(R')-, -C(=O)-, -P(=O)(R')-, -S(=O)₂-, -OSO₂-, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(-R')=C(-R')-, -C≡C-, -Si(-R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 하기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

Ar^3 은 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[치환기군 W]

수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알키닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(-R')=C(-R')-, -C≡C-, -Si(-R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.

R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R'')₂, -OH, -SH, -CN, -NO₂, -Si(R'')₃, -B(OR'')₂,

$-C(=O)R''$, $-P(=O)(R'')_2$, $-S(=O)_2R''$, $-OSO_2R''$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(-R'')=C(-R'')$, $-C\equiv C-$, $-Si(-R'')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR''-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR''-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

R'' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, $-CN$, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R'' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

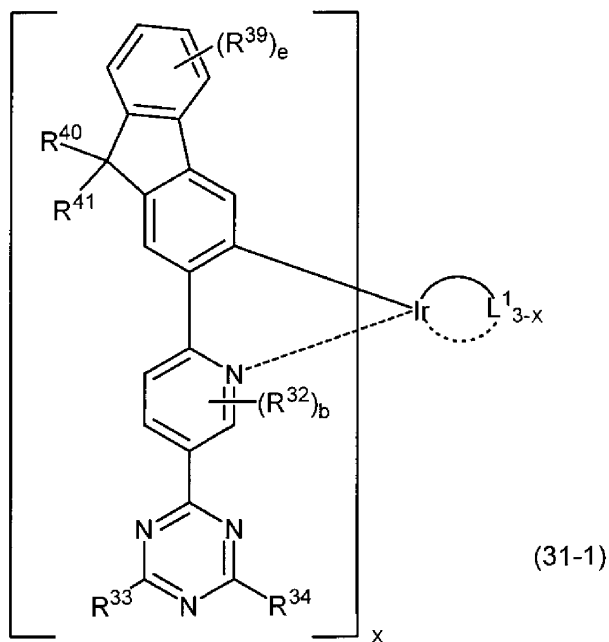
[치환기준 Z]

수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기준 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (31) 로 나타내는 화합물이 하기 식 (31-1) 로 나타내는 화합물인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.



[상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

$R^{32} \sim R^{34}$, b , L^1 , x 는, 상기 식 (1) 에 있어서의 $R^{32} \sim R^{34}$, b , L^1 , x 와 각각 동일한 의미이다.

$R^{39} \sim R^{41}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. $R^{39} \sim R^{41}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. R^{39} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{39} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

e 는 0 ~ 4 의 정수이다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (32) 중의 R^{36} 이, 벤젠 고리가 복수 연결된 기인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (31) 중의 $R^{31} \sim R^{34}$ 가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기가, 알킬기, 아르알킬기, 헤테로아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아릴기, 또는, 헤테로아릴기인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 5

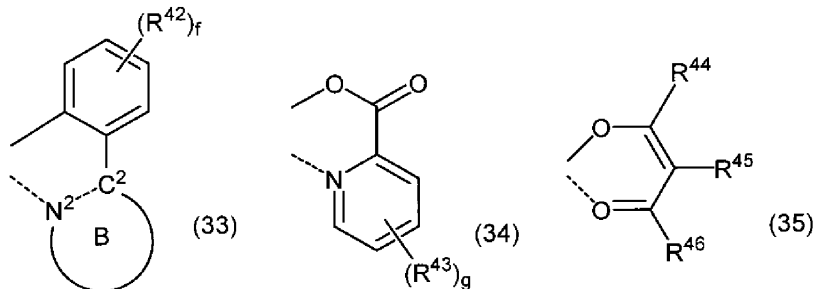
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (32) 중의 $R^{35} \sim R^{38}$ 이 추가로 갖고 있어도 되는 치환기가, 알킬기, 아르알킬기, 헤테로아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아릴기, 또는, 헤테로아릴기인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (31) 중의 x 가 2 이하이며, L^1 은 하기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.



[상기 식 (33) ~ (35) 중, R^{42} , R^{43} 은, 각각 독립적으로, 상기 식 (31) 에 있어서의 R^{31} 과 동일한 의미이고, R^{42} , R^{43} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

$R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 할로젠 원자이다.

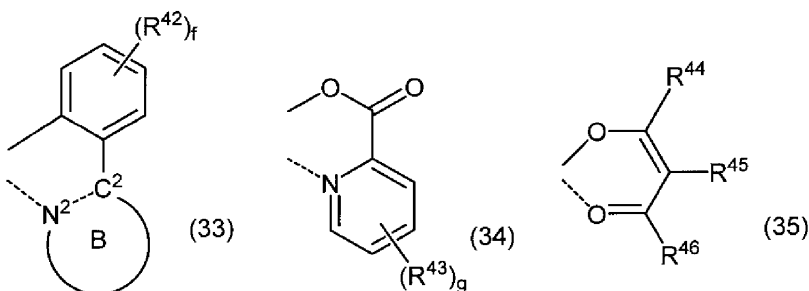
f 는 0 ~ 4 의 정수이다. g 는 0 ~ 4 의 정수이다.

고리 B 는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리, 벤조티아졸 고리, 또는 벤조옥사졸 고리이다. 고리 B 는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.]

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (32) 중의 y 가 2 이하이며, L^2 는 하기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.



[상기 식 (33) ~ (35) 중, R^{42} , R^{43} 은, 각각 독립적으로, 상기 식 (31) 에 있어서의 R^{31} 과 동일한 의미이고, R^{42} , R^{43} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

$R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 할로젠 원자이다.

f 는 0 ~ 4 의 정수이다. g 는 0 ~ 4 의 정수이다.

고리 B 는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리, 벤조티아졸 고리, 또는 벤조옥사졸 고리이다. 고리 B 는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.]

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (31) 중의 a 가 1 이거나, 또는, 상기 식 (31) 중의 a 가 2 이상의 정수로서, 또한 이웃하는 R³¹ 이 서로 결합한 고리를 갖지 않는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (31) 로 나타내는 화합물의 조성비가, 질량 환산에 있어서 상기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물의 조성비의 5 분의 1 이상인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 10

기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 유기층이, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 유기층이 발광층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제 11 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

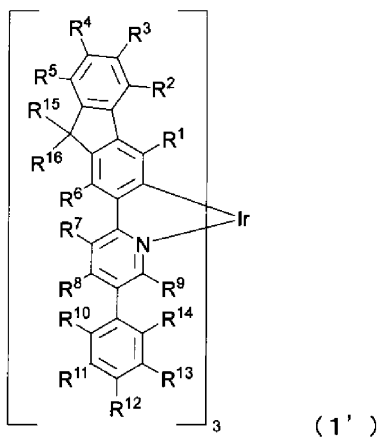
추가로 용제를 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 14

기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 제 13 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 성막법으로 발광층을 형성하는 공정을 포함하는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 15

하기 식 (1') 로 나타내는 이리듐 착물 화합물.



[상기 식 (1')] 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

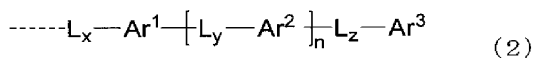
$R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 $R^1 \sim R^{16}$ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

$R^2 \sim R^5$ 는 하기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

$R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 하기 「치환기군 W」 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

$R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 하기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.



상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1') 과의 결합손을 나타낸다.

n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

L_x, L_y, L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, -O-, -S-, -NR'-, -Si(R')₂-, -B(R')-, -C(=O)-, -P(=O)(R')-, -S(=O)₂-, -OSO₂-, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(R')=C(R')-, -C≡C-, -Si(R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 하기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

Ar^3 은 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[치환기군 W]

수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알키닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(R')=C(R')-, -C≡C-, -Si(R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방

방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.

R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R'')₂, -OH, -SH, -CN, -NO₂, -Si(R'')₃, -B(OR'')₂, -C(=O)R'', -P(=O)(R'')₂, -S(=O)₂R'', -OSO₂R'', 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(-R'')=C(-R'')-, -C≡C-, -Si(-R'')₂-, -C(=O)-, -NR''-, -O-, -S-, -CONR''- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

R'' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, -CN, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R'' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

[치환기군 Z]

수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.]

청구항 16

제 15 항에 있어서,

R¹¹ 이 상기 식 (2) 로 나타내는 구조인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

R^1 , $R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 모두 수소 원자인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 8 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 19

제 15 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2) 에 있어서의 n 이 5 이하인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 20

제 15 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

Ar^1 및 Ar^2 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 또한 Ar^3 이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 21

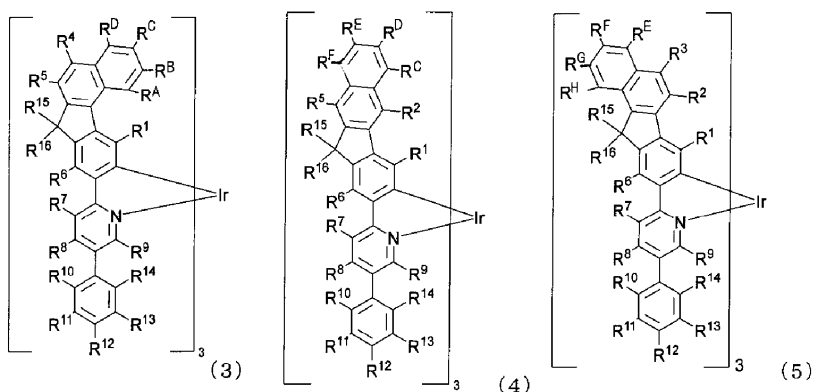
제 20 항에 있어서,

Ar^1 및 Ar^2 가 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 또한 Ar^3 이 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 되는 페닐기인, 이리듐 착물 화합물.

청구항 22

제 15 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1') 이, 하기 식 (3), 하기 식 (4) 또는 하기 식 (5) 로 나타내는, 이리듐 착물 화합물.



[식 (3) ~ (5) 에 있어서,

$R^1 \sim R^{16}$ 은 상기 식 (1') 에 있어서의 $R^1 \sim R^{16}$ 과 동일한 의미이고,

R^A 및 R^B 는 R^2 와 동일한 의미이고,

R^C 및 R^D 는 R^3 과 동일한 의미이고,

R^E 및 R^F 는 R^4 와 동일한 의미이고,

R^G 및 R^H 는 R^5 와 동일한 의미이다.]

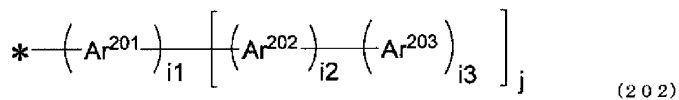
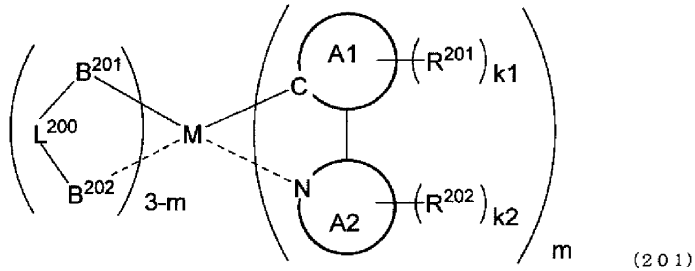
청구항 23

제 15 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 이리듐 착물 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

추가로 하기 식 (201) 로 나타내는 인광 발광 재료를 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.



[상기 식 (201) 중, M 은, 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속이고,

고리 A1 은 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리 구조 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타내고,

고리 A2 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다.

R^{201} , R^{202} 는 각각 독립적으로 상기 식 (202) 로 나타내는 구조이며, "*" 는 고리 A1 또는 고리 A2 와 결합하는 것을 나타낸다. R^{201} , R^{202} 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R^{201} , R^{202} 가 각각 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

Ar^{201} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타내고, Ar^{201} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

Ar^{202} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족 탄화수소 구조를 나타내고, Ar^{202} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

Ar^{203} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타내고, Ar^{203} 이 각각 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

고리 A1 에 결합하는 치환기끼리, 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리, 또는 고리 A1 에 결합하는 치환기와 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

$B^{201} - L^{200} - B^{202}$ 는, 아니온성의 2 좌 배위자를 나타내고,

B^{201} 및 B^{202} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 산소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, 이들 원자는 고리를 구성하는 원자여도 된다.

L^{200} 은, 단결합, 또는, B^{201} 및 B^{202} 와 함께 2 좌 배위자를 구성하는 원자단을 나타낸다.

$B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

$i1, i2$ 는 각각 독립적으로, 0 이상 12 이하의 정수를 나타내고,

$i3$ 은, Ar^{202} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,

j 는, Ar^{201} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,

$k1, k2$ 는 각각 독립적으로, 고리 A1, 고리 A2 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,

m 은 1 ~ 3 의 정수이다.]

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 식 (201) 에 있어서의 (고리 A1-고리 A2) 의 조합이, (벤젠 고리-피리딘 고리-트리아진 고리), (벤젠 고리-퀴놀린 고리), (벤젠 고리-퀴녹살린 고리), (벤젠 고리-퀴나졸린 고리), (벤젠 고리-이미다졸 고리), 또는 (벤젠 고리-벤조티아졸 고리) 인, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 26

기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기층이, 제 15 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 기재된 이리듐 착물 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 27

기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기층이, 제 23 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 28

제 26 항 또는 제 27 항에 있어서,

상기 유기층이 발광층인, 유기 전계 발광 소자.

청구항 29

제 26 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

청구항 30

제 23 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 유기 용제를 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

청구항 31

기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 유기층을, 제 30 항에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 성막법으로 형성하는 공정을 갖는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 유기층이 발광층인, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 (이하, 「유기 EL 소자」라고 칭하는 경우가 있다.)의 발광층을 형성하기 위해 서 유용한 유기 전계 발광 소자용 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또, 그 유기 전계 발광 소자용 조성물 을 사용하여 형성된 발광층을 갖는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법과, 그 유기 전계 발광 소자를 갖는 표 시 장치에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또, 이리듐 착물 화합물에 관한 것으로, 특히, 유기 EL 소자의 발광층의 재료로서 유용한 이리듐 착 물 화합물, 그 화합물을 함유하는 유기 전계 발광 소자용 조성물, 이 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하는 유기 전계 발광 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기 EL 조명이나 유기 EL 디스플레이 등, 유기 EL 소자를 이용하는 각종 전자 디바이스가 실용화되고 있다. 유기 EL 소자는, 인가 전압이 낮기 때문에 소비 전력이 작고, 삼원색 발광도 가능하기 때문에, 대형 디스플레이 이 모니터뿐만 아니라, 휴대 전화나 스마트 폰으로 대표되는 중소형 디스플레이에 대한 응용이 시작되어 있다.

[0004] 유기 EL 소자는 발광층이나 전하 주입층, 전하 수송층 등 복수의 층을 적층함으로써 제조된다. 현재, 유기 EL 소자의 대부분은, 유기 재료를 진공하에서 증착함으로써 제조되고 있다. 그러나, 진공 증착법에서는, 증 착 프로세스가 번잡해져, 생산성이 열등하다. 또한, 진공 증착법으로 제조된 유기 EL 소자에서는 조명이나 디스플레이의 패널의 대형화가 매우 어렵다는 문제가 있다.

[0005] 최근, 대형 디스플레이나 조명에 사용할 수 있는 유기 EL 소자를 효율적으로 제조하는 프로세스로서, 습식 성막 법 (도포법)이 연구되고 있다. 습식 성막법은, 진공 증착법에 비해 안정적인 층을 용이하게 형성할 수 있 는 이점이 있기 때문에, 디스플레이나 조명 장치의 양산화나 대형 디바이스에 대한 적용이 기대되고 있다.

[0006] 유기 EL 소자를 습식 성막법으로 제조하기 위해서는, 사용되는 재료는 모두 유기 용매에 용해되어 잉크로서 사 용할 수 있는 것일 필요가 있다. 사용 재료가 용해성이 열등하면, 장시간 가열하는 등의 조작을 필요로 하 기 위해, 사용 전에 재료가 열화되어 버릴 가능성이 있다. 또한, 용액 상태에서 장시간 균일 상태를 유지할 수 없으면 용액으로부터 재료의 석출이 일어나, 잉크젯 장치 등에 의한 성막이 불가능해진다. 습식 성막법 에 사용되는 재료에는, 유기 용매에 신속하게 용해되는 것과, 용해된 후 석출하지 않고 균일 상태를 유지한다는 두 가지 의미에서의 용해성이 요구된다.

[0007] 습식 성막법의, 진공 증착법에 대한 이점으로서, 1 개의 층에 보다 많은 재료종을 사용할 수 있는 점을 들 수 있다. 진공 증착법에서는 재료종이 증가하면 증착 속도를 일정하게 컨트롤하는 것이 곤란해지는 것에 비하 여, 습식 성막법에서는 재료종이 증가해도 각 재료가 유기 용매에 용해되기만 하면, 일정한 성분비의 잉크가 제 작 가능하다.

[0008] 최근, 이 이점을 이용하여 잉크에 2 종 이상의 이리듐 착물을 사용하고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 높 이거나, 구동 전압을 낮추거나 하여, 유기 EL 소자의 성능을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다 (예를 들 어, 특허문헌 1 및 2).

[0009] 한편, 재료의 화학 구조에 주목하면, 트리아진 고리가 특정한 위치로 치환 된 페닐피리딘을 배위자에 포함하는 이리듐 착물을 백색 발광 소자에 있어서의 적색 발광 재료로서 사용하는 것이 시도되고 있다 (예를 들어, 특허 문헌 3 및 4).

[0010] 이상을 근거로 하여, 최대 발광이 비교적 단파인 이리듐 착물을 어시스트 도펀트로서 사용하고, 트리아진 고리 가 특정한 위치로 치환된 페닐피리딘을 배위자에 포함하는 이리듐 착물을, 적색 소자에 있어서의 발광 도펀트로 서 사용함으로써, 유기 EL 소자 성능을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다 (예를 들어, 특허문헌 5).

[0011] 그러나, 전술한 선행 기술에서는, 디스플레이 용도에 대해, 유기 EL 소자의 성능의 점에서 충분하다고는 할 수 없고, 특히, 적색 소자에 있어서의, 가일층의 구동 전압의 저감, 발광 효율의 향상, 구동 수명의 개선이 요구되 고 있었다.

[0012] 한편, 유기 EL 소자로서 요구되는 성능으로서, 발광 효율의 향상과 구동 수명의 장수명화를 들 수 있다. 이

들을 동시에 만족시킬 수 없다면, 유기 EL 디스플레이 재료로서 사용하는 것은 곤란해진다.

- [0013] 특히, 적색의 유기 EL 소자에 있어서는, 발광 효율, 즉, 단위 전류당 광도 (칸델라) 를 어떻게 향상시킬지에 주목이 모아지고 있다. 디스플레이의 색역을 넓게 하여, 보다 색재현성이 있는 영상으로 하기 위해서는, 적색 소자에는, 보다 장파장 발광을 나타내는 적색 발광 재료를 사용해야만 한다. 그러나, 적색 영역에 있어서의 장파장화에는, 발광 효율의 관점에서 두 가지의 본질적인 과제가 있다.
- [0014] 제 1 과제는, 인간의 눈에 의한 시감도 (분광 시감 효율) 의 문제로, 600 nm 를 초과하는 파장의 광은 장파장화 하면 급격하게 시감도가 감소하기 때문에, 발광 효율의 값도 크게 저감되어 버리는 데에 있다.
- [0015] 제 2 과제는, 에너지 갭 규칙이라는 법칙이 존재하고, 여기 에너지가 작아지면 (장파장 발광하면), 발광하는 분자의 진동 상태와의 상호 작용이 커지기 때문에, 무복사 실효하는 비율이 지수 함수적으로 증대되어 버려, 결과적으로 발광 양자 수율이 저하되는, 즉 발광 효율이 저하되는 데에 있다.
- [0016] 따라서, 적색 소자의 발광 효율의 향상은 유기 EL 디스플레이의 성능 향상에 매우 중요하다.
- [0017] 적색 소자의 특성 향상을 위한 수법의 하나로서, 발광층에 어시스트 도펀트를 공존시킨다는 방법이 있다. 통상, 유기 EL 소자의 발광층에는, 전하를 수송하는 호스트 분자와, 정공과 전자가 재결합함으로써 발생하는 여기 에너지를 얻어 발광하는 도펀트 분자가 존재한다. 재결합은 호스트 혹은 도펀트 상에서 일어날 수 있지만, 발광 효율의 향상을 기대할 수 있는 도펀트 상에서 재결합을 일으키도록 설계되는 경우가 많다. 그러나, 적색 소자에 있어서는 적색 발광 도펀트 분자가 내구성이 열등한 경우가 많기 때문에, 이와 같은 설계의 결과, 그 도펀트 분자에 부하가 집중되기 때문에, 결과적으로 구동 수명이 짧은 것이 된다.
- [0018] 이를 개선하기 위해서, 도펀트 분자보다 에너지 갭이 넓은 (바꿔 말하면, 발광했을 경우에 발광 극대 파장이 보다 짧은) 제 2 도펀트 분자를 공존시켜, 제 2 도펀트 상에 일단 여기자를 발생시킨 후, 보다 에너지 갭이 좁은 적색 발광 도펀트에 에너지 이동을 일으켜서 발광시키는 방법이 있다. 내구성이 높은 제 2 도펀트, 즉 어시스트 도펀트를 사용하여 부하를 분산시킴으로써 소자의 장수명화를 도모할 수 있다. 또, 적색 발광 도펀트는 HOMO-LUMO 갭이 좁기 때문에, 정공 혹은 전자를 주입하는 데에 적절한 호스트 재료를 준비할 수 없는 경우가 있는데, 어시스트 도펀트로서 에너지 갭이 넓은 재료를 사용하여, 그 어시스트 도펀트 상에서 재결합을 일으키게 하도록 소자를 설계하면, 무효 전류를 저감하여 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 이와 같은, 적색 소자에 있어서의 바람직한 어시스트 도펀트는 그 자신이 황록 ~ 황색 내지 등색으로 발광하는 것이다.
- [0019] 발광층 내에 많은 성분을 공존시켜 성능의 향상을 도모하는 것은, 습식 성막법의, 진공 증착법에 대한 이점이다. 진공 증착법에서는 재료종이 증가하면 증착 속도를 일정하게 컨트롤하는 것이 곤란해지는 것에 비하여, 습식 성막법에서는 재료종이 증가해도 각 재료가 유기 용제에 용해되기만 하면, 일정한 성분비의 잉크가 제작 가능하다.
- [0020] 최근, 잉크에 발광 도펀트 및 어시스트 도펀트로서 2 종류의 이리듐 착물 화합물을 사용하여, 유기 EL 소자의 발광 효율을 높이거나, 구동 전압을 낮추거나 하여, 유기 EL 소자의 성능을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 및 2).
- [0021] 또, 황록 ~ 황색으로 발광할 수 있는 이리듐 착물 화합물의 예로서, 플루오레닐피리딘 배위자를 갖는 구조가 개시되어 있다 (특허문헌 6 및 7).
- [0022] 그러나, 특허문헌 1 및 2 에 개시되어 있는 어시스트 도펀트의 구조에서는, 그것의 발광색이 녹색이며, 적색 도펀트와의 에너지차가 크기 때문에, 에너지 이동이 느리고, 결과적으로 어시스트 도펀트 자체의 발광이 관찰된다. 이는, 적색 소자로서의 색순도 등의 소자 특성에 악영향을 미친다.
- [0023] 또, 특허문헌 6 및 7 에 구체적으로 개시되어 있는 화합물에서는, 용제 용해성이 부족하기 때문에 습식 성막법의 재료로서 이용하는 것은 어렵고, 또, 어시스트 도펀트로서의 특성도 충분하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0024] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2015/192939호
(특허문헌 0002) 국제 공개 제2016/015815호

- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2017/154884호
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2018-83941호
 (특허문헌 0005) 국제 공개 제2020/235562호
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2002-332291호
 (특허문헌 0007) 국제 공개 제2015/105014호

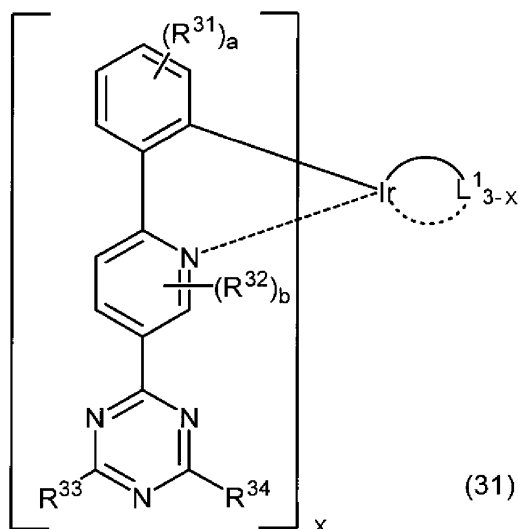
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0025] 본 발명은, 특히 적색 소자에 있어서 습식 성막법에 의해 유기 전계 발광 소자의 제작이 가능하고, 종래보다 발광 효율이 높고, 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.
- [0026] 본 발명자는, 1 개의 층에 보다 많은 재료종을 사용할 수 있는 습식 성막법의 이점을 살리고자, 상기 과제를 감안하여 예의 검토하였다. 그 결과, 플루오렌 고리를 배위자에 포함하는 이리듐 착물을 어시스트 도펀트로서 사용하고, 이 어시스트 도펀트보다 최대 발광 파장이 장파장인 트리아진 고리를 갖는 이리듐 착물을, 적색 소자에 있어서의 발광 도펀트로서 사용하고, 어시스트 도펀트와 발광 도펀트를 용매에 용해시킨 유기 전계 발광 소자용 조성물로 하고, 이것을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작함으로써, 유기 전계 발광 소자의 성능이 향상되는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 또, 발광 도펀트에 있어서도 플루오렌 고리를 배위자에 포함하는 이리듐 착물을 사용함으로써, 유기 전계 발광 소자의 성능은 더욱 향상되는 것도 알아냈다.
- [0027] 본 발명은 또, 습식 제막법에 사용할 수 있는 높은 용제 용해성을 구비하고, 또한, 적색 발광 소자에 있어서 어시스트 도펀트로서 사용한 경우에 적색 유기 EL 소자의 발광 효율을 향상시키는 이리듐 착물 화합물의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0028] 본 발명자는, 특정한 화학 구조를 갖는 이리듐 착물 화합물이, 높은 용제 용해성을 가짐과 동시에, 적색 발광 유기 EL 소자의 발광 효율과 구동 수명의 향상에 기여하는 것을 알아냈다.
- [0029] 즉, 본 발명의 요지는, 이하와 같다.
- [0030] [1] 하기 식 (31) 로 나타내는 화합물과, 하기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자용 조성물.
- [0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] [상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0034] R^{31} , R^{32} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0035] R^{31} , R^{32} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0036] R^{31} 이 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

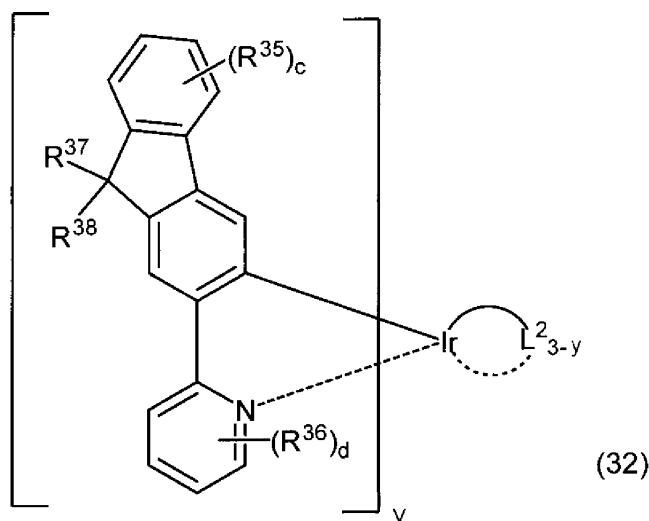
[0037] a 는 0 ~ 4 의 정수이며, b 는 0 ~ 3 의 정수이다.

[0038] R^{33} , R^{34} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0039] R^{33} , R^{34} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0040] L^1 은 유기 배위자를 나타내고, x 는 1 ~ 3 의 정수이다.]

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] [상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0044] $R^{35} \sim R^{38}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

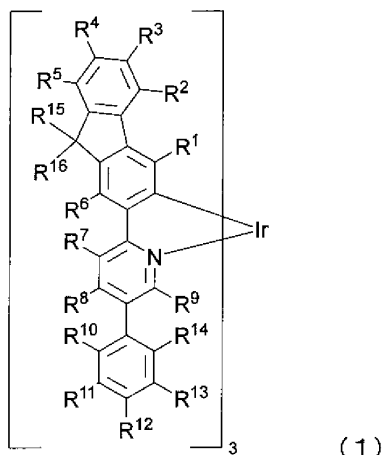
[0045] $R^{35} \sim R^{38}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0046] R^{35} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{35} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0047] c, d 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이다.

[0048] L^2 는 유기 배위자를 나타내고, y 는 1 ~ 3 의 정수이다.]

[0049] [화학식 3]



[0050] [상기 식 (1) 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0052] $R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 $R^1 \sim R^{16}$ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

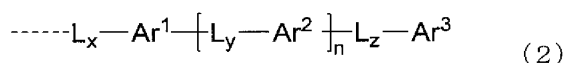
[0053] $R^2 \sim R^5$ 는 하기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

[0054] $R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

[0055] R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 하기 「치환기군 W」 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

[0056] $R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 하기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.

[0057] [화학식 4]



[0058] [상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1) 과의 결합손을 나타낸다.

[0060] n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0061] L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0062] L_x, L_y, L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, $-O-$, $-S-$, $-NR'-$, $-Si(R')_2-$, $-B(R')-$, $-C(=O)-$, $-P(=O)(R')-$, $-S(=O)_2-$, $-OSO_2-$, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C \equiv C-$, $-Si(R')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 하기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

[0063] Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복

소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0064] Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.
 Ar^3 은 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0065] [치환기군 W]

[0066] 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

[0067] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(-R')=C(-R')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(-R')_2$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

[0068] 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.

[0069] R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R'')_2$, $-OH$, $-SH$, $-CN$, $-NO_2$, $-Si(R'')_3$, $-B(OR'')_2$, $-C(=O)R''$, $-P(=O)(R'')_2$, $-S(=O)_2R''$, $-OSO_2R''$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

[0070] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(-R'')=C(-R'')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(-R'')_2$, $-C(=O)-$, $-NR''-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR''-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

[0071] 또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

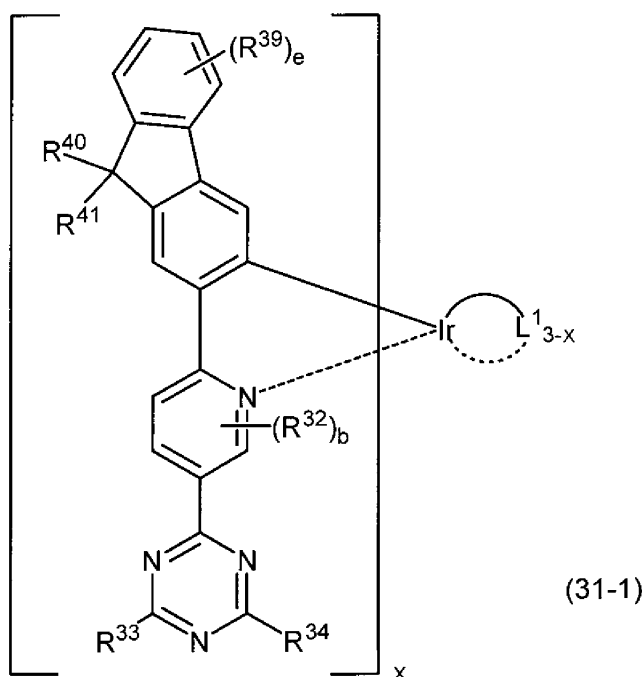
[0072] R'' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, $-CN$, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R'' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

[0073] [치환기군 Z]

[0074] 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.]

[0075] [2] 상기 식 (31) 로 나타내는 화합물이 하기 식 (31-1) 로 나타내는 화합물인, [1] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0076] [화학식 5]



[0077]

[0078] [상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0079] $R^{32} \sim R^{34}$, b , L^1 , x 는, 상기 식 (1) 에 있어서의 $R^{32} \sim R^{34}$, b , L^1 , x 와 각각 동일한 의미이다.

[0080] $R^{39} \sim R^{41}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. $R^{39} \sim R^{41}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. R^{39} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{39} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0081] e 는 0 ~ 4 의 정수이다.]

[0082] [3] 상기 식 (32) 중의 R^{36} 이, 벤젠 고리가 복수 연결된 기인, [1] 또는 [2] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

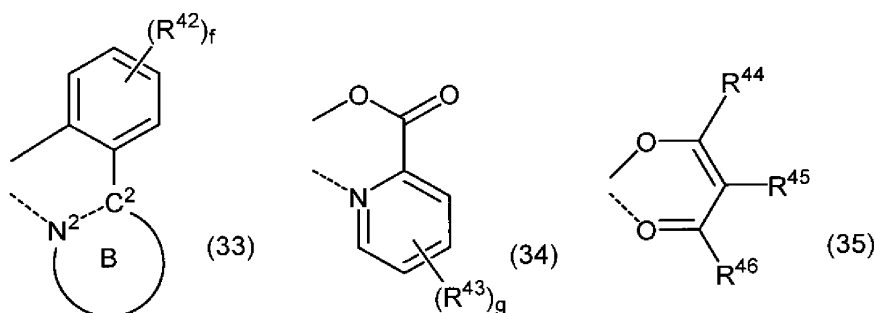
[0083] [4] 상기 식 (31) 중의 $R^{31} \sim R^{34}$ 가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기가, 알킬기, 아르알킬기, 헤테로아르알킬

기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아릴기, 또는, 헤테로아릴기인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0084] [5] 상기 식 (32) 중의 $R^{35} \sim R^{38}$ 이 추가로 갖고 있어도 되는 치환기가, 알킬기, 아르알킬기, 헤테로아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아릴기, 또는, 헤테로아릴기인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0085] [6] 상기 식 (31) 중의 x 가 2 이하이며, L^1 은 하기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0086] [화학식 6]



[0087]

[0088] [상기 식 (33) ~ (35) 중, R^{42} , R^{43} 은, 각각 독립적으로, 상기 식 (31) 에 있어서의 R^{31} 과 동일한 의미이고, R^{42} , R^{43} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

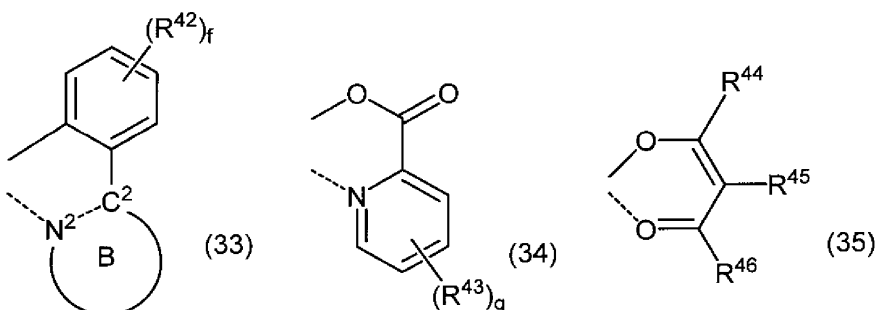
[0089] $R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 할로겐 원자이다.

[0090] f 는 0 ~ 4 의 정수이다. g 는 0 ~ 4 의 정수이다.

[0091] 고리 B 는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리, 벤조티아졸 고리, 또는 벤조옥사졸 고리이다. 고리 B 는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.]

[0092] [7] 상기 식 (32) 중의 y 가 2 이하이며, L^2 는 하기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0093] [화학식 7]



[0094]

[0095] [상기 식 (33) ~ (35) 중, R^{42} , R^{43} 은, 각각 독립적으로, 상기 식 (31) 에 있어서의 R^{31} 과 동일한 의미이고, R^{42} , R^{43} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0096] $R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄

소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 할로젠 원자이다.

[0097] f 는 0 ~ 4 의 정수이다. g 는 0 ~ 4 의 정수이다.

[0098] 고리 B 는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리, 벤조티아졸 고리, 또는 벤조옥사졸 고리이다. 고리 B 는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.]

[0099] [8] 상기 식 (31) 중의 a 가 1 이거나, 또는, 상기 식 (31) 중의 a 가 2 이상의 정수로서, 또한 이웃하는 R³¹ 이 서로 결합한 고리를 갖지 않는, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0100] [9] 상기 식 (31) 로 나타내는 화합물의 조성비가, 질량 환산에 있어서 상기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 상기 식 (1) 로 나타내는 화합물의 조성비의 5 분의 1 이상인, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0101] [10] 기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기층이, [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

[0102] [11] 상기 유기층이 발광층인, [10] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.

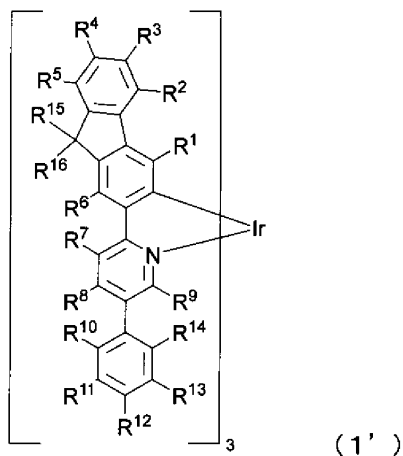
[0103] [12] [11] 에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.

[0104] [13] 추가로 용제를 포함하는, [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0105] [14] 기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, [13] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 성막법으로 발광층을 형성하는 공정을 포함하는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

[0106] [15] 하기 식 (1') 로 나타내는 이리듐 착물 화합물.

[0107] [화학식 8]



[0108]

[0109] [상기 식 (1') 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0110] R¹ ~ R¹⁶ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 R¹ ~ R¹⁶ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0111] R² ~ R⁵ 는 하기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

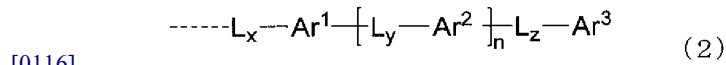
[0112] R¹, R⁶ ~ R¹⁰ 및 R¹⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

[0113] R¹⁵ 및 R¹⁶ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고

있어도 되는 치환기의 종류는 하기 「치환기군 W」에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

[0114] $R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 하기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.

[0115] [화학식 9]



[0117] 상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1') 과의 결합손을 나타낸다.

[0118] n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0119] L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0120] L_x , L_y , L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, -O-, -S-, -NR'-, -Si(R')₂-, -B(R')-, -C(=O)-, -P(=O)(R')-, -S(=O)₂-, -OSO₂-, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(R')=C(R')-, -C≡C-, -Si(-R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 하기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

[0121] Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0122] Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^3 은 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0123] [치환기군 W]

[0124] 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

[0125] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(R')=C(R')-, -C≡C-, -Si(-R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

[0126] 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.

[0127] R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R'')₂, -OH, -SH, -CN, -NO₂, -Si(R'')₃, -B(OR'')₂, -C(=O)R'', -P(=O)(R'')₂, -S(=O)₂R'', -OSO₂R'', 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은

고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알키닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

[0128] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(-R')=C(-R')-, -C≡C-, -Si(-R')₂-, -C(=O)-, -NR'-, -O-, -S-, -CONR'- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.

[0129] 또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

[0130] R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, -CN, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.

[0131] [치환기군 Z]

[0132] 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.]

[0133] [16] R¹¹ 이 상기 식 (2) 로 나타내는 구조인, [15] 에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0134] [17] R¹, R⁶ ~ R¹⁰ 및 R¹⁴ 는, 모두 수소 원자인, [15] 또는 [16] 에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0135] [18] R¹⁵ 및 R¹⁶ 이 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 8 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기인, [15] ~ [17] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물.

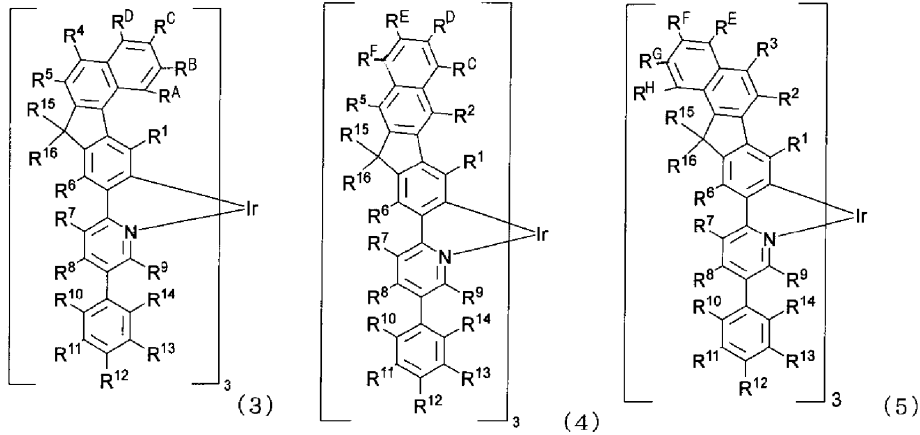
[0136] [19] 상기 식 (2) 에 있어서의 n 이 5 이하인, [15] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0137] [20] Ar¹ 및 Ar² 가 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 또한 Ar³ 이 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기인, [15] ~ [19] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0138] [21] Ar¹ 및 Ar² 가 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 되는 페닐렌기이며, 또한 Ar³ 이 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기를 치환기로서 갖고 있어도 되는 페닐기인, [20] 에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0139] [22] 상기 식 (1') 이, 하기 식 (3), 하기 식 (4) 또는 하기 식 (5) 로 나타내는, [15] ~ [21] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물.

[0140] [화학식 10]



[0141]

[0142] [식 (3) ~ (5) 에 있어서,

[0143] $R^1 \sim R^{16}$ 은 상기 식 (1') 에 있어서의 $R^1 \sim R^{16}$ 과 동일한 의미이고,

[0144] R^A 및 R^B 는 R^2 와 동일한 의미이고,

[0145] R^C 및 R^D 는 R^3 과 동일한 의미이고,

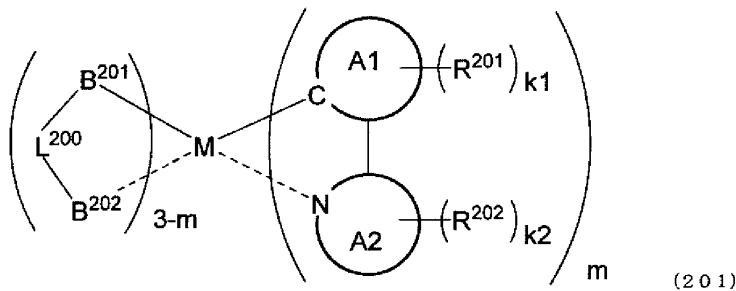
[0146] R^E 및 R^F 는 R^4 와 동일한 의미이고,

[0147] R^G 및 R^H 는 R^5 와 동일한 의미이다.]

[0148] [23] [15] ~ [22] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0149] [24] 추가로 하기 식 (201) 로 나타내는 인광 발광 재료를 포함하는, [23] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.

[0150] [화학식 11]



[0151]

[0152] [상기 식 (201) 중, M 은, 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속이고,

[0153] 고리 A1 은 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리 구조 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타내고,

[0154] 고리 A2 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다.

[0155] R^{201} , R^{202} 는 각각 독립적으로 상기 식 (202) 로 나타내는 구조이며, "*" 는 고리 A1 또는 고리 A2 와 결합하는 것을 나타낸다. R^{201} , R^{202} 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R^{201} , R^{202} 가 각각 복수 존재하는 경우, 그것들

은 동일해도 되고 상이해도 된다.

- [0156] Ar^{201} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타내고, Ar^{201} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0157] Ar^{202} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족 탄화수소 구조를 나타내고, Ar^{202} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0158] Ar^{203} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타내고, Ar^{203} 이 각각 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0159] 고리 A1 에 결합하는 치환기끼리, 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리, 또는 고리 A1 에 결합하는 치환기와 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.
- [0160] $B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 는, 아ни온성의 2 좌 배위자를 나타내고,
- [0161] B^{201} 및 B^{202} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 산소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, 이들 원자는 고리를 구성하는 원자여도 된다.
- [0162] L^{200} 은, 단결합, 또는, B^{201} 및 B^{202} 와 함께 2 좌 배위자를 구성하는 원자단을 나타낸다.
- [0163] $B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0164] $i1, i2$ 는 각각 독립적으로, 0 이상 12 이하의 정수를 나타내고,
- [0165] $i3$ 은, Ar^{202} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,
- [0166] j 는, Ar^{201} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,
- [0167] $k1, k2$ 는 각각 독립적으로, 고리 A1, 고리 A2 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이며,
- [0168] m 은 1 ~ 3 의 정수이다.]
- [0169] [25] 상기 식 (201) 에 있어서의 (고리 A1-고리 A2) 의 조합이, (벤젠 고리-피리딘 고리-트리아진 고리), (벤젠 고리-퀴놀린 고리), (벤젠 고리-퀴녹살린 고리), (벤젠 고리-퀴나졸린 고리), (벤젠 고리-이미다졸 고리), 또는 (벤젠 고리-벤조티아졸 고리) 인, [24] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.
- [0170] [26] 기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서,
- [0171] 상기 유기층이, [15] ~ [22] 중 어느 하나에 기재된 이리듐 착물 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.
- [0172] [27] 기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기층이, [23] ~ [25] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.
- [0173] [28] 상기 유기층이 발광층인, [26] 또는 [27] 에 기재된 유기 전계 발광 소자.
- [0174] [29] [26] ~ [28] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자를 갖는 표시 장치.
- [0175] [30] 추가로 유기 용제를 포함하는, [23] ~ [25] 중 어느 하나에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물.
- [0176] [31] 기관 상에, 양극 및 음극을 갖고, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 유기층을 갖는 유기 전계 발광 소자의 제조 방법으로서, 상기 유기층을, [30] 에 기재된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 성막법으로 형성하는 공정을 갖는, 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.
- [0177] [32] 상기 유기층이 발광층인, [31] 에 기재된 유기 전계 발광 소자의 제조 방법.

발명의 효과

- [0178] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 플루오렌 고리를 배위자에 포함하는 이리듐 착물을 어시스트 도펀트로서 함유하고, 이 어시스트 도펀트보다 최대 발광 파장이 장파장인 트리아진 고리를 갖는 이리듐 착물을 발광 도펀트로서 함유한다. 그 때문에, 종래보다 발광 효율이 높고, 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자의 제작이 가능하다. 특히 적색 소자에 있어서 습식 성막법에 의해 유기 전계 발광 소자의 제작이 가능하고, 종래보다 발광 효율이 높고, 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0179] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 어시스트 도펀트와 발광 도펀트에 동일 구조로서 플루오렌 고리를 배위자에 포함하는 이리듐 착물을 사용함으로써, 어시스트 도펀트로부터 발광 도펀트로의 에너지 이동을 최대한 살릴 수 있어, 보다 구동 수명이 긴 유기 전계 발광 소자의 제작이 가능하다.
- [0180] 본 발명의 이리듐 착물 화합물은, 높은 용제 용해성을 구비하고, 적색 유기 EL 소자의 어시스트 도펀트로서 사용됨으로써 그 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 또한 그 이리듐 착물 화합물을 발광 재료로서 사용한 경우에는, 효율이 높고, 또한 반치폭이 좁은 황록 ~ 황 ~ 등색으로 발광하는 유기 EL 소자를 제조할 수 있다.

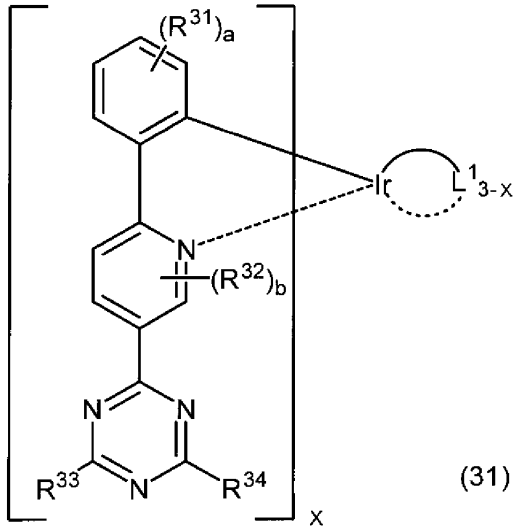
도면의 간단한 설명

- [0181] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0182] 이하에, 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니고, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0183] 본 명세서에 있어서, 수소 원자 (H) 에는, 그 동위체인 중수소 원자 (D) 를 포함하는 것으로 한다.
- [0184] 본 명세서에 있어서 (헤테로)아르알킬기, (헤테로)아릴옥시기, (헤테로)아릴기란, 각각 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아르알킬기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴옥시기, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기를 나타낸다. 「헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다」란, 아릴기, 아르알킬기 또는 아릴옥시기의 주골격 중의 아릴 골격을 형성하는 탄소 원자 중 1 또는 2 이상의 탄소 원자가 헤테로 원자로 치환되어 있는 것을 나타낸다. 헤테로 원자로는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자 등을 들 수 있고, 그 중에서도 내구성의 관점에서 질소 원자가 바람직하다.
- [0185] 본 명세서에 있어서, (헤테로)아릴기란, 단고리기, 2 ~ 4 고리 축합 고리기, 단고리 및/또는 2 ~ 4 고리 축합 고리기가 복수 연결된 기를 포함하는 의미로 사용된다.
- [0186] (헤테로)아릴기란, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 되는 아릴기, 즉, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내고, 아릴기란 방향족 탄화수소기이며, 헤테로아릴기란 방향족 복소 고리기이다.
- [0187] [유기 전계 발광 소자용 조성물]
- [0188] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 하기 식 (31) 로 나타내는 화합물과, 하기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것이다.
- [0189] [발광 도펀트]
- [0190] 발광 도펀트란, 후술하는 어시스트 도펀트로부터 여기 에너지를 수취하여, 여기 상태가 된 후에, 발광을 나타내는 도펀트이다.
- [0191] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 하기 식 (31) 로 나타내는 화합물을 포함하고, 이러한 화합물은 주로 발광 도펀트로서 기능한다. 식 (31) 로 나타내는 화합물은 1 종만이 포함되어 있어도 되고, 복수종이 포함되어 있어도 된다. 또, 발광 도펀트가 되는 화합물은 식 (31) 로 나타내는 화합물 이외의 발광 도펀트가 되는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 식 (31) 로 나타내는 화합물 이외의 발광 도펀트가 되는 화합물을 포함하는 경우, 발광 도펀트가 되는 화합물의 함계에 대해, 식 (31) 로 나타내는 화합물의 함계의 함 유량은 50 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 100 질량% 가 보다 바람직하다. 발광 도펀트는, 식 (31) 로 나타내는 화합물뿐인 것이 보다 바람직하다.
- [0192] [식 (31) 로 나타내는 화합물]

[0193] [화학식 12]



[0194]

[0195] 상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0196] R^{31} , R^{32} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0197] R^{31} , R^{32} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0198] R^{31} 이 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0199] a 는 0 ~ 4 의 정수이며, b 는 0 ~ 3 의 정수이다.

[0200] R^{33} , R^{34} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0201] R^{33} , R^{34} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0202] L^1 은 유기 배위자를 나타내고, x 는 1 ~ 3 의 정수이다.

[0203] $R^{31} \sim R^{34}$ 는 각각 독립적으로, 내구성의 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기 혹은 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 아르알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0204] $R^{31} \sim R^{34}$ 가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기는, 후술하는 치환기군 Z 에서 선택되는 치환기인 것이 바람직하다.

[0205] a 가 2 이상인 경우, 인접하는 2 개의 R^{31} 은 서로 결합하여 R^{31} 을 갖는 벤젠 고리에 축합하는 고리를 형성해도 된다.

[0206] R^{31} 이 복수 존재하고, 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하여 축합 고리를 형성한 것으로는, 예를 들어, 플루오렌 고리,

나프탈렌 고리, 디벤조티오펜 고리, 디벤조푸란 고리를 들 수 있다. 안정성의 관점에서는 특히, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0207] 발광 파장을 장파장화하는 관점에서는 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하여 고리를 형성한 것이 바람직하다.

[0208] 발광 파장을 장파장화하지 않는 관점에서는 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합하지 않고 고리를 형성한 것이 아닌 것이 바람직하다. 즉, 식 (31) 에 있어서의 a 가 1 이거나, 또는, a 가 2 이상, 또한 이웃하는 R^{31} 이 서로 결합한 고리를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0209] a 는 제조가 용이한 점에서 0 인 것이 바람직하고, 내구성 및 용해성이 높아지는 점에서는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다.

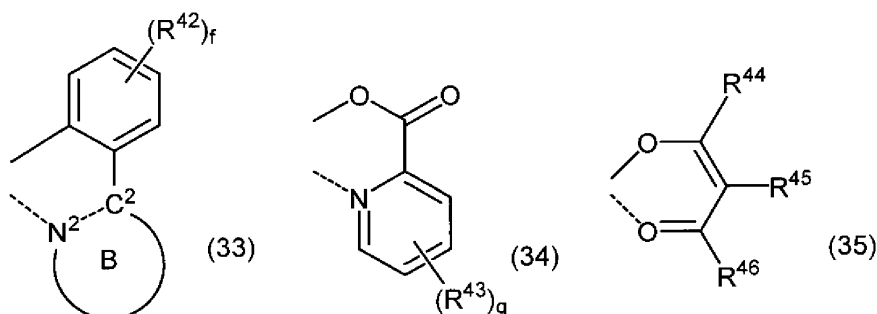
[0210] b 는 제조가 용이한 점에서 0 인 것이 바람직하고, 용해성이 높아지는 점에서는 1 인 것이 바람직하다.

[0211] 트리아진 고리를 포함하는 전자 수용성이 높은 구조가 많이 존재하고, LUMO 가 보다 안정화되는 점에서, x 는 2 또는 3 인 것이 바람직하고, 3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0212] L^1 은 유기 배위자이고, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 1 개의 2 좌 배위자이며, 보다 바람직하게는 하기 식 (33), 식 (34), 식 (35) 중에서 선택된다. 또한, 식 (33), 식 (34), 식 (35) 중의 파선은 배위 결합을 나타낸다. 식 (33), 식 (34), 식 (35) 에 있어서의 N^2 는 이 배위 결합이 고리 B 중의 질소 원자로부터 나와 있는 것을 나타내고, C^2 는 R^{42} 를 갖는 벤젠 고리가 결합하는 탄소 원자를 나타낸다. 2 개의 유기 배위자 L^1 이 존재하는 경우에는, 유기 배위자 L^1 은 서로 상이한 구조여도 된다. 또, x 가 3 일 때에는, L^1 은 존재하지 않는다.

[0213] 식 (31) 중의 x 가 2 이하인 경우, L^1 은 하기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0214] [화학식 13]



[0215]

[0216] 상기 식 (33), (34), (35) 중, R^{42} , R^{43} 은, 상기 식 (1) 에 있어서의 R^{31} 과 동일한 의미이다. 즉, R^{42} , R^{43} 은, R^{31} 로서 선택되는 치환기와 동일한 군에서 선택되고, 바람직한 예도 동일하며, 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. R^{42} , R^{43} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0217] $R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 할로겐 원자이다.

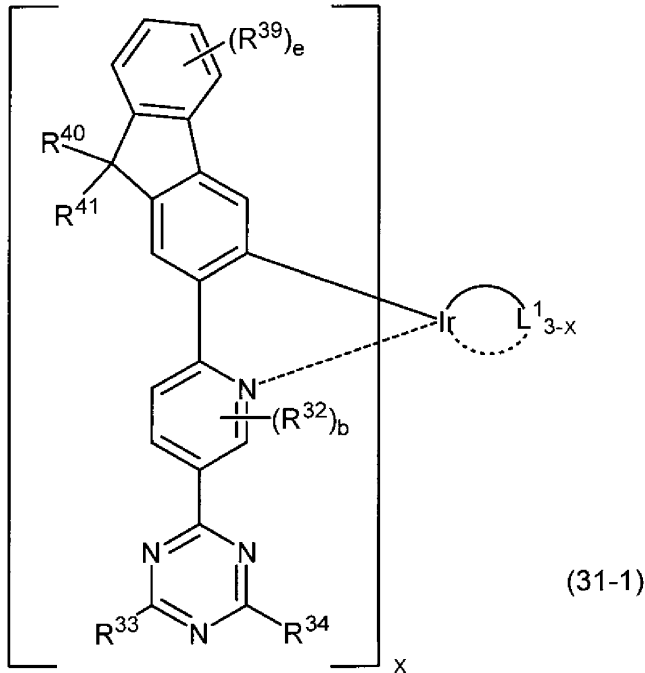
[0218] f 는 0 ~ 4 의 정수이다. g 는 0 ~ 4 의 정수이다.

[0219] 고리 B 는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴놀살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리, 벤조티아졸 고리, 또는 벤조옥사졸 고리이다. 고리 B 는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0220] R^{42} , R^{43} , 고리 B 가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기는, 후술하는 치환기군 Z 에서 선택되는 치환기인 것이 바람직하다.

- [0221] 바람직한 R^{42} , R^{43} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기이다. 여기서, 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기란, 단고리, 2 고리 축합 고리, 3 고리 축합 고리, 또는 단고리, 2 고리 축합 고리, 혹은 3 고리 축합 고리가 복수 연결된 기이다.
- [0222] f , g 는 제조가 용이한 점에서 0 인 것이 바람직하고, 용해성이 높아지는 점에서는 1 또는 2 인 것이 바람직하고, 1 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0223] $R^{44} \sim R^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 페닐기 또는 할로젠 원자를 나타내지만, 바람직하게는, R^{44} 와 R^{46} 은, 각각 독립적으로, 메틸기 또는 t -부틸기이고, R^{45} 는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 또는 페닐기이다.
- [0224] 고리 B 는, 내구성의 점에서, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리인 것이 바람직하고, 피리딘 고리인 것이 더욱 바람직하다.
- [0225] 고리 B 상의 수소 원자는, 내구성의 점 및 용해성이 높아지는 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기로 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0226] 고리 B 상의 수소 원자는, 제조 용이한 점에서는, 치환되어 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0227] 고리 B 상의 수소 원자는, 유기 전계 발광 소자로서 사용되었을 때에 여기자가 생성되기 쉬워지기 때문에, 발광 효율이 높아지는 점에서는, 치환기를 가져도 되는 페닐기 또는 나프틸기로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 페닐기 또는 나프틸기가 갖고 있어도 되는 치환기는, 후술하는 치환기군 Q 에서 선택되는 치환기가 바람직하다.
- [0228] 고리 B 는, 어시스트 도펀트 상에서 여기자가 생성되기 쉬워지기 때문에, 발광 효율이 높아지는 점에서는, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴녹살린 고리, 아자트리페닐렌 고리, 카르볼린 고리인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 내구성의 점 및 적색 발광을 나타내는 점에서, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴나졸린 고리인 것이 보다 바람직하다.
- [0229] 바람직한 고리 B 의 치환기는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기이다. 여기서, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기란, 단고리, 2 고리 축합 고리, 3 고리 축합 고리, 또는 단고리, 2 고리 축합 고리, 혹은 3 고리 축합 고리가 복수 연결된 기이다.
- [0230] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트는, a 가 2 이상이며, 인접하는 R^{31} 끼리가 결합하여 플루오렌 고리를 형성한 구조가 바람직하다. 그 중에서도, 식 (31-1) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0231] [화학식 14]



[0232]

[0233] 상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0234] $R^{32} \sim R^{34}$, b, L^1 , x 는, 상기 식 (31) 에 있어서의 $R^{32} \sim R^{34}$, b, L^1 , x 와 각각 동일한 의미이다.

[0235] $R^{39} \sim R^{41}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. $R^{39} \sim R^{41}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. R^{39} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{39} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0236] e 는 0 ~ 4 의 정수이다.

[0237] R^{39} 는, R^{31} 이 페닐기였던 경우의 R^{31} 로 치환되는 치환기이며, 바람직하게는 후술하는 치환기군 Q 에서 선택되는 치환기이다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기이다. 여기서, 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기란, 단고리, 2 ~ 4 고리 축합 고리, 또는 단고리 혹은 2 ~ 4 고리 축합 고리가 복수 연결된 기이다. 더욱 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기이며, 보다 더 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기이다.

[0238] R^{40} , R^{41} 은, R^{31} 의 일부 또는 R^{31} 이 메틸기였던 경우의 R^{31} 로 치환되는 치환기이며, 바람직하게는 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기이다. 여기서, 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소기란, 단고리, 2 ~ 4 고리 축합 고리, 또는 단고리 혹은 2 ~ 4 고리 축합 고리가 복수 연결된 기이다. 보다 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 또는 12 의 방향족 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 또는, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 6 의 방향족 탄화수소기이다. 여기서, 탄소수 6 의 방향족 탄화수소 구조는 벤젠 구조이며, 탄소수 12 의 방향족 탄화수소 구조는 비페닐 구조이다.

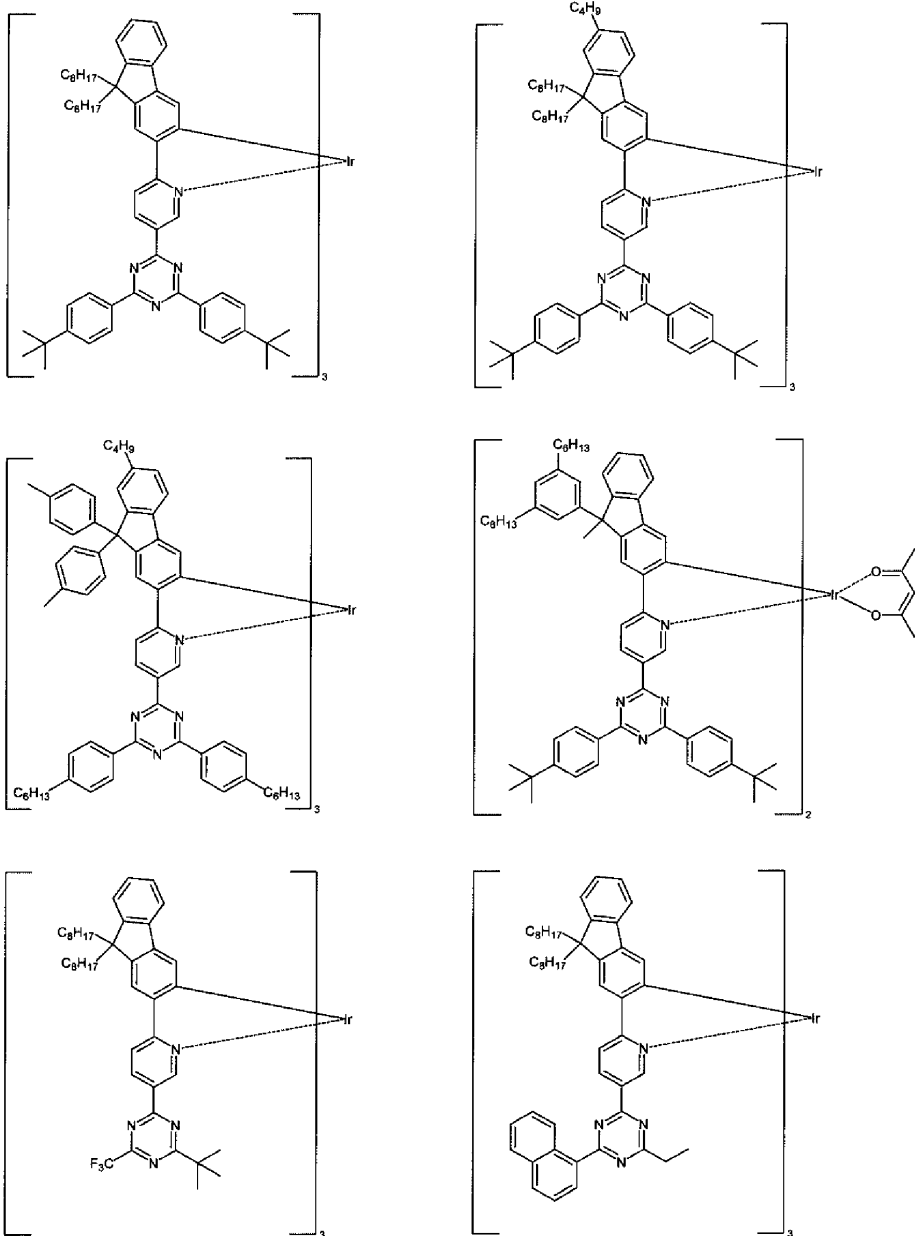
[0239] $R^{39} \sim R^{41}$ 에 있어서의 바람직한 알킬기의 구체예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 이소펜틸기, t-부틸기, 시클로헥실기, 2 에틸헥실기 등을 들 수 있

다.

- [0240] $R^{39} \sim R^{41}$ 에 있어서의 바람직한 방향족 탄화수소기의 구체예로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리, 비페닐기, 테르페닐기 등을 들 수 있다.
- [0241] R^{40} , R^{41} 에 있어서의 바람직한 알콕시기의 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 옥타데실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0242] <치환기군 Q>
- [0243] 치환기로는, 알킬기, 아르알킬기, 헤테로아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 아틸기, 또는, 헤테로아틸기를 사용할 수 있다.
- [0244] 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 아르알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 헤테로아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴옥시기, 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 탄소수 6 ~ 30 의 아틸기, 또는, 탄소수 3 ~ 30 의 헤테로아틸기이며, 보다 구체적으로는 후술하는 [치환기의 구체예]에 기재된 치환기이다.
- [0245] 더욱 바람직하게는, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴옥시기, 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아틸기이다.
- [0246] <치환기의 구체예>
- [0247] 상기 서술한 각 화합물 구조에 있어서의 치환기, 및, 상기 치환기군 Q 에 있어서의 치환기의 구체예는 이하와 같다.
- [0248] 상기 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로는, 직사슬, 분기 또는 고리형의 알킬기 중 어느 것이어도 된다. 보다 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 이소프로필기, 이소부틸기, 이소펜틸기, t-부틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸기, 에틸기, n-부틸기, n-헥실기, n-옥틸기 등의 직사슬의 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기가 바람직하다.
- [0249] 상기 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기는, 직사슬의 알킬기, 분기의 알킬기, 또는 고리형의 알킬기를 구성하는 수소 원자의 일부가 아틸기 또는 헤테로아틸기로 치환된 기를 가리킨다. 보다 구체적으로는, 2-페닐-1-에틸기, 쿠밀기, 5-페닐-1-펜틸기, 6-페닐-1-헥실기, 7-페닐-1-헵틸기, 테트라하이드로나프틸기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 5-페닐-1-펜틸기, 6-페닐-1-헥실기, 7-페닐-1-헵틸기가 바람직하다.
- [0250] 상기 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기의 구체예로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 헥실옥시기, 시클로헥실옥시기, 옥타데실옥시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 헥실옥시기가 바람직하다.
- [0251] 상기 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기의 구체예로는, 페녹시기, 4-메틸페닐옥시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 페녹시기가 바람직하다.
- [0252] 상기 탄소수 1 ~ 20 인 알킬실릴기는, 일부의 알킬기가 아틸기로 치환된 것이어도 되고, 그 구체예로는, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리이소프로필실릴기, 디메틸페닐실릴기, t-부틸디메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리이소프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, t-부틸디페닐실릴기가 바람직하다.
- [0253] 상기 탄소수 6 ~ 20 인 아릴실릴기의 구체예로는, 디페닐페리디실릴기, 트리페닐실릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 트리페닐실릴기가 바람직하다.
- [0254] 상기 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기의 구체예로는, 아세틸기, 프로피오닐기, 피발로일기, 카프로일기, 데카노일기, 시클로헥실카르보닐기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아세틸기, 피발로일기가 바람직하다.
- [0255] 상기 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기의 구체예로는, 벤조일기, 나프토일기, 안트라일기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 벤조일기가 바람직하다.

- [0256] 상기 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기의 구체예로는, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 디헥실아미노기, 디옥틸아미노기, 디시클로헥실아미노기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디메틸아미노기, 디시클로헥실아미노기가 바람직하다.
- [0257] 상기 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기의 구체예로는, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 디(4-톨릴)아미노기, 디(2,6-디메틸페닐)아미노기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디페닐아미노기, 디(4-톨릴)아미노기가 바람직하다.
- [0258] 상기 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기란, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 방향족 탄화수소기, 방향족 복소 고리, 복수의 방향족 탄화수소가 이어진 연결 방향족 탄화수소기, 복수의 방향족 복소 고리가 이어진 연결 방향족 복소 고리, 또는, 방향족 탄화수소 및 방향족 복소 고리가 각각 적어도 1 이상 임의로 연결된 기를 의미한다.
- [0259] 구체예로는, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 페릴렌 고리, 테트라센 고리, 피렌 고리, 벤즈피렌 고리, 크리센 고리, 트리페닐렌 고리, 플루오란텐 고리, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 디벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리, 디벤조티오펜 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사디아졸 고리, 인돌 고리, 카르바졸 고리, 피롤로이미다졸 고리, 피롤로피라졸 고리, 피롤로피롤 고리, 티에노피롤 고리, 티에노티오펜 고리, 프로피롤 고리, 프로푸란 고리, 티에노푸란 고리, 벤조이소옥사졸 고리, 벤조이소티아졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 신놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 페리미딘 고리, 퀴나졸린 고리, 퀴나졸리논 고리, 아줄렌 고리 등의 기를 들 수 있다. 복수의 방향족 탄화수소가 이어진 연결 방향족 탄화수소기로는, 비페닐기, 테르페닐기 등을 들 수 있다.
- [0260] (헤테로)아릴기 중에서도, 내구성의 관점에서, 1 개의 유리 원자가를 갖는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 디벤조푸란 고리, 디벤조티오펜 고리, 카르바졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리가 바람직하고, 그 중에서도, 1 개의 유리 원자가를 갖고, 탄소수가 1 ~ 8 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 페난트렌 고리 등의 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 또는, 1 개의 유리 원자가를 갖고, 탄소수가 1 ~ 4 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 피리딘 고리가 보다 바람직하고, 1 개의 유리 원자가를 갖고, 탄소수가 1 ~ 8 의 알킬기로 치환되어 있어도 되는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 페난트렌 고리 등의 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0261] 화합물에 있어서의 기가 복수의 치환기를 갖고 있는 경우, 이들 치환기의 조합으로는, 예를 들어 아릴기와 알킬기의 조합, 아릴기와 아르알킬기의 조합, 또는, 아릴기와 알킬기와 아르알킬기의 조합을 사용할 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 아릴기와 아르알킬기의 조합으로는, 예를 들어, 페닐기, 비페닐기 또는 테르페닐기와 5-페닐-1-펜틸기 또는 6-페닐-1-헥실기의 조합을 사용할 수 있다.
- [0262] 이하에, 실시예에 나타난 것 이외의 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0263] [화학식 15]



[0264]

[0265] [어시스트 도펀트]

[0266] 어시스트 도펀트란, 발광 도펀트보다 최대 발광 파장이 단파장이며, 어시스트 도펀트가 여기 상태가 되었을 경우, 보다 여기 에너지가 작은 발광 도펀트에 에너지를 건네주는 도펀트이다.

[0267] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 하기 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하고, 이러한 화합물은 주로 어시스트 도펀트로서 기능한다. 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물은, 전술한 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물보다 최대 발광 파장이 단파장이다. 이 때문에, 식 (32) 또는 식 (1) 로 나타내는 어시스트 도펀트가 여기 상태가 되었을 경우, 보다 여기 에너지가 작은 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트의 에너지 이동이 일어난다. 이 결과, 발광 도펀트가 여기 상태가 된 후에, 발광 도펀트로부터의 발광이 관측된다.

[0268] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 식 (32) 로 나타내는 화합물은 1 종만 포함되어 있어도 되고, 복수종 포함되어 있어도 된다.

[0269] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 식 (1) 로 나타내는 화합물은 1 종만 포함되어 있어도 되고, 복수종 포함되어 있어도 된다.

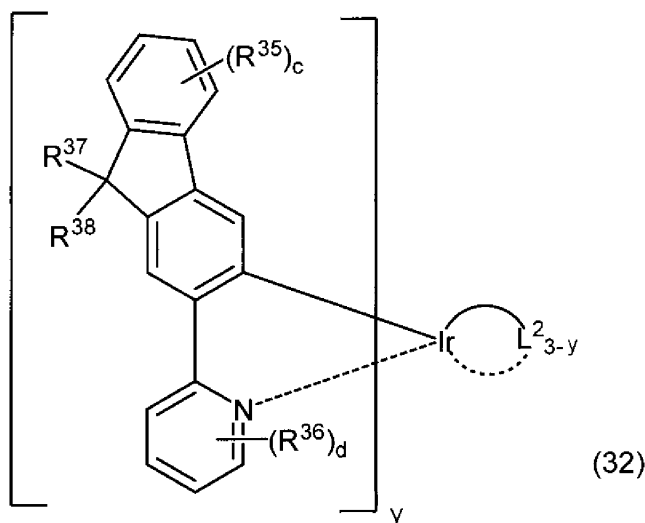
[0270] 이하에 있어서, 발광 도펀트로서 식 (31) 로 나타내는 화합물을 포함하고, 어시스트 도펀트로서 식 (32) 로 나타내는 화합물을 포함하는 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을, 「실시형태 I」 이라고 칭하고, 발광 도펀트로서 식 (31) 로 나타내는 화합물을 포함하고, 어시스트 도펀트로서 식 (1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 「실시형태 II」 라고 칭한다.

[0271] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 식 (32) 로 나타내는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상과, 식 (1) 로 나타내는 화합물의 1 종 또는 2 종 이상이 포함되어 있어도 된다.

[0272] 어시스트 도펀트가 되는 화합물은 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물 이외의 어시스트 도펀트가 되는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 그 경우에는, 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 합계에 대해, 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물의 합계의 함유량은 50 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 100 질량% 가 보다 바람직하다. 즉, 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물뿐인 것이 보다 바람직하다.

[0273] [식 (32) 로 나타내는 화합물]

[화학식 16]



[0275]

[0276] 상기 식 중, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0277] $R^{35} \sim R^{38}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴옥시기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬실릴기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴실릴기, 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기, 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기이다. 이들 기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0278] $R^{35} \sim R^{38}$ 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0279] R^{35} 가 복수 존재하는 경우, 이웃하는 R^{35} 가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0280] c, d 는, 각각 독립적으로, 0 ~ 4 의 정수이다.

[0281] L^2 는 유기 배위자를 나타내고, y 는 1 ~ 3 의 정수이다.

[0282] R^{35} , R^{37} , R^{38} 은 각각 독립적으로, 내구성의 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기 혹은 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기 또는 탄소수 3 ~ 20 의 (헤테로)아릴기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 아르알킬기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기인 것이 더욱 바람직하다.

[0283] R^{35} , R^{37} , R^{38} 이 추가로 갖고 있어도 되는 치환기는, 전술한 치환기군 Q 에서 선택되는 치환기인 것이 바람직하다.

[0284] c 가 2 이상인 경우, 인접하는 2 개의 R^{35} 는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0285] R^{36} 은, 내구성의 점에서, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 7 ~ 40 의 (헤테로)아르알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴아미노기, 또는 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 탄소수 3 ~ 30 의 (헤테로)아릴기란, 단고리, 2 ~ 4 고리 축합 고리, 또는 단고리 혹은 2 ~ 4 고리 축합 고리가 복수 연결된 기이다. 더욱 바람직하게는, 벤젠 고리가 복수 연결된 기이다.

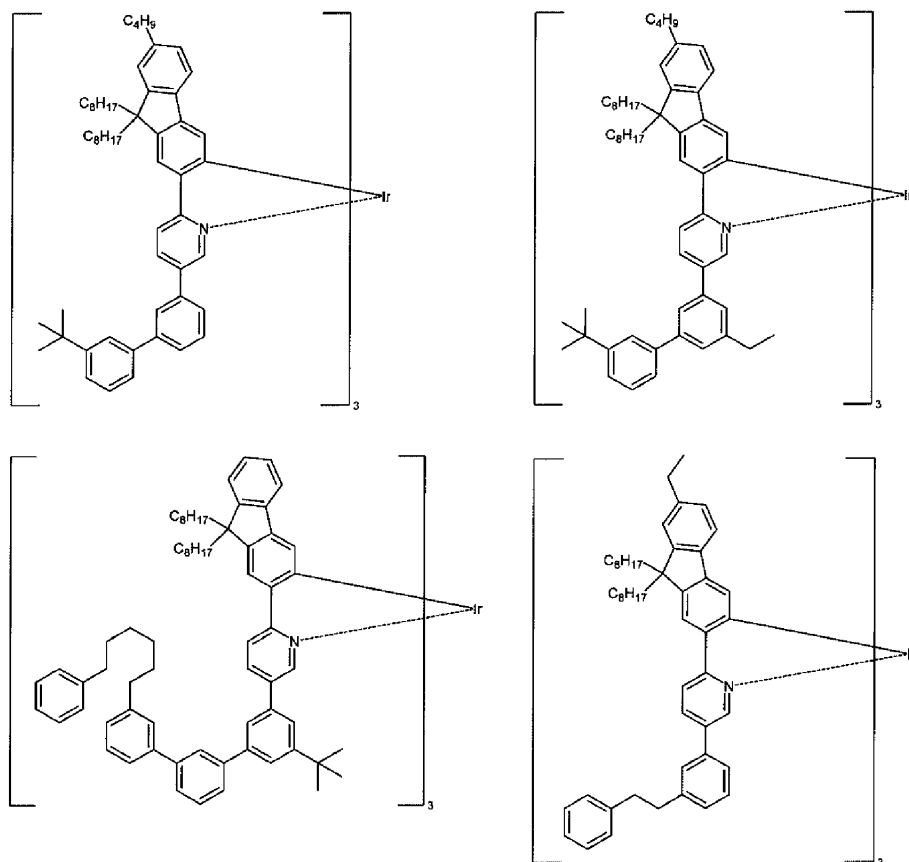
[0286] 트리아진 고리를 포함하는 전자 수용성이 높은 구조가 많이 존재하고, LUMO가 보다 안정화되는 점에서, y 는 2 또는 3 인 것이 바람직하고, 3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0287] L^2 는 유기 배위자이고, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 1 개의 2 좌 배위자이며, 보다 바람직한 예는, L^1 의 바람직한 예로서 나타낸 것과 동일하다. 또한, 2 개의 유기 배위자 L^2 가 존재하는 경우에는, 유기 배위자 L^2 는 서로 상이한 구조여도 된다. 또, y 가 3 일 때에는, L^2 는 존재하지 않는다.

[0288] 식 (32) 중의 y 가 2 이하인 경우, L^2 는 상기 식 (33), 식 (34), 및 식 (35) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 것이 바람직하다.

[0289] 이하에, 실시예에 나타낸 것 이외의 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 어시스트 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물의 바람직한 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0290] [화학식 17]



[0291]

[0292] [실시형태 I 의 최대 발광 파장]

[0293] 본 실시형태 I 에 있어서의 화합물의 최대 발광 파장의 측정 방법을 이하에 나타낸다.

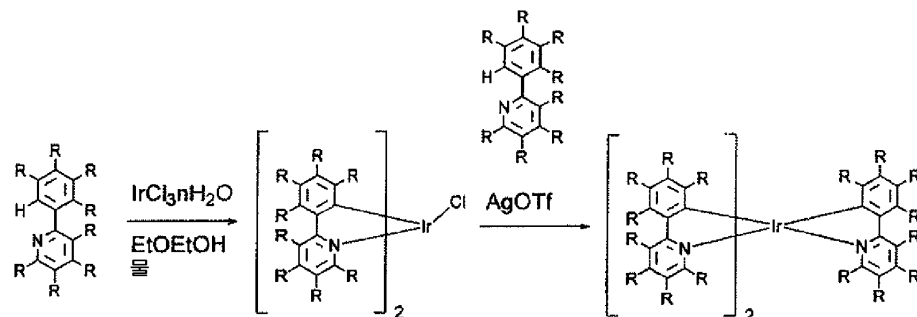
- [0294] 화합물의 최대 발광 파장은, 재료를 유기 용제에 용해시킨 용액의 포토루미네선스 스펙트럼, 또는 재료 단독의 박막의 포토루미네선스 스펙트럼으로부터 구할 수 있다.
- [0295] 용액의 포토루미네선스의 경우에는, 상온하에서, 2-메틸테트라하이드로푸란에, 화합물을 농도 1×10^{-4} mol/L 이하로 용해한 용액에 대해, 분광 광도계 (하마마츠 포토닉스사 제조 유기 EL 양자 수율 측정 장치 C9920-02) 로 인광 스펙트럼을 측정한다. 얻어진 인광 스펙트럼 강도의 최대치를 나타내는 파장을, 최대 발광 파장으로 한다.
- [0296] 박막의 포토루미네선스의 경우에는, 재료를 진공 증착 또는 용액 도포하여 박막을 제작하고, 분광 광도계 (히타치사 제조 분광 형광 광도계 F-7000) 로 포토루미네선스를 측정하고, 얻어진 발광 스펙트럼 강도의 최대치를 나타내는 파장을, 최대 발광 파장으로 한다.
- [0297] 발광 도펀트에 사용하는 식 (31) 로 나타내는 화합물 및 어시스트 도펀트에 사용하는 식 (32) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장은, 동일한 수법으로 구해 비교하는 것이 필요하다.
- [0298] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 어시스트 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물은, 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물에 비해, 최대 발광 파장이 단파장이다.
- [0299] 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장은, 580 nm 이상이 바람직하고, 590 nm 이상이 보다 바람직하고, 600 nm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 700 nm 이하가 바람직하고, 680 nm 이하가 보다 바람직하다. 식 (31) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장이 이 범위임으로써, 유기 전계 발광 소자로서 적합한 적색 발광 재료의 바람직한 색을 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0300] 어시스트 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장과, 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장은, 10 nm 이상, 예를 들어 10 nm 이상 100 nm 이하 떨어져 있음으로써, 효율적인 에너지의 수수를할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0301] 이 관점에서, 어시스트 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장은, 670 nm 이하가 바람직하고, 650 nm 이하가 보다 바람직하고, 610 nm 이하가 더욱 바람직하다. 한편, 480 nm 이상이 바람직하고, 530 nm 이상이 보다 바람직하다. 식 (32) 로 나타내는 화합물의 최대 발광 파장이 이 범위임으로써, 유기 전계 발광 소자로서 적합한 적색 발광 재료의 바람직한 색을 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0302] [실시형태 I 의 이리듐 착물 화합물의 합성 방법]
- [0303] 실시형태 I 의 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 어시스트 도펀트 및 발광 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물 및 식 (31) 로 나타내는 화합물은, 함께 이리듐 착물 화합물이다. 이들 이리듐 착물 화합물의 합성 방법을 이하에 나타낸다.
- [0304] 이리듐 착물 화합물의 배위자는, 이미 알려진 방법의 조합 등에 의해 합성될 수 있다. 배위자의 합성은, 아릴보론산류와 할로젠화테트라아릴류의 스즈키-미야우라 커플링 반응, 2-포르틸 또는 아실아닐린류 혹은 서로 오르토 위치에 있는 아실-아미노피리딘류 등과의 Friedlaender 고리화 반응 (Chem. Rev. 2009, 109, 2652, 또는, Organic Reactions, 1982, 28 (2), 37-201) 등 이미 알려진 반응에 의해 합성할 수 있다.
- [0305] 이리듐 착물 화합물은, 상기에서 얻어지는 배위자와 염화이리듐 n 수화물 등을 원료로 하여, 이미 알려진 방법의 조합에 의해 합성할 수 있다. 이하에 설명한다.
- [0306] 이리듐 착물 화합물의 합성 방법으로는, 알기 쉽게 하기 위해서 페닐피리딘 배위자를 예로서 사용한 하기 식 [A] 에 나타내는 바와 같은 염소 가교 이리듐 2 핵 착물을 경유하는 방법 (M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550), 하기 식 [B] 에 나타내는 바와 같은 2 핵 착물로부터 추가로 염소 가교를 아세틸아세토네이트와 교환시켜 단핵 착물로 변환시킨 후 목적물을 얻는 방법 (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) 등을 예시할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0307] 예를 들어, 하기 식 [A] 로 나타내는 전형적인 반응의 조건은 이하와 같다. 또한, 본 명세서에 있어서, 화학식 중의 Et 란 에틸기를 의미하고, Tf 란 트리플루오로메틸술포닐기를 의미한다.
- [0308] 제 1 단계로서, 제 1 배위자 2 당량과 염화이리듐 n 수화물 1 당량의 반응에 의해 염소 가교 이리듐 2 핵 착물을 합성한다. 용매는 통상 2-에톡시에탄올과 물의 혼합 용매가 사용되지만, 무용매 혹은 다른 용매를 사용

해도 된다. 배위자를 과잉량 사용하거나, 염기 등의 첨가제를 사용하거나 하여 반응을 촉진할 수도 있다. 염소 대신에 브롬 등 다른 가교성 음이온 배위자를 사용할 수도 있다.

[0309] 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상은 0 °C 이상이 바람직하고, 50 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 250 °C 이하가 바람직하고, 150 °C 이하가 보다 바람직하다. 반응 온도가 이 범위임으로써 부생물이나 분해 반응을 수반하는 일 없이 목적으로 하는 반응만이 진행되어, 높은 선택성이 얻어지는 경향이 있다.

[0310] [화학식 18]

[A]



[0311]

[0312] 2 단계제는, 트리플루오로메탄술포산염과 같은 할로젠 이온 포착제를 첨가하여 제 2 배위자와 접촉시킴으로써 목적으로 하는 착물을 얻는다. 용매는 통상 에톡시에탄올 또는 디글라임이 사용되지만, 배위자의 종류에 따라 무용매 혹은 다른 용매를 사용할 수 있고, 복수의 용매를 혼합하여 사용할 수도 있다. 할로젠 이온 포착제를 첨가하지 않아도 반응이 진행되는 경우가 있으므로 반드시 필요하지는 않지만, 반응 수율을 높여, 보다 양자 수율이 높은 페이셜 이성체를 선택적으로 합성하려면 그 포착제의 첨가가 유리하다. 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상 0 °C ~ 250 °C 의 범위에서 실시된다.

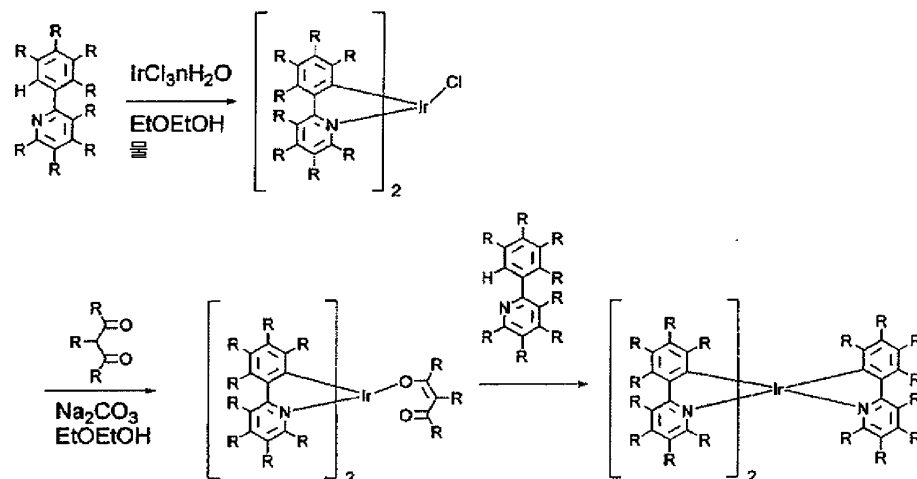
[0313] 하기 식 [B] 로 나타내는 전형적인 반응 조건을 설명한다.

[0314] 제 1 단계의 2 핵 착물은 식 [A] 와 동일하게 합성할 수 있다.

[0315] 제 2 단계는, 그 2 핵 착물에 아세틸아세톤과 같은 1,3-디온 화합물을 1 당량 이상, 및, 탄산나트륨과 같은 그 1,3-디온 화합물의 활성 수소를 인발할 수 있는 염기성 화합물을 1 당량 이상 반응시킴으로써, 1,3-디오나토 배위자가 배위하는 2 핵 착물로 변환한다. 통상 원료의 2 핵 착물을 용해할 수 있는 에톡시에탄올이나 디클로로메탄 등의 용매가 사용되지만, 배위자가 액상인 경우에는 무용매로 실시할 수도 있다. 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상은 0 °C ~ 200 °C 의 범위 내에서 실시된다.

[0316] [화학식 19]

[B]



[0317]

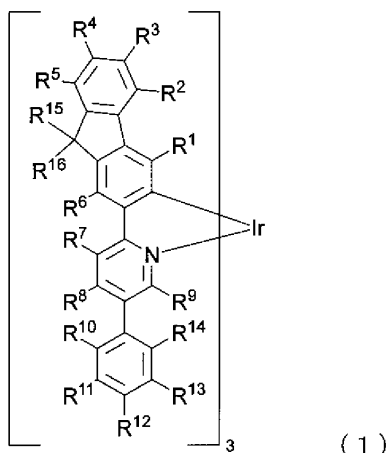
[0318] 제 3 단계는, 제 2 배위자를 1 당량 이상 반응시킨다. 용매의 종류와 양은 특별히 제한은 없고, 제 2 배위

자가 반응 온도에서 액상인 경우에는 무용매여도 된다. 반응 온도도 특별히 제한은 없지만, 반응성이 약간 부족하기 때문에 100 ℃ ~ 300 ℃ 의 비교적 고온하에서 반응시키는 경우가 많다. 그 때문에, 글리세린 등 고비점의 용매가 바람직하게 사용된다.

[0319] 최종 반응 후에는 미반응 원료나 반응 부생물 및 용매를 제거하기 위해서 정제를 실시한다. 통상적인 유기 합성 화학에 있어서의 정제 조작을 적용할 수 있지만, 상기 비특허문헌에 기재된 바와 같이 주로 순상의 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제가 실시된다. 전개액에는 헥산, 헵탄, 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산에틸, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메탄올의 단일 또는 혼합액을 사용할 수 있다. 정제는 조건을 바꾸어 복수회 실시해도 된다. 그 밖의 크로마토그래피 기술, 예를 들어 역상 실리카 겔 크로마토그래피, 사이즈 배제 크로마토그래피, 페이퍼 크로마토그래피나, 분액 세정, 재침전, 재결정, 분체의 현탁 세정, 감압 건조 등의 정제 조작을 필요에 따라 실시할 수 있다.

[0320] [식 (1) 로 나타내는 화합물]

[0321] [화학식 20]



[0322]

[0323] 상기 식 (1) 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0324] $R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 $R^1 \sim R^{16}$ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

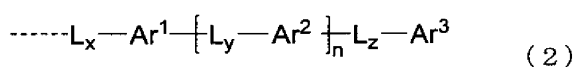
[0325] $R^2 \sim R^5$ 는 하기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

[0326] $R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

[0327] R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 하기 「치환기군 W」 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

[0328] $R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 하기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.

[0329] [화학식 21]



[0330]

[0331] 상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1) 과의 결합손을 나타낸다.

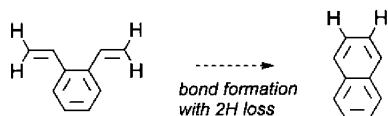
[0332] n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0333] L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

- [0334] L_x , L_y , L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, $-O-$, $-S-$, $-NR'-$, $-Si(R')_2-$, $-B(R')-$, $-C(=O)-$, $-P(=O)(R')-$, $-S(=O)_2-$, $-OSO_2-$, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(R')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 하기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.
- [0335] Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0336] Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^3 은 추가로 하기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.
- [0337] [치환기군 W]
- [0338] 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알키닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.
- [0339] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(R')_2$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.
- [0340] 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.
- [0341] R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R'')_2$, $-OH$, $-SH$, $-CN$, $-NO_2$, $-Si(R'')_3$, $-B(OR'')_2$, $-C(=O)R''$, $-P(=O)(R'')_2$, $-S(=O)_2R''$, $-OSO_2R''$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알키닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.
- [0342] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알키닐기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R'')=C(R'')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(R'')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR''-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR''-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

- [0343] 또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로 아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.
- [0344] R' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, -CN, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 1 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다. 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.
- [0345] [치환기군 Z]
- [0346] 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R')₂, -CN, -NO₂, -OH, -SH, -COOR', -C(=O)R', -C(=O)NR', -P(=O)(R')₂, -S(=O)R', -S(=O)₂R', -OS(=O)₂R', -SiR'₃, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.
- [0347] <메커니즘>
- [0348] 식 (1) 로 나타내는 이리듐 착물 화합물은 종래 재료에 비해 높은 용제 용해성을 가짐과 동시에, 이 이리듐 착물 화합물을 사용한 적색 유기 EL 소자의 발광 효율과 구동 수명을 향상시킬 수 있다. 그 이유는 이하와 같이 추측된다.
- [0349] 식 (1) 로 나타내는 화합물의 배위자의 주구조인 2-플루오레닐-5-페닐피리딘 골격은 직선성이 높고, HOMO 와 LUMO 의 중첩이 매우 크다고 생각된다. 이 이리듐 착물 화합물의 여기 상태로부터의 완화 속도가 빠른 것이 예상되고, 사실, 용액의 PL 양자 수율은 다른 유사 구조에 비해서도 동등한 값을 나타내고 있다. 더불어, 이 이리듐 착물 화합물의 발광 스펙트럼의 반치폭은 다른 유사 구조에 비해 매우 좁다. 이는, 주피크의 기가 되는, 여기 상태로부터 최저의 기저 상태로의 천이가 보다 많이 일어나는 것을 시사하고 있고, 적색 도펀트로의 에너지 이동이 빨라, 보다 효과적으로 일어난다고 생각된다. 에너지 이동이 느리면 유기 EL 소자의 구동시에 있어서, 어시스트 도펀트 상에서의 여기 삼중항끼리의 충돌 (Triplet-triplet annihilation) 이나 여기 삼중항과 정공의 충돌 (Triplet-polaron quenching) 등 발광과는 다른 상이한 소광 과정에 의해, 여기 상태가 열로 변하기 때문에 효율이 저하되고, 또, 동시에 생성되는 보다 높은 에너지 상태로부터의 화학 결합의 해리를 수반하는 분해 반응이 일어나기 때문에 구동 수명이 저하되는 원인이 되지만, 본 발명의 이리듐 착물 화합물에서는 이 문제가 해소된다. 또한 식 (2) 로 나타내는 구조를 특정한 위치에 도입함으로써, 주구조에 미치는 영향을 최저한도로 억제하여, 본 발명의 바람직한 특징과 높은 용제 용해성을 양립시킬 수 있게 되어 있다고 생각된다.
- [0350] <치환기 R¹ ~ R¹⁶>
- [0351] 식 (1) 중의 치환기 R¹ ~ R¹⁶ 의 종류에 대해서는, 각 치환 위치에 있어서의 특성에 대한 영향이 상이하기 때문에, 각각 상이하다. 각 치환기는, 목적으로 하는 발광 파장의 정밀한 제어나 사용하는 용제와의 상성, 유기 EL 소자로 하는 경우의 호스트 화합물, 및 적색 발광 화합물과의 상성 등을 고려하여 최적의 종류를 선택할 수 있다. 또, 하기 식에 예시되는 바와 같이, 이웃하는 2 개의 치환기가 각각 수소 원자 1 개를 잃으면서 결합함으로써, 고리를 형성해도 된다.

[0352] [화학식 22]



[0353]

[0354] <치환기 $R^2 \sim R^5$ >

[0355] 치환기 $R^2 \sim R^5$ 의 위치는 배위자의 구조를 크게 왜곡하는 요인이 적고, 또, HOMO가 분포하는 플루오렌 고리의 전자 상태를 크게 변화시킬 수 있기 때문에, 그 적절한 선택은 매우 중요하다. 치환기 $R^2 \sim R^5$ 로 통상 선택되는 종류는 이하의 [치환기군 W]이다.

[0356] [치환기군 W]

[0357] 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.

[0358] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C \equiv C-$, $-Si(R')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

[0359] 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 각각 독립적으로, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다.

[0360] R' 에 대해서는 후술한다.

[0361] 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기의 예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, n-옥틸기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 알킬기의 경우, 탄소수가 지나치게 너무 많으면 착물을 고도로 차폐해 버려 내구성이 손상되기 때문에, 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 더욱 바람직하고, 8 이하가 가장 바람직하다. 단, 분기 알킬기의 경우에는, 차폐 효과가 직사슬 알킬기나 고리형 알킬기와 비교해서 크기 때문에, 탄소수는 8 이하가 가장 바람직하다.

[0362] 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기의 예로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, n-부톡시기, n-헥실옥시기, 이소프로필옥시기, 시클로헥실옥시기, 2-에톡시에톡시기, 2-에톡시에톡시기 에톡시기 등을 들 수 있다. 내구성의 관점에서, 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 가장 바람직하다.

[0363] 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기의 예로는, 메틸티오기, 에틸티오기, n-프로필티오기, n-부틸티오기, n-헥실티오기, 이소프로필티오기, 시클로헥실티오기, 2-메틸부틸티오기, n-헥실티오기 등을 들 수 있다. 내구성의 관점에서, 탄소수는 1 이상이 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 가장 바람직하다.

[0364] 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기의 예로는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 헵테

닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로옥테닐기 등을 들 수 있다. 내구성의 관점에서, 탄소수는 2 이상이 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 가장 바람직하다.

[0365] 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기의 예로는, 에틸닐기, 프로피오닐기, 부틸닐기, 펜틸닐기, 헥실닐기, 헵틸닐기, 옥틸닐기 등을 들 수 있다. 내구성의 관점에서, 탄소수는 2 이상이 바람직하고, 또, 30 이하가 바람직하고, 20 이하가 보다 바람직하고, 12 이하가 가장 바람직하다.

[0366] 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기 및 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기는, 단일의 고리 혹은 축합 고리로서 존재하고 있어도 되고, 하나의 고리에 또 다른 종류의 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기가 결합 혹은 축환되어 생기는 기여도 된다.

[0367] 이들 예로는, 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 벤조안트라세닐기, 페난트레닐기, 벤조페난트레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 플루오란테닐기, 페틸레닐기, 벤조피레닐기, 벤조플루오란테닐기, 나프타세닐기, 펜타세닐기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 디하이드로페난트레닐기, 디하이드로피레닐기, 테트라히드로피레닐기, 인데노플루오레닐기, 푸틸기, 벤조푸틸기, 이소벤조푸틸기, 디벤조푸라닐기, 티오펜기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 피롤릴기, 인돌릴기, 이소인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조카르바졸릴기, 인돌로카르바졸릴기, 인데노카르바졸릴기, 피리딜기, 신놀릴기, 이소신놀릴기, 아크리딜기, 페난트리딜기, 페노티아디닐기, 페녹사디닐기, 피라졸릴기, 인다졸릴기, 이미다졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 나프토이미다졸릴기, 페난트로이미다졸릴기, 피리딘이미다졸릴기, 옥사졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 나프토옥사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 피리미딜기, 벤조피리미딜기, 피리다지닐기, 퀴놀살리닐기, 디아자안트라세닐기, 디아자피레닐기, 피라지닐기, 페녹사디닐기, 페노티아디닐기, 나프틸리디닐기, 아자카르바졸릴기, 벤조카르볼리닐기, 페난트볼리닐기, 트리아졸릴기, 벤조트리아졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 트리아지닐기, 2,6-디페닐-1,3,5-트리아진-4-일기, 테트라졸릴기, 푸리닐기, 벤조티아디아졸릴기 등을 들 수 있다.

[0368] 용제 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 기의 탄소수는 5 이상이며, 또, 50 이하인 것이 바람직하고, 40 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0369] 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기의 예로는, 페녹시기, 메틸페녹시기, 나프톡시기, 메톡시페녹시기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 아릴옥시기의 탄소수는 5 이상이며, 또, 30 이하가 바람직하고, 25 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.

[0370] 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기의 예로는, 페닐티오기, 메틸페닐티오기, 나프틸티오기, 메톡시페닐티오기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 아릴티오기의 탄소수는 5 이상이며, 또, 30 이하가 바람직하고, 25 이하가 보다 바람직하고, 20 이하가 가장 바람직하다.

[0371] 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기의 예로는, 1,1-디메틸-1-페닐메틸기, 1,1-디(n-부틸)-1-페닐메틸기, 1,1-디(n-헥실)-1-페닐메틸기, 1,1-디(n-옥틸)-1-페닐메틸기, 페닐메틸기, 페닐에틸기, 3-페닐-1-프로필기, 4-페닐-1-n-부틸기, 1-메틸-1-페닐에틸기, 5-페닐-1-n-프로필기, 6-페닐-1-n-헥실기, 6-나프틸-1-n-헥실기, 7-페닐-1-n-헵틸기, 8-페닐-1-n-옥틸기, 4-페닐시클로헥실기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 아르알킬기의 탄소수는 5 이상이며, 또, 40 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0372] 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기의 예로는, 1,1-디메틸-1-(2-피리딜)메틸기, 1,1-디(n-헥실)-1-(2-피리딜)메틸기, (2-피리딜)메틸기, (2-피리딜)에틸기, 3-(2-피리딜)-1-프로필기, 4-(2-피리딜)-1-n-부틸기, 1-메틸-1-(2-피리딜)에틸기, 5-(2-피리딜)-1-n-프로필기, 6-(2-피리딜)-1-n-헥실기, 6-(2-피리미딜)-1-n-헥실기, 6-(2,6-디페닐-1,3,5-트리아진-4-일)-1-n-헥실기, 7-(2-피리딜)-1-n-헵틸기, 8-(2-피리딜)-1-n-옥틸기, 4-(2-피리딜)시클로헥실기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 헤테로아르알킬기의 탄소수는 5 이상이며, 또, 50 이하인 것이 바람직하고, 40 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0373] 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기의 예로는, 디페닐아미노기, 페닐(나프틸)아미노기, 디(비페닐)아미노기, 디(p-터페닐)아미노기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 디아릴아미노기의 탄소수는 10 이상이며, 또, 36 이하인 것이 바람직하고, 30 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0374] 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기의 예로는, 페닐(2-피리딜)아미노, 페닐(2,6-디페닐-1,3,5-트리아진-4-일)아미노기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 아릴헤테로아릴아미노기의 탄소수는 10 이상이며, 또, 36 이하인 것이 바람직하고, 30 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 이하인 것이

가장 바람직하다.

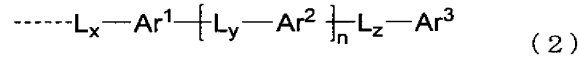
- [0375] 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기로는, 디(2-피리딜)아미노기, 디(2,6-디페닐-1,3,5-트리아진-4-일)아미노기 등을 들 수 있다. 용해성과 내구성의 밸런스의 관점에서, 이들 디헤테로아릴아미노기의 탄소수는 10 이상이며, 또, 36 이하인 것이 바람직하고, 30 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0376] <R'>
- [0377] R' 는, 수소 원자, F, Cl, Br, I, -N(R'')₂, -OH, -SH, -CN, -NO₂, -Si(R'')₃, -B(OR'')₂, -C(=O)R'', -P(=O)(R'')₂, -S(=O)₂R'', -OSO₂R'', 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기 또는 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다.
- [0378] R' 가 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0379] 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 알케닐기 및 그 알킬닐기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 -CH₂- 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 -CH₂- 기가, -C(-R'')=C(-R'')-, -C≡C-, -Si(-R'')₂-, -C(=O)-, -NR''-, -O-, -S-, -CONR''- 혹은 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 -CN 으로 치환되어 있어도 된다.
- [0380] 또, 그 방향족 탄화수소기, 그 방향족 복소 고리기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기 및 그 디헤테로아릴아미노기는, 추가로 1 개 이상의 R'' 로 치환되어 있어도 된다.
- [0381] R'' 에 대해서는 후술한다.
- [0382] 또, 2 개 이상의 인접하는 R' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향 탄화수소 또는 복소 방향족의, 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다.
- [0383] <R''>
- [0384] R'' 는 각각 독립적으로, 수소 원자, F, -CN, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기에서 선택된다.
- [0385] 2 개 이상의 인접하는 R'' 가 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여, 지방족, 방향족 탄화수소, 또는 복소 방향족의, 단고리 혹은 축합 고리를 형성해도 된다. R'' 가 복수 존재하는 경우, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0386] 치환기 R² ~ R⁵ 의 보다 바람직한 종류는, 내구성의 관점에서, 수소 원자, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 2 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알케닐기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기이며, 더욱 바람직한 종류는, 수소 원자, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기이며, 가장 바람직한 종류는, 수소 원자, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기이다.

- [0387] <치환기 R^1 , $R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} >
- [0388] 치환기 R^1 , $R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 에 벌기한 치환기를 도입해 버리면, 플루오렌-피리딘-벤젠 고리의 평면성이 크게 손상되어, π 공액의 평면성이 없어져 버린다. 그 때문에, 이들 치환기의 종류는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 F이며, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.
- [0389] <치환기 R^{15} 및 R^{16} >
- [0390] 치환기 R^{15} 및 R^{16} 은 플루오렌의 다리목 위치의 치환기이기 때문에, 적절한 치환기의 종류를 선택함으로써, 이리듐 착물 화합물의 용해성을 향상시킬 뿐만 아니라, 이리듐 원자 및 플루오렌 부분에 분포하는 HOMO를 적절히 차폐하고, 또한 전자 공여성 또는 전자 구인성 치환기를 도입하여 HOMO의 에너지 상태를 제어함으로써, 어시스트 도펀트로서의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0391] 치환기 R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 60 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 [치환기군 W]에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.
- [0392] 치환기 R^{15} 및 R^{16} 의 탄소수가 지나치게 많으면, HOMO를 크게 차폐해 버려, 정공이나 전자를 수용하기 어려워지는 경향이 있다. R^{15} 및 R^{16} 이 수소 원자이면, 반응성이 높은 교두위가 산화를 받아 열화가 진행되기 쉬워진다. 이 때문에, R^{15} 및 R^{16} 의 더욱 바람직한 종류로는, 탄소수 1 이상 10 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 탄화수소기, 탄소수 5 이상 20 이하의 방향족 복소 고리기, 탄소수 5 이상 20 이하의 아르알킬기 또는 탄소수 5 이상 20 이하의 헤테로아르알킬기이며, 특히 바람직하게는, 탄소수 1 이상 8 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 12 이하의 아르알킬기 또는 탄소수 5 이상 12 이하의 헤테로아르알킬기이며, 가장 바람직하게는, 탄소수 1 이상 8 이하의 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기이다. 그들 중에서도, 메틸기가 가장 바람직하다.
- [0393] <치환기 $R^{11} \sim R^{13}$ >
- [0394] 치환기 $R^{11} \sim R^{13}$ 가운데, 하나는 후술하는 식 (2)로 나타내는 구조이다. 골격 구조를 많게 하여 용해성을 향상시키는 관점에서, R^{11} 또는 R^{13} 중 어느 것이 식 (2)로 나타내는 구조인 것이 보다 바람직하고, R^{11} 이 식 (2)로 나타내는 구조인 것이 가장 바람직하다. 식 (2)의 상세한 것은 후술한다. 잔여의 2개의 치환기의 바람직한 종류는, 하기 치환기군 Z이다.
- [0395] [치환기군 Z]
- [0396] 수소 원자, F, Cl, Br, I, $-N(R')_2$, $-CN$, $-NO_2$, $-OH$, $-SH$, $-COOR'$, $-C(=O)R'$, $-C(=O)NR'$, $-P(=O)(R')_2$, $-S(=O)R'$, $-S(=O)_2R'$, $-OS(=O)_2R'$, $-SiR'_3$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기, 탄소수 10 이상 40 이하의 아릴헤테로아릴아미노기, 또는, 탄소수 10 이상 40 이하의 디헤테로아릴아미노기에서 선택된다. 그 알킬기, 그 알콕시기, 그 알킬티오기, 그 아릴옥시기, 그 아릴티오기, 그 아르알킬기, 그 헤테로아르알킬기, 그 디아릴아미노기, 그 아릴헤테로아릴아미노기, 그 디헤테로아릴아미노기는 하나 이상의 R' 로 치환되어 있어도 된다. R' 는, 상기 [치환기군 W]에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.
- [0397] 내구성과 용해성의 관점에서, 바람직한 치환기의 종류는, 수소 원자, F, $-N(R')_2$, $-CN$, $-OH$, $-SH$, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알콕시기, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬티오기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴옥시기, 탄소수 5 이상 40 이하의 아릴티오기, 탄소수 10 이상 40 이하의 디아릴아미노기이고, 보다 바람직한 종류는, 수

소 원자, F, $-N(R')_2$, $-CN$ 또는 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기이며, 그 중에서도 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기가 바람직하다.

[0398] <식 (2)>

[0399] [화학식 23]



[0401] 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1) 과의 결합손을 나타낸다. n 은 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 5 의 정수를 나타낸다. n 이 5 이하이면, 본 발명의 이리듬 착물 화합물을 어시스트 도펀트로서 사용하는 경우에 바람직한 특성인 정공 수송성을 충분히 높게 유지할 수 있다. L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0402] $\langle L_x, L_y, L_z \rangle$

[0403] L_x, L_y, L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, $-O-$, $-S-$, $-NR'-$, $-Si(R')_2-$, $-B(R')-$, $-C(=O)-$, $-P(=O)(R')-$, $-S(=O)_2-$, $-OSO_2-$, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다.

[0404] 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않는 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(R')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 로 치환되어 있어도 된다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다. 그 알킬렌기의 구체적인 종류는, [치환기군 W] 에서 예시한 알킬기 가운데, 탄소수 범위가 합치하고, 또한, 그들 1 개의 기로부터 추가로 수소 원자 1 개를 제거하여 생기는 2 개의 기이다.

[0405] $\langle Ar^1, Ar^2 \rangle$

[0406] Ar^1 및 Ar^2 는 각각, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0407] 통상 사용되는 고리의 종류는, 푸란 고리, 피롤 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 벤젠 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리이다. 내구성의 관점에서, 바람직한 고리의 종류는 6 원 고리이고, 보다 바람직하게는 벤젠 고리 또는 피리딘 고리이며, 더욱 바람직하게는 벤젠 고리이다. 즉, Ar^1, Ar^2 는 페닐렌기인 것이 바람직하다. 또한 용해성의 관점에서, 벤젠 고리에 있어서의 바람직한 결합 부위는 1,2-결합 또는 1,3-결합이며, 가장 바람직한 부위는 1,3-결합이다.

[0408] Ar^1 및 Ar^2 가 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는, [치환기군 Z] 이다. 내구성을 해치지 않고 용해성을 향상시키는 관점에서 보다 바람직한 치환기의 종류는, 수소 원자, F, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기이며, 가장 바람직한 치환기의 종류는, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기이다.

[0409] $\langle Ar^3 \rangle$

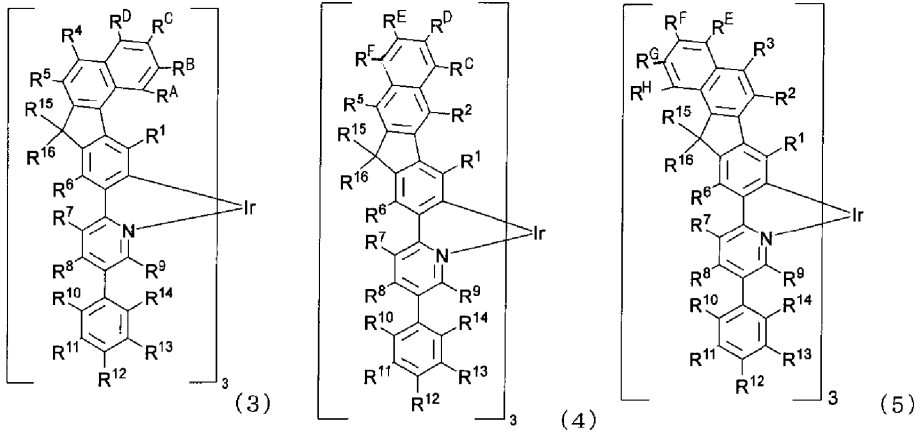
[0410] 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. 통상 사용되는 고리의 종류는, 푸란 고리, 피롤 고리, 티오펜 고리, 이미다졸 고리, 트리아졸 고리, 벤젠 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리이다. 내구성의 관점에서, 바람직한 고리의 종류는 6 원 고리이고, 보다 바람직하게는 벤젠 고리 또는 피리딘 고리이며, 더욱 바람직하게는 벤젠 고리이다. 즉, Ar^3 은 페닐기인 것이 바람직하다. Ar^3 이 갖고 있어도 되는 치환기는, [치환기군 Z] 로부터 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이다. 내구성을 해치지 않고 용해성을 향상시키는 관점에서 보다 바람직한 치환기의 종류는, 수소 원자, F, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기이며, 가장 바람직한 치환기의 종류는, 수소 원자, 또는 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기

다.

<적합 양태>

특히 상기 식 (1) 은, 하기 식 (3), 하기 식 (4) 또는 하기 식 (5) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[화학식 24]



식 (3) ~ (5) 에 있어서,

R¹ ~ R¹⁶ 은 상기 식 (1) 에 있어서의 R¹ ~ R¹⁶ 과 동일한 의미이고,

R^A 및 R^B 는 R² 와 동일한 의미이고,

R^C 및 R^D 는 R³ 과 동일한 의미이고,

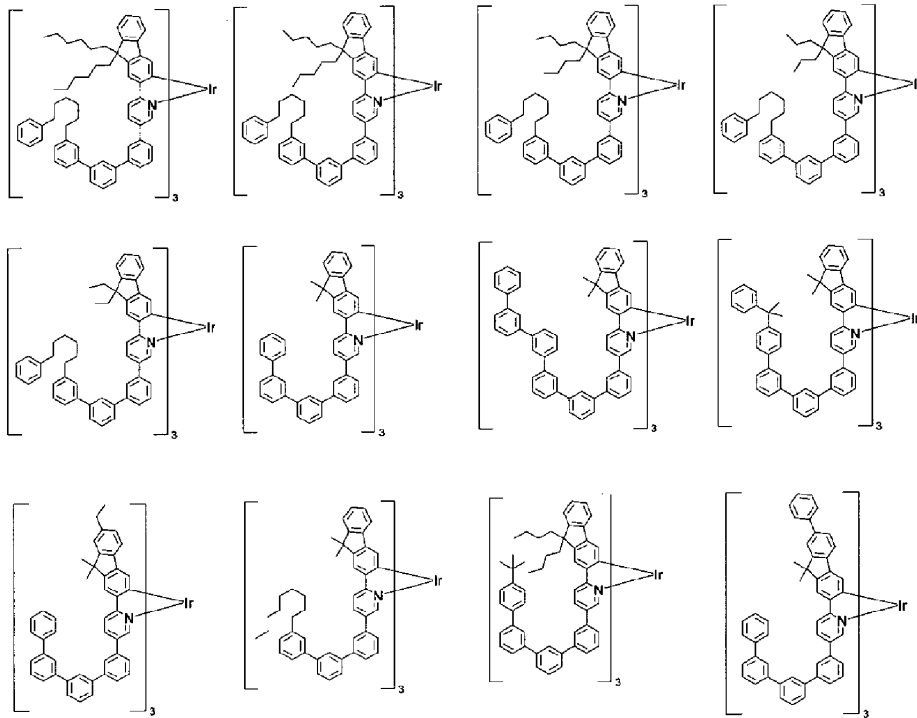
R^E 및 R^F 는 R⁴ 와 동일한 의미이고,

R^G 및 R^H 는 R⁵ 와 동일한 의미이다.

<구체예>

이하에, 후술하는 실시예에 나타난 것 이외의 본 발명의 식 (1) 로 나타내는 화합물의 구체예를 나타내지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

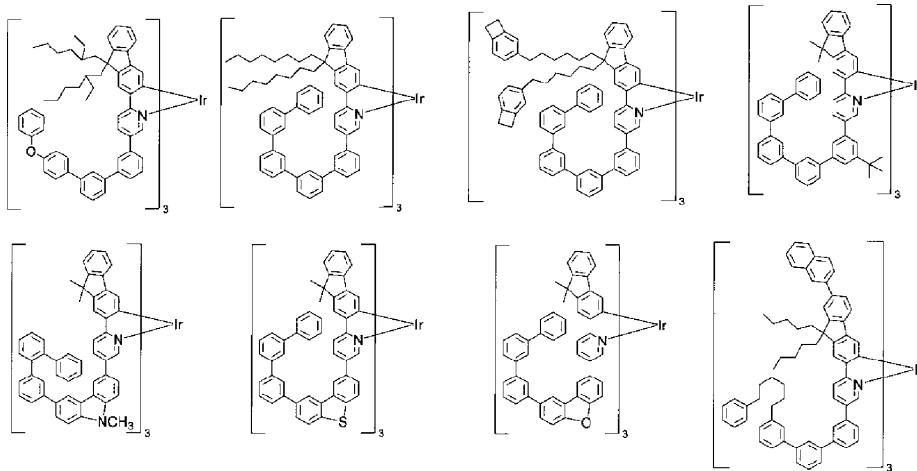
[0423] [화학식 25]



[0424]

[0425] 조합하여 사용하는 적색 발광 재료 등의 발광 도펀트의 종류에 따라 어시스트 도펀트로서 구해지는 물성이 변화되는 경우가 있기 때문에, 하기 구체예와 같이 치환기를 도입함으로써 물성을 조정할 수 있다.

[0426] [화학식 26]



[0427]

[0428] <실시형태 II의 용액에 있어서의 최대 발광 파장의 측정 방법>

[0429] 식 (1)로 나타내는 화합물의 용액에 있어서의 최대 발광 파장의 측정 방법은 이하와 같다.

[0430] 실온하에서, 톨루엔에, 이리듐 착물 화합물을 농도 1×10^{-4} mol/L 이하로 용해한 용액에 대해, 분광 광도계 (하마마츠 포토닉스사 제조 유기 EL 양자 수율 측정 장치 C9920-02)로 인광 스펙트럼을 측정한다. 얻어진 인광 스펙트럼 강도의 최대치를 나타내는 파장을, 본 발명에 있어서의 최대 발광 파장으로 간주한다.

[0431] 식 (1)로 나타내는 화합물이 나타내는 최대 발광 파장은, 하한은 통상 530 nm 이상, 바람직하게는 550 nm 이상, 더욱 바람직하게는 570 nm 이상이다. 상한은 함께 사용하는 적색 발광 도펀트가 나타내는 최대 발광 파장 이하인 것이 바람직하다.

[0432] <실시형태 II의 식 (1)로 나타내는 화합물의 합성 방법>

[0433] 식 (1) 로 나타내는 화합물의 배위자는, 할로젠화플루오렌이나 2-브로모-5-요오드피리딘 등의 빌딩 블록을 사용하고, 미야우라 · 이시아마 붕소화 반응 또는 하트윅 · 미야우라 C-H 붕소화 반응에 의해 붕산에스테르로 변환하고, 이들 중간체와 할로젠화아릴의 스즈키-미야우라 커플링 반응에 의해 골격을 구축해 나갈 수 있다. 그 밖의 이미 알려진 방법을 조합함으로써, 다양한 치환기가 도입된 배위자를 합성할 수 있다.

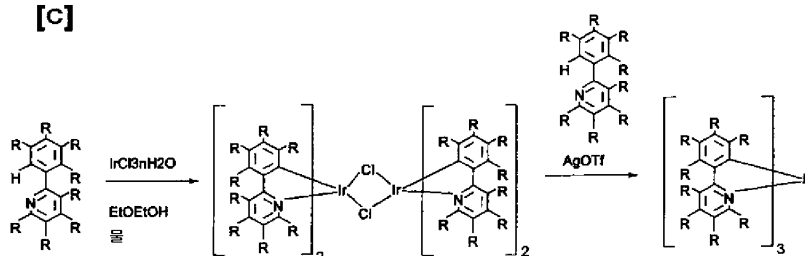
[0434] 식 (1) 로 나타내는 화합물의 합성 방법에 대해서는, (알기 쉽게 하기 위해서 페닐피리딘 배위자를 예로서 사용하였다) 하기 식 [C] 에 나타내는 바와 같은 염소 가교 이리듐 2 핵 착물을 경유하는 방법 (M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel, Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550), 하기 식 [D] 2 핵 착물로부터 추가로 염소 가교를 아세틸아세토네이트와 교환시켜 단핵 착물로 변환시킨 후 목적물을 얻는 방법 (S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Borz, B. Mui, R. Bau, M. Thompson, Inorg. Chem., 2001, 40, 1704-1711) 등을 예시할 수 있다. 또한, 배위자와 트리스(아세틸아세토나토)이리듐 (III) 착물을 글리세린 중 고온에서 반응시키고, 직접 호모-트리스시클로메탈화이리듐 착물을 얻는 방법 (K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, Inorg. Chem., 1991, 30, 1685-1687) 을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0435] 예를 들어, 하기 식 [C] 로 나타내는 전형적인 반응의 조건은 이하와 같다. 제 1 단계로서, 배위자 2 당량과 염화이리듐 n 수화물 1 당량의 반응에 의해 염소 가교 이리듐 2 핵 착물을 합성한다. 용매는 통상 2-에톡시에탄올과 물의 혼합 용매가 사용되지만, 무용매 혹은 다른 용매를 사용해도 된다. 배위자를 과잉량 사용하거나, 염기 등의 첨가제를 사용하여 반응을 촉진할 수도 있다. 염소 대신에 브롬 등 다른 가교성 음이온 배위자를 사용할 수도 있다.

[0436] 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상은 0 °C 이상이 바람직하고, 50 °C 이상이 보다 바람직하다. 또, 250 °C 이하가 바람직하고, 150 °C 이하가 보다 바람직하다. 이들 범위임으로써 부생물이나 분해 반응을 수반하는 일 없이 목적으로 하는 반응만이 진행되어, 높은 선택성이 얻어지는 경향이 있다.

[0437] [화학식 27]

[C]



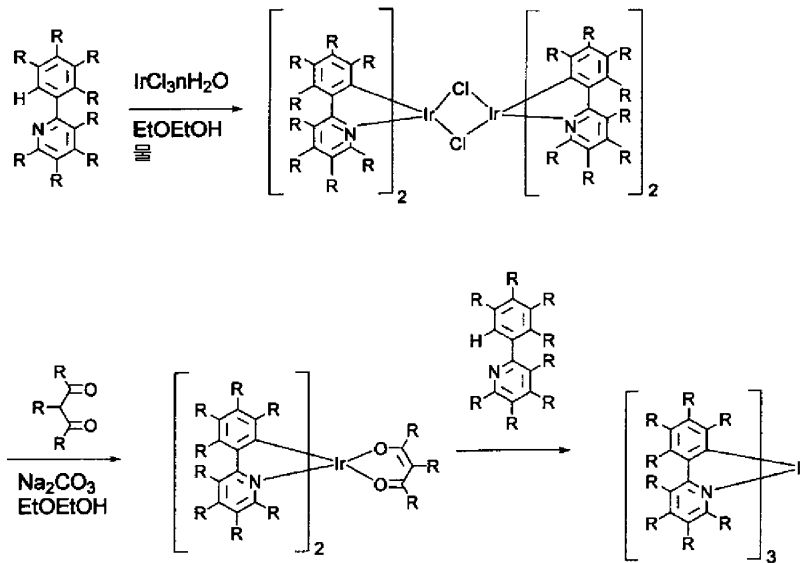
[0438]

[0439] 2 단계째는, 트리플루오로메탄술폰산염과 같은 할로젠 이온 포착제를 첨가하고 새롭게 첨가된 배위자와 접촉시킴으로써 목적으로 하는 착물을 얻는다. 용매는 통상 에톡시에탄올 또는 디글라임이 사용되지만, 배위자의 종류에 따라 무용매 혹은 다른 용매를 사용할 수 있고, 복수의 용매를 혼합하여 사용할 수도 있다. 할로젠 이온 포착제를 첨가하지 않아도 반응이 진행되는 경우가 있으므로 반드시 필요하지는 않지만, 반응 수율을 높여, 보다 양자 수율이 높은 페이지설 이성체를 선택적으로 합성하려면 그 포착제의 첨가가 유리하다. 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상 0 °C ~ 250 °C 의 범위에서 실시된다.

[0440] 또, 하기 식 [D] 로 나타내는 전형적인 반응 조건을 설명한다. 제 1 단계의 2 핵 착물은 식 [C] 와 동일하게 합성할 수 있다. 제 2 단계는, 그 2 핵 착물에 아세틸아세톤과 같은 1,3-디온 화합물을 1 당량 이상, 및, 탄산나트륨과 같은 그 1,3-디온 화합물의 활성 수소를 인발할 수 있는 염기성 화합물을 1 당량 이상 반응시킴으로써, 1,3-디오나토 배위자가 배위하는 단핵 착물로 변환한다. 통상 원료의 2 핵 착물을 용해할 수 있는 에톡시에탄올이나 디글로로메탄 등의 용매가 사용되지만, 배위자가 액상인 경우 무용매로 실시할 수도 있다. 반응 온도에 특별히 제한은 없지만, 통상은 0 °C ~ 200 °C 의 범위 내에서 실시된다.

[0441] [화학식 28]

[D]



[0442]

[0443] 제 3 단계는, 배위자를 1 당량 이상 반응시킨다. 용매의 종류와 양은 특별히 제한은 없고, 배위자가 반응 온도에서 액상인 경우에는 무용매여도 된다. 반응 온도도 특별히 제한은 없지만, 반응성이 약간 부족하기 때문에 100 ℃ ~ 300 ℃ 의 비교적 고온하에서 반응시키는 경우가 많다. 그 때문에, 글리세린 등 고비점의 용매가 바람직하게 사용된다.

[0444] 최종 반응 후에는 미반응 원료나 반응 부생물 및 용매를 제거하기 위해서 정제를 실시한다. 통상적인 유기 합성 화학에 있어서의 정제 조작을 적용할 수 있지만, 상기 비특허문헌에 기재된 바와 같이 주로 순상의 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제가 실시된다. 전개액에는 헥산, 헵탄, 디클로로메탄, 클로로포름, 아세트산에틸, 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메탄올의 단일 또는 혼합액을 사용할 수 있다. 정제는 조건을 바꾸어 복수회 실시해도 된다. 그 밖의 크로마토그래피 기술(역상 실리카 겔 크로마토그래피, 사이즈 배제 크로마토그래피, 페이퍼 크로마토그래피)이나, 분액 세정, 재침전, 재결정, 분체의 현탁 세정, 감압 건조 등의 정제 조작을 필요에 따라 실시할 수 있다.

[0445] [식 (31) 로 나타내는 화합물과 식 (32) 로 나타내는 화합물 또는 식 (1) 로 나타내는 화합물의 조성비]

[0446] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 통상, 습식 성막법으로 층이나 막을 형성하기 위해서 사용되고, 특히 유기 전계 발광 소자의 발광층을 형성하기 위해서 사용되는 것이 바람직하다.

[0447] 유기 전계 발광 소자용 조성물에 있어서의, 발광 도펀트의 함유량은, 통상 0.01 질량% 이상, 바람직하게는 0.1 질량% 이상이며, 또, 통상 20 질량% 이하, 바람직하게는 10 질량% 이하이다. 발광 도펀트의 함유량을 이 범위로 함으로써, 그 조성물을 유기 전계 발광 소자 용도에 사용했을 경우에, 여기 에너지가 인접하는 층, 예를 들어, 정공 수송층이나 정공 저지층으로 이동하는 경우가 적고, 또, 여기자끼리의 상호 작용에 의해 소광하는 경우가 적어지기 때문에, 발광 효율을 높일 수 있다. 발광 도펀트의 함유량이란, 통상, 식 (31) 로 나타내는 화합물의 합계의 함유량이다.

[0448] 유기 전계 발광 소자용 조성물에 있어서의, 어시스트 도펀트의 함유량은, 통상 0.005 질량% 이상, 바람직하게는 0.05 질량% 이상이며, 또, 통상 10 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이하이다. 어시스트 도펀트의 함유량을 이 범위로 함으로써, 그 조성물을 유기 전계 발광 소자 용도에 사용했을 경우에, 인접하는 층, 예를 들어, 정공 수송층이나 정공 저지층으로부터 발광층으로, 효율적으로 정공이나 전자의 주입이 행해져, 구동 전압을 저감할 수 있다.

[0449] 어시스트 도펀트의 함유량이란, 통상, 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물의 합계의 함유량이다.

[0450] 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 식 (32) 로 나타내는 어시스트 도펀트가 되는 화합물이 1 종만 포함되어 있어

도 되고, 2 종 이상 조합되어 포함되어 있어도 된다. 단, 2 종 이상이 포함되는 경우, 모든 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장은, 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장에 비해 단파장이다. 또, 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트가 되는 화합물이 2 종 이상 포함되어 있는 경우, 모든 발광 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장보다, 모든 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장이 단파장이다.

[0451] 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 식 (1) 로 나타내는 어시스트 도펀트가 되는 화합물이 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 포함되어 있어도 된다. 단, 2 종 이상이 포함되는 경우, 모든 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장은, 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장에 비해 단파장이다. 또, 식 (31) 로 나타내는 발광 도펀트가 되는 화합물이 2 종 이상 포함되어 있는 경우, 모든 발광 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장보다, 모든 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 최대 발광 파장이 단파장이다.

[0452] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 있어서의, 발광 도펀트가 되는 식 (31) 로 나타내는 화합물의 조성비 (질량%) 는, 어시스트 도펀트가 되는 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물의 조성비 (질량%) 의 1/5 배 이상인 것이 바람직하다. 발광 도펀트가 되는 화합물의 조성비를 크게 함으로써, 유기 전계 발광 소자로 했을 때에, 보다 발광 스펙트럼의 폭이 좁아져 선명한 발광이 얻어지기 때문에, 표시 장치 용도에 바람직하다. 또한, 2 종 이상의 어시스트 도펀트가 되는 화합물이 포함되는 경우, 모든 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 의 합계는, 발광 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 의 합계의 1/5 배 이상인 것이 바람직하다.

[0453] 어시스트 도펀트로부터 발광 도펀트로 효율적으로 에너지를 수수하고, 발광 도펀트로부터의 발광을 얻기 위해서는 발광 도펀트가 많이 포함되는 것이 바람직하다. 즉, 본 실시형태의 유기 전계 발광 소자용 조성물 중의 질량부 환산에 의한 식 (31) 로 나타내는 화합물의 조성비가, 식 (32) 로 나타내는 화합물 및/또는 식 (1) 로 나타내는 화합물의 1/5 배 이상인 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 1/4 ~ 2 배 함유하는 것이다. 이로써, 어시스트 도펀트로부터의 에너지가 더욱 효율적으로 발광 도펀트로 이행되기 때문에, 보다 높은 발광 효율이 얻어진다. 보다 선명한 발광이 얻어지는 점에서, 발광 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 는, 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 보다 2 배 이상 큰, 예를 들어 2 배 이상 4 배 미만인 것이 보다 바람직하다. 한편, 소자 성능을 향상시킬 수 있는 점에서는, 발광 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 는, 어시스트 도펀트가 되는 화합물의 조성비 (질량%) 의 2 배 미만, 예를 들어 1/5 배 이상 2 배 미만인 것이 바람직하다.

[0454] [그 밖의 화합물]

[0455] 본 발명에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에는, 필요에 따라, 상기 화합물 등 외에, 추가로 다른 화합물을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 용제 외에, 다른 용제를 함유하고 있어도 된다. 그러한 용제로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 디메틸술폰류 등을 들 수 있다. 이들은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0456] [용매]

[0457] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은 용매를 포함한다.

[0458] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 함유되는 용매는, 습식 성막에 의해 어시스트 도펀트 및 발광 도펀트를 포함하는 층을 형성하기 위해서 사용하는, 휘발성을 갖는 액체 성분이다.

[0459] 그 용매는, 용질인 어시스트 도펀트가 되는 화합물, 및 발광 도펀트가 되는 화합물이 양호하게 용해되는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 또, 후술하는 전하 수송성 화합물을 용해하는 용매인 것이 바람직하다.

[0460] 바람직한 용매로는, 예를 들어, n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린, 비시클로헥산 등의 알칸류 ; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 페닐시클로헥산, 테트라린 등의 방향족 탄화수소류 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로젠화 방향족 탄화수소류 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류 ; 시클로헥산올, 시클로옥타논, 펜톤 등의 지환족 케톤류 ; 시클로헥산올, 시클로옥타논 등의 지환족 알코올류 ; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류 ; 부탄올, 헥산올 등의 지방족 알코올류 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디 에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지

방향족 에테르류 등을 들 수 있다. 그 중에서도 보다 바람직하게는, 알칸류나 방향족 탄화수소류이고, 특히, 페닐시클로헥산은 습식 성막 프로세스에 있어서 바람직한 점도와 비점을 갖고 있는 점에서 바람직하다.

[0461] 이들 용매는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0462] 용매의 비점은, 통상 80 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 150 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 200 ℃ 이상이다. 용매의 비점이 상기 하한 이상임으로써, 습식 성막시에 있어서, 유기 전계 발광 소자용 조성물로부터의 용매 증발에 의해, 성막 안정성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 또, 용매의 비점은 통상 270 ℃ 이하, 바람직하게는 250 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 240 ℃ 이하이다. 용매의 비점이 상기 상한 이하임으로써, 용매가 막 내에 잔존하는 것을 막아, 성막 안정성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0463] 용매의 함유량은, 유기 전계 발광 소자용 조성물 100 질량부에 대해, 바람직하게는 10 질량부 이상, 보다 바람직하게는 50 질량부 이상, 특히 바람직하게는 80 질량부 이상이며, 또, 바람직하게는 99.95 질량부 이하, 보다 바람직하게는 99.9 질량부 이하, 특히 바람직하게는 99.8 질량부 이하이다.

[0464] 유기 전계 발광 소자용 조성물에 의해 유기 전계 발광 소자의 발광층을 형성하는 경우의 두께는, 통상 3 ~ 200 nm 정도이지만, 용매의 함유량을 상기 하한 이상으로 함으로써, 조성물의 점성이 지나치게 높아져 성막 작업성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 한편, 상기 상한 이하로 함으로써, 성막 후, 용매를 제거하여 얻어지는 막의 두께가 일정 이상 얻어져, 성막성이 양호해진다.

[0465] [전하 수송성 화합물]

[0466] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 전하 수송성 화합물을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0467] 전하 수송성 화합물로는, 종래 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 후술하는 발광층의 호스트 재료로서 예시한 전하 수송성 재료를 들 수 있지만, 보다 구체적으로는, 트리아릴아민, 비스카르바졸, 트리아릴트리아진, 트리아릴피리미딘 및 그들의 유도체, 아릴아미노기나 카르바졸릴기가 치환된 나프탈렌, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 크리센, 나프타센, 페난트렌, 코로넨, 플루오란텐, 벤조페난트렌, 플루오렌, 아세토나프토플루오란텐 등의 축합 방향족 고리 화합물을 들 수 있다.

[0468] 또, 전하 수송성 화합물은 고분자여도 되고, 고분자의 전하 수송성 화합물로는, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)], 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(1,4-벤조-2 {2,1'-3} -트리아졸)] 등의 폴리플루오렌계 재료, 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] 등의 폴리페닐렌비닐렌계 재료 등을 들 수 있다.

[0469] 이들 전하 수송성 화합물은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

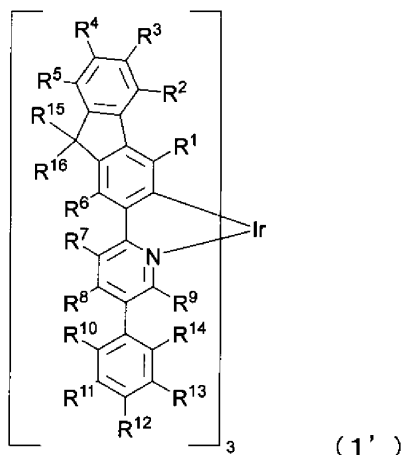
[0470] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물이 이들 전하 수송성 화합물을 포함하는 경우, 전하 수송성 화합물의 함유량은, 발광 도펀트의 함유량에 대해 5 ~ 100 배, 특히 5 ~ 20 배인 것이 바람직하다. 전하 수송성 화합물의 함유량이 상기 하한 이상이면 발광 도펀트끼리에서의 소광을 효과적으로 억제 가능하고, 상기 상한 이하이면 발광 도펀트로부터의 고효율 또한 선명한 발광이 얻어진다.

[0471] [이리듐 착물 화합물]

[0472] 다음으로, 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 이리듐 착물 화합물에 대해 설명한다.

[0473] 본 발명의 이리듐 착물 화합물은, 하기 식 (1') 로 나타내는 화합물이다.

[0474] [화학식 29]



[0475]

[0476] 상기 식 (1') 에 있어서, Ir 은 이리듐 원자를 나타낸다.

[0477] $R^1 \sim R^{16}$ 은 각각 하기 범위의 치환기를 나타낸다. 2 개의 인접하는 $R^1 \sim R^{16}$ 이 각각의 수소 원자를 잃으면서 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

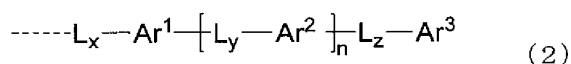
[0478] $R^2 \sim R^5$ 는 상기 [치환기군 W] 에서 선택된다.

[0479] $R^1, R^6 \sim R^{10}$ 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, F, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 에틸기, 비닐기 또는 에틸닐기이다.

[0480] R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기이다. 이들 치환기가 추가로 갖고 있어도 되는 치환기의 종류는 상기 「치환기군 W」 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다.

[0481] $R^{11} \sim R^{13}$ 중 하나는, 하기 식 (2) 로 나타내는 구조이며, 잔여의 2 개는 상기 [치환기군 Z] 에서 선택된다.

[0482] [화학식 30]



[0483]

[0484] 상기 식 (2) 에 있어서, 파선은 식 (1') 과의 결합손을 나타낸다.

[0485] n 은 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0486] L_y 및 Ar^2 가 복수 존재하는 경우에는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0487] L_x, L_y, L_z 는, 각각 독립적으로, 직접 결합, 또는, $-O-$, $-S-$, $-NR'-$, $-Si(R')_2-$, $-B(R')-$, $-C(=O)-$, $-P(=O)(R')-$, $-S(=O)_2-$, $-OSO_2-$, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬렌기에서 선택된다. 단, 그 알킬렌기는, 추가로 1 개 이상의 R' 로 치환되어 있어도 되고, 이들 기에 있어서의 1 개의 $-CH_2-$ 기 혹은 2 이상의 인접하고 있지 않은 $-CH_2-$ 기가, $-C(R')=C(R')-$, $-C\equiv C-$, $-Si(R')_2-$, $-C(=O)-$, $-NR'-$, $-O-$, $-S-$, $-CONR'-$ 로 치환되어 있어도 된다. R' 는 상기 [치환기군 W] 에 있어서의 R' 와 동일한 의미이다. 또, 이들 기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가, F, Cl, Br, I 또는 $-CN$ 으로 치환되어 있어도 된다.

[0488] Ar^1 및 Ar^2 는, 각각 독립적으로, 5 원 고리 또는 6 원 고리의 2 개의 방향족 탄화수소기 또는 2 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다. Ar^1 및 Ar^2 는 추가로 상기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0489] Ar^3 은 5 원 고리 또는 6 원 고리의 1 개의 방향족 탄화수소기 또는 1 개의 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

Ar^3 은 추가로 상기 [치환기군 Z] 에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0490] 식 (1') 로 나타내는 본 발명의 이리듐 착물 화합물은, R^{15} 및 R^{16} 이 각각 독립적으로, 탄소수 1 이상 30 이하의, 직사슬, 분기 혹은 고리형 알킬기, 탄소수 5 이상 60 이하의 아르알킬기, 또는 탄소수 5 이상 60 이하의 헤테로아르알킬기인 것 이외에는, 상기 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물에 포함되는 식 (1) 로 나타내는 화합물과 동일하고, 그 효과를 발휘하는 메커니즘이나 적합예, 구체예, 제조 방법 등에 대해서도 동일하다.

[0491] <이리듐 착물 화합물의 용도>

[0492] 식 (1') 로 나타내는 본 발명의 이리듐 착물 화합물은, 유기 EL 소자에 사용되는 재료, 특히 적색 유기 EL 소자에 있어서의 어시스트 도펀트로서 바람직하게 사용 가능하다. 또한, 황록 ~ 등색 발광 유기 EL 소자의 발광 재료로도 바람직하게 사용 가능하다.

[0493] [적색 발광 재료]

[0494] 식 (1') 로 나타내는 본 발명의 이리듐 착물 화합물은 발광층 형성용 조성물로서 적색 발광 재료와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 발광 재료란, 본 발명의 조성물에 있어서, 주로 발광하는 성분을 가리킨다.

[0495] 적색 발광 재료의 최대 발광 파장은, 그 스펙트럼의 형상에 따라 다르기도 하지만, 통상 580 nm 이상, 바람직하게는 600 nm 이상, 보다 바람직하게는 620 nm 이상이며, 통상 700 nm 이하, 바람직하게는 650 nm 이하, 보다 바람직하게는 640 nm 이하이다. 최대 발광 파장의 측정 수법은 특별히 제한은 없지만, 용액, 고체막 등의 측정 샘플의 상태나 그들의 농도에 따라 상이하기 때문에, 후술하는 용액의 최대 발광 파장의 측정 방법을 사용함으로써, 재현성 좋게 결정할 수 있다.

[0496] 적색 발광 재료로는, 공지 재료를 적용 가능하고, 형광 발광 재료 혹은 인광 발광 재료를 단독 혹은 복수를 혼합하여 사용할 수 있지만, 내부 양자 효율의 관점에서, 바람직하게는, 인광 발광 재료이다.

[0497] <인광 발광 재료>

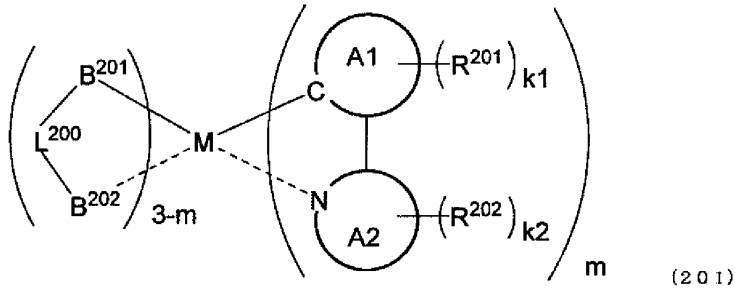
[0498] 적색 발광을 나타내는 인광 발광 재료의 화학 구조는 다방면에 걸쳐, 그 구조를 특정하는 것은 어렵다. 중심 금속에 직접 결합하고 있는 배위자의 종류가 발광 파장에 크게 영향을 미치지만, 배위자에 도입되는 치환기에 의해서도 발광 파장을 크게 변화시킬 수 있다. 그 때문에, 인광 발광 재료의 일반적인 구조에 대해 설명한 후, 적색 발광 재료로서 보다 바람직한 구조의 종류에 대해 설명한다.

[0499] 인광 발광 재료란, 여기 삼중항 상태에서부터 발광을 나타내는 재료를 말한다. 예를 들어, Ir, Pt, Eu 등을 갖는 금속 착물 화합물이 그 대표예이고, 재료의 구조로서 금속 착물을 포함하는 것이 바람직하다.

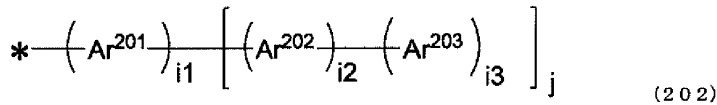
[0500] 금속 착물 중에서도, 삼중항 상태를 경유하여 발광하는 인광 발광성 유기 금속 착물로서, 장주기형 주기표 (이하, 특별한 단서가 없는 한 「주기표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기표를 가리키는 것으로 한다.) 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속을 중심 금속으로서 포함하는 베르너형 착물 또는 유기 금속 착물 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 인광 발광 재료로는, 후술하는 식 (201) 로 나타내는 화합물, 또는 후술하는 식 (205) 로 나타내는 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 식 (201) 로 나타내는 화합물이다.

[0501] [식 (201) 로 나타내는 화합물]

[0502] [화학식 31]



[0503]



[0504]

상기 식 (201) 중, M 은, 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속이고, 예를 들어, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 유로퓸을 들 수 있다.

[0505]

고리 A1 은 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리 구조 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다.

[0506]

고리 A2 는 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다.

[0507]

R^{201} , R^{202} 는 각각 독립적으로 상기 식 (202) 로 나타내는 구조이며, "*" 는 고리 A1 또는 고리 A2 와 결합하는 것을 나타낸다. R^{201} , R^{202} 는 동일해도 되고 상이해도 되며, R^{201} , R^{202} 가 각각 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0508]

Ar^{201} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다. Ar^{201} 이 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0509]

Ar^{202} 는, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족 복소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 지방족 탄화수소 구조를 나타낸다. Ar^{202} 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0510]

Ar^{203} 은, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 탄화수소 고리 구조, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다. Ar^{203} 이 각각 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0511]

고리 A1 에 결합하는 치환기끼리, 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리, 또는 고리 A1 에 결합하는 치환기와 고리 A2 에 결합하는 치환기끼리는, 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0512]

$B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 는, 아니온성의 2 좌 배위자를 나타낸다. B^{201} 및 B^{202} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자, 산소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, 이들 원자는 고리를 구성하는 원자여도 된다. L^{200} 은, 단결합, 또는, B^{201} 및 B^{202} 와 함께 2 좌 배위자를 구성하는 원자단을 나타낸다. $B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 가 복수 존재하는 경우, 그것들은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0513]

$i1$, $i2$ 는 각각 독립적으로, 0 이상 12 이하의 정수를 나타낸다.

[0514]

$i3$ 은, Ar^{202} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이다.

[0515]

j 는, Ar^{201} 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이다.

[0516] k_1, k_2 는 각각 독립적으로, 고리 A1, 고리 A2 로 치환 가능한 수를 상한으로 하는 0 이상의 정수이다.

[0517] m 은 1 ~ 3 의 정수이다.

[0518] (고리 A1)

[0519] 고리 A1 에 있어서의 방향족 탄화수소 고리로는, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소 고리이며, 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 트리페닐릴 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리가 바람직하다.

[0520] 고리 A1 에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 헤테로 원자로서 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자의 어느 것을 포함하는, 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 푸란 고리, 벤조푸란 고리, 티오펜 고리, 벤조티오펜 고리이다.

[0521] 고리 A1 로서 보다 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리이며, 특히 바람직하게는 벤젠 고리 또는 플루오렌 고리이며, 가장 바람직하게는 벤젠 고리이다.

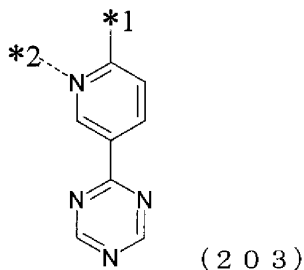
[0522] (고리 A2)

[0523] 고리 A2 에 있어서의 방향족 복소 고리로는, 바람직하게는 헤테로 원자로서 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자의 어느 것을 포함하는, 탄소수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리의 단고리, 축합 고리, 또는 단고리가 연결된 구조이다.

[0524] 단고리 또는 축합 고리로는 구체적으로는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 트리아진 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리, 나프티리딘 고리, 페난트리딘 고리를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는, 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 이미다졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리이며, 보다 바람직하게는, 피리딘 고리, 이미다졸 고리, 벤조티아졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리이며, 가장 바람직하게는, 피리딘 고리, 벤조티아졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴녹살린 고리, 퀴나졸린 고리이다.

[0525] 단고리가 연결된 구조는, 피리딘 고리와 트리아진 고리가 결합한 하기 식 (203) 로 나타내는 구조이다.

[0526] [화학식 32]



[0527]

[0528] 식 (203) 에 있어서, *1 은 식 (201) 의 고리 A1 과의 결합을 나타내고, *2 는 식 (201) 의 M 에 배위하고 있는 것을 나타낸다.

[0529] 적색 인광 발광 재료로서 고리 A1 과 고리 A2 의 바람직한 조합으로는, (고리 A1-고리 A2) 로 표기하면, (벤젠 고리-피리딘 고리-트리아진 고리), (벤젠 고리-퀴놀린 고리), (벤젠 고리-이소퀴놀린 고리), (벤젠 고리-퀴녹살린 고리), (벤젠 고리-퀴나졸린 고리), (벤젠 고리-벤조티아졸 고리) 이다.

[0530] 고리 A1, 고리 A2 가 갖고 있어도 되는 치환기는 임의로 선택할 수 있지만, 바람직하게는 후술하는 [치환기군 S] 에서 선택되는 1 종 또는 복수종의 치환기이다.

[0531] (Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203})

[0532] Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 중 어느 것이 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소 고리 구조인 경우, 그 방향족 탄화수소 고리 구조로는, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 방향족 탄화수소 고리이다. 구체적으로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리, 트리페닐릴 고리, 아세나프텐 고리, 플루오란텐 고리, 플루오렌 고리가

바람직하고, 보다 바람직하게는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리가 바람직하고, 가장 바람직하게는 벤젠 고리이다.

[0533] Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 중 어느 것이 치환기를 갖고 있어도 되는 플루오렌 고리인 경우, 플루오렌 고리의 9 위치 및 9' 위치는, 치환기를 갖거나 또는 인접하는 구조와 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0534] Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 중 어느 것이 치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠 고리인 경우, 적어도 하나의 벤젠 고리가 오르토 위치 또는 메타 위치에서 인접하는 구조와 결합하고 있는 것이 바람직하고, 적어도 하나의 벤젠 고리가 메타 위치에서 인접하는 구조와 결합하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0535] Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 중 어느 것이 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 복소 고리 구조인 경우, 그 방향족 복소 고리 구조로는, 바람직하게는 헤테로 원자로서 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자의 어느 것을 포함하는, 탄소 수 3 ~ 30 의 방향족 복소 고리이다. 구체적으로는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 트리아진 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 퀴놀린 고리, 이소퀴놀린 고리, 퀴놀살린 고리, 퀴나졸린 고리, 나프티리딘 고리, 페난트리딘 고리, 카르바졸 고리, 디벤조푸란 고리, 디벤조티오펜 고리를 들 수 있고, 바람직하게는, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 트리아진 고리, 카르바졸 고리, 디벤조푸란 고리, 디벤조티오펜 고리이다.

[0536] Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 중 어느 것이 치환기를 갖고 있어도 되는 카르바졸 고리인 경우, 카르바졸 고리의 N 위치는, 치환기를 갖거나 또는 인접하는 구조와 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0537] Ar^{202} 가 치환기를 갖고 있어도 되는 지방족 탄화수소 구조인 경우, 그 지방족 탄화수소 구조로는, 직사슬, 분기 사슬, 또는 고리형 구조를 갖는 지방족 탄화수소 구조이며, 바람직하게는 탄소수가 1 이상 24 이하의 지방족 탄화수소 구조이며, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 이상 12 이하의 지방족 탄화수소 구조이며, 보다 바람직하게는 탄소수가 1 이상 8 이하의 지방족 탄화수소 구조이다.

[0538] ($i1$, $i2$, $i3$, j , $k1$, $k2$)

[0539] $i1$, $i2$ 는 각각 독립적으로, 바람직하게는 1 ~ 12 의 정수, 보다 바람직하게는 1 ~ 8 의 정수, 더욱 바람직하게는 1 ~ 6 의 정수이다. 이 범위임으로써, 용해성 향상, 전하 수송성 향상이 예상된다.

[0540] $i3$ 은 바람직하게는 0 ~ 5 의 정수를 나타내고, 더욱 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1 이다.

[0541] j 는 바람직하게는 0 ~ 2 의 정수를 나타내고, 더욱 바람직하게는 0 또는 1 이다.

[0542] $k1$, $k2$ 는 바람직하게는 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 3 의 정수이며, 보다 바람직하게는 1 또는 2 이며, 특히 바람직하게는 1 이다.

[0543] (치환기)

[0544] 고리 A1, 고리 A2, Ar^{201} , Ar^{202} , Ar^{203} 이 갖고 있어도 되는 치환기는 임의로 선택할 수 있지만, 바람직하게는 이하의 [치환기군 S] 에서 선택되는 1 종 또는 복수종의 치환기이며, 보다 바람직하게는 알킬기, 아릴기이고, 특히 바람직하게는 알킬기이며, 가장 바람직하게는 무치환이다.

[0545] [치환기군 S]

[0546] · 알킬기, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기.

[0547] · 알콕시기, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 의 알콕시기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기.

[0548] · 아릴옥시기, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴옥시기, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 14 의 아릴옥시기, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 의 아릴옥시기, 특히 바람직하게는 탄소수 6 의 아릴옥시기.

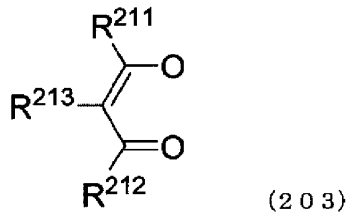
[0549] · 헤테로아릴옥시기, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 20 의 헤테로아릴옥시기, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 12 의 헤테로아릴옥시기.

- [0550] · 알킬아미노기, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬아미노기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬아미노기.
- [0551] · 아릴아미노기, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 36 의 아릴아미노기, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 24 의 아릴아미노기.
- [0552] · 아르알킬기, 바람직하게는 탄소수 7 ~ 40 의 아르알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 18 의 아르알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소수 7 ~ 12 의 아르알킬기.
- [0553] · 헤테로아르알킬기, 바람직하게는 탄소수 7 ~ 40 의 헤테로아르알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 18 의 헤테로아르알킬기.
- [0554] · 알케닐기, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기.
- [0555] · 알키닐기, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20 의 알키닐기, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12 의 알키닐기.
- [0556] · 아릴기, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 24 의 아릴기, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 ~ 18 의 아릴기, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기.
- [0557] · 헤테로아릴기, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 30 의 헤테로아릴기, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 24 의 헤테로아릴기, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 18 의 헤테로아릴기, 특히 바람직하게는 탄소수 3 ~ 14 의 헤테로아릴기.
- [0558] · 알킬실릴기, 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1 ~ 20 인 알킬실릴기, 보다 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1 ~ 12 인 알킬실릴기.
- [0559] · 아릴실릴기, 바람직하게는 아릴기의 탄소수가 6 ~ 20 인 아릴실릴기, 보다 바람직하게는 아릴기의 탄소수가 6 ~ 14 인 아릴실릴기.
- [0560] · 알킬카르보닐기, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20 의 알킬카르보닐기.
- [0561] · 아릴카르보닐기, 바람직하게는 탄소수 7 ~ 20 의 아릴카르보닐기.
- [0562] · 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 시아노기, 또는, -SF₅.
- [0563] 이상의 기는 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있거나, 혹은 1 개 이상의 수소 원자가 중수소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0564] 특별한 언급이 없는 한, 아릴기는 방향족 탄화수소기이고, 헤테로아릴기는 방향족 복소 고리기이다.
- [0565] ([치환기군 S] 중의 바람직한 기)
- [0566] 상기 [치환기군 S] 중,
- [0567] 바람직하게는, 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아릴아미노기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 이들 기의 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 기, 불소 원자, 시아노기, 또는, -SF₅ 이며,
- [0568] 보다 바람직하게는 알킬기, 아릴아미노기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들 기의 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 기, 불소 원자, 시아노기, 또는, -SF₅ 이며,
- [0569] 더욱 바람직하게는, 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아릴아미노기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬실릴기, 아릴실릴기이며,
- [0570] 특히 바람직하게는 알킬기, 아릴아미노기, 아르알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로아릴기이며,
- [0571] 가장 바람직하게는 알킬기, 아릴아미노기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기이다.
- [0572] 이들 [치환기군 S] 는, 추가로 [치환기군 S] 에서 선택되는 치환기를 치환기로서 갖고 있어도 된다. 갖고 있어도 되는 치환기의 바람직한 기, 보다 바람직한 기, 더욱 바람직한 기, 특히 바람직한 기, 가장 바람직한 기는 [치환기군 S] 중의 바람직한 기 등과 동일하다.

[0573] $(B^{201}-L^{200}-B^{202})$

[0574] $B^{201}-L^{200}-B^{202}$ 로 나타내는 구조는, 하기 식 (203) 또는 (204) 로 나타내는 구조가 바람직하다.

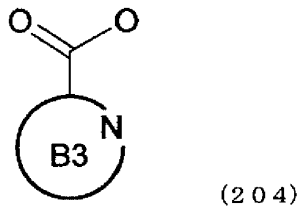
[0575] [화학식 33]



[0576]

[0577] R^{211} , R^{212} , R^{213} 은 치환기를 나타낸다. 그 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 상기 [치환기군 S] 에서 선택되는 기이다.

[0578] [화학식 34]



[0579]

[0580] 고리 B3 은, 치환기를 갖고 있어도 되는, 질소 원자를 포함하는 방향족 복소 고리 구조를 나타낸다.

[0581] 고리 B3 은 바람직하게는 피리딘 고리이다.

[0582] 고리 B3 이 가져도 되는 치환기는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 상기 [치환기군 S] 에서 선택되는 기이다.

[0583] (식 (201) 의 바람직한 구조)

[0584] 상기 식 (201) 중의 상기 식 (202) 로 나타내는 구조 중에서도, 벤젠 고리가 연결된 기를 갖는 구조, 고리 A1 또는 고리 A2 에, 알킬기 혹은 아르알킬기가 결합한 방향족 탄화수소기 혹은 방향족 복소 고리기를 갖는 구조, 고리 A1 또는 고리 A2 에, 테드론이 결합한 구조가 바람직하다.

[0585] 벤젠 고리가 연결된 기를 갖는 구조에 있어서는,

[0586] Ar^{201} 이 벤젠 고리 구조이며, $i1$ 이 1 ~ 6 이며, 적어도 하나의 상기 벤젠 고리가 오르토 위치 또는 메타 위치에서 인접하는 구조와 결합하고 있다.

[0587] 이 구조임으로써, 용해성이 향상되고, 또한 전하 수송성이 향상되는 것이 기대된다.

[0588] 고리 A1 또는 고리 A2 에, 알킬기 혹은 아르알킬기가 결합한 방향족 탄화수소기 혹은 방향족 복소 고리기를 갖는 구조에 있어서는,

[0589] Ar^{201} 이 방향족 탄화수소 구조 또는 방향족 복소 고리 구조이며, $i1$ 이 1 ~ 6 이며,

[0590] Ar^{202} 가 지방족 탄화수소 구조이며, $i2$ 가 1 ~ 12 이며, 바람직하게는 3 ~ 8 이며,

[0591] Ar^{203} 은 존재하는 경우 벤젠 고리 구조이며, $i3$ 이 0 또는 1 이다.

[0592] 이 구조의 경우, 바람직하게는, Ar^{201} 은 상기 방향족 탄화수소 구조이며, 더욱 바람직하게는 벤젠 고리가 1 ~ 5 연결된 구조이며, 보다 바람직하게는 벤젠 고리 1 개이다.

[0593] 이 구조임으로써, 용해성이 향상되고, 또한 전하 수송성이 향상되는 것이 기대된다.

[0594] 고리 A1 또는 고리 A2 에, 텐드론이 결합한 구조에 있어서는,

[0595] Ar^{201} , Ar^{202} 가 벤젠 고리 구조이며,

[0596] Ar^{203} 이 벤젠 고리 구조, 비페닐 구조 또는 터페닐 구조이며,

[0597] i1, i2 가 1 ~ 6 이며, i3 이 2 이며, j 가 2 이다.

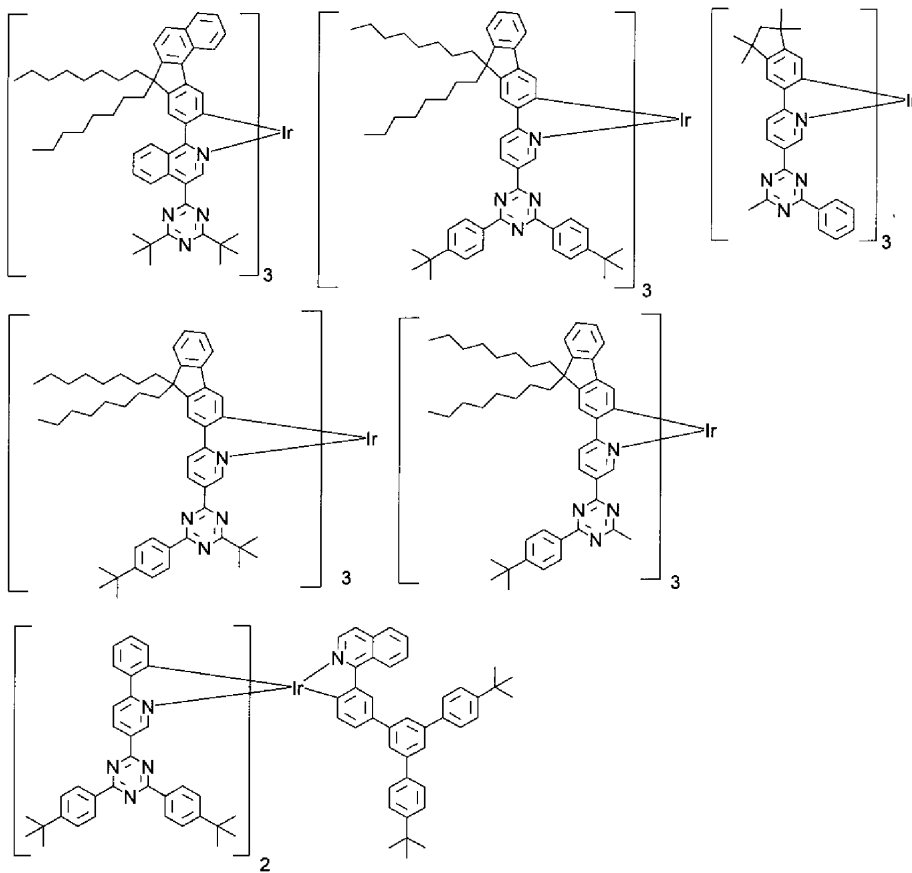
[0598] 이 구조임으로써, 용해성이 향상되고, 또한 전하 수송성이 향상되는 것이 기대된다.

[0599] (구체예)

[0600] 식 (201) 로 나타내는 적색 발광하는 인광 발광 재료로는 특별히 한정은 되지 않지만, 구체적으로는 이하의 구조를 들 수 있다.

[0601] 또한, Me 는 메틸기를 의미하고, Ph 는 페닐기를 의미한다.

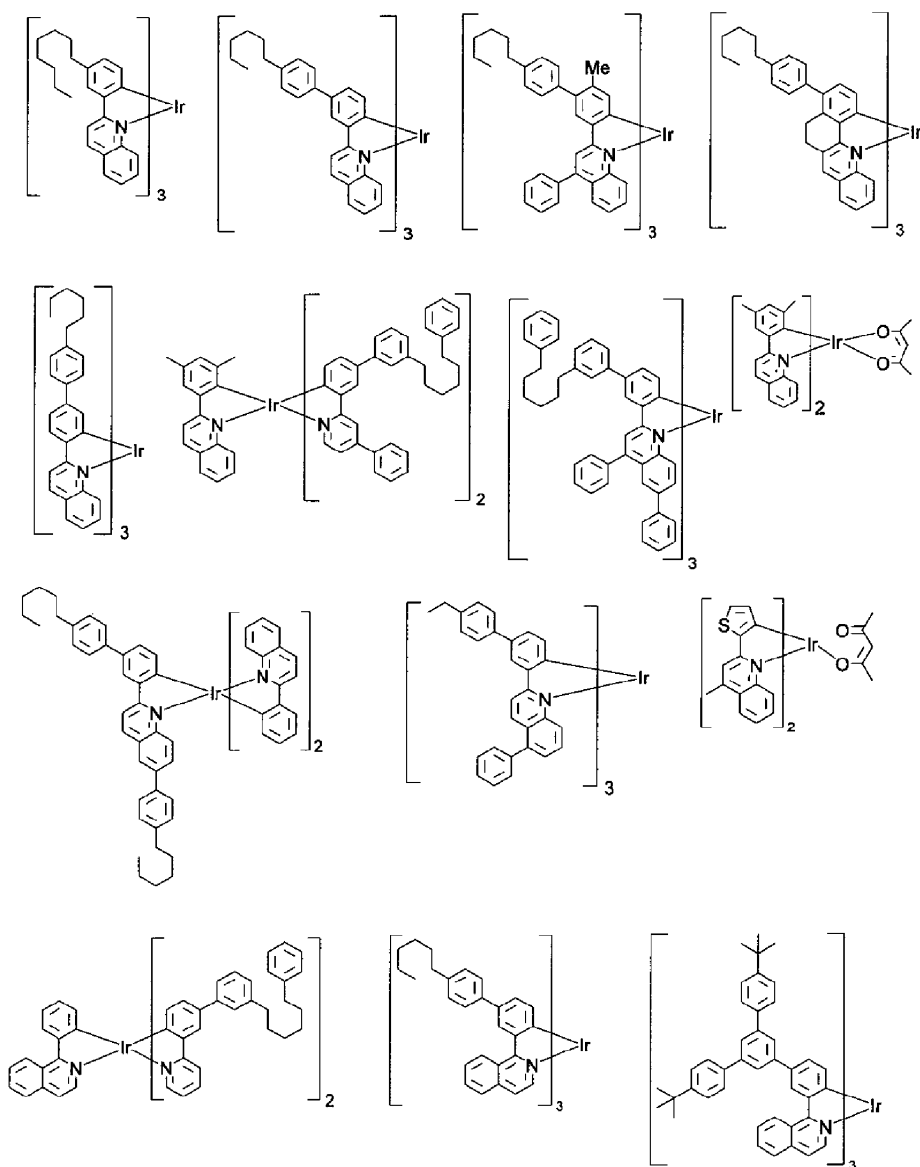
[0602] [화학식 35]



[0603]

[0604]

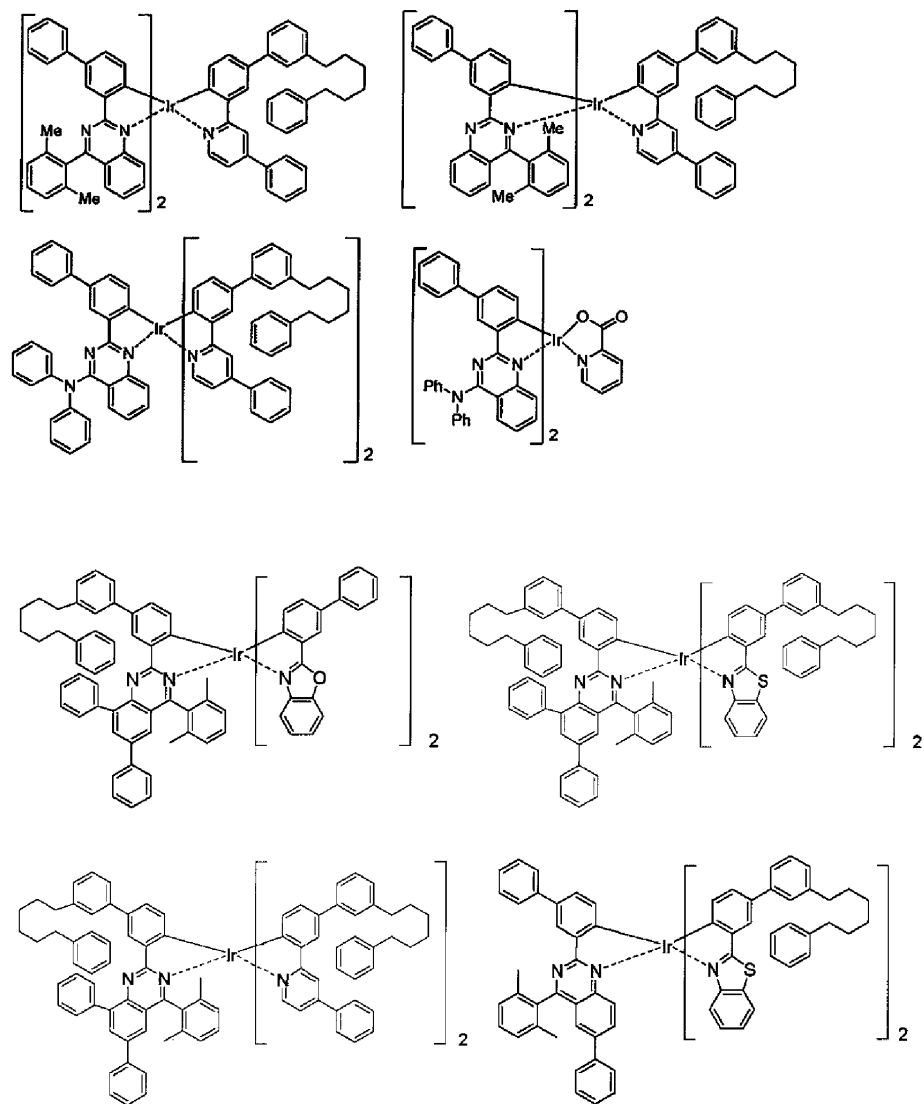
[화학식 36]



[0605]

[0606]

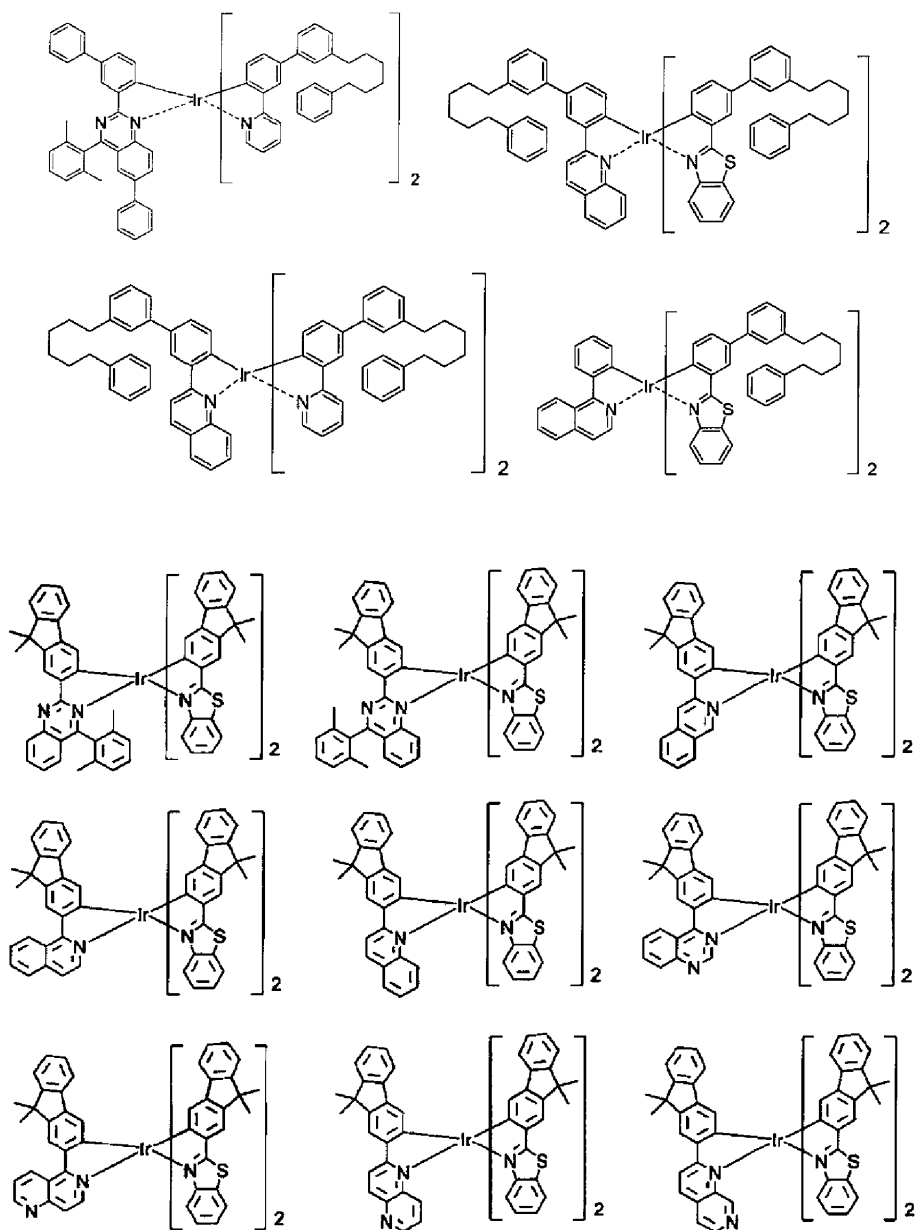
[화학식 37]



[0607]

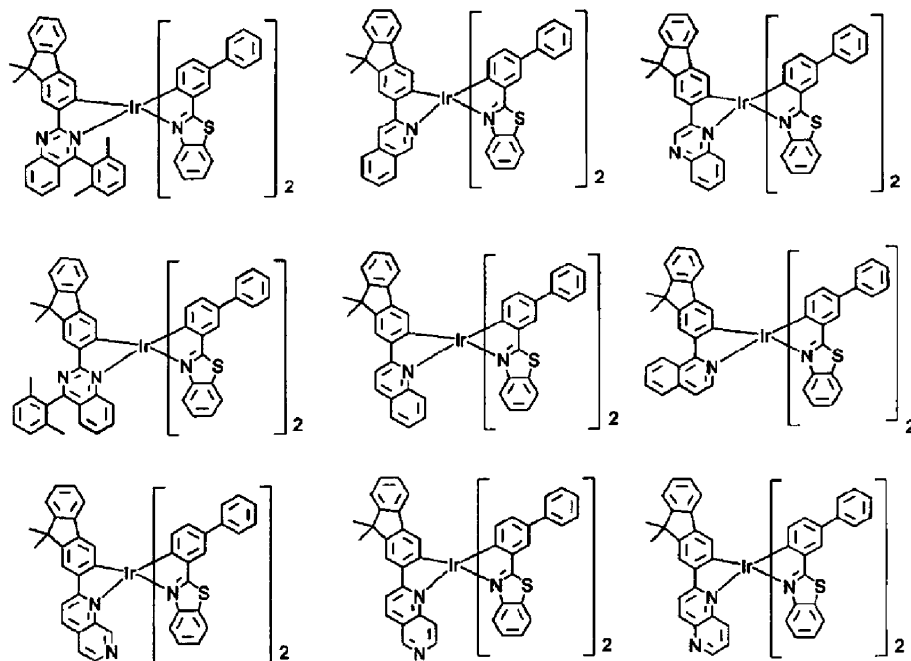
[0608]

[화학식 38]



[0609]

[0610] [화학식 39]



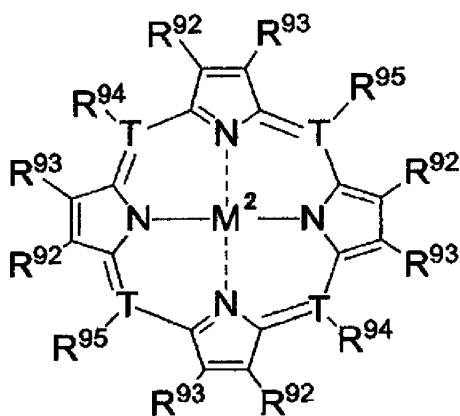
[0611]

[0612] 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물은, 상기 식 (201) 로 나타내는 화합물의 1 종만을 포함하는 것이어도 되고, 2 종 이상을 포함하는 것이어도 된다.

[0613] [식 (205) 로 나타내는 화합물]

[0614] 이하에, 하기 식 (205) 로 나타내는 화합물에 대해 설명한다.

[0615] [화학식 40]



(205)

[0616]

[0617] 식 (205) 중, M^2 는 금속을 나타내고, T 는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타낸다. $R^{92} \sim R^{95}$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 나타낸다. 단, T 가 질소 원자인 경우에는, R^{94} 및 R^{95} 는 존재하지 않는다.

[0618] 식 (205) 중, M^2 는 금속을 나타낸다. 구체예로는, 주기표 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 금을 들 수 있고, 특히 바람직하게는, 백금, 팔라듐 등의 2 개의 금속을 들 수 있다.

[0619] 또, 식 (205) 에 있어서, R^{92} 및 R^{93} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아르알킬기, 알케닐기, 시아노기, 아미노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르복실기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아르알킬아미노기, 할로알킬기, 수산기, 아릴옥시기, 방향족 탄화수소기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

[0620] 또한, T 가 탄소 원자인 경우, R^{94} 및 R^{95} 는, 각각 독립적으로, R^{92} 및 R^{93} 과 동일한 예시물로 나타내는 치환기

를 나타낸다. 또, T 가 질소 원자인 경우에는 그 T 에 직접 결합하는 R⁹⁴ 또는 R⁹⁵ 는 존재하지 않는다.

[0621] 또, R⁹² ~ R⁹⁵ 는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는, R⁹² 및 R⁹³ 으로서 든 상기 치환기로 할 수 있다. 또한, R⁹² ~ R⁹⁵ 중 임의의 2 개 이상의 기가 서로 연결되어 고리를 형성해도 된다.

[0622] [분자량]

[0623] 식 (201) 로 나타내는 화합물, 식 (205) 로 나타내는 화합물 등의 인광 발광 재료의 분자량은, 바람직하게는 5000 이하, 더욱 바람직하게는 4000 이하, 특히 바람직하게는 3000 이하이다. 또, 인광 발광 재료의 분자량은, 통상 1000 이상, 바람직하게는 1100 이상, 더욱 바람직하게는 1200 이상이다. 이 분자량 범위임으로써, 인광 발광 재료끼리가 응집하지 않고 본 발명의 이리듬 착물 화합물 및/또는 다른 전하 수송 재료와 균일하게 혼합되어, 발광 효율이 높은 발광층을 얻을 수 있다고 생각된다.

[0624] 인광 발광 재료의 분자량은, Tg 나 용점, 분해 온도 등이 높고, 인광 발광 재료 및 형성된 발광층의 내열성이 우수한 점, 및, 가스 발생, 재결정화 및 분자의 마이그레이션 등에서 기인하는 막질의 저하나 재료의 열분해에 수반하는 불순물 농도의 상승 등이 일어나기 어려운 점에서는 큰 것이 바람직하다. 한편, 인광 발광 재료의 분자량은, 유기 화합물의 정제가 용이한 점에서는 작은 것이 바람직하다.

[0625] [이리듬 착물 화합물 함유 조성물]

[0626] 본 발명의 이리듬 착물 화합물은, 용제 용해성이 우수한 점에서, 용제와 함께 사용되는 것이 바람직하다. 이하, 본 발명의 이리듬 착물 화합물과 용제를 함유하는 조성물 (이하, 「이리듬 착물 화합물 함유 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다.) 에 대해 설명한다.

[0627] 본 발명에 관련된 이리듬 착물 화합물 함유 조성물은, 상기 서술한 본 발명의 이리듬 착물 화합물 및 용제를 함유한다. 본 발명에 관련된 이리듬 착물 화합물 함유 조성물은 통상 습식 성막법으로 층이나 막을 형성하기 위해서 사용되고, 특히 유기 전계 발광 소자의 유기층을 형성하기 위해서 사용되는 것이 바람직하다. 그 유기층은, 특히 발광층인 것이 바람직하다. 요컨대, 이리듬 착물 화합물 함유 조성물은, 유기 전계 발광 소자용 조성물, 즉, 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물인 것이 바람직하고, 또한 발광층 형성용 조성물로서 사용되는 것이 특히 바람직하다.

[0628] 그 이리듬 착물 화합물 함유 조성물에 있어서의 본 발명의 이리듬 착물 화합물의 함유량은, 통상 0.001 질량% 이상, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 통상 99.9 질량% 이하, 바람직하게는 99 질량% 이하이다. 조성물 중의 이리듬 착물 화합물의 함유량을 이 범위로 함으로써, 인접하는 층 (예를 들어, 정공 수송층이나 정공 저지층) 으로부터 발광층으로 효율적으로, 정공이나 전자의 주입이 행해져, 구동 전압을 저감할 수 있다. 또한, 본 발명의 이리듬 착물 화합물은 이리듬 착물 화합물 함유 조성물 중에, 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상이 조합되어 포함되어 있어도 된다.

[0629] 본 발명에 관련된 이리듬 착물 화합물 함유 조성물을 유기 전계 발광 소자용 조성물로서 예를 들어 유기 전계 발광 소자용으로 사용하는 경우에는, 상기 서술한 이리듬 착물 화합물이나 용제 외에, 유기 전계 발광 소자, 특히 발광층에 사용되는 전술한 적색 발광 재료, 바람직하게는 인광 발광 재료와 전하 수송성 화합물을 함유할 수 있다.

[0630] 본 발명에 관련된 이리듬 착물 화합물 함유 조성물을 사용하여, 유기 전계 발광 소자의 발광층을 형성하는 경우에는, 본 발명의 이리듬 착물 화합물을 어시스트 도펀트로서 전술한 바와 같이 적색 발광 재료와 조합하여 사용할 수 있다. 혹은, 본 발명의 이리듬 착물 화합물은 그 자신이 황녹색 ~ 황색 ~ 등색 범위에서 발광하는 것이기도 하기 때문에, 그 착물 화합물 자체를 발광 재료로 하고, 다른 전하 수송성 화합물을 전하 수송 호스트 재료로서 포함할 수도 있다.

[0631] 이리듬 착물 화합물 함유 조성물에 함유되는 용제는, 습식 성막에 의해 이리듬 착물 화합물을 포함하는 층을 형성하기 위해서 사용하는, 휘발성을 갖는 액체 성분이다.

[0632] 그 용제는, 용질인 본 발명의 이리듬 착물 화합물이 높은 용제 용해성을 갖기 때문에, 오히려 후술하는 전하 수송성 화합물이 양호하게 용해되는 유기 용제이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 용제로는, 예를 들어, n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린, 비시클로헥산 등의 알칸류 ; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 페닐시클로헥산, 테트라린 등의 방향족 탄화수소류 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소류 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메

톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르류 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르류, 시클로헥사논, 시클로옥타논, 펜톤 등의 지환족 케톤류 ; 시클로헥산올, 시클로옥탄올 등의 지환족 알코올류 ; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤류 ; 부탄올, 헥산올 등의 지방족 알코올류 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르류 ; 등을 들 수 있다.

[0633] 그 중에서도 바람직하게는, 알칸류나 방향족 탄화수소류이고, 특히, 페닐시클로헥산은 습식 성막 프로세스에 있어서 바람직한 점도와 비점을 갖고 있다.

[0634] 이들 용제는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0635] 사용하는 용제의 비점은 통상 80 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이상, 또, 통상 270 ℃ 이하, 바람직하게는 250 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 비점 230 ℃ 이하이다. 이 범위를 하회하면, 습식 성막시에 있어서, 조성물로부터의 용제 증발에 의해, 성막 안정성이 저하될 가능성이 있다.

[0636] 용제의 함유량은, 이리듐 착물 화합물 함유 조성물에 있어서 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 특히 바람직하게는 50 질량% 이상, 또, 바람직하게는 99.99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.9 질량% 이하, 특히 바람직하게는 99 질량% 이하이다. 통상 발광층의 두께는 3 ~ 200 nm 정도인데, 용제의 함유량이 이 하한을 하회하면, 조성물의 점성이 지나치게 높아져, 성막 작업성이 저하될 가능성이 있다.

한편, 이 상한을 상회하면 성막 후, 용제를 제거하여 얻어지는 막의 두께를 확보할 수 없게 되기 때문에, 성막이 곤란해지는 경향이 있다.

[0637] 유기 전계 발광 소자용 조성물로서의 이리듐 착물 화합물 함유 조성물에 함유되는 전술한 인광 발광 재료 등의 적색 발광 재료의 함유량은 이리듐 착물 화합물 함유 조성물 중의 본 발명의 이리듐 착물 화합물 1 질량부에 대해 통상 0.01 질량부 이상, 바람직하게는 0.2 질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.25 질량부 이상이며, 통상 10 질량부 이하, 바람직하게는 4 질량부 이하, 보다 바람직하게는 2 질량부 이하이다. 적색 발광 재료의 함유량이 상기 하한보다 적으면, 본 발명의 이리듐 착물 화합물 자체의 발광도 일어나 적색으로서의 색순도가 저하되는 경우가 있다. 상기 상한보다 많으면 어시스트 도펀트가 기여할 수 있는 적색 발광 재료의 비율이 지나치게 적기 때문에, 소자 성능이 저하되는 경우가 있다.

[0638] 본 발명에 관련된 이리듐 착물 화합물 함유 조성물이 함유할 수 있는 다른 전하 수송성 화합물로는, 종래 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 피리딘, 카르바졸, 나프탈렌, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 크리센, 나프타센, 페난트렌, 코로렌, 플루오란텐, 벤조페난트렌, 플루오렌, 아세토나프토플루오란텐, 쿠마린, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 그들의 유도체, 퀴나크리돈 유도체, DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 계 화합물, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티오텍산텐 유도체, 아자벤조티오텍산텐, 아릴아미노기가 치환된 축합 방향족 고리 화합물, 아릴아미노기가 치환된 스티릴 유도체 등을 들 수 있다.

[0639] 이들은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0640] 또, 이리듐 착물 화합물 함유 조성물 중의 다른 전하 수송성 화합물의 함유량은, 이리듐 착물 화합물 함유 조성물 중의 본 발명의 이리듐 착물 화합물 1 질량부에 대해, 통상 1000 질량부 이하, 바람직하게는 100 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 50 질량부 이하이며, 통상 0.01 질량부 이상, 바람직하게는 0.1 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 1 질량부 이상이다.

[0641] 본 발명에 관련된 이리듐 착물 화합물 함유 조성물에는, 필요에 따라, 상기 화합물 등 외에, 추가로 다른 화합물을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 용제 외에, 다른 용제를 함유하고 있어도 된다. 그러한 용제로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 디메틸술폭시드 등을 들 수 있다. 이들은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 임의의 조합, 및 비율로 사용해도 된다.

[0642] [유기 전계 발광 소자]

[0643] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 상기 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물 (전술한 이리듐 착물 화합물 함유 조성물을 포함한다) 을 사용하여, 바람직하게는 습식 성막법에 의해 형성된 층을 포함하는 것이다.

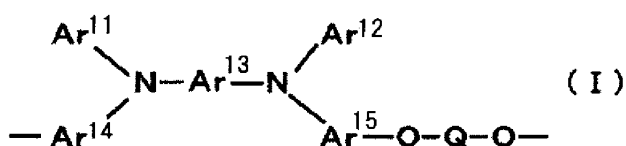
[0644] 그 유기 전계 발광 소자용 조성물이 본 발명의 이리듐 착물 화합물을 포함함으로써, 그 층은, 본 발명의 이리듐

작물 화합물을 포함하는 것이다.

- [0645] 유기 전계 발광 소자는, 바람직하게는, 기판 상에 적어도 양극, 음극 및 양극과 음극의 사이에 적어도 1 층의 유기층을 갖는 것으로서, 상기 유기층 중 적어도 1 층이 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층이다. 이러한 층은, 유기 용제를 포함하는 상기 유기 전계 발광 소자용 조성물에 의해, 습식 성막법에 의해 형성되는 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 유기층은 발광층을 포함하는데, 이 발광층이, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성된 층인 것이, 보다 바람직하다.
- [0646] 본 명세서에 있어서 습식 성막법이란, 성막 방법, 즉, 도포 방법으로서, 예를 들어, 스핀 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 바 코트법, 블레이드 코트법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 캐필러리 코트법, 잉크젯법, 노즐 프린팅법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 플렉소 인쇄법 등, 습식으로 성막되는 방법을 채용하고, 이들 방법으로 성막된 막을 건조시켜 막형성을 실시하는 방법을 말한다.
- [0647] 도 1 은 본 발명의 유기 전계 발광 소자 (10) 로서 바람직한 구조예를 나타내는 단면의 모식도이다. 도 1 에 있어서, 부호 1 은 기판, 부호 2 는 양극, 부호 3 은 정공 주입층, 부호 4 는 정공 수송층, 부호 5 는 발광층, 부호 6 은 정공 저지층, 부호 7 은 전자 수송층, 부호 8 은 전자 주입층, 부호 9 는 음극을 각각 나타낸다.
- [0648] 이들 구조에 적용하는 재료는, 공지된 재료를 적용할 수 있고, 특별히 제한은 없지만, 각 층에 관한 대표적인 재료나 제법을 일례로서 이하에 기재한다. 이하에 있어서, 공보나 논문 등을 인용하고 있는 경우, 해당 내용을 당업자의 상식의 범위에서 적절히, 적용, 응용할 수 있는 것으로 한다.
- [0649] [기판 (1)]
- [0650] 기판 (1) 은, 유기 전계 발광 소자의 지지체가 되는 것이고, 통상, 석영이나 유리의 판, 금속판, 금속박, 또는, 합성 수지, 즉 플라스틱의 필름 혹은 시트 등이 사용된다. 이들 중, 유리판이나, 폴리에스테르, 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리스폰 등의 투명한 합성 수지의 필름이 바람직하다. 기판 (1) 은, 외기에 의한 유기 전계 발광 소자의 열화가 일어나기 어려운 점에서 가스 배리어성이 높은 재료로 하는 것이 바람직하다. 특히 합성 수지체의 기판 등과 같이 가스 배리어성이 낮은 재질을 사용하는 경우에는, 기판 (1) 의 적어도 일방의 표면에 치밀한 실리콘 산화막 등을 형성하여 가스 배리어성을 높이는 것이 바람직하다.
- [0651] [양극 (2)]
- [0652] 양극 (2) 은, 발광층층의 층에 정공을 주입하는 기능을 담당한다. 양극 (2) 은, 통상, 알루미늄, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속 ; 인듐 및/또는 주석의 산화물 등의 금속 산화물 ; 요오드화구리 등의 할로겐화 금속 ; 카본 블랙 혹은 폴리(3-메틸티오펜), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 등에 의해 구성된다.
- [0653] 양극 (2) 의 형성은, 통상, 스퍼터링법, 진공 증착법 등의 건식법에 의해 실시되는 경우가 많다. 은 등의 금속 미립자, 요오드화구리 등의 미립자, 카본 블랙, 도전성의 금속 산화물 미립자, 도전성 고분자 미분말 등을 사용하여 양극 (2) 을 형성하는 경우에는, 적당한 바인더 수지 용액에 분산시키고, 기판 (1) 상에 도포함으로써 형성할 수도 있다. 도전성 고분자의 경우에는, 전해 중합에 의해 직접 기판 상에 박막을 형성하거나, 기판 상에 도전성 고분자를 도포하거나 하여 양극 (2) 을 형성할 수도 있다 (Appl. Phys. Lett., 60권, 2711페이지, 1992년).
- [0654] 양극 (2) 은, 통상, 단층 구조이지만, 적절히, 적층 구조로 해도 된다. 양극 (2) 이 적층 구조인 경우, 1 층째의 양극 상에 상이한 도전 재료를 적층해도 된다.
- [0655] 양극 (2) 의 두께는, 필요해지는 투명성과 재질 등에 따라, 결정하면 된다. 특히 높은 투명성이 필요해지는 경우에는, 가시광의 투과율이 60 % 이상이 되는 두께가 바람직하고, 80 % 이상이 되는 두께가 더욱 바람직하다. 양극 (2) 의 두께는, 통상 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 통상 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하이다.
- [0656] 투명성이 불필요한 경우에는, 양극 (2) 의 두께는 필요한 강도 등에 따라 임의의 두께로 하면 되고, 이 경우, 양극 (2) 은 기판 (1) 과 동일한 두께여도 된다.
- [0657] 양극 (2) 을 형성 후, 이어서 그 표면에 다음 층의 성막을 실시하는 경우에는, 성막 전에, 자외선 + 오존, 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마 등의 처리를 실시함으로써, 양극 상의 불순물을 제거함과 함께, 그 이온화 포텐셜을 조정하여 정공 주입성을 향상시켜 두는 것이 바람직하다.

- [0658] [정공 주입층 (3)]
- [0659] 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측으로 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층은, 통상, 정공 주입 수송층 또는 정공 수송층이라고 불린다. 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측으로 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이 2 층 이상 있는 경우에, 보다 양극 (2) 측에 가까운 쪽의 층을 정공 주입층 (3) 이라고 부르는 경우가 있다.
- [0660] 이후, 정공 주입층 (3) 에 대해 설명하지만, 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이 1 층인 경우의 정공 주입 수송층 또는 정공 수송층에 대해서도, 마찬가지로 정공 주입층 (3) 으로 하여 설명한다. 즉, 후술하는 정공 수송층 (4) 은, 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이 1 층인 경우의 정공 수송층과는 상이하고, 이러한 층이 2 층 이상인 경우의 발광층 (5) 측에 가까운 쪽의 층의 명칭으로서, 임의의 층이다.
- [0661] 정공 주입층 (3) 은, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 측으로 정공을 수송하는 기능을 강화하는 점에서, 사용하는 것이 바람직하다. 정공 주입층 (3) 을 사용하는 경우, 통상, 정공 주입층 (3) 은, 양극 (2) 상에 형성된다.
- [0662] 정공 주입층 (3) 의 막두께는, 통상 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상이며, 통상 1000 nm 이하, 바람직하게는 500 nm 이하이다.
- [0663] 정공 주입층 (3) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도, 습식 성막법이어도 된다. 성막성이 우수한 점에서는, 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0664] 정공 주입층 (3) 은, 정공 수송성 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 정공 수송성 화합물과 전자 수용성 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 나아가서는, 정공 주입층 (3) 중에 카티온 라디칼 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 카티온 라디칼 화합물과 정공 수송성 화합물을 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0665] (정공 수송성 화합물)
- [0666] 정공 주입층 형성용 조성물은, 통상, 정공 주입층 (3) 이 되는 정공 수송성 화합물을 함유한다.
- [0667] 습식 성막법의 경우에는, 통상, 추가로 용제도 함유한다. 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물은, 정공 수송성이 높고, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있는 것이 바람직하다. 이 때문에, 정공 이동도가 크고, 트랩이 되는 불순물이 제조시나 사용시 등에 발생되기 어려운 것이 바람직하다. 또, 정공 수송성 화합물은, 안정성이 우수하고, 이온화 포텐셜이 작고, 가시광에 대한 투명성이 높은 것이 바람직하다. 특히, 정공 주입층 (3) 이 발광층 (5) 과 접하는 경우, 즉 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측으로 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이 정공 주입층 (3) 의 1 층인 경우에는, 발광층 (5) 으로부터의 발광을 소광하지 않는 것이나 발광층 (5) 과 엑시플렉스를 형성하여, 발광 효율을 저하시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0668] 정공 수송성 화합물로는, 양극 (2) 으로부터 정공 주입층 (3) 으로의 전하 주입 장벽의 관점에서, 4.5 eV ~ 6.0 eV 의 이온화 포텐셜을 갖는 화합물이 바람직하다. 정공 수송성 화합물의 예로는, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 올리고티오펜계 화합물, 폴리티오펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 하이드라존계 화합물, 실라잔계 화합물, 퀴나크리논계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0669] 상기 서술한 예시 화합물 중, 비정질성 및 가시광 투과성의 점에서, 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 방향족 3 급 아민 화합물이 특히 바람직하다. 방향족 3 급 아민 화합물이란, 방향족 3 급 아민 구조를 갖는 화합물로서, 방향족 3 급 아민 유래의 기를 갖는 화합물도 포함한다.
- [0670] 방향족 3 급 아민 화합물의 종류는, 특별히 제한되지 않지만, 표면 평활화 효과에 의해 균일한 발광을 얻기 쉬운 점에서, 중량 평균 분자량이 1000 이상 1000000 이하인 고분자 화합물 (반복 단위가 이어지는 중합형 화합물) 을 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 바람직한 예로는, 하기 식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0671] [화학식 41]



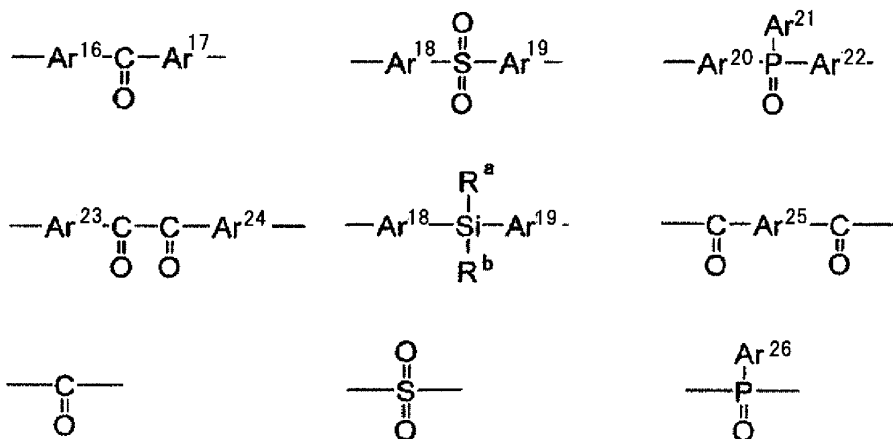
[0672]

[0673] 식 (I) 중, Ar^{11} 및 Ar^{12} 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 1 개의 방향족기 또는 치환기를 갖고

있어도 되는 1 개의 복소 방향족기를 나타낸다. $Ar^{13} \sim Ar^{15}$ 는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 방향족기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 2 개의 복소 방향족기를 나타낸다. Q 는, 하기 연결 기군 중에서 선택되는 연결기를 나타낸다. 또, $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ 가운데, 동일한 N 원자에 결합하는 두 개의 기는 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0674] 하기에 연결기를 나타낸다.

[0675] [화학식 42]



[0676]

[0677] 상기 각 식 중, $Ar^{16} \sim Ar^{26}$ 은, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 복소 방향족기를 나타낸다. R^a 및 R^b 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 임의의 치환기를 나타낸다.

[0678] $Ar^{11} \sim Ar^{26}$ 의 방향족기 및 복소 방향족기로는, 고분자 화합물의 용해성, 내열성, 정공 주입 수송성의 점에서, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리 유래의 기가 바람직하고, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 유래의 기가 더욱 바람직하다.

[0679] 식 (I) 로 나타내는 반복 단위를 갖는 방향족 3 급 아민 고분자 화합물의 구체예로는, 국제 공개 제2005/089024 호에 기재된 것 등을 들 수 있다.

[0680] (전자 수용성 화합물)

[0681] 정공 주입층 (3) 은, 정공 수송성 화합물의 산화에 의해, 정공 주입층 (3) 의 도전율을 향상시킬 수 있기 때문에, 전자 수용성 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다.

[0682] 전자 수용성 화합물로는, 산화력을 갖고, 상기 서술한 정공 수송성 화합물로부터 1 전자 수용하는 능력을 갖는 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 전자 친화력이 4 eV 이상인 화합물이 보다 바람직하고, 전자 친화력이 5 eV 이상인 화합물이 더욱 바람직하다.

[0683] 이와 같은 전자 수용성 화합물로는, 예를 들어, 트리아릴붕소 화합물, 할로젠화 금속, 루이스산, 유기산, 오늄 염, 아릴아민과 할로젠화 금속의 염, 및, 아릴아민과 루이스산의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오도늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐술포늄테트라플루오로보레이트 등의 유기기의 치환된 오늄염 (국제 공개 제 2005/089024호); 염화철 (III) (일본 공개특허공보 평11-251067호), 퍼옥소 2 황산암모늄 등의 고원자가의 무기 화합물; 테트라시아노에틸렌 등의 시아노 화합물; 트리스(펜타플루오로페닐)보란 (일본 공개특허공보 2003-31365호) 등의 방향족 붕소 화합물; 풀러렌 유도체 및 요오드 등을 들 수 있다.

[0684] (카티온 라디칼 화합물)

[0685] 카티온 라디칼 화합물로는, 정공 수송성 화합물로부터 1 전자 제거한 화학종인 카티온 라디칼과 카운터 아니온으로 이루어지는 이온 화합물이 바람직하다. 카티온 라디칼이 정공 수송성의 고분자 화합물 유래인 경우, 카티온 라디칼은 고분자 화합물의 반복 단위로부터 1 전자 제거한 구조가 된다.

- [0686] 카티온 라디칼로는, 정공 수송성 화합물로서 전술한 화합물로부터 1 전자 제거한 화학종인 것이, 비정질성, 가시광의 투과율, 내열성, 및 용해성 등의 점에서 바람직하다.
- [0687] 카티온 라디칼 화합물은, 전술한 정공 수송성 화합물과 전자 수용성 화합물을 혼합함으로써 생성시킬 수 있다. 전술한 정공 수송성 화합물과 전자 수용성 화합물을 혼합함으로써, 정공 수송성 화합물로부터 전자 수용성 화합물로 전자 이동이 일어나고, 정공 수송성 화합물의 카티온 라디칼과 카운터 아니온으로 이루어지는 카티온 라디칼 화합물이 생성된다.
- [0688] 카티온 라디칼 화합물로서, 예를 들어 폴리(4-스티렌술폰산)을 도프한 폴리 (3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT/PSS) (Adv. Mater., 2000년, 12권, 481페이지) 이나 에메달딘염산염 (J. Phys. Chem., 1990년, 94권, 7716페이지) 등의 고분자 화합물 유래의 카티온 라디칼 화합물은, 산화 중합 (탈수소 중합) 함으로써 생성된다.
- [0689] 여기서 말하는 산화 중합은, 모노머를 산성 용액 중에서, 퍼옥소 2 황산염 등을 사용하여 화학적으로, 또는, 전기 화학적으로 산화시키는 것이다. 이 산화 중합 (탈수소 중합) 의 경우, 모노머가 산화됨으로써 고분자화됨과 함께, 산성 용액 유래의 아니온을 카운터 아니온으로 하는, 고분자의 반복 단위로부터 1 전자 제거된 카티온 라디칼이 생성된다.
- [0690] (습식 성막법에 의한 정공 주입층 (3) 의 형성)
- [0691] 습식 성막법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우, 통상, 정공 주입층 (3) 이 되는 재료를 가용인 용제 (정공 주입층용 용제) 와 혼합하여 성막용의 조성물 (정공 주입층 형성용 조성물) 을 조제하고, 이 정공 주입층 형성용 조성물을 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층, 통상은, 양극 (2) 상에 습식 성막법에 의해 성막하고, 건조시킴으로써 형성시킨다. 성막한 막의 건조는, 습식 성막법에 의한 발광층 (5) 의 형성에 있어서의 건조 방법과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0692] 정공 주입층 형성용 조성물 중에 있어서의 정공 수송성 화합물의 농도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 막두께의 균일성의 점에서는 낮은 것이 바람직하고, 정공 주입층 (3) 에 결함이 발생하기 어려운 점에서는 높은 것이 바람직하다. 정공 주입층 형성용 조성물 중에 있어서의 정공 수송성 화합물의 농도는, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.1 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 0.5 질량% 이상이 특히 바람직하고, 또, 70 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 50 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0693] 용제로는, 예를 들어, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제, 아미드계 용제 등을 들 수 있다.
- [0694] 에테르계 용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디 에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노 메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르 및 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔 등의 방향족 에테르 등을 들 수 있다.
- [0695] 에스테르계 용제로는, 예를 들어, 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0696] 방향족 탄화수소계 용제로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥실벤젠, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 메틸나프탈렌 등을 들 수 있다.
- [0697] 아미드계 용제로는, 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다.
- [0698] 이들 외에, 디메틸술폰 등도 사용할 수 있다.
- [0699] 정공 주입층 (3) 의 습식 성막법에 의한 형성은, 통상, 정공 주입층 형성용 조성물을 조제 후에, 이것을, 정공 주입층 (3) 의 하층에 해당하는 층, 통상은, 양극 (2) 상에 도포 성막하고, 건조시킴으로써 실시된다. 정공 주입층 (3) 은, 통상, 성막 후에, 가열이나 감압 건조 등에 의해 도포막을 건조시킨다.
- [0700] (진공 증착법에 의한 정공 주입층 (3) 의 형성)
- [0701] 진공 증착법에 의해 정공 주입층 (3) 을 형성하는 경우에는, 통상, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료, 즉, 전술한 정공 수송성 화합물, 전자 수용성 화합물 등의 1 종류 또는 2 종류 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣

는다. 이 때, 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상 각각을 별도의 도가니에 넣는다. 그 후, 진공 용기 내를 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 도가니를 가열하여, 도가니 내의 재료의 증발량을 제어하면서 증발시킨다. 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상 각각의 도가니를 가열하고, 각각 독립적으로 증발량을 제어하면서 증발시킨다. 이러한 조작에 의해, 도가니에 대향하여 놓여진 기관 상의 양극 (2) 상에 정공 주입층 (3) 을 형성시킨다. 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그것들을 혼합물로 하여 도가니에 넣고, 가열, 증발시켜 정공 주입층 (3) 을 형성할 수도 있다.

[0702] 증착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 이상, 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 이하이다.

[0703] 증착 속도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1 Å/초 이상, 5.0 Å/초 이하이다.

[0704] 증착시의 성막 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 °C 이상, 50 °C 이하이다.

[0705] [정공 수송층 (4)]

[0706] 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 측으로부터 발광층 (5) 측으로 정공을 수송하는 기능을 담당하는 층이다. 정공 수송층 (4) 은, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자에서는, 필수적인 층은 아니지만, 양극 (2) 으로부터 발광층 (5) 으로 정공을 수송하는 기능을 강화하는 점에서는 형성하는 것이 바람직하다. 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우, 통상, 정공 수송층 (4) 은, 양극 (2) 과 발광층 (5) 의 사이에 형성된다. 정공 주입층 (3) 이 있는 경우, 정공 수송층 (4) 은 정공 주입층 (3) 과 발광층 (5) 의 사이에 형성된다.

[0707] 정공 수송층 (4) 의 막두께는, 통상 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 통상 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.

[0708] 정공 수송층 (4) 의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 성막법이어도 된다. 성막성이 우수한 점에서는, 습식 성막법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0709] 정공 수송층 (4) 은, 통상, 정공 수송층 (4) 이 되는 정공 수송성 화합물을 함유한다.

[0710] 정공 수송층 (4) 에 포함되는 정공 수송성 화합물로는, 특히, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는, 2 개 이상의 3 급 아민을 포함하고 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4''-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민 화합물 (J. Lumin., 72-74권, 985페이지, 1997년), 트리페닐아민의 4량체로 이루어지는 방향족 아민 화합물 (Chem. Commun., 2175페이지, 1996년), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로 비플루오렌 등의 스피로 화합물 (Synth. Metals, 91권, 209페이지, 1997년), 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 등의 카르바졸 유도체 등을 들 수 있다. 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐트리페닐아민 (일본 공개특허공보 평7-53953 호), 테트라페닐벤지딘을 함유하는 폴리아릴렌에테르술폰 (Polym. Adv. Tech., 7권, 33페이지, 1996년) 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0711] (습식 성막법에 의한 정공 수송층 (4) 의 형성)

[0712] 습식 성막법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 통상, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 을 습식 성막법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 형성용 조성물 대신에 정공 수송층 형성용 조성물을 사용하여 형성시킨다.

[0713] 습식 성막법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에는, 통상, 정공 수송층 형성용 조성물은, 추가로 용제를 함유한다. 정공 수송층 형성용 조성물에 사용하는 용제는, 상기 서술한 정공 주입층 형성용 조성물에서 사용하는 용제와 동일한 용제를 사용할 수 있다.

[0714] 정공 수송층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물의 농도는, 정공 주입층 형성용 조성물 중의 정공 수송성 화합물의 농도와 동일한 범위로 할 수 있다.

[0715] 정공 수송층 (4) 의 습식 성막법에 의한 형성은, 전술한 정공 주입층 (3) 의 성막법과 동일하게 실시할 수 있다.

- [0716] (진공 증착법에 의한 정공 수송층 (4) 의 형성)
- [0717] 진공 증착법으로 정공 수송층 (4) 을 형성하는 경우에도, 통상, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 을 진공 증착법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 (3) 의 구성 재료 대신에 정공 수송층 (4) 의 구성 재료를 사용하여 형성시킬 수 있다. 증착시의 진공도, 증착 속도 및 온도 등의 성막 조건 등은, 정공 주입층 (3) 의 진공 증착시와 동일한 조건으로 성막할 수 있다.
- [0718] [발광층 (5)]
- [0719] 발광층 (5) 은, 1 쌍의 전극간에 전계가 주어졌을 때에, 양극 (2) 으로부터 주입되는 정공과 음극 (9) 으로부터 주입되는 전자가 재결합함으로써 여기되어, 발광하는 기능을 담당하는 층이다.
- [0720] 발광층 (5) 은, 양극 (2) 과 음극 (9) 의 사이에 형성되는 층이다. 발광층 (5) 은, 양극 (2) 상에 정공 주입층 (3) 이 있는 경우에는, 정공 주입층 (3) 과 음극 (9) 의 사이에 형성된다. 양극 (2) 의 위에 정공 수송층 (4) 이 있는 경우에는, 발광층 (5) 은 정공 수송층 (4) 과 음극 (9) 의 사이에 형성된다.
- [0721] 발광층 (5) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 막에 결함이 발생하기 어려운 점에서는 두꺼운 것이 바람직하고, 한편, 저구동 전압으로 하기 쉬운 점에서는 얇은 것이 바람직하다. 발광층 (5) 의 막두께는 3 nm 이상이 바람직하고, 5 nm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 통상 200 nm 이하가 바람직하고, 100 nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0722] 발광층 (5) 은, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성되는 것이 바람직하고, 습식 도포법에 의해 형성되는 것이 보다 바람직하다.
- [0723] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 습식 도포법에 의해 형성된 발광층 이외에도, 유기 전계 발광 소자의 발광층은 다른 발광 재료 및 전하 수송성 재료를 포함해도 되고, 이하, 다른 발광 재료 및 전하 수송성 재료에 대해 상세히 서술한다.
- [0724] (발광 재료)
- [0725] 발광 재료는, 원하는 발광 파장으로 발광하고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한 특별히 제한은 없고, 공지된 발광 재료를 적용 가능하다. 발광 재료는, 형광 발광 재료여도 되고, 인광 발광 재료여도 되지만, 발광 효율이 양호한 재료가 바람직하고, 내부 양자 효율의 관점에서 인광 발광 재료가 바람직하다.
- [0726] 형광 발광 재료로는, 예를 들어, 이하의 재료를 들 수 있다.
- [0727] 청색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (청색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 나프탈렌, 페릴렌, 피렌, 안트라센, 쿠마린, 크리센, p-비스(2-페닐에테닐)벤젠 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0728] 녹색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (녹색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 퀴나크리돈 유도체, 쿠마린 유도체, $Al(C_9H_6NO)_3$ 등의 알루미늄 착물 등을 들 수 있다.
- [0729] 황색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (황색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, 루브렌, 페리미돈 유도체 등을 들 수 있다.
- [0730] 적색 발광을 부여하는 형광 발광 재료 (적색 형광 발광 재료) 로는, 예를 들어, DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 계 화합물, 벤조피란 유도체, 로다민 유도체, 벤조티오표산텐 유도체, 아자벤조티오표산텐 등을 들 수 있다.
- [0731] 인광 발광 재료로는, 예를 들어, 장주기형 주기표 (이하, 특별한 단서가 없는 한 「주기표」라고 하는 경우에는, 장주기형 주기표를 가리키는 것으로 한다.) 의 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속을 포함하는 유기 금속 착물 등을 들 수 있다. 주기표의 제 7 ~ 11 족에서 선택되는 금속으로서, 바람직하게는, 루테튬, 로튬, 팔라듐, 은, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금 등을 들 수 있다.
- [0732] 유기 금속 착물의 배위자로는, (헥테로)아릴피리딘 배위자, (헥테로)아릴피라졸 배위자 등의 (헥테로)아릴기와 피리딘, 피라졸, 페난트롤린 등이 연결된 배위자가 바람직하고, 특히 페닐피리딘 배위자, 페닐피라졸 배위자가 바람직하다. 여기서, (헥테로)아릴기란, 아릴기 및 헥테로아릴기의 적어도 일방을 나타낸다.
- [0733] 바람직한 인광 발광 재료로서 구체적으로는, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐, 트리스(2-페닐피리딘)루테튬, 트리스(2-페닐피리딘)팔라듐, 비스(2-페닐피리딘)백금, 트리스(2-페닐피리딘)오스뮴, 트리스(2-페닐피리딘)레늄 등의

페닐피리딘 착물 및 옥타에틸백금포르피린, 옥타페닐백금포르피린, 옥타에틸팔라듐포르피린, 옥타 페닐팔라듐포르피린 등의 포르피린 착물 등을 들 수 있다.

- [0734] 고분자계의 발광 재료로는, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일), 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(4,4'-(N-(4-sec-부틸페닐))디페닐아민)], 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-co-(1,4-벤조-2 {2,1'-3} -트리아졸)] 등의 폴리플루오렌계 재료, 폴리[2-메톡시-5-(2-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌] 등의 폴리페닐렌비닐렌계 재료를 들 수 있다.
- [0735] (전하 수송성 재료)
- [0736] 전하 수송성 재료는, 정전하 (정공) 또는 부전하 (전자) 수송성을 갖는 재료이고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 특별히 제한은 없고, 공지된 재료를 적용 가능하다.
- [0737] 전하 수송성 재료는, 종래, 유기 전계 발광 소자의 발광층 (5) 에 사용되고 있는 화합물 등을 사용할 수 있고, 특히, 발광층 (5) 의 호스트 재료로서 사용되고 있는 화합물이 바람직하다.
- [0738] 전하 수송성 재료로는, 구체적으로는, 방향족 아민계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 포르피린계 화합물, 올리고티오펜계 화합물, 폴리티오펜계 화합물, 벤질페닐계 화합물, 플루오렌기로 3 급 아민을 연결한 화합물, 하이drazone계 화합물, 실라잔계 화합물, 실라나민계 화합물, 포스파민계 화합물, 퀴나크리논계 화합물 등의 정공 주입층 (3) 의 정공 수송성 화합물로서 예시한 화합물 등을 들 수 있다. 그 외, 안트라센계 화합물, 피렌계 화합물, 카르바졸계 화합물, 피리딘계 화합물, 페난트롤린계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 실롤계 화합물 등의 전자 수송성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0739] 전하 수송성 재료로는, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐로 대표되는 2 개 이상의 3 급 아민을 포함하고 2 개 이상의 축합 방향족 고리가 질소 원자로 치환된 방향족 디아민 (일본 공개특허공보 평5-234681호), 4,4',4' '-트리스(1-나프틸페닐아미노)트리페닐아민 등의 스타버스트 구조를 갖는 방향족 아민계 화합물 (J. Lumin., 72-74권, 985페이지, 1997년), 트리페닐아민의 4량체로 이루어지는 방향족 아민계 화합물 (Chem. Commun., 2175페이지, 1996년), 2,2',7,7'-테트라키스-(디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌 등의 플루오렌계 화합물 (Synth. Metals, 91권, 209페이지, 1997년), 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐 등의 카르바졸계 화합물 등의 정공 수송층 (4) 의 정공 수송성 화합물로서 예시한 화합물 등도 바람직하게 사용할 수 있다. 그 외, 2-(4-비페닐릴)-5-(p-터셔리부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (tBu-PBD), 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸 (BND) 등의 옥사디아졸계 화합물, 2,5-비스(6'-(2',2' '-비피리딜))-1,1-디메틸-3,4-디페닐실롤 (PyPySPyPy) 등의 실롤계 화합물, 바소페난트롤린 (BPhen), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (BCP, 바소쿠프로인) 등의 페난트롤린계 화합물 등도 들 수 있다.
- [0740] (습식 성막법에 의한 발광층 (5) 의 형성)
- [0741] 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자는, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여, 습식 성막법에 의해 형성한 발광층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0742] 발광층 (5) 으로서, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자용 조성물을 사용하여 형성한 발광층 외에도, 발광층을 가져도 된다. 이들 발광층의 형성 방법은, 진공 증착법이어도 되고, 습식 성막법이어도 되지만, 성막성이 우수한 점에서, 습식 성막법이 바람직하다.
- [0743] 습식 성막법에 의해 발광층 (5) 을 형성하는 경우에는, 통상, 상기 서술한 정공 주입층 (3) 을 습식 성막법으로 형성하는 경우와 동일하게 하여, 정공 주입층 형성용 조성물 대신에, 발광층 (5) 이 되는 재료를 가용인 용제 (발광층용 용제) 와 혼합하여 조제한 발광층 형성용 조성물을 사용하여 형성시킨다.
- [0744] 용제로는, 예를 들어, 정공 주입층 (3) 의 형성에 대해 예시한 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 방향족 탄화수소계 용제, 아미드계 용제 외에, 알칸계 용제, 할로겐화 방향족 탄화수소계 용제, 지방족 알코올계 용제, 지환족 알코올계 용제, 지방족 케톤계 용제 및 지환족 케톤계 용제 등을 들 수 있다. 사용하는 용제는, 본 실시형태에 있어서의 유기 전계 발광 소자용 조성물의 용제로서도 예시한 바와 같다. 이하에 용제의 구체예를 들지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0745] 예를 들어, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜-1-모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 등의 지방족 에테르계 용제 ; 1,2-디메톡시벤젠, 1,3-디메톡시벤젠, 아니솔, 페넨톨, 2-메톡시톨루엔, 3-메톡시톨루엔, 4-메톡시톨루엔, 2,3-디메틸아니솔, 2,4-디메틸아니솔, 디페닐에테르 등의 방향족 에테르계 용제 ; 아세트산페닐, 프로피온산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산프로필, 벤조산n-부틸 등의 방향족 에스테

르게 용제 ; 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 시클로헥실벤젠, 테트라린, 3-이소프로필비페닐, 1,2,3,4-테트라메틸벤젠, 1,4-디이소프로필벤젠, 메틸나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드계 용제 ; n-데칸, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 데칼린, 비시클로헥산 등의 알칸계 용제 ; 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠 등의 할로겐화 방향족 탄화수소계 용제 ; 부탄올, 헥산올 등의 지방족 알코올계 용제 ; 시클로헥산올, 시클로옥탄올 등의 지환족 알코올계 용제 ; 메틸에틸케톤, 디부틸케톤 등의 지방족 케톤계 용제 ; 시클로헥사논, 시클로옥타논, 펜론 등의 지환족 케톤계 용제 등을 들 수 있다. 이들 중, 알칸계 용제 및 방향족 탄화수소계 용제가 특히 바람직하다.

[0746] 보다 균일한 막을 얻기 위해서는, 성막 직후의 액막으로부터 용제가 적당한 속도로 증발하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 사용하는 용제의 비점은, 전술한 바와 같이, 통상 80 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 120 ℃ 이상이며, 통상 270 ℃ 이하, 바람직하게는 250 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 230 ℃ 이하이다.

[0747] 용제의 사용량은, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 발광층 형성용 조성물 중의 합계 함유량은, 저점성이기 때문에 성막 작업을 실시하기 쉬운 점에서 많은 것이 바람직하고, 후막으로 성막하기 쉬운 점에서는 낮은 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 용제의 함유량은, 발광층 형성용 조성물에 있어서 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 특히 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 바람직하게는 99.99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.9 질량% 이하, 특히 바람직하게는 99 질량% 이하이다.

[0748] 습식 성막 후의 용제 제거 방법으로는, 가열 또는 감압을 이용할 수 있다. 가열 방법에 있어서 사용하는 가열 수단으로는, 막 전체에 균등하게 열을 부여하는 점에서, 클린 오븐, 핫 플레이트가 바람직하다.

[0749] 가열 공정에 있어서의 가열 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 건조 시간을 짧게 하는 점에서는 온도가 높은 편이 바람직하고, 재료에 대한 대미지가 적은 점에서는 낮은 것이 바람직하다. 가온 온도의 상한은 통상 250 ℃ 이하이며, 바람직하게는 200 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150 ℃ 이하이다. 가온 온도의 하한은 통상 30 ℃ 이상이며, 바람직하게는 50 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 80 ℃ 이상이다. 가열 온도를 상기 상한 이하로 함으로써, 통상 사용되는 전하 수송성 재료 또는 인광 발광 재료의 내열성보다 낮은 온도가 되어, 분해나 결정화를 억제할 수 있다. 가열 온도를 상기 하한 이상으로 함으로써, 용제의 제거에 있어서의 장시간화를 피할 수 있다.

[0750] 가열 공정에 있어서의 가열 시간은, 발광층 형성용 조성물 중의 용제의 비점이나 증기압, 재료의 내열성, 및 가열 조건에 따라 적절히 결정된다.

[0751] (진공 증착법에 의한 발광층 (5) 의 형성)

[0752] 진공 증착법에 의해 발광층 (5) 을 형성하는 경우에는, 통상, 발광층 (5) 의 구성 재료, 즉 전술한 발광 재료, 전하 수송성 화합물 등의 1 종류 또는 2 종류 이상을 진공 용기 내에 설치된 도가니에 넣는다. 이 때, 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상 각각을 별도의 도가니에 넣는다. 그 후, 진공 용기 내를 진공 펌프로 10^{-4} Pa 정도까지 배기한 후, 도가니를 가열하여, 도가니 내의 재료의 증발량을 제어하면서 증발시킨다. 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 통상 각각의 도가니를 가열하여, 각각 독립적으로 증발량을 제어하면서 증발시킨다. 이러한 조작에 의해, 도가니에 대향하여 놓여진 정공 주입층 (3) 또는 정공 수송층 (4) 의 위에 발광층 (5) 을 형성시킨다. 2 종류 이상의 재료를 사용하는 경우에는, 그것들을 혼합물로서 도가니에 넣고, 가열, 증발시켜 발광층 (5) 을 형성할 수도 있다.

[0753] 증착시의 진공도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 이상, 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 이하이다.

[0754] 증착 속도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 통상 0.1 Å/초 이상, 5.0 Å/초 이하이다.

[0755] 증착시의 성막 온도는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 한정되지 않지만, 바람직하게는 10 ℃ 이상, 50 ℃ 이하이다.

[0756] [정공 저지층 (6)]

[0757] 발광층 (5) 과 후술하는 전자 주입층 (8) 의 사이에, 정공 저지층 (6) 을 형성해도 된다. 정공 저지층 (6)

은, 발광층 (5) 의 위에, 발광층 (5) 의 음극 (9) 측의 계면에 접하도록 적층되는 층이다.

[0758] 정공 저지층 (6) 은, 양극 (2) 으로부터 이동해 오는 정공이 음극 (9) 에 도달하는 것을 저지하는 역할과, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송하는 역할을 갖는다. 정공 저지층 (6) 을 구성하는 재료에 요구되는 물성으로는, 전자 이동도가 높고 정공 이동도가 낮은 것, 에너지 갭, 즉 HOMO 와 LUMO 의 차가 큰 것, 및 여기 삼중항 준위 (T1) 가 높은 것을 들 수 있다.

[0759] 이와 같은 조건을 만족하는 정공 저지층 (6) 의 재료로는, 예를 들어, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(페놀라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실라놀라토)알루미늄 등의 혼합 배위자 착물, 비스(2-메틸-8-퀴놀라토)알루미늄- μ -옥소-비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄 2 핵 금속 착물 등의 금속 착물, 디스티릴 비페닐 유도체 등의 스티릴 화합물 (일본 공개특허공보 평11-242996호), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 등의 트리아졸 유도체 (일본 공개특허공보 평7-41759호), 바소쿠프로인 등의 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평10-79297호) 등을 들 수 있다. 국제 공개 제2005/022962호에 기재된 2, 4, 6 위치가 치환된 피리딘 고리를 적어도 1 개 갖는 화합물도, 정공 저지층 (6) 의 재료로서 바람직하다.

[0760] 정공 저지층 (6) 의 형성 방법에 제한은 없고, 전술한 발광층 (5) 의 형성 방법과 동일하게 하여 형성할 수 있다.

[0761] 정공 저지층 (6) 의 막두께는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 임의이지만, 통상 0.3 nm 이상, 바람직하게는 0.5 nm 이상이며, 통상 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하이다.

[0762] [전자 수송층 (7)]

[0763] 전자 수송층 (7) 은 소자의 전류 효율을 더욱 향상시키는 것을 목적으로 하여, 발광층 (5) 또는 정공 저지층 (6) 과 전자 주입층 (8) 의 사이에 형성된다.

[0764] 전자 수송층 (7) 은, 전계가 부여된 전극간에 있어서 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송할 수 있는 화합물에 의해 형성된다. 전자 수송층 (7) 에 사용되는 전자 수송성 화합물로는, 음극 (9) 또는 전자 주입층 (8) 으로부터의 전자 주입 효율이 높고, 또한, 높은 전자 이동도를 갖고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 화합물인 것이 필요하다.

[0765] 이와 같은 조건을 만족하는 전자 수송성 화합물로는, 예를 들어, 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물 (일본 공개특허공보 소59-194393호), 10-하이드록시벤조[h]퀴놀린의 금속 착물, 옥사디아졸 유도체, 디스티릴비페닐 유도체, 실롤 유도체, 3-하이드록시플라본 금속 착물, 5-하이드록시플라본 금속 착물, 벤즈옥사졸 금속 착물, 벤조티아졸 금속 착물, 트리스벤즈이미다졸릴벤젠 (미국 특허 제5645948호 명세서), 퀴녹살린 화합물 (일본 공개특허공보 평6-207169호), 페난트롤린 유도체 (일본 공개특허공보 평5-331459호), 2-t-부틸-9,10-N,N'-디시아노안트라퀴논디이민, n 형 수소화 비정질 탄화실리콘, n 형 황화아연, n 형 셀렌화아연 등을 들 수 있다.

[0766] 전자 수송층 (7) 의 막두께는, 통상 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상이며, 통상 300 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.

[0767] 전자 수송층 (7) 은, 발광층 (5) 과 동일하게 하여 습식 성막법, 혹은 진공 증착법에 의해 발광층 (5) 또는 정공 저지층 (6) 상에 적층함으로써 형성된다. 통상은, 진공 증착법이 많이 사용된다.

[0768] [전자 주입층 (8)]

[0769] 전자 주입층 (8) 은, 음극 (9) 으로부터 주입된 전자를 효율적으로, 전자 수송층 (7) 또는 발광층 (5) 에 주입하는 역할을 한다.

[0770] 전자 주입을 효율적으로 실시하려면, 전자 주입층 (8) 을 형성하는 재료에는, 일함수가 낮은 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 예로는, 나트륨이나 세슘 등의 알칼리 금속, 바륨이나 칼슘 등의 알칼리 토금속 등이 사용된다.

[0771] 전자 주입층 (8) 의 막두께는, 0.1 ~ 5 nm 가 바람직하다.

[0772] 음극 (9) 과 전자 수송층 (7) 의 계면에 전자 주입층 (8) 으로서, LiF, MgF₂, Li₂O, Cs₂CO₃ 등의, 막두께가 0.1 ~ 5 nm 정도인 극박 절연막을 삽입하는 것도, 소자의 효율을 향상시키는 유효한 방법이다 (Appl. Phys. Lett., 70권, 152페이지, 1997년 ; 일본 공개특허공보 평10-74586호 ; IEEE Trans. Electron. Devices, 44권, 1245페이지).

이지, 1997년 ; SID 04 Digest, 2004년, 154페이지).

- [0773] 또한 바소펜난트롤린 등의 함질소 복소 고리 화합물이나 8-하이드록시퀴놀린의 알루미늄 착물 등의 금속 착물로 대표되는 유기 전자 수송 재료에, 나트륨, 칼륨, 세슘, 리튬, 루비듐 등의 알칼리 금속을 도프함 (일본 공개특허공보 평10-270171호, 일본 공개특허공보 2002-100478호, 일본 공개특허공보 2002-100482호 등에 기재)으로써, 전자 주입·수송성이 향상되어 우수한 막질을 양립시키는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 이 경우의 막두께는 통상 5 nm 이상, 바람직하게는 10 nm 이상이며, 통상 200 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0774] 전자 주입층 (8) 은, 발광층 (5) 과 동일하게 하여 습식 성막법 혹은 진공 증착법에 의해, 발광층 (5) 혹은 그 위의 정공 저지층 (6) 또는 전자 수송층 (7) 상에 적층함으로써 형성된다.
- [0775] 습식 성막법인 경우의 자세한 것은, 전술한 발광층 (5) 의 경우와 동일하다.
- [0776] [음극 (9)]
- [0777] 음극 (9) 은, 전자 주입층 (8) 또는 발광층 (5) 등의 발광층 (5) 측의 층에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극 (9) 의 재료로는, 상기 양극 (2) 에 사용되는 재료를 사용하는 것이 가능하다. 효율적으로 전자 주입을 행하는 데에 있어서는, 음극 (9) 의 재료로는, 일함수가 낮은 금속을 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 알루미늄, 은 등의 금속 또는 그들의 합금 등이 사용된다. 음극 (9) 의 재료로는, 예를 들어, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄-리튬 합금 등의 저일함수의 합금 전극 등을 들 수 있다.
- [0778] 소자의 안정성의 점에서는, 음극 (9) 의 위에, 일함수가 높고, 대기에 대해 안정적인 금속층을 적층하여, 저일함수의 금속으로 이루어지는 음극 (9) 을 보호하는 것이 바람직하다. 적층하는 금속으로는, 예를 들어, 알루미늄, 은, 구리, 니켈, 크롬, 금, 백금 등의 금속을 들 수 있다.
- [0779] 음극의 막두께는 통상, 양극 (2) 과 동일하다.
- [0780] [그 밖의 구성층]
- [0781] 이상, 도 1 에 나타내는 층 구성의 소자를 중심으로 설명했지만, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자에 있어서의 양극 (2) 및 음극 (9) 과 발광층 (5) 의 사이에는, 그 성능을 저해하지 않는 한, 상기 설명에 있는 층 외에도, 임의의 층을 갖고 있어도 된다. 또 발광층 (5) 이외의 임의의 층을 생략해도 된다.
- [0782] 예를 들어, 정공 저지층 (6) 과 동일한 목적으로, 정공 수송층 (4) 과 발광층 (5) 의 사이에 전자 저지층을 형성하는 것도 효과적이다. 전자 저지층은, 발광층 (5) 으로부터 이동해 오는 전자가 정공 수송층 (4) 에 도달하는 것을 저지함으로써, 발광층 (5) 내에서 정공과의 재결합 확률을 늘리고, 생성된 여기자를 발광층 (5) 내에 가두는 역할과, 정공 수송층 (4) 으로부터 주입된 정공을 효율적으로 발광층 (5) 의 방향으로 수송하는 역할이 있다.
- [0783] 전자 저지층에 요구되는 특성으로는, 정공 수송성이 높고, 에너지 갭, 즉 HOMO 와 LUMO 의 차가 큰 것, 여기 삼중항 준위 (T1) 가 높은 것을 들 수 있다.
- [0784] 발광층 (5) 을 습식 성막법으로 형성하는 경우, 전자 저지층도 습식 성막법으로 형성하는 것이, 소자 제조가 용이해지기 때문에, 바람직하다.
- [0785] 이 때문에, 전자 저지층도 습식 성막 적합성을 갖는 것이 바람직하고, 이와 같은 전자 저지층에 사용되는 재료로는, F8-TFB 로 대표되는 디옥틸플루오렌과 트리페닐아민의 공중합체 (국제 공개 제2004/084260호) 등을 들 수 있다.
- [0786] 도 1 과는 반대의 구조, 즉, 기판 (1) 상에 음극 (9), 전자 주입층 (8), 전자 수송층 (7), 정공 저지층 (6), 발광층 (5), 정공 수송층 (4), 정공 주입층 (3), 양극 (2) 의 순서로 적층할 수도 있다. 또, 적어도 일방이 투명성이 높은 2 장의 기판의 사이에, 본 실시형태에 관련된 유기 전계 발광 소자를 형성하는 것도 가능하다.
- [0787] 도 1 에 나타내는 층 구성을 복수단 겹친 구조, 즉 발광 유닛을 복수 적층시킨 구조로 할 수도 있다. 그 때에는 단간, 즉 발광 유닛간의 계면층 대신에, 예를 들어 V_2O_5 등을 전하 발생층으로서 사용하면 단간의 장벽이 적어져, 발광 효율·구동 전압의 관점에서 보다 바람직하다. 계면층이란, 예를 들어 양극이 IT0, 음극이 Al 인 경우에는 그 2 층을 의미한다.

[0788] 본 발명은, 유기 전계 발광 소자가, 단일의 소자, 어레이상으로 배치된 구조로 이루어지는 소자, 양극과 음극이 X-Y 매트릭스상으로 배치된 구조 중 어느 것에 있어서도 적용할 수 있다.

[0789] [표시 장치 및 조명 장치]

[0790] 상기 서술한 바와 같은 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 표시 장치 및 조명 장치로 할 수 있다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용한 표시 장치 및 조명 장치의 형식이나 구조에 대해서는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 사용하여 통상적인 방법에 따라 조립할 수 있다.

[0791] 예를 들어, 「유기 EL 디스플레이」(오움사, 헤세이 16년 8월 20일 발간, 토키토 시즈오, 아다치 치하야, 무라타 히데유키 저)에 기재되어 있는 방법으로, 표시 장치 및 조명 장치를 형성할 수 있다.

[0792] 실시예

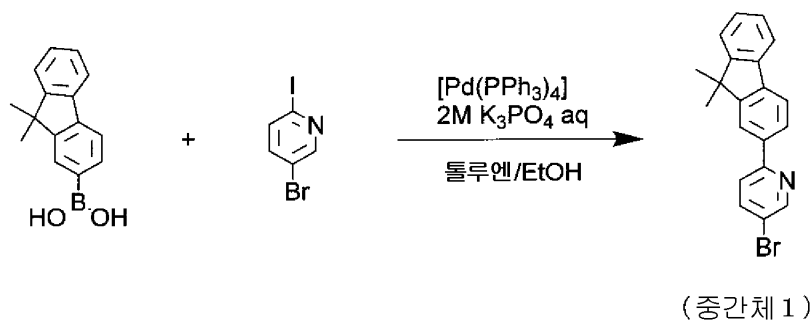
[0793] 이하, 실시예를 나타내고 본 발명에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것이 아니고, 본 발명은 그 요지를 이탈하지 않는 한 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0794] 이하의 합성예에 있어서, 반응은 모두 질소 기류하에서 실시하였다. 반응에서 사용하는 용매나 용액은, 질소 버블링 등이 적절한 방법으로 탈기된 것을 사용하였다.

[0795] [이]리튬 착물 화합물의 합성

[0796] <합성예 1 : 화합물 (D-1) 의 합성>

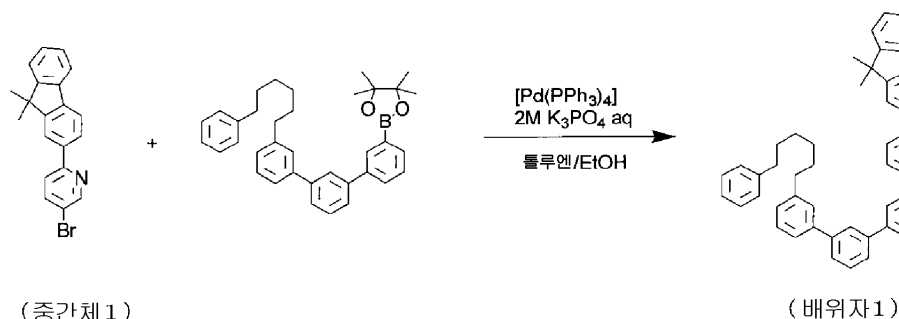
[0797] [화학식 43]



[0798]

[0799] 1 L 가지형 플라스크에, 9,9-디메틸플루오렌-2-보론산 (도쿄 화학사 제조, 26.04 g), 5-브로모-2-요오드피리딘 (후지 필름 와코 순약사 제조, 34.61 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (5.20 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (120 mL), 톨루엔 (200 mL) 및 에탄올 (100 mL) 을 넣고, 8 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 중간체 1 을 등갈색 고체로서 37.58 g 얻었다.

[0800] [화학식 44]

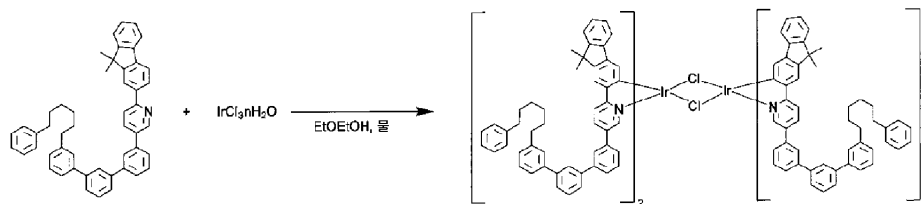


[0801]

[0802] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 1 (17.75 g), 4,4,5,5-테트라메틸-2-[3'-(6-페닐헥실)[1,1':3',1'']-테트라페닐]-3-일]-1,3,2-디옥사보롤란 (국제 공개 제2016/194784호에 기재된 방법에 의해 합성한, 27.70 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (1.16 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (70 mL), 톨루엔 (160 mL) 및 에탄올 (80 mL) 을 넣고, 6.5 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 배위자 1 을 무색

아모르퍼스로서 27.03 g 얻었다.

[화학식 45]

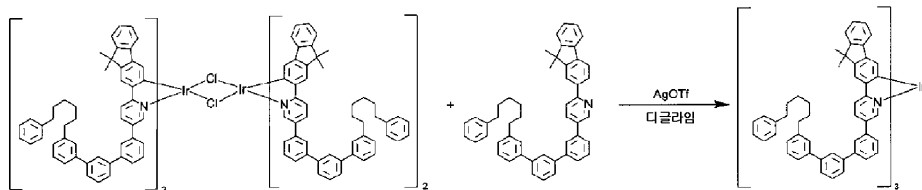


(배위자 1)

(2 핵 착물 1)

측관 부착 덤로드를 구비한 1 L 가지형 플라스크에, 배위자 1 (25.89 g), 염화이리듐 (이리듐 착물 화합물 함유 조성물) n 수화물 (후루야금속사 제조, 6.80 g), 물 (40 mL) 및 2-에톡시에탄올 (260 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 135 °C 의 오일 배스에서 4.5 시간 교반하고, 계속해서 145 °C 에서 1.5 시간 교반하고, 추가로 2-에톡시에탄올 (70 mL) 을 더해 3.5 시간 교반하였다. 반응 중에 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 164 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 황금색 아모르퍼스로서 2 핵 착물 1 을 26.95 g 얻었다.

[화학식 46]



(2 핵 착물 1)

(배위자 1)

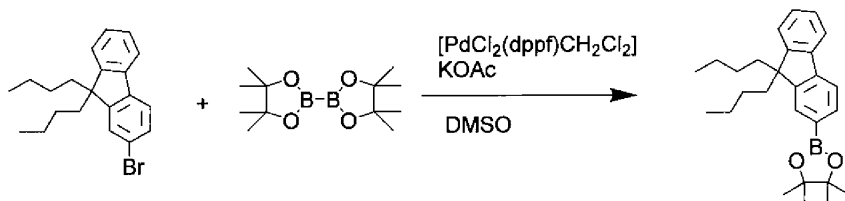
(화합물 D-1)

300 mL 가지형 플라스크에, 2 핵 착물 1 (26.44 g), 배위자 1 (25.74 g), 디글라임 (125 mL) 을 넣고, 150 °C 의 오일 배스에서 교반하여 용해시킨 후, 트리플루오로메탄술폰산은 (I) (5.28 g) 을 넣고, 7 시간 교반하였다.

그 후 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 등황색 고체로서 화합물 (D-1) 을 29.72 g 얻었다.

< 합성예 2 : 화합물 (D-2) 의 합성 >

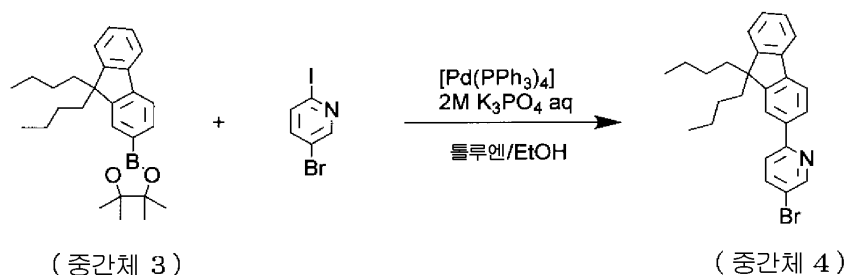
[화학식 47]



(중간체 3)

300 mL 가지형 플라스크에, 2-브로모-9,9-디-n-부틸플루오렌 (도교 화성사 제조, 10.30 g), 비스피나콜라토 2 붕소 (8.35 g), 아세트산칼륨 (8.89 g), [Pd(dppf)₂Cl₂](CH₂Cl₂) (0.78 g) 및 디메틸술폭시드 (80 mL) 를 넣고, 90 °C 의 오일 배스 안에서 6 시간 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 물 (0.3 L) 및 디클로로메탄 (0.15 L) 을 더해 분액한 후, 포화 식염수 (50 mL) 로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 2/8) 로 정제한 결과, 중간체 3 (11.91 g, 헥산을 5.5 중량% 함유하는 것을 ¹H-NMR 로 확인하였다) 을 황색 유상 물질로서 얻었다.

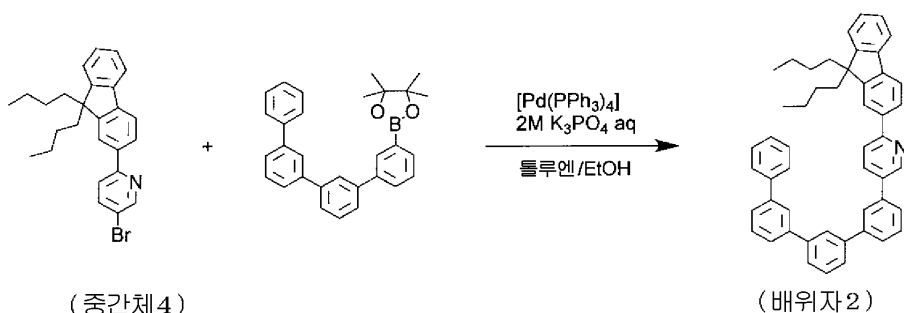
[0813] [화학식 48]



[0814]

[0815] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 3 (11.91 g, 헥산을 5.5 중량% 포함한다), 5-브로모-2-요오드피리딘 (8.80 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (1.14 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (30 mL), 톨루엔 (70 mL) 및 에탄올 (40 mL) 을 넣고, 18 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 중간체 4 를 백색 고체로서 10.37 g 얻었다.

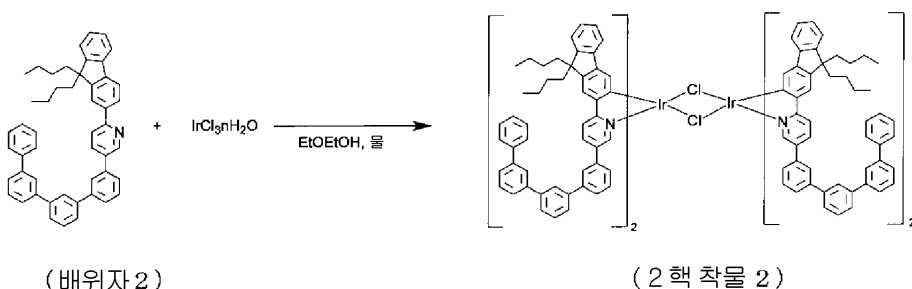
[0816] [화학식 49]



[0817]

[0818] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 4 (10.37 g), 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1':3',1'':3'',1''':3''']-3-일-1,3,2-디옥사보롤란 (WO2016/194784A1 에 기재된 방법에 의해 합성한, 10.95 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (1.18 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (25 mL), 톨루엔 (65 mL) 및 에탄올 (35 mL) 을 넣고, 8 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 4/6) 로 정제한 결과, 배위자 2 를 옅은 황색 아모르퍼스로서 15.79 g 얻었다.

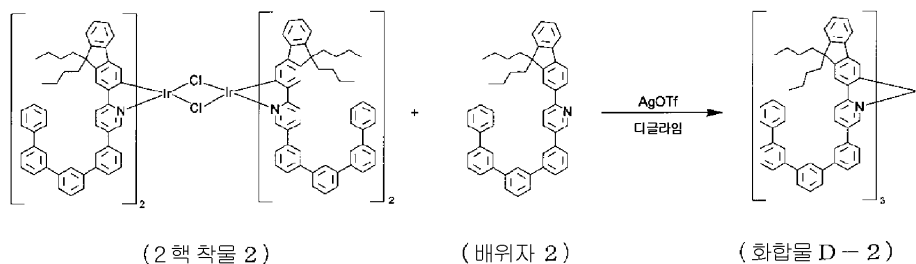
[0819] [화학식 50]



[0820]

[0821] 측관 부착 덤로드를 구비한 200 mL 가지형 플라스크에, 배위자 2 (9.43 g), 염화이리듐 (이리듐 착물 화합물 함유 조성물) n 수화물 (2.30 g), 물 (20 mL) 및 2-에톡시에탄올 (80 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 145 °C 의 오일 베스에서 4 시간 교반하고, 2-에톡시에탄올 (70 mL) 을 더한 후 계속해서 150 °C 에서 6 시간 교반 하였다. 반응 중에 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 100 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 적 등색 고체로서 2 핵 착물 2 를 9.66 g 얻었다.

[0822] [화학식 51]

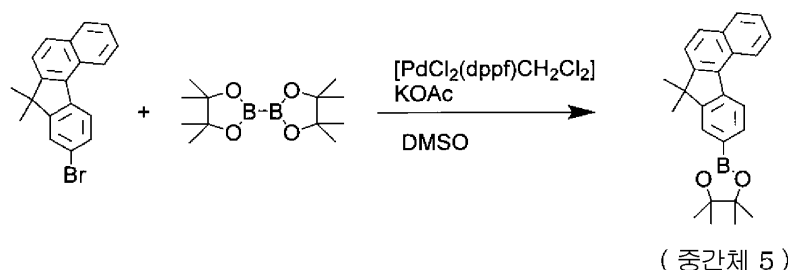


[0823]

[0824] 300 mL 가지형 플라스크에, 2 핵 착물 2 (9.05 g), 배위자 2 (5.97 g), 디글라임 (25 mL) 을 넣고, 150 °C 의 오일 배스에서 교반하여 용해시킨 후, 트리플루오로메탄술포산은 (I) (1.50 g) 을 넣고, 1 시간 교반한 후, 160 °C 에서 추가로 1.5 시간 교반하였다. 그 후 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 등황색 고체로서 화합물 (D-2) 을 1.23 g 얻었다.

[0825] <합성예 3 : 화합물 (D-3) 의 합성>

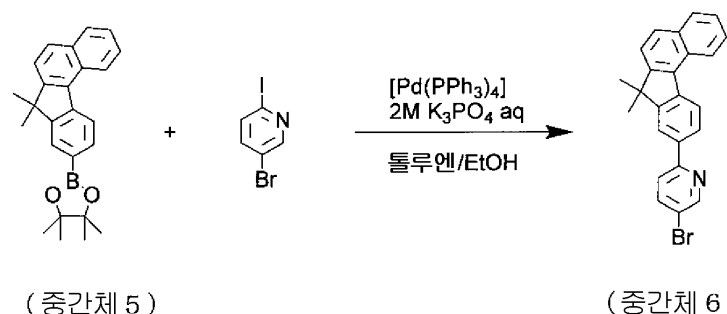
[0826] [화학식 52]



[0827]

[0828] 100 mL 가지형 플라스크에, 9-브로모-7,7-디메틸-7H-벤조[c]플루오렌 (도쿄 화학사 제조, 4.74 g), 비스피나콜라토 2 붕소 (4.31 g), 아세트산칼륨 (4.32 g), [Pd(dppf)₂Cl₂](CH₂Cl₂) (0.38 g) 및 디메틸설폭시드 (45 mL) 를 넣고, 90 °C 의 오일 배스 안에서 8 시간 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 물 (0.5 L) 및 디클로로메탄 (0.10 L 로 3 회) 를 더해 분액추출하였다. 합일한 유상을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 15/85) 로 정제한 결과, 중간체 5 (4.59 g) 를 백색 아모르퍼스로서 얻었다.

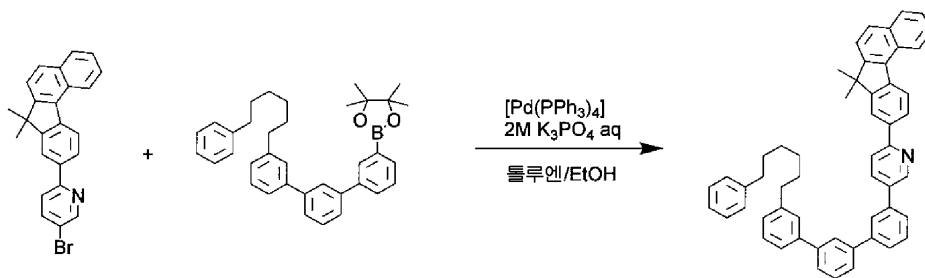
[0829] [화학식 53]



[0830]

[0831] 500 mL 가지형 플라스크에, 중간체 5 (4.59 g), 5-브로모-2-요오드피리딘 (3.71 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.43 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (20 mL), 톨루엔 (30 mL) 및 에탄올 (15 mL) 을 넣고, 17 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 중간체 6 을 백색 고체로서 4.71 g 얻었다.

[0832] [화학식 54]



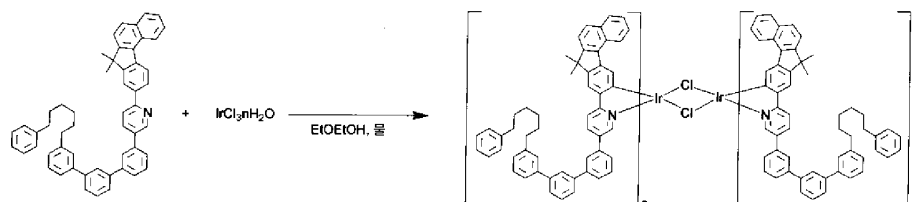
(중간체6)

(배위자3)

[0833]

[0834] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 6 (4.70 g), 4,4,5,5-테트라메틸-2-[3'-(6-페닐헥실)[1,1':3',1''-테르페닐]-3-일]-1,3,2-디옥사보롤란 (W02016/194784A1 에 기재된 방법에 의해 합성한, 6.59 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.32 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (20 mL), 톨루엔 (40 mL) 및 에탄올 (20 mL) 을 넣고, 9.5 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 4/6) 로 정제한 결과, 배위자 3 을 무색 아모르퍼스로서 6.37 g 얻었다.

[0835] [화학식 55]



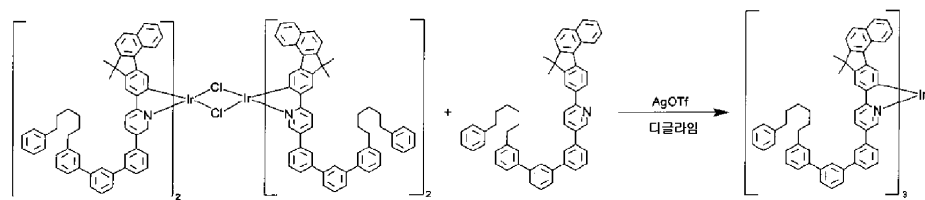
(배위자3)

(2핵 착물 3)

[0836]

[0837] 측관 부착 덤로드를 구비한 100 mL 가지형 플라스크에, 배위자 3 (3.62 g), 염화이리듐 (이리듐 착물 화합물 함유 조성물) n 수화물 (0.85 g), 물 (10 mL) 및 2-에톡시에탄올 (50 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 145 °C 의 오일 배스에서 2 시간 교반하고, 추가로 2-에톡시에탄올 (30 mL) 을 더해 6 시간 교반하였다. 반응 중에 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 55 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄) 로 정제한 결과, 2 핵 착물 3 을 포함하는 적색 고체를 4.14 g 얻었다. 그 이상 정제하지 않고 다음의 반응에 제공하였다.

[0838] [화학식 56]



(2핵 착물 3)

(배위자3)

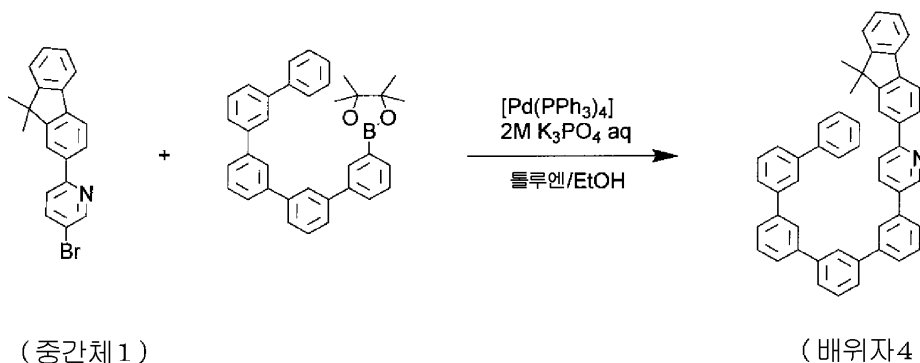
(화합물D-3)

[0839]

[0840] 300 mL 가지형 플라스크에, 전단의 반응으로 얻어진 2 핵 착물 3 을 포함하는 적색 고체 (4.14 g), 배위자 3 (2.75 g), 디글라임 (15 mL) 을 넣고, 150 °C 의 오일 배스에서 교반하여 용해시킨 후, 트리플루오로메탄술폰산은 (I) (1.11 g) 을 넣고, 160 °C 에서 추가로 4 시간 교반하였다. 그 후 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 적색 고체로서 화합물 (D-3) 을 3.24 g 얻었다.

[0841] <합성에 4 : 화합물 (D-4) 의 합성>

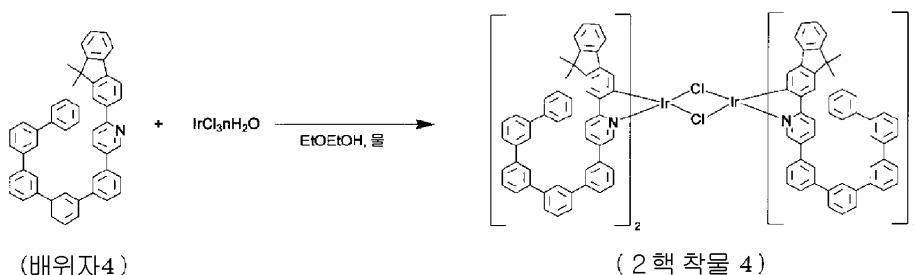
[0842] [화학식 57]



[0843]

[0844] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 1 (7.32 g), 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1':3',1'':3'',1''':3''',1''':3''']-퀴노카린-3-일-1,3,2-디옥사보롤란 (US2017/0104163A1 에 기재된 방법에 준거하여 합성한, 11.81 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.71 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (30 mL), 톨루엔 (65 mL) 및 에탄올 (35 mL) 을 넣고, 6 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄) 로 정제한 결과, 배위자 4 를 무색 아모르퍼스로서 9.76 g 얻었다.

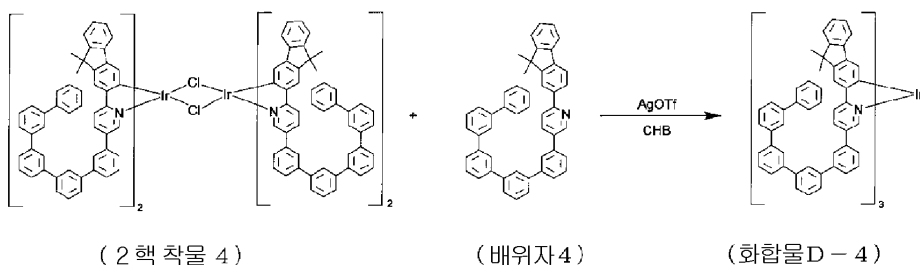
[0845] [화학식 58]



[0846]

[0847] 측관 부착 덤로드를 구비한 100 mL 가지형 플라스크에, 배위자 4 (5.77 g), 염화이리듐 (이리듐 착물 화합물 함유 조성물) n 수화물 (1.49 g), 물 (15 mL) 및 2-에톡시에탄올 (60 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 145 °C 의 오일 배스에서 7 시간 교반하였다. 반응 중에 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 45 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄) 로 정제한 결과, 2 핵 착물 4 를 포함하는 적등색 고체를 7.43 g 얻었다. 그 이상 정제하지 않고 다음의 반응에 제공하였다.

[0848] [화학식 59]

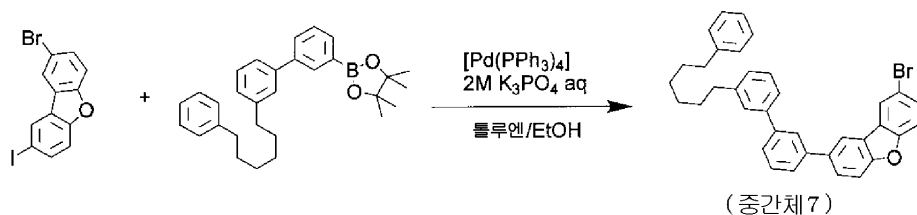


[0849]

[0850] 100 mL 가지형 플라스크에, 전단의 반응으로 얻어진 2 핵 착물 4 를 포함하는 적등색 고체 (7.43 g), 배위자 4 (3.99 g), 디글라임 (20 mL) 을 넣고, 160 °C 의 오일 배스에서 교반하여 용해시킨 후, 트리플루오로메탄술폰산은 (I) (1.22 g) 을 넣고, 160 °C 에서 추가로 2.5 시간 교반하였다. 그 후 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 등색 고체로서 화합물 (D-4) 을 5.42 g 얻었다.

[0851] <합성에 5 : 화합물 (D-5) 의 합성>

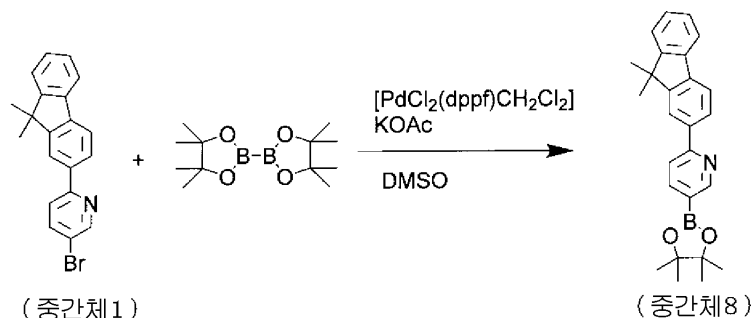
[0852] [화학식 60]



[0853]

[0854] 0.2 L 가지형 플라스크에, 2-브로모-8-요오드디벤조푸란 (도쿄 화성사 제조, 4.97 g), 4,4,5,5-테트라메틸-2-[3'-(6-페닐헥실)[1,1':3',1'']-테르페닐]-3-일]-1,3,2-디옥사보롤란 (W02016/194784A1 에 기재된 방법에 의해 합성한, 6.58 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.174 g), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐 (II) (0.174 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (19 mL), 톨루엔 (40 mL) 및 에탄올 (20 mL) 을 넣고, 5.5 시간 90 °C 의 오일 배스에 담그어 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 2/8 ~ 1/1) 로 정제한 결과, 중간체 7 을 백색 고체로서 3.67 g 얻었다.

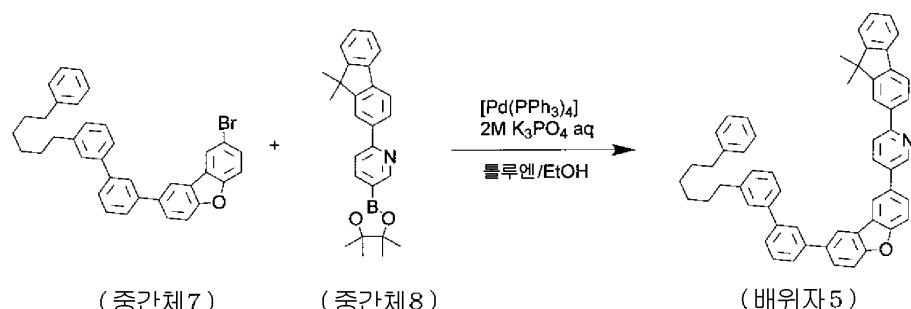
[0855] [화학식 61]



[0856]

[0857] 200 mL 가지형 플라스크에, 중간체 1 (12.50 g), 비스피나콜라토 2 붕소 (10.74 g), 아세트산칼륨 (10.80 g), [Pd(dppf)2Cl2]CH2Cl2 (1.04 g) 및 디메틸술포이드 (100 mL) 를 넣고, 90 °C 의 오일 배스 안에서 5 시간 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 물 (0.4 L) 및 디클로로메탄 (0.4 L) 을 더해 분액한 후, 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 2/8) 로 정제한 결과, 중간체 8 (10.46 g) 를 옅은 복숭아색 고체로서 얻었다.

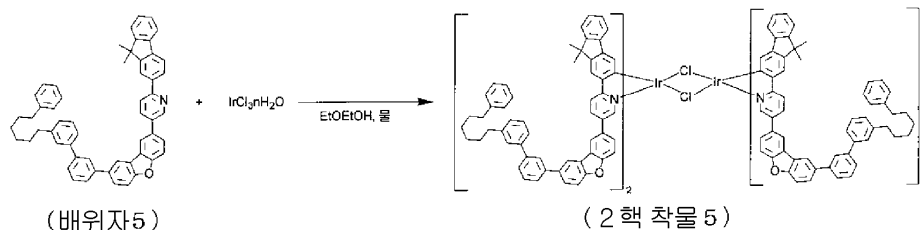
[0858] [화학식 62]



[0859]

[0860] 500 mL 가지형 플라스크에, 중간체 7 (3.67 g), 중간체 8 (2.86 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.215 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (9 mL), 톨루엔 (20 mL) 및 에탄올 (10 mL) 을 넣고, 2.5 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1 ~ 8/2) 로 정제한 결과, 배위자 5 를 백색 고체로서 3.93 g 얻었다.

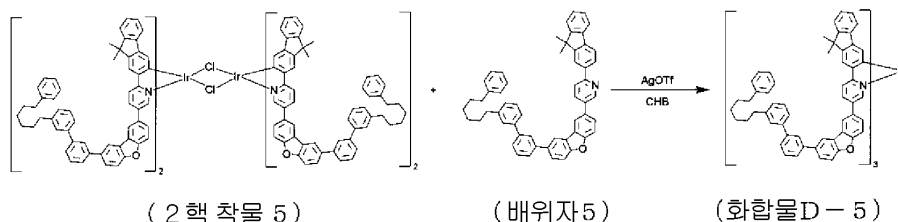
[0861] [화학식 63]



[0862]

[0863] 측관 부착 덤로드를 구비한 100 mL 가지형 플라스크에, 배위자 5 (1.99 g), 염화이리듐 (III) n 수화물 (0.47 g), 물 (3 mL) 및 2-에톡시에탄올 (20 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 125 °C 에서 150 °C 까지 오일 베스의 온도를 승온하고 12.5 시간 교반하였다. 반응 중에 2-에톡시에탄올을 분할하여 첨가하고 (첨가한 합계량은 40 mL 였다), 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 합계 33 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1 ~ 8/2) 로 정제한 결과, 2-axial complex 5 를 포함하는 등색 고체를 1.96 g 얻었다. 그 이상 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

[0864] [화학식 64]

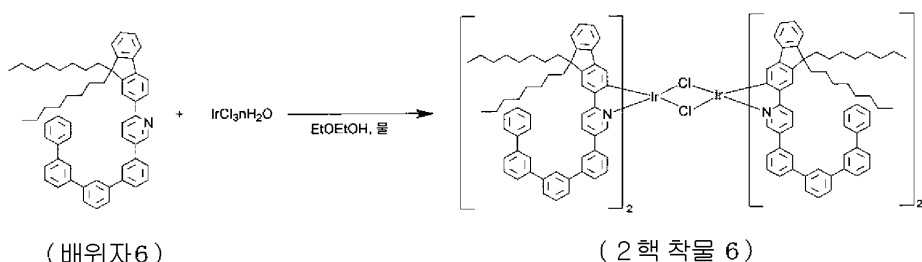


[0865]

[0866] 100 mL 가지형 플라스크에, 전단의 반응으로 얻어진 2-axial complex 5 를 포함하는 등색 고체 (1.66 g), 배위자 5 (1.44 g), 디글라임 (7.5 mL) 을 넣고, 실온에서 교반하여 용해시킨 후, 트리플루오로메탄술폰산은 (I) (0.30 g) 을 넣고, 오일 베스에 담그어, 오일 베스의 온도를 150 °C 로 승온하여 8 시간 교반하였다. 도중, 반응 개시 2 시간 후의 시점에서, 2,6-루티딘 (0.5 mL) 을 첨가하였다. 반응 종료 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 45/55 ~ 6/4) 로 정제한 결과, 등색 고체로서 화합물 (D-5) 을 1.46 g 얻었다.

[0867] <합성에 6 : 화합물 (D-6) 의 합성>

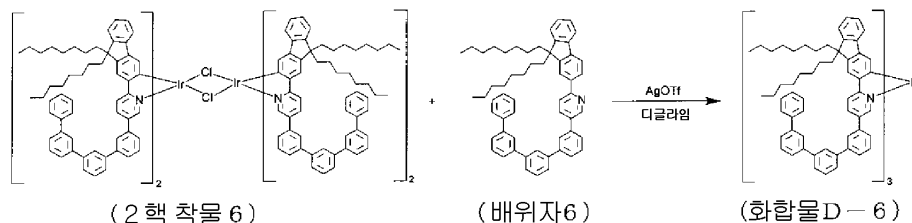
[0868] [화학식 65]



[0869]

[0870] 측관 부착 덤로드를 구비한 200 mL 가지형 플라스크에, 배위자 6 (배위자 4 의 합성 조건에 준거하여 합성한, 9.98 g), 염화이리듐 (III) n 수화물 (2.23 g), 물 (20 mL) 및 2-에톡시에탄올 (80 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 145 °C 에서 150 °C 까지 오일 베스의 온도를 승온하고 6 시간 교반하였다. 반응 중에 2-에톡시에탄올을 분할하여 첨가하고 (첨가한 합계량은 50 mL 였다), 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 합계 90 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 2-axial complex 6 을 포함하는 적등색 고체를 10.36 g 얻었다. 그 이상 정제하지 않고 다음 반응에 제공하였다.

[0871] [화학식 66]

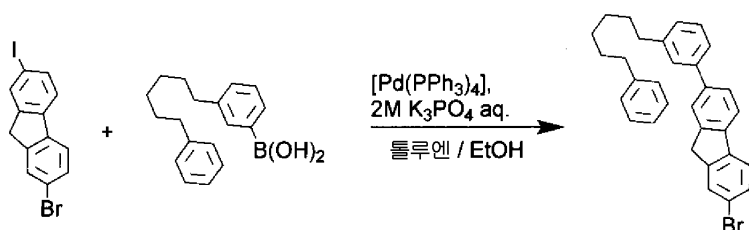


[0872]

[0873] 100 mL 가지형 플라스크에, 전단의 반응으로 얻어진 2 hex compound 6 을 포함하는 등색 고체 (10.05 g), 배위자 6 (8.65 g), 디글라임 (45 mL) 을 넣고, 오일 배스에 담그어, 오일 배스의 온도를 150 ℃ 로 승온한 후, 트리플루오로메탄술폰산은 (I) (1.53 g) 을 넣고, 8 시간 교반하였다. 도중, 반응 개시 4.5 시간 후의 시점에서, 2,6-루티딘 (1.0 mL) 을 첨가하였다. 반응 종료 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/1) 로 정제한 결과, 등색 고체로서 화합물 (D-6) 을 11.44 g 얻었다.

[0874] < 합성에 7 : 화합물 (D-7) 의 합성 >

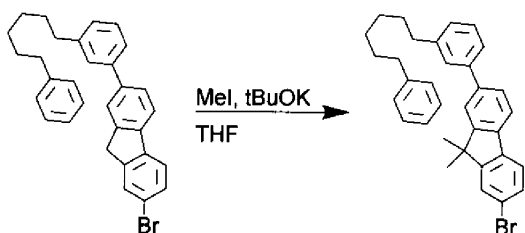
[0875] [화학식 67]



[0876]

[0877] 1 L 가지형 플라스크에, 2-브로모-7-요오드플루오렌 (46.30 g), 3-(6-페닐-n-헥실)페닐보론산 (35.50 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (5.40 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (150 mL), 톨루엔 (300 mL) 및 에탄올 (100 mL) 을 넣고, 3 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 15/85 ~ 2/8) 로 정제한 결과, 2-브로모-7- {3-(6-페닐-n-헥실)} 페닐플루오렌을 백색 고체로서 51.34 g 얻었다.

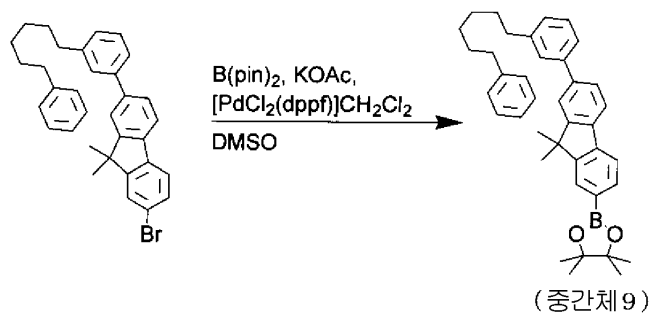
[0878] [화학식 68]



[0879]

[0880] 500 mL 가지형 플라스크에, 2-브로모-7- {3-(6-페닐-n-헥실)} 페닐플루오렌 (23.70 g) 과 테트라하이드로푸란 (200 mL) 을 넣고, 이 용액에 tert-부톡시칼륨 (16.65 g) 을 조금씩 더하였다. 용액은 진한 등색으로 변화하였다. 이것을 빙수욕에 담근 후, 요오드화메틸 (9.2 mL) 을 8 분간에 걸쳐 시린지 적하한 결과, 반응액은 황토색 슬러리로 변화하였다. 2 시간 교반 후, 물 (70 mL) 을 더한 후, 감압 농축하고, 얻어진 잔류물을 물 (80 mL), 1 N-염산 (10 mL), 포화 식염수 (50 mL) 및 디클로로메탄 (400 mL) 으로 분액추출하고, 유상을 황산 나트륨으로 건조시켜, 여과 후 감압 농축하였다. 얻어진 잔류물을 실리카 겔 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 1/9 ~ 4/6) 로 정제한 결과, 2-브로모-9,9-디메틸-7- {3-(6-페닐-n-헥실)} 페닐플루오렌을 담황색 유상물로서 22.50 g 얻었다.

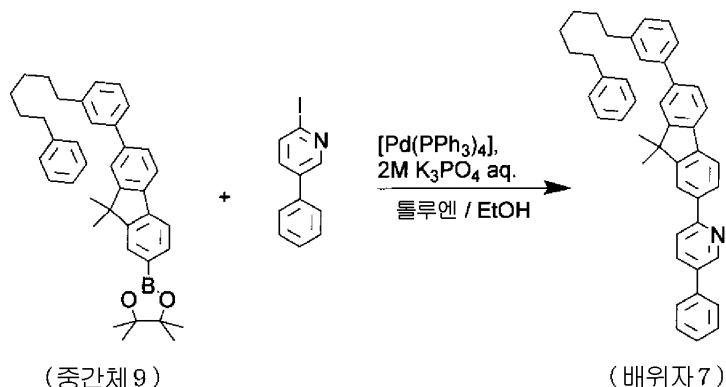
[0881] [화학식 69]



[0882]

[0883] 500 mL 가지형 플라스크에, 2-브로모-7- {3-(6-페닐-n-헥실)} 페닐플루오렌 (22.50 g), 비스피나콜라토 2 붕소 (12.33 g), 아세트산칼륨 (13.05 g), $[Pd(dppf)_2Cl_2]CH_2Cl_2$ (1.08 g) 및 디메틸설폭시드 (350 mL) 를 넣고, 90 °C 의 오일 배스 안에서 4 시간 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 물 (0.3 L) 및 디클로로메탄 (0.2 L 로 2 회, 0.1 L 로 1 회) 을 더해 분액추출하였다. 합일한 유상을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 여과하고, 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (아세트산에틸/헥산 = 5/95 ~ 1/1) 로 정제한 결과, 중간체 9 (23.45 g) 를 담황색 유상물로서 얻었다.

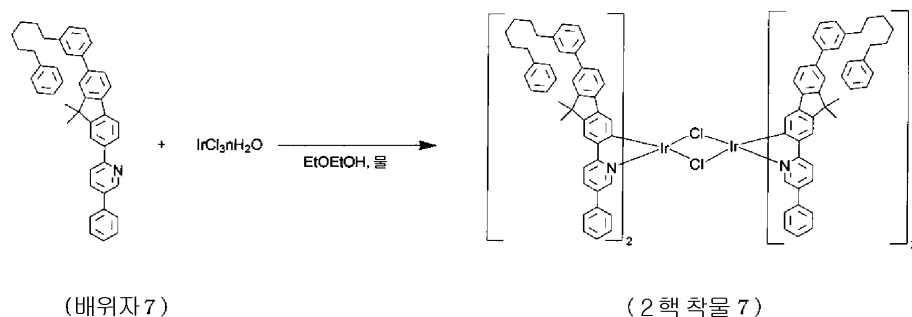
[0884] [화학식 70]



[0885]

[0886] 1 L 가지형 플라스크에, 중간체 9 (7.45 g), 2-요오드-5-페닐피리딘 (4.06 g), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.31 g), 2 M-인산 3 칼륨 수용액 (16 mL), 톨루엔 (40 mL) 및 에탄올 (20 mL) 을 넣고, 3 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0) (0.13 g) 을 추가하고, 다시 3.5 시간 환류 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 수상을 제거하고, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 4/96 ~ 1/1) 로 정제한 결과, 배위자 7 을 담황색 고체로서 5.42 g 얻었다.

[0887] [화학식 71]

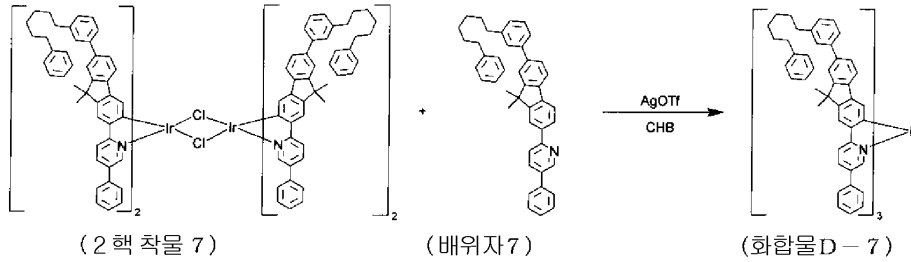


[0888]

[0889] 측관 부착 덤로드를 구비한 200 mL 가지형 플라스크에, 배위자 7 (1.66 g), 염화이리듐 (III) n 수화물 (0.51 g), 물 (2.5 mL) 및 2-에톡시에탄올 (20 mL) 을 넣고, 용매를 증류 제거하면서 145 °C 의 오일 배스에서 5 시간 교반하였다. 반응 중에 측관으로부터 증류 제거된 액체의 체적은 3 mL 였다. 실온으로 냉각 후, 용매를

감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄) 로 정제한 결과, 등색 고체로서 2 핵 착물 7 을 1.9 g 얻었다.

[화학식 72]



100 mL 가지형 플라스크에, 2 핵 착물 7 (1.9 g), 배위자 7 (1.40 g), 디글라임 (40 mL) 을 넣고, 180 °C 의 오일 배스에서 교반하여 용해시킨 후, 150 °C 로 강온하고, 트리플루오로메탄술포산은 (I) (0.43 g) 을 넣고, 2 시간 40 분 교반하였다. 그 후 2,6-루티딘 (0.3 mL) 을 더해 추가로 2 시간 교반하였다. 냉각 후, 용매를 감압 제거하여 얻어진 잔류물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (디클로로메탄/헥산 = 7/3) 로 정제한 결과, 적등색 고체로서 화합물 (D-7) 을 1.61 g 얻었다.

[실시예 1]

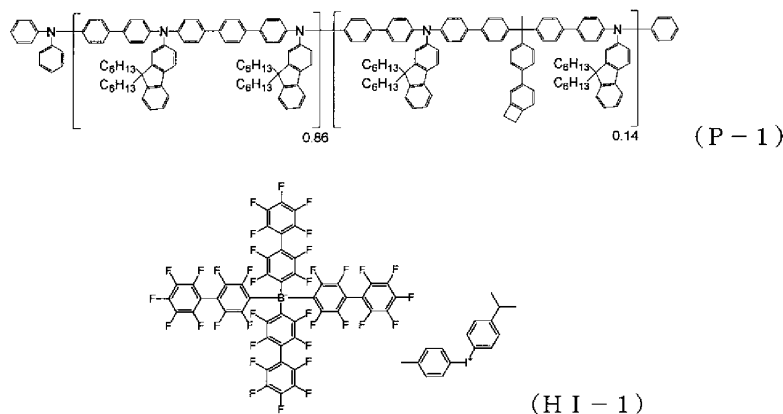
유기 전계 발광 소자를 이하의 방법으로 제작하였다.

유리 기판 상에 인듐·주석 산화물 (ITO) 의 투명 도전막을 50 nm 의 두께로 퇴적한 것 (산요 진공사 제조, 스퍼터 성막품) 을 통상적인 포토리소그래피 기술과 염산 에칭을 사용하여 2 mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여 양극을 형성하였다. 이와 같이 ITO 를 패터닝한 기판을, 계면 활성제 수용액에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세의 순서로 세정 후, 압축 공기로 건조시키고, 마지막으로 자외선 오존 세정을 실시하였다.

정공 주입층 형성용 조성물로서, 하기 식 (P-1) 로 나타내는 반복 구조를 갖는 정공 수송성 고분자 화합물 3.0 질량% 와, 하기 식 (HI-1) 로 나타내는 전자 수용성 화합물 0.6 질량% 를, 벤조산 에틸에 용해시킨 조성물을 조제하였다.

이 용액을, 대기중에서 상기 기판 상에 스핀 코트하고, 대기중 핫 플레이트에 의해 240 °C 에서, 30 분으로 건조시켜, 막두께 40 nm 의 균일한 박막을 형성하고, 정공 주입층으로 하였다.

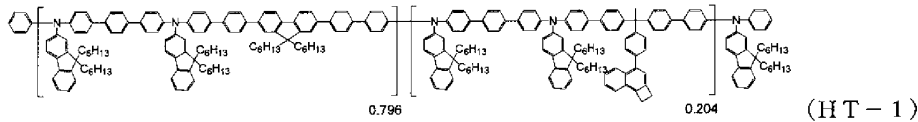
[화학식 73]



다음으로, 하기 식 (HT-1) 로 나타내는 구조를 갖는 전하 수송성 고분자 화합물 100 질량부를, 메시틸렌에 용해시켜, 2.0 질량% 의 용액을 조제하였다.

이 용액을, 상기 정공 주입층을 도포 성막한 기판 상에 질소 글로브 박스 중에서 스핀 코트하고, 질소 글로브 박스 중의 핫 플레이트에 의해 230 °C 에서, 30 분간 건조시켜, 막두께 40 nm 의 균일한 박막을 형성하고, 정공 수송층으로 하였다.

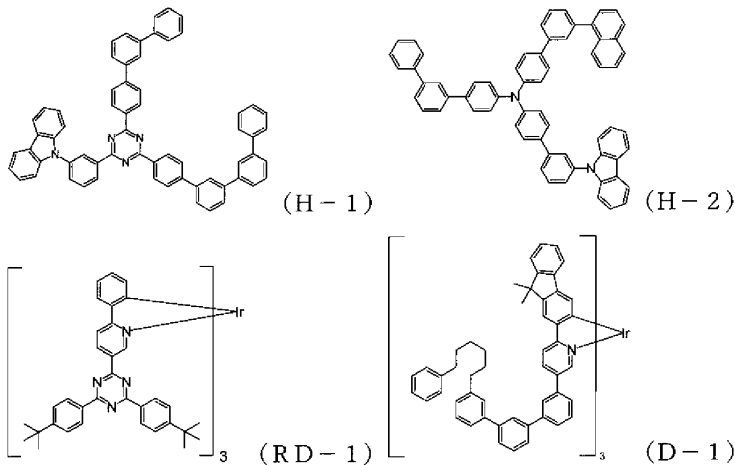
[0902] [화학식 74]



[0903]

[0904] 계속해서, 발광층의 재료로서, 하기 식 (H-1) 로 나타내는 화합물을 50 질량부, 하기 식 (H-2) 로 나타내는 화합물을 50 질량부, 하기 식 (RD-1) 로 나타내는 적색 발광 도펀트가 되는 화합물을 15 질량부, 및, 하기 식 (D-1) 로 나타내는 어시스트 도펀트가 되는 화합물 (D-1) 을 15 질량부 칭량하고, 시클로헥실벤젠에 용해시켜 6.5 질량% 의 용액을 발광층 형성용 조성물로서 조제하였다.

[0905] [화학식 75]



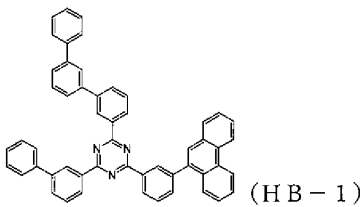
[0906]

[0907] 이 발광층 형성용 조성물을, 상기 정공 수송층을 도포 성막한 기판 상에 질소 글로브 박스 중에서 스핀 코트하고, 질소 글로브 박스 중의 핫 플레이트에 의해 120 °C 에서 20 분간 건조시켜, 막두께 60 nm 의 균일한 박막을 형성하고, 발광층으로 하였다. 또한, 식 (RD-1) 로 나타내는 화합물은 파장 613 nm, 합성에 1 에서 합성한 화합물 (D-1) 은 파장 584 nm 를, 각각 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0908] 발광층까지를 성막한 기판을 진공 증착 장치에 설치하고, 장치 내를 2×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기하였다.

[0909] 다음으로, 하기 식 (HB-1) 로 나타내는 화합물 및 8-하이드록시퀴놀리놀라토리튬을 2 : 3 의 막두께 비가 되도록, 발광층 상에 진공 증착법으로 1 Å/초의 속도로 공증착하고, 막두께 30 nm 의 정공 저지층을 형성하였다.

[0910] [화학식 76]



[0911]

[0912] 계속해서, 음극 증착용의 마스크로서 2 mm 폭의 스트라이프상 새도 마스크를, 양극의 ITO 스트라이프와는 직교하도록 기판에 밀착시키고, 다른 진공 증착 장치 내에 설치하였다. 그리고, 알루미늄을 폴리브텐 보트에 의해 가열하여, 증착 속도 1 ~ 8.6 Å/초로 막두께 80 nm 의 알루미늄층을 형성하여 음극을 형성하였다.

[0913] 이상과 같이 하여, 2 mm × 2 mm 의 사이즈의 발광 면적 부분을 갖는 유기 전계 발광 소자가 얻어졌다.

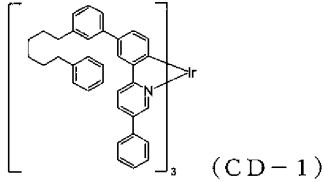
[0914] 얻어진 유기 전계 발광 소자에 전압을 인가하면, 식 (RD-1) 로 나타내는 화합물 유래의 적색 발광이 관측되었다.

[0915] [비교예 1]

[0916] 화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (CD-1) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (CD-1) : (RD-1) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0917] 또한, 하기 식 (CD-1) 로 나타내는 화합물은 파장 555 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0918] [화학식 77]



[0919]

[0920] [소자의 평가]

[0921] 얻어진 실시예 1 및 비교예 1 의 유기 전계 발광 소자에 대해, 휘도 1000 cd/m² 로 발광시켰을 때의 전류 발광 효율 (cd/A) 및 외부 양자 효율 EQE (%) 를 측정하였다. 비교예 1 의 전류 발광 효율을 1 로 했을 때의, 실시예 1 의 전류 발광 효율의 비를 산출하고, 상대 발광 효율로서 하기 표 1 에 기재하였다. 또, 실시예 1 의 EQE 로부터 비교예 1 의 EQE 를 뺀 $\Delta EQE = EQE(\text{실시예 1}) - EQE(\text{비교예 1})$ 의 값을 하기 표 1 에 함께 기재하였다. 또, 60 mA/cm² 의 전류 밀도로 유기 전계 발광 소자를 구동시켜, 상대 발광 휘도가 97 % 가 되는 시간 LT97 을 측정하고, 비교예 1 의 LT97 을 100 으로 했을 경우의 상대 수명을 기재하였다. 결과를 하기 표 1 에 기재한다.

표 1

	발광 도펀트	어시스트 도펀트	상대 발광 효율	ΔEQE	상대 수명
실시예 1	RD-1	D-1	1.06	+0.5	141
비교예 1	RD-1	CD-1	1	—	100

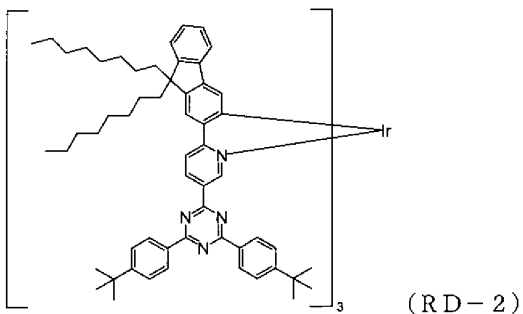
[0922]

[0923] [실시예 2]

[0924] 식 (RD-1) 로 나타내는 화합물 대신에 하기 식 (RD-2) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-1) : (RD-2) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0925] 또한, 하기 식 (RD-2) 로 나타내는 화합물은 파장 627 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0926] [화학식 78]



[0927]

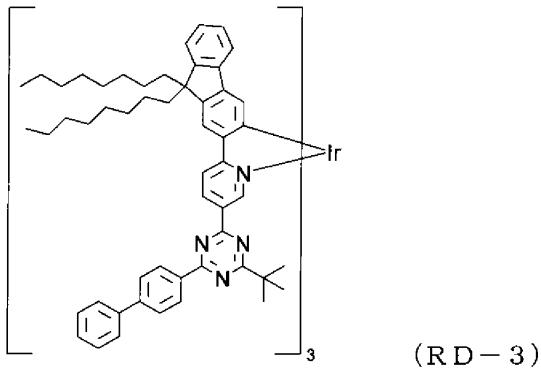
[0928] [실시예 3]

[0929] 식 (RD-1) 로 나타내는 화합물 대신에 하기 식 (RD-3) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-1) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한

것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

또한, 하기 식 (RD-3) 로 나타내는 화합물은 파장 619 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[화학식 79]

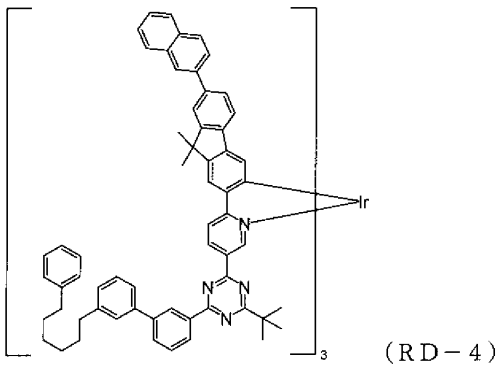


[실시예 4]

식 (RD-1) 로 나타내는 화합물 대신에 하기 식 (RD-4) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-1) : (RD-4) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

또한, 하기 식 (RD-4) 로 나타내는 화합물은 파장 629 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[화학식 80]



[소자의 평가]

얻어진 실시예 1 ~ 4, 및 비교예 1 의 유기 전계 발광 소자에 대해, 휘도 100 cd/m² 로 발광시켰을 때의 외부 양자 효율 EQE (%) 를 측정하고, 비교예 1 의 EQE 로부터의 차 $\Delta EQE = EQE(\text{실시예}) - EQE(\text{비교예 1})$ 의 값 으로서 기재하였다. 또, 60 mA/cm² 의 전류 밀도로 유기 전계 발광 소자를 구동시켜, 상대 발광 휘도가 97 % 가 되는 시간 LT97 을 측정하고, 비교예 1 의 LT97 을 100 으로 했을 경우의 상대 수명을 기재하였다. 결과를 하기 표 2 에 기재한다.

표 2 의 결과에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 이리듐 착물 화합물인 화합물 (D-1) 을 어시스트 도펀트로서 발 광층 재료에 사용한 유기 전계 발광 소자 (실시예 1 ~ 4) 는, 식 (CD-1) 로 나타내는 화합물을 사용한 유기 전 계 발광 소자 (비교예 1) 와 비교하여, 구동 수명이 긴 소자인 것을 알 수 있었다. 또, 식 (RD-2) ~ (RD-4) 로 나타내는 화합물을 발광 도펀트로서 발광층 재료에 사용한 유기 전계 발광 소자 (실시예 2 ~ 3) 는, 식 (RD-1) 로 나타내는 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자 (실시예 1) 와 마찬가지로 구동 수명이 크게 향상되 어 있는 것을 알 수 있다.

표 2

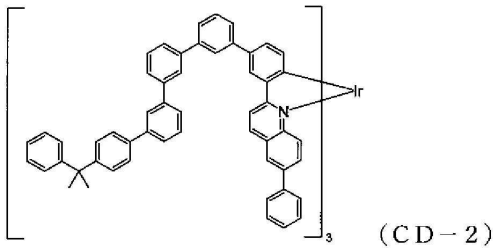
	발광 도펀트	어시스트 도펀트	ΔEQE	상대 수명
실시예 1	RD-1	D-1	1.2	141
비교예 1	RD-1	CD-1	—	100
실시예 2	RD-2	D-1	1.3	159
실시예 3	RD-3	D-1	1.8	171
실시예 4	RD-4	D-1	1.7	212

[비교예 2]

화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (CD-2) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (CD-2) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

또한, 하기 식 (CD-2) 로 나타내는 화합물은 파장 611 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[화학식 81]

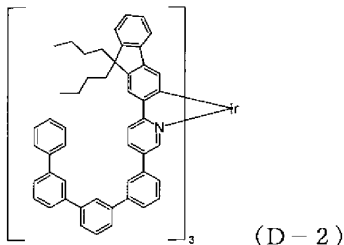


[실시예 5]

화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-2) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-2) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

또한, 하기 식 (D-2) 로 나타내는 화합물은 파장 585 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[화학식 82]

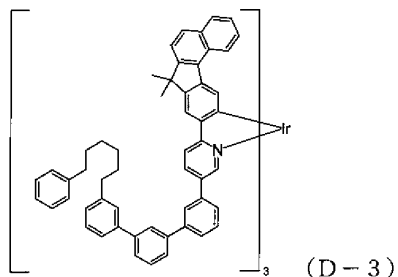


[실시예 6]

화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-3) 으로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-4) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

또한, 하기 식 (D-3) 으로 나타내는 화합물은 파장 607 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0955] [화학식 83]



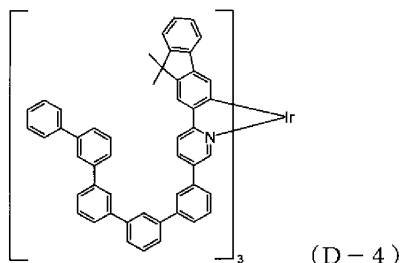
[0956]

[0957] [실시예 7]

[0958] 화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-4) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-4) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0959] 또한, 하기 식 (D-4) 로 나타내는 화합물은 파장 586 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0960] [화학식 84]



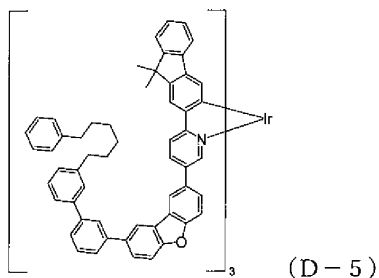
[0961]

[0962] [실시예 8]

[0963] 화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-5) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-5) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0964] 또한, 하기 식 (D-5) 로 나타내는 화합물은 파장 582 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0965] [화학식 85]



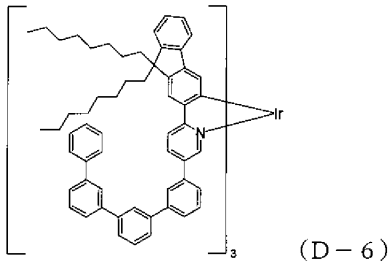
[0966]

[0967] [실시예 9]

[0968] 화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-6) 으로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-6) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0969] 또한, 하기 식 (D-6) 으로 나타내는 화합물은 파장 583 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0970] [화학식 86]



[0971]

[0972] [소자의 평가]

[0973] 얻어진 실시예 3, 비교예 2, 및 실시예 5 ~ 9 의 유기 전계 발광 소자에 대해, 휘도 100 cd/m² 로 발광시켰을 때의 외부 양자 효율 EQE (%) 를 측정하고, 비교예 2 의 EQE 로부터의 차 $\Delta EQE = EQE (\text{실시예}) - EQE (\text{비교예 2})$ 의 값으로서 기재하였다. 결과를 하기 표 3 에 기재한다. 또, 60 mA/cm² 의 전류 밀도로 유기 전계 발광 소자를 구동시켜, 상대 발광 휘도가 65 % 가 되는 시간 LT65 를 측정하고, 비교예 2 의 LT65 를 100 으로 했을 경우의 상대 수명을 기재하였다. 결과를 하기 표 3 에 기재한다.

[0974] 표 3 의 결과에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 이리듐 착물 화합물인 화합물을 어시스트 도펀트로서 발광층 재료에 사용한 유기 전계 발광 소자 (실시예 3, 및 5 ~ 9) 는, 식 (CD-2) 로 나타내는 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자 (비교예 2) 와 비교하여, 높은 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

표 3

	발광 도펀트	어시스트 도펀트	ΔEQE	LT65
실시예 3	RD-3	D-1	0.8	129
비교예 2	RD-3	CD-2	—	100
실시예 5	RD-3	D-2	1.2	117
실시예 6	RD-3	D-3	0.5	155
실시예 7	RD-3	D-4	1.1	143
실시예 8	RD-3	D-5	0.4	117
실시예 9	RD-3	D-6	0.1	100

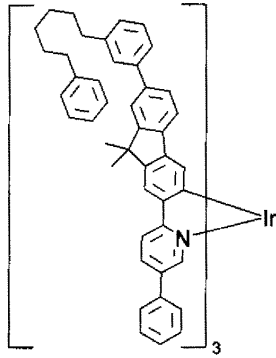
[0975]

[0976] [실시예 10]

[0977] 화합물 (D-1) 대신에 하기 식 (D-7) 로 나타내는 화합물을 사용하고, 발광층 형성용 조성물의 조성을, 각 식으로 나타내는 화합물의 질량비로, (H-1) : (H-2) : (D-7) : (RD-3) = 50 : 50 : 15 : 15 로 한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0978] 또한, 하기 식 (D-7) 로 나타내는 화합물은 파장 584 nm 를 최대 발광 파장으로 하는 도펀트이다.

[0979] [화학식 87]



(D-7)

[0980]

[0981] [소자의 평가]

[0982] 얻어진 실시예 10 및 비교예 2의 유기 전계 발광 소자에 대해, 휘도 100 cd/m²로 발광시켰을 때의 외부 양자 효율 EQE (%)를 측정하고, 비교예 2의 EQE로부터의 차 ΔEQE = EQE(실시예) - EQE(비교예 2)의 값으로서 기재하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다. 또, 60 mA/cm²의 전류 밀도로 유기 전계 발광 소자를 구동시켜, 상대 발광 휘도가 97 %가 되는 시간 LT97을 측정하고, 비교예 2의 LT97을 100으로 했을 경우의 상대 수명을 기재하였다. 결과를 하기 표 4에 기재한다.

[0983] 표 4의 결과에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 이리듐 착물 화합물인 화합물을 어시스트 도펀트로서 발광층 재료에 사용한 유기 전계 발광 소자(실시예 10)는, 식(CD-2)로 나타내는 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자(비교예 2)와 비교하여, 높은 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.

표 4

	발광 도펀트	어시스트 도펀트	ΔEQE	LT97
실시예 10	RD-3	D-7	1.55	141
비교예 2	RD-3	CD-2	—	100

[0984]

[0985] [용해성의 시험]

[0986] [실시예 11]

[0987] 10 mL의 갈색 바이알병에, 화합물(D-1)을 52.7 mg 넣고, 2 질량%가 되도록 시클로헥실벤젠을 더해 내용량을 2.64 g으로 하였다. 100 °C로 가온된 핫 플레이트 상에서 10 분간 가열하여 완전하게 용해시켰다. 그 후, 실온(22 °C)에서 정치하여 관찰하였다.

[0988] [실시예 12]

[0989] 화합물(D-1) 대신에 화합물(D-2)를 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.

[0990] [실시예 13]

[0991] 화합물(D-1) 대신에 화합물(D-3)을 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.

[0992] [실시예 14]

[0993] 화합물(D-1) 대신에 화합물(D-4)를 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.

[0994] [실시예 15]

[0995] 화합물(D-1) 대신에 화합물(D-5)를 사용한 것 이외에는, 실시예 11과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.

[0996] [실시예 16]

- [0997] 화합물 (D-1) 대신에 화합물 (D-6) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.
- [0998] [실시예 17]
- [0999] 화합물 (D-1) 대신에 화합물 (D-7) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 조작으로 용액을 제조하였다.
- [1000] [용해성의 평가]
- [1001] 실시예 11 ~ 실시예 17 의 관찰 결과에 대해 표 5 에 나타낸다. 그 결과, 실시예 1 에서 제조한 발광층 형성용 조성물 (발광층용 잉크) 의 어시스트 도펀트 화합물 농도 (0.75 질량%) 보다 진한 농도로 한 2 질량% 용액에 있어서는, 화합물 (D-1) ~ (D-6) 쪽이 화합물 (D-7) 보다 용해 안정성이 높은 것이 관명되었다. 발광층의 최적인 막두께를 실현함에 있어서, 스핀 코트법에 있어서는 잉크 농도뿐만이 아니라, 용매의 점도나 회전수 등을 조절하는 등 방법은 복수 있지만, 잉크젯법에 있어서는, 잉크 액적의 토출량에는 바람직한 범위가 있기 때문에, 잉크 농도를 조절하는 방법이 선택된다. 이 경우, 잉크 농도의 자유도는 넓은 것이 바람직하기 때문에, 화합물 (D-7) 로 대표되는 식 (1) 로 나타내는 화합물보다, 화합물 (D-1) ~ (D-6) 으로 대표되는 식 (1') 로 나타내는 이리듐 착물 화합물을 사용한 발광층 형성용 조성물이, 본 발명에 있어서는 보다 바람직하게 사용된다.

표 5

	화합물	결과
실시예 1 1	D-1	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 2	D-2	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 3	D-3	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 4	D-4	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 5	D-5	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 6	D-6	2 4 시간 경과 후에도 균일 용액 상태를 유지하였다
실시예 1 7	D-7	2 0 분 경과 후에 액이 탁해지고, 석출되었다

- [1002]
- [1003] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않게 다양한 변경이 가능한 것은 당업자에게 분명하다.
- [1004] 본 출원은, 2022년 1월 13 일자로 출원된 일본 특허출원 2022-003809 및 일본 특허출원 2022-003810 에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

- [1005]
- 1 : 기판
 - 2 : 양극
 - 3 : 정공 주입층
 - 4 : 정공 수송층
 - 5 : 발광층
 - 6 : 정공 저지층
 - 7 : 전자 수송층
 - 8 : 전자 주입층
 - 9 : 음극
 - 10 : 유기 전계 발광 소자

도면

도면1

