



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I640528 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：103143457 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 12 日

(51) Int. Cl. : *C07F15/00 (2006.01)* *C09K11/06 (2006.01)*  
*H01L51/50 (2006.01)* *H05B33/10 (2006.01)*  
*H05B33/14 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/12/12 日本 2013-257200

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION  
 (JP)  
 日本

(72) 發明人：石橋孝一 ISHIBASHI, KOICHI (JP)；長山和弘 NAGAYAMA, KAZUHIRO (JP)；  
 小松英司 KOMATSU, HIDEJI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：  
 US 20040249156A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 80 頁

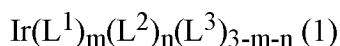
## (54) 名稱

銱錯合體化合物、該化合物之製造方法、含有該化合物之組成物、有機電場發光元件、顯示裝置及照明裝置

IRIDIUM COMPLEX COMPOUND, PRODUCTION METHOD OF THE COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

## (57) 摘要

本發明之目的在於提供一種以較高之發光量子產率發出紅色光之銱錯合體化合物及其製造方法、以及使用該銱錯合體化合物之發光效率較高之有機電場發光元件、顯示裝置及照明裝置。本發明係關於一種銱錯合體化合物，其係以下述式(1)表示，且包含苯基(異)喹啉系配位子或苯基喹啉系配位子、及苯基唑系配位子。



The object of the present invention is to provide an iridium complex compound emitting red light with a high luminescent quantum yield, and a production method thereof, and to provide an organic electroluminescent element having a high luminescent efficiency, a display device and a lighting device, which are produced using the compound. The present invention relates to an iridium complex compound represented by the following formula (1), which contains a phenyl(iso)quinoline or phenylquinazoline ligand, and a phenylazole ligand:  $\text{Ir}(\text{L}^1)_m(\text{L}^2)_n(\text{L}^3)_{3-m-n}$

指定代表圖：

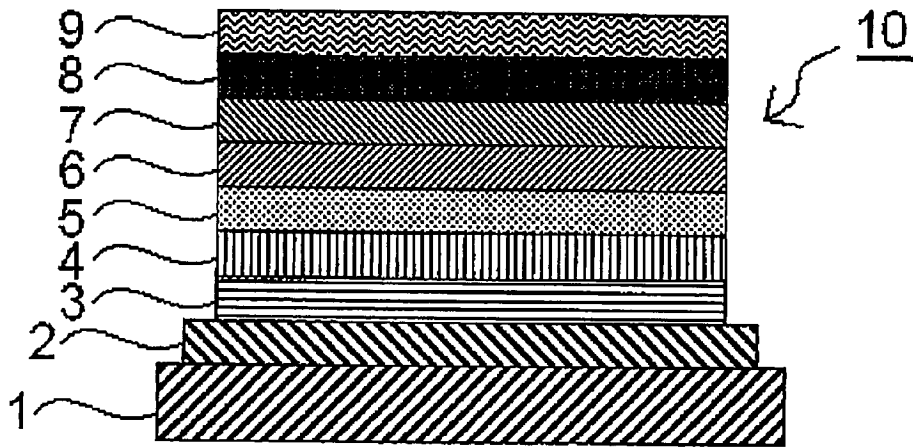


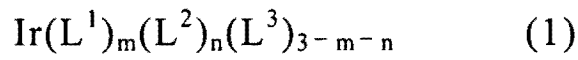
圖1

符號簡單說明：

- 1 . . . 基板
- 2 . . . 陽極
- 3 . . . 電洞注入層
- 4 . . . 電洞輸送層
- 5 . . . 發光層
- 6 . . . 電洞阻擋層
- 7 . . . 電子輸送層
- 8 . . . 電子注入層
- 9 . . . 陰極
- 10 . . . 有機電場發光元件

特徵化學式：

[式 1]



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

銱錯合體化合物、該化合物之製造方法、含有該化合物之組成物、有機電場發光元件、顯示裝置及照明裝置

IRIDIUM COMPLEX COMPOUND, PRODUCTION METHOD OF THE COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種銱錯合體化合物，關於一種以較高之發光量子產率發出紅色磷光之銱錯合體化合物、該化合物之製造方法、含有該化合物之組成物及有機電場發光元件、以及包含該有機電場發光元件之顯示裝置及照明裝置。

## 【先前技術】

【0002】 近年來，有機電致發光(EL, electroluminescence)照明或有機 EL 顯示器等利用有機電場發光元件(以下，亦有稱為「有機 EL 元件」之情況)之各種電子裝置已逐漸實用化。有機 EL 元件由於外加電壓較低，消耗電力較小，為面發光，亦可進行三原色發光，故而業界正積極地研究其於照明或顯示器中之應用。為此，亦要求改善發光效率。

【0003】 作為發光效率之改善，例如提出有利用藉由電洞與電子之再結合所生成之單重態激子與三重態激子之生成比為 1:3，而將磷光發光材料利用於有機 EL 元件之發光層(非專利文獻 1 及 2)。作為磷光發光材料，例如雙(2-苯基吡啶-N,C2')(乙醯丙酮)銱(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))、三(2-苯基吡啶-N,C2')銱(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、及三(1-苯基異喹啉-N,C2')銱(Ir(piq)<sub>3</sub>)

等鄰位金屬化銦錯合體化合物廣為業界所知(非專利文獻3及4)。其中，於非專利文獻3~5及專利文獻1~3中，揭示有發出紅色磷光之銦錯合體化合物，且製作出使用該銦化合物之有機EL元件。

**【0004】** 已知銦錯合體化合物之發光量子產率與使用該化合物而製作之有機EL元件之發光效率存在較高之關聯。因此，為了獲得發光效率較高之有機EL元件，必須開發發光量子產率較高之銦錯合體化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

專利文獻1：日本專利特開2006-290781號公報

專利文獻2：美國專利申請公開第2007/0122655號說明書

專利文獻3：中國專利申請公開第101899296號說明書

[非專利文獻]

**【0006】**

非專利文獻1：Nature，1998年，395卷，151-154頁

非專利文獻2：Applied Physics Letters，1999年，75卷，4-6頁

非專利文獻3：Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials，H. Yersin 編，WILEY-VCH公司，2008年

非專利文獻4：Journal of the American Chemical Society，2003年，125卷，12971-12979頁

非專利文獻5：Journal of Materials Chemistry，2012年，22卷，6878-6884頁

**【發明內容】**

(發明所欲解決之問題)

【0007】 然而，習知使用之苯基(異)喹啉系紅色發光磷光材料(專利文獻 1)、苯基喹啉系紅色發光磷光材料(專利文獻 2 及 3、以及非專利文獻 5)與綠色磷光發光材料相比，發光量子產率較低，使用該化合物而製作之有機 EL 元件之發光效率較低。因此，要求提高紅色磷光發光材料之發光量子產率。

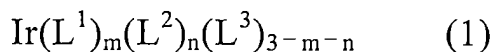
【0008】 本發明之課題在於提供一種解決了上述課題之以較高之發光量子產率發出紅色磷光之銥錯合體化合物，以及提供一種發光效率較高之有機電場發光元件及使用該有機電場發光元件之顯示裝置及照明裝置。

(解決問題之技術手段)

【0009】 本發明者等人鑒於上述課題而進行努力研究，結果發現，包含苯基(異)喹啉系配位子或苯基喹啉系配位子與苯基唑(phenylazole)系配位子之銥錯合體化合物以高發光量子產率發出紅色光，使用該銥錯合體化合物之有機電場發光元件之發光效率提高，從而完成本發明。

【0010】 即，本發明之主旨如下。

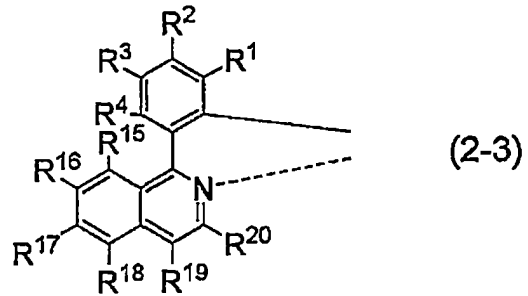
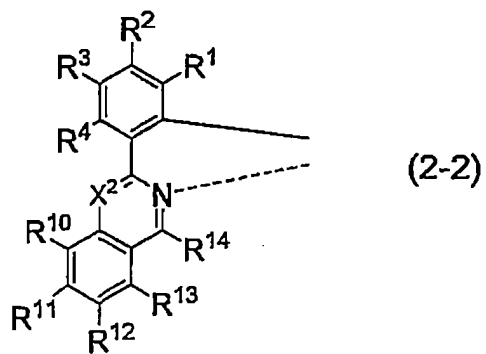
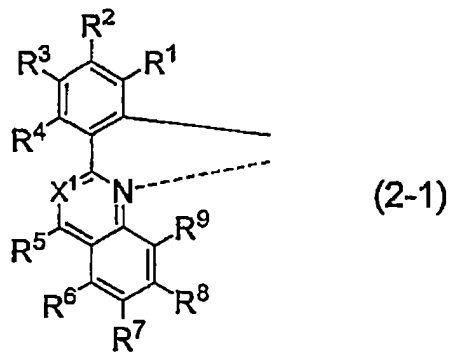
<1> 一種銥錯合體化合物，其係以下述式(1)表示，



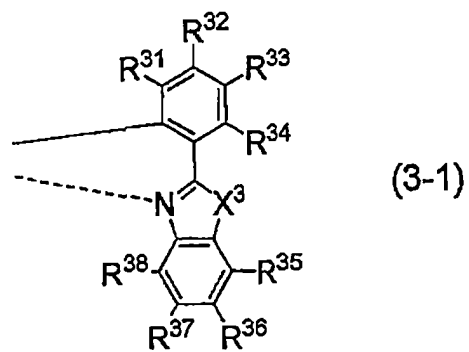
[式(1)中，Ir 表示銥原子； $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$  分別獨立地表示與 Ir 鍵結之有機配位子，上述  $\text{L}^1$  選自由下述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子所組成之群，上述  $\text{L}^2$  表示下述式(3-1)所表示之配位子；m 及 n 分別為 1~2 之整數，m+n 為 3 以下；但，上述  $\text{L}^3$  為式(2-1)~式(2-3)或式(3-1)所表示之配位子之情形除外，又，於上述  $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$  中之任一者存在

複數個之情形時，其等可相同亦可不同]。

【0011】 [化 1]



【0012】 [化 2]



【0013】 [上述式中， $X^1$  及  $X^2$  分別獨立地表示氮原子或  $C-R^{21}$ ；

$R^1 \sim R^{21}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$  分別獨立地表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、烷基之碳數為 1~20 之烷基矽烷基、芳基之碳數為 6~20 之(雜)芳基矽烷基、碳數 2~20 之烷基羰基、碳數 7~20 之芳基羰基、碳數 1~20 之烷基胺基、碳數 6~20 之(雜)芳基胺基、或碳數 3~30 之(雜)芳基，該等基亦可進而具有取代基；又， $R^1 \sim R^4$  及  $R^{31} \sim R^{34}$  亦可與各自相鄰之  $R^1 \sim R^4$  或  $R^{31} \sim R^{34}$  鍵結而形成環，該環亦可進而具有取代基； $X^3$  表示氧原子、硫原子、或  $N-R^{39}$ ，上述  $R^{39}$  表示碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或碳數 3~20 之(雜)芳基]。

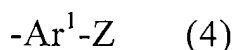
【0014】

<2> 如上述 <1> 之銻錯合體化合物，其中，上述式(1)中之  $n$  為 2。

<3> 如上述 <1> 或 <2> 之銻錯合體化合物，其中，上述式(3-1)中之  $X^3$  為硫原子。

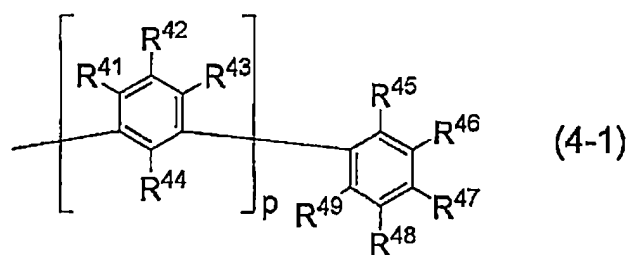
<4> 如上述 <1> 至 <3> 中任一項之銻錯合體化合物，其中，上述式(2-1)及式(2-2)中之  $X^1$  及  $X^2$  均為氫原子。

<5> 如上述 <1> 至 <4> 中任一項之銻錯合體化合物，其中，上述式(1)中之  $L^1 \sim L^3$  中之至少一者包含至少 1 個下述式(4)所表示之部分構造，



[式中， $Ar^1$  表示碳數 6~20 之伸芳基， $Z$  表示碳數 5~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 4~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或下述式(4-1)所表示之取代基]。

【0015】 [化 3]



【0016】 [式中， $R^{41} \sim R^{44}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳基； $R^{45} \sim R^{49}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳氧基； $p$  表示 1~4 之整數，於  $p$  為 2 以上之情形時，所存在之複數個  $R^{41} \sim R^{44}$  可分別相同亦可不同]。

【0017】

<6> 如上述<5>之銻錯合體化合物，其中，上述式(3-1)所表示之  $L^2$  包含上述式(4-1)所表示之部分構造。

<7> 如上述<1>至<6>中任一項之銻錯合體化合物，其中，上述式(2-1)~式(2-3)及上述式(3-1)中之  $R^1 \sim R^{21}$  及  $R^{31} \sim R^{38}$  獨立為氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 6~18 之芳基(但，經芳烷基取代之苯基除外)、經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基或碳數 6~15 之芳基胺基，或者與鄰接之  $R^1 \sim R^{21}$  或  $R^{31} \sim R^{34}$  鍵結而形成芳香族雜環基。

<8> 如上述<1>至<7>中任一項之銻錯合體化合物，其中，上述式(2-1)中之  $R^1 \sim R^9$  中之至少 2 個、上述式(2-2)中之  $R^1 \sim R^4$  及  $R^{10} \sim R^{14}$  中之至少 2 個、及上述式(2-3)中之  $R^1 \sim R^4$  及  $R^{16} \sim R^{20}$  中之至少 2 個為氫原子以外之基，上述式(3-1)中之  $R^{31} \sim R^{38}$  中之至少 1 個為氫原子以外之基。

<9> 如上述<8>之銥錯合體化合物，其中，上述<8>中記載之氫原子以外之基中之至少 1 個為經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基。

<10> 如上述<5>至<9>中任一項之銥錯合體化合物，其中，上述式(2-1)~式(2-3)中之  $R^3$ 、或上述式(3-1)中之  $R^{33}$  包含上述式(4)所表示之取代基。

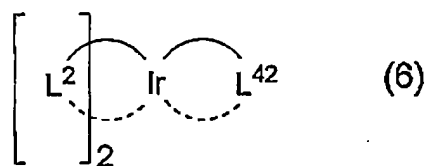
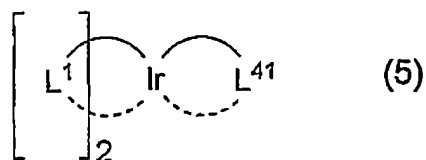
<11> 一種上述<1>至<10>中任一項之銥錯合體化合物之製造方法，其特徵在於：使

[1] 下述式(5)所表示之銥錯合體化合物與對應於上述式(3-1)所表示之配位子之化合物、以及

[2] 下述式(6)所表示之銥錯合體化合物與對應於上述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子之化合物

於銀鹽之存在下反應，

【0018】 [化 4]

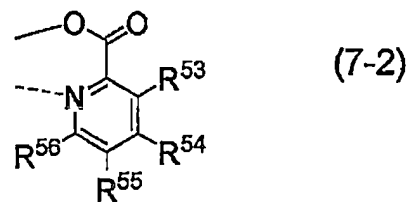
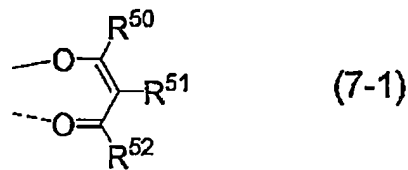


【0019】 [上述式中， $L^1$  及  $L^2$  分別表示與上述式(1)中之  $L^1$  及  $L^2$  相同之配位子， $L^{41}$  及  $L^{42}$  表示有機配位子；但，上述  $L^{41}$  為上述式(3-1)所表示之配位子之情形、及上述  $L^{42}$  為上述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子之情形除外]。

<12> 如上述<11>之製造方法，其中，上述式(5)及式(6)中之  $L^{41}$

及  $L^{42}$  係以下述式(7-1)或式(7-2)表示，

【0020】 [化 5]



【0021】 [上述式中， $R^{50} \sim R^{56}$  分別獨立地表示氫原子、可經氟原子取代之碳數 1~20 之烷基、可經碳數 1~20 之烷基取代之苯基或鹵素原子]。

< 13 > 一種組成物，其含有上述 < 1 > 至 < 10 > 中任一項之銻錯合體化合物及溶劑。

< 14 > 一種有機電場發光元件，其係具有陽極、陰極、及上述陽極與上述陰極之間之至少一層有機層者，且上述有機層中之至少一層包含上述 < 1 > 至 < 10 > 中任一項之銻錯合體化合物。

< 15 > 一種顯示裝置，其係使用上述 < 14 > 之有機電場發光元件者。

< 16 > 一種照明裝置，其係使用上述 < 14 > 之有機電場發光元件者。

(對照先前技術之功效)

【0022】 本發明之銻錯合體化合物可以高量子產率發出紅色光，使用該銻錯合體化合物而製作之有機電場發光元件之發光效率較高，故而有用，該有機電場發光元件對於顯示裝置及照明裝置有用。

## 【圖式簡單說明】

### 【0023】

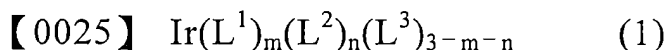
圖 1 係示意性地表示本發明之有機電場發光元件之構造之一例的剖面圖。

## 【實施方式】

【0024】 以下，對本發明之實施形態進行詳細說明，但本發明並不限定於以下實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變形而實施。

< 銱錯合體化合物 >

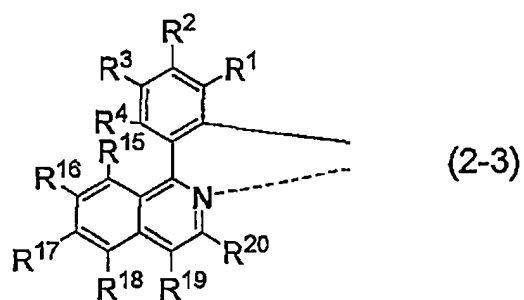
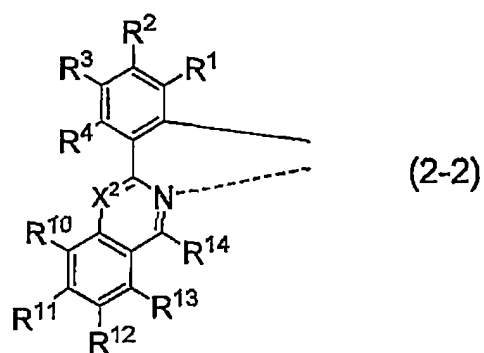
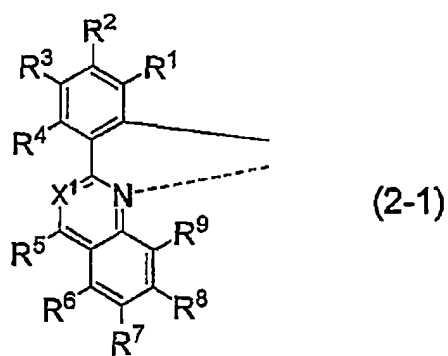
本發明之銱錯合體化合物之特徵在於以下述式(1)表示。



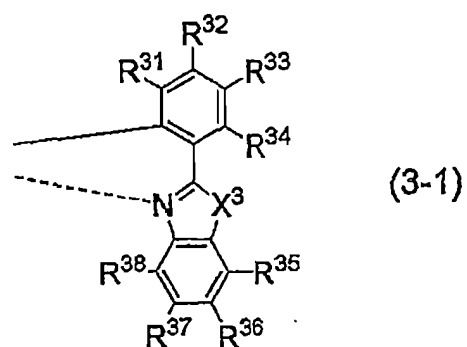
式(1)中，Ir 表示銱原子。L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup> 分別獨立地表示與 Ir 鍵結之有機配位子，m 及 n 分別為 1~2 之整數，m+n 為 3 以下。其中，L<sup>1</sup> 為參與紅色發光之配位子，選自由下述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子所組成之群，L<sup>2</sup> 為有助於提高量子產率之電子吸引性之配位子，表示下述式(3-1)所表示之配位子。就耐久性之觀點而言，L<sup>1</sup> 更佳為以式(2-1)或式(2-2)表示。又，就電子吸引性之配位子之耐久性之觀點而言，L<sup>2</sup> 較佳為以式(3-1)表示。再者，L<sup>3</sup> 為式(2-1)~式(2-3)或式(3-1)所表示之配位子之情形除外，又，於 L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup> 中之任一者存在複數個之情形時，其等可相同亦可不同。

【0026】 又，就合成產率及耐久性之方面而言，m+n 較佳為 3，又，n 較佳為 2。以下，對配位子 L<sup>1</sup> 及 L<sup>2</sup> 進行詳細說明，如上所述，式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子 L<sup>1</sup>、及式(3-1)所表示之 L<sup>2</sup> 雖然於銱錯合體中之功能不同，但可具有共同之取代基，故而方便起見，以下將其等匯總而進行說明。

【0027】 [化 6]



【0028】 [化 7]



【0029】 [上述式中， $X^1$  及  $X^2$  分別獨立地表示氮原子或  $C-R^{21}$ 。  
 $R^1 \sim R^{21}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$  分別獨立地表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數

7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷基氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、烷基之碳數為 1~20 之烷基矽烷基、芳基之碳數為 6~20 之芳基矽烷基、碳數 2~20 之烷基羰基、碳數 7~20 之芳基羰基、碳數 1~20 之烷基胺基、碳數 6~20 之芳基胺基、或碳數 3~30 之(雜)芳基，該等基亦可進而具有取代基。

【0030】 又， $R^1 \sim R^4$  及  $R^{31} \sim R^{34}$  亦可與各自相鄰之  $R^1 \sim R^4$  或  $R^{31} \sim R^{34}$  鍵結而形成環，該環亦可進而具有取代基。 $X^3$  表示氧原子、硫原子、或  $N-R^{39}$ ，上述  $R^{39}$  表示碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或碳數 3~20 之(雜)芳基]。

【0031】

<關於式(2-1)~式(2-3)>

式(2-1)~式(2-3)中， $X^1$  及  $X^2$  為上述基，就耐久性之觀點而言，進而較佳為均為氫原子。 $R^1 \sim R^{21}$  分別獨立地表示上述基。再者，本發明之銻錯合體係以式(2-1)~式(2-3)所表示之配位子  $L^1$  具有苯基(異)喹啉骨架或苯基喹啉骨架為一特徵，且  $R^1 \sim R^{21}$  所表示之該等基係因其種類之不同而導致之對效果之影響較少。

【0032】 該等之中，就耐久性之觀點而言，更佳為氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 6~20 之芳基胺基、或碳數 3~20 之(雜)芳基，進而較佳為氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 3~20 之(雜)芳基。再者，除氫原子以外，亦可進一步經取代。

【0033】 再者，於本說明書中，所謂(雜)芳基、(雜)芳烷基、(雜)芳氧基，分別表示可含有雜原子之芳基、可含有雜原子之芳烷基、可含有雜原子之芳氧基。所謂「可含有雜原子」，表示形成芳基、芳烷基

或芳氧基之主骨架之碳原子中1個或2個以上之碳原子經雜原子取代，作為雜原子，可列舉氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、矽原子等，其中，就耐久性之觀點而言，較佳為氮原子。就耐久性之觀點而言，(雜)芳基、(雜)芳烷基、(雜)芳氧基較佳為未經雜原子取代，即，較佳為芳基、芳烷基、芳氧基。

【0034】 作為上述碳數 1~20 之烷基，可為直鏈、分支或環狀之烷基中之任一者，更具體而言，可列舉：甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正辛基、異丙基、異丁基、異戊基、第三丁基、環己基等。其中，較佳為甲基、乙基、正丁基、正己基等直鏈之碳數 1~6 之烷基。

【0035】 作為上述碳數 7~40 之(雜)芳烷基之具體例，係指構成直鏈、分支或環狀之烷基之氫原子之一部分被取代為(雜)芳基之基，更具體而言，可列舉：1-苯基-1-乙基、異丙苯基、5-苯基-1-戊基、6-苯基-1-己基、7-苯基-1-庚基、四氫萘基等。其中，就耐久性較高之方面而言，較佳為 5-苯基-1-戊基、6-苯基-1-己基、7-苯基-1-庚基等碳數 8~20 之芳烷基，尤佳為碳數 10~15 之芳烷基。

【0036】 作為上述碳數 1~20 之烷氧基之具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、己氧基、環己氧基、十八烷氧基等。其中，較佳為己氧基。作為上述碳數 3~20 之(雜)芳氧基之具體例，可列舉苯氧基、4-甲基苯氧基等。其中，較佳為苯氧基。

【0037】 作為上述碳數為 1~20 之烷基矽烷基之具體例，可列舉三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三異丙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基等，其中，較佳為三異丙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基。作為上述碳數為 3~20

之(雜)芳基矽烷基之具體例，可列舉二苯基吡啶基矽烷基、三苯基矽烷基等，其中，較佳為三苯基矽烷基。

【0038】 作為上述碳數 2~20 之烷基羰基之具體例，可列舉乙醯基、丙醯基、三甲基乙醯基、己醯基、癸醯基、環己基羰基等，其中，較佳為乙醯基、三甲基乙醯基。作為上述碳數 4~20 之(雜)芳基羰基之具體例，可列舉苯甲醯基、萘甲醯基、蔥甲醯基(anthrayl group)等，其中，較佳為苯甲醯基。

【0039】 作為上述碳數 1~20 之烷基胺基之具體例，可列舉甲基胺基、二甲基胺基、二乙基胺基、乙基甲基胺基、二己基胺基、二辛基胺基、二環己基胺基等，其中，較佳為二甲基胺基、二環己基胺基。作為上述碳數 3~20 之(雜)芳基胺基之具體例，可列舉(4-吡啶基苯基)苯基胺基、苯基胺基、二苯基胺基、二(4-甲苯基)胺基、二(2,6-二甲苯基)胺基等，其中，較佳為二苯基胺基、二(4-甲苯基)胺基之碳數 6~16 之芳基胺基。

【0040】 上述碳數 3~30 之(雜)芳基意指具有 1 個自由價(free valence)之芳香族烴基及芳香族雜環基兩者。作為具體例，可列舉具有 1 個自由價之苯環、萘環、蔥環、菲環、芘環、稠四苯環、芘環、苯并芘環、蒽環、聯伸三苯、1,2-苯并芘(fluoranthene)、呔喃環、苯并呔喃環、二苯并呔喃環、噻吩環、苯并噻吩環、二苯并噻吩環、吡咯環、吡唑環、咪唑環、嘔二唑環、𪔖啉環、𪔖啉環、吡咯并咪唑環、吡咯并吡唑環、吡咯并吡咯環、噻吩并吡咯環、噻吩并噻吩環、呔喃并吡咯環、呔喃并呔喃環、噻吩并呔喃環、苯并異𪔖啉環、苯并異噻唑環、苯并咪唑環、吡啶環、吡啶環、嗒吡啶環、嘧啶環、三吡啶環、喹啉環、異喹啉環、吡啶環、喹啉環、喹啉環、苯并咪唑環、𪔖啉環、喹啉環、喹啉環

唑啉酮環、萸環等基。

【0041】 (雜)芳基之中，就量子產率及耐久性之觀點而言，較佳為具有 1 個自由價之苯環、萘環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、咪唑環、吡啶環、嘧啶環、三吡啶環，其中，更佳為具有 1 個自由價且可經碳數為 1~8 之烷基取代之苯環、萘環或菲環等碳數 6~18(更佳為碳數 6~14)之芳基、或具有 1 個自由價且可經碳數為 1~4 之烷基取代之吡啶環，進而較佳為具有 1 個自由價且可經碳數為 1~8 之烷基取代之苯環、萘環或菲環等碳數 6~18(更佳為碳數 6~14)之芳基。

【0042】 此處，於本發明中，所謂自由價，如有機化學·生物化學命名法(上)(修訂第 2 版，南江堂，1992 年發行)中記載般，係指可與其他自由價形成鍵者。即，例如「具有 1 個自由價之苯環」係指苯基，「具有 2 個自由價之苯環」係指伸苯基。再者， $R^1 \sim R^{21}$  亦可進而具有取代基，具體而言，可經氟原子、氯原子、溴原子、及選自由上述之  $R^1 \sim R^{21}$  所表示之取代基中所列舉之取代基所組成之群中之至少 1 個基取代。該等取代基之具體例與至前段為止所說明者相同。

【0043】 又， $R^1 \sim R^4$  亦可與各自相鄰之  $R^1 \sim R^4$  鍵結而形成環。此處，所形成之環可為烴環，亦可為雜環。作為此種環之具體例，可列舉：萘環、萘環、菲環、聯伸三苯、萸環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、咪唑環、咪唑環、四氫萘環、喹啉環、喹啉環、氮雜菲環、氮雜聯伸三苯等。其中，較佳為萘環、萘環、咪唑環、咪唑環，進而較佳為萘環、萘環、咪唑環。

【0044】 該等環亦可進而經選自由作為  $R^1 \sim R^{21}$  可進而具有之取代基所例示之取代基所組成之群中之至少 1 個基取代，該等取代基之具體例與至前段為止所說明者相同。上述之中，就耐久性之觀點而言，

$R^1 \sim R^{21}$  更佳為獨立為氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 10~15 之芳烷基、碳數 6~16 之芳基胺基、碳數 6~18 之芳基(其中，經芳烷基取代之苯基除外)、經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基、或者與鄰接之  $R^1 \sim R^{21}$  鍵結而形成芳香族雜環基，尤佳為獨立為氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 6~18 之芳基(其中，經芳烷基取代之苯基除外)、經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基、或碳數 6~15 之芳基胺基、或者與鄰接之  $R^1 \sim R^{21}$  鍵結而形成芳香族雜環基。

【0045】 進而，就溶解性及耐久性之方面而言，較佳為式(2-1)中之取代基  $R^1 \sim R^9$  中之至少 2 個、較佳為至少 3 個、式(2-2)中之取代基  $R^1 \sim R^4$  及  $R^{10} \sim R^{14}$  中之至少 2 個、較佳為至少 3 個、及式(2-3)中之取代基  $R^1 \sim R^4$  及  $R^{16} \sim R^{20}$  中之至少 2 個、較佳為至少 3 個為氫原子以外之基，就兼具溶解性與耐久性之方面而言，較佳為該等基之至少 1 個為經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基。又，就相同之原因而言，較佳為上述氫原子以外之基之至少 1 個為經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基。又，上述之中，就量子產率之觀點而言， $L^1$  更佳為以上述式(2-1)或式(2-2)表示。

#### 【0046】

<關於式(3-1)>

式(3-1)中， $X^3$  表示氧原子、硫原子、或  $N-R^{39}$ ，上述  $R^{39}$  表示碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或碳數 3~20 之(雜)芳基，為了獲得較高之量子產率， $X^3$  較佳為電子吸引性較強之配位子，因此  $X^3$  較佳為氧原子或硫原子。又，就耐久性之觀點而言，較佳為芳香族性較高之配位子，因此  $X^3$  進而較佳為硫原子。

【0047】 又，式(3-1)中之  $R^{31} \sim R^{38}$  為以與上述之  $R^1 \sim R^{21}$  相同之

定義所表示之取代基。再者，本發明之銥錯合體係以式(3-1)所表示之配位子  $L^2$  具有苯基唑骨架為一特徵，且  $R^{31} \sim R^{38}$  所表示之上述基係因其種類之不同而導致之對效果之影響較少。

【0048】  $R^{31} \sim R^{38}$  所表示之基之例示及較佳基與  $R^1 \sim R^{21}$  之情形相同，作為芳基，聯苯基、聯三苯基、聯四苯基等亦為較佳者，因此芳基之較佳碳數為 6~30，尤佳為 6~18。再者，於與相鄰之  $R^{31} \sim R^{34}$  鍵結而形成環之情形時，亦與  $R^1 \sim R^4$  之情形相同。

【0049】 該等之中，就耐久性之觀點而言， $R^{31} \sim R^{38}$  較佳為獨立為選自氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 6~18 之芳基(其中，經芳烷基取代之苯基除外)、碳數 10~15 之芳烷基、經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基及碳數 6~15 之芳基胺基中之基、或者與鄰接之  $R^{31} \sim R^{38}$  鍵結而形成芳香族雜環基，更佳為獨立為氫原子、碳數 1~4 之烷基、碳數 6~18 之芳基(其中，經芳烷基取代之苯基除外)、經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基或碳數 6~15 之芳基胺基、或者與鄰接之  $R^{31} \sim R^{38}$  鍵結而形成芳香族雜環基。進而，就耐久性及溶解性之方面而言，較佳為式(3-1)中之取代基  $R^{31} \sim R^{38}$  之至少 1 個為氫原子以外之基。又，就相同之原因而言，更佳為氫原子以外之基之至少 1 個為經碳數 7~16 之芳烷基取代之苯基。

【0050】 以上，對上述式(1)所表示之銥錯合體化合物中式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子  $L^1$  及式(3-1)所表示之配位子  $L^2$  進行了說明，就在製作含有上述式(1)所表示之銥錯合體化合物之組成物時，提高對溶劑之溶解性，防止因凝集而導致之量子產率之降低及耐久性之降低之觀點而言，式(1)所表示之銥錯合體化合物較佳為  $L^1 \sim L^3$  中之至少一個配位子包含至少 1 個下述式(4)所表示之部分構造之情

形。進而，就量子產率之觀點而言，更佳為上述式(3-1)所表示之  $L^2$  包含下述式(4)所表示之部分構造。



[式中， $\text{Ar}^1$  表示碳數 6~20 之伸芳基，Z 表示碳數 5~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 4~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或下述式(4-1)所表示之取代基]。

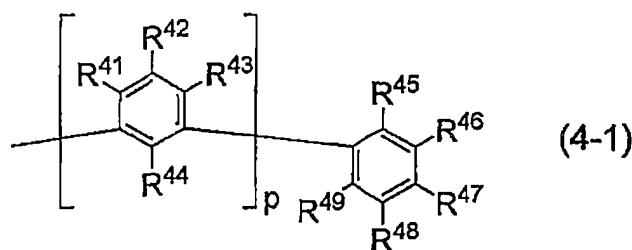
再者， $\text{Ar}^1$  所表示之伸芳基可為構成作為式(2-1)~式(2-3)或式(3-1)之基本骨架之苯基(異)喹啉骨架、苯基喹啉骨架、苯基唑啉骨架之基，亦可為構成該等骨架之取代基之基。

【0052】 就兼具溶解性與耐久性之觀點而言，Z 較佳為碳數 5~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或下述式(4-1)所表示之取代基中之任一者，更佳為碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或下述式(4-1)所表示之取代基。作為碳數 6~20 之伸芳基之具體例，可列舉具有 2 個自由價之苯環、萘環、蒽環、蔥環、菲環、芘環、稠四苯環、芘環、苯并芘環、蒽環、聯伸三苯、1,2-苯并芘等，其中，就耐久性之觀點而言，較佳為具有 2 個自由價之苯環。

【0053】 作為碳數 5~20 之烷基之具體例，為直鏈、分支、或環狀之烷基，更具體而言，可列舉正戊基、正己基、正辛基、異戊基、環己基等。其中，較佳為正戊基、正己基、正辛基等碳數 5~10 之直鏈之烷基。作為碳數 7~40 之(雜)芳烷基之具體例，係指構成直鏈、分支、或環狀之烷基之氫原子之一部分被取代為(雜)芳基之基，更具體而言，可列舉 1-苯基-1-乙基、苄基、5-苯基-1-戊基、6-苯基-1-己基、7-苯基-1-庚基、四氫萘基等。其中，較佳為 5-苯基-1-戊基、6-苯基-1-己基、7-苯基-1-庚基等碳數 10~15 之芳烷基。

【0054】 作為碳數 4~20 之烷氧基之具體例，可列舉己氧基、環己氧基、十八烷氧基等。其中，較佳為碳數 4~8 之烷氧基，尤佳為己氧基。作為碳數 3~20 之(雜)芳氧基之具體例，可列舉苯氧基、4-甲基苯氧基等。其中，較佳為碳數 6~8 之芳氧基，尤佳為苯氧基。式(4-1)所表示之取代基為以下之構造。

【0055】 [化 8]



【0056】 [式中， $R^{41} \sim R^{44}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳基。 $R^{45} \sim R^{49}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳氧基。 $p$  表示 1~4 之整數，於  $p$  為 2 以上之情形時，所存在之複數個  $R^{41} \sim R^{44}$  可分別相同亦可不同]。

該等取代基之具體例與至前段為止所說明者相同，就耐久性之觀點而言， $R^{41} \sim R^{49}$  較佳為均為氫原子。

【0057】 本發明之銻錯合體化合物藉由部分構造中包含上述式(4)所表示之取代基，而獲得提高對有機溶劑之溶解性，防止因凝集而導致之量子產率之降低或利用濕式塗佈法所製作之有機電場發光元件之耐久性之降低的效果，故而較佳。進而，就防止銻錯合體化合物之發光極大波峰之變化或耐久性之降低之觀點而言，更佳為式(2-1)~式(2-3)

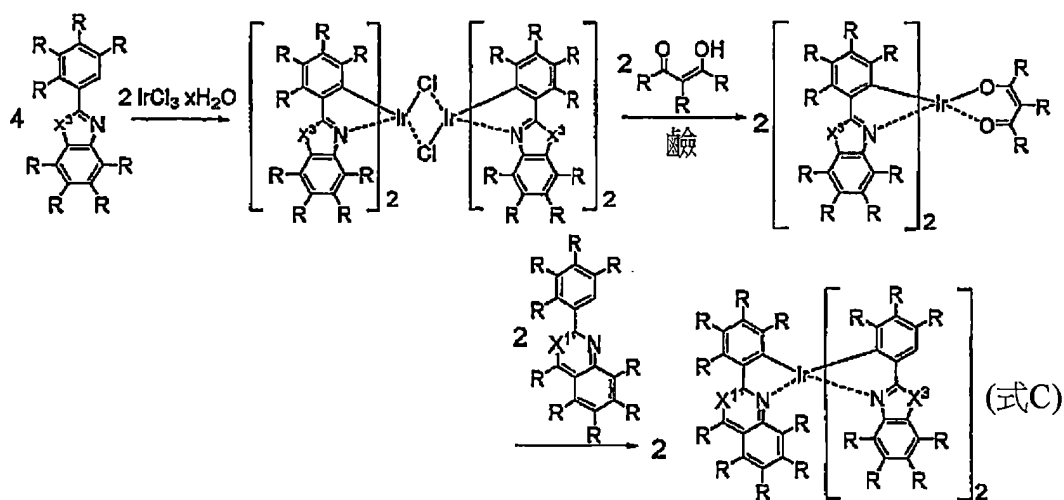
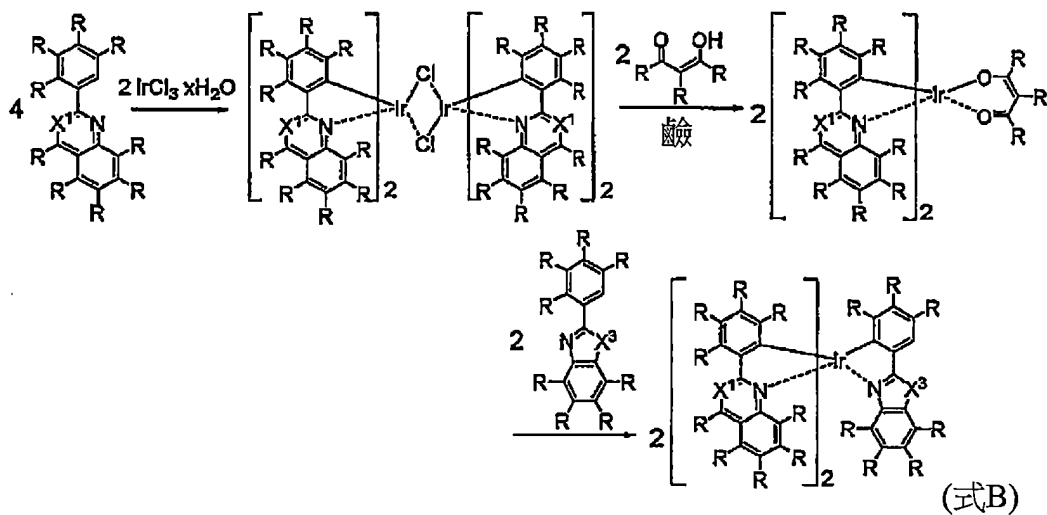
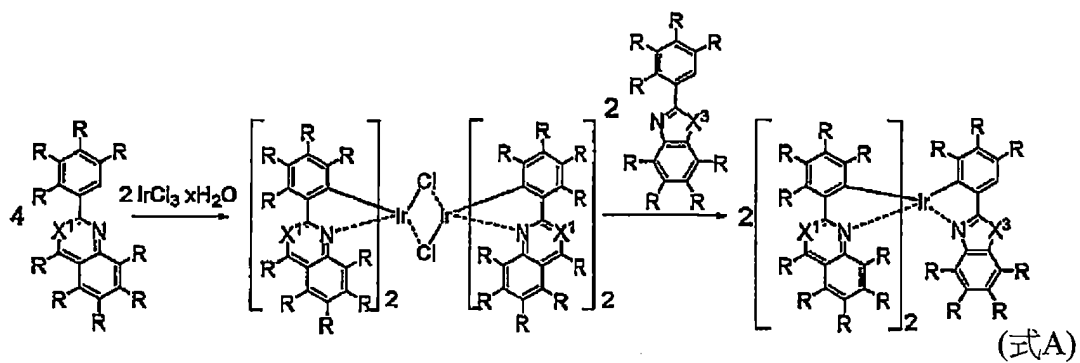
中之  $R^3$ 、或式(3-1)中之  $R^{33}$  包含上述式(4)所表示之取代基，進而較佳為上述之  $R^3$  及  $R^{33}$  中之至少 1 個為式(4)所表示之取代基。又，更佳為上述式(3-1)所表示之  $L^2$  包含式(4-1)所表示之部分構造。

**【0058】**

< 銥錯合體化合物之合成方法 >

本發明之銥錯合體化合物可使用可藉由已知之方法之組合等合成之配位子，由配位子與銥化合物而合成。關於本發明之銥錯合體化合物之合成方法，可應用如下述(式 A)所示之形成銥雙核錯合體後形成三錯合體之方法、如下述(式 B)或(式 C)所示般由銥雙核錯合體形成銥錯合體中間物後形成本發明之銥錯合體化合物之方法等通常之銥錯合體化合物之合成方法，但並不限定於該等。再者，(式 A)及(式 B)中， $X^1$  及  $X^3$  與上述式(2-1)及式(3-1)中之  $X^1$  及  $X^3$  分別同義，R 表示氫或任意之取代基，所存在之複數個 R 可相同亦可不同。

**【0059】 [化 9]**

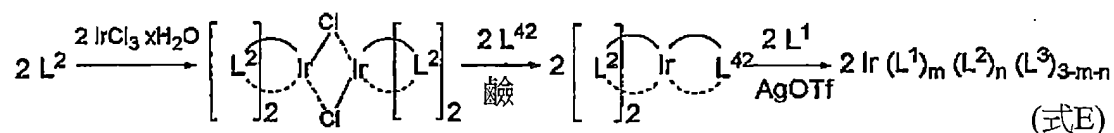
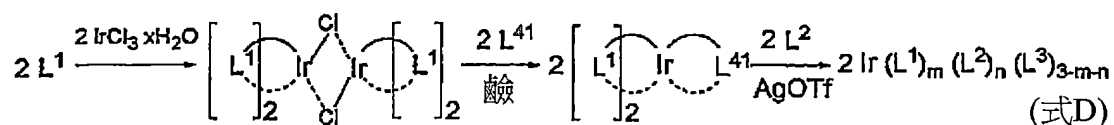


【0060】 於反應式(式 A)、(式 B)及(式 C)之任一者中，均可考慮反應之效率及選擇性而適當調整實際之配位子與 Ir 化合物之添加比。作為銱化合物，除上述之  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  錯合體以外，亦可使用  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  錯合體或 Ir 環辛二烯基錯合體等適當之 Ir 化合物。又，作為中間物而合成之銱錯合體化合物除上述酮酸鹽錯合體以外，亦可使用吡啶甲酸



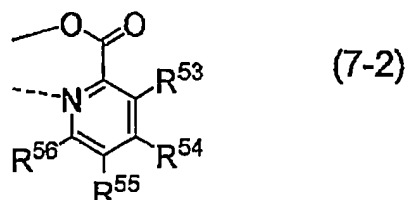
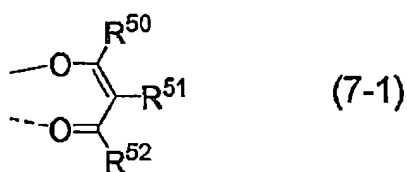
中之任一者所表示之配位子之情形除外。作為  $L^{41}$  及  $L^{42}$ ，可使用乙醯基丙酮等二酮型配位子、2-吡啶甲酸等芳香族雜環羧酸型配位子、吡啶或其複合鹽、雙(二苯基膦基)乙烷等磷系配位子等公知之輔助配位子(例如參照上述非專利文獻 3、及 *Inorganic Chemistry*, 2001 年, 40 號, 1704-1711 頁等)。

【0064】 [化 11]



【0065】 反應式(式 D)及(式 E)中， $L^1 \sim L^3$ 、 $L^{41}$ 、 $L^{42}$ 、 $m$ 、及  $n$  表示與上述者相同者。又，Ir 表示銦原子，AgOTf 表示三氟甲磺酸銀。就合成產率之觀點而言， $L^{41}$  及  $L^{42}$  進而較佳為以下述式(7-1)或式(7-2)表示。

【0066】 [化 12]



【0067】 式(7-1)及式(7-2)中， $R^{50} \sim R^{56}$  分別獨立地表示氫原子、可經氟原子取代之碳數 1~20 之烷基、可經碳數 1~20 之烷基取代之

苯基或鹵素原子。關於該等之具體例，與至前段為止所說明者相同。

**【0068】**

<分子量>

就錯合體之穩定性較高而言，本發明之銥錯合體化合物之分子量通常為 500 以上，較佳為 600 以上，且通常為 3000 以下，較佳為 2000 以下，亦可較佳地用於側鏈上包含本發明之銥錯合體化合物之高分子化合物。

**【0069】**

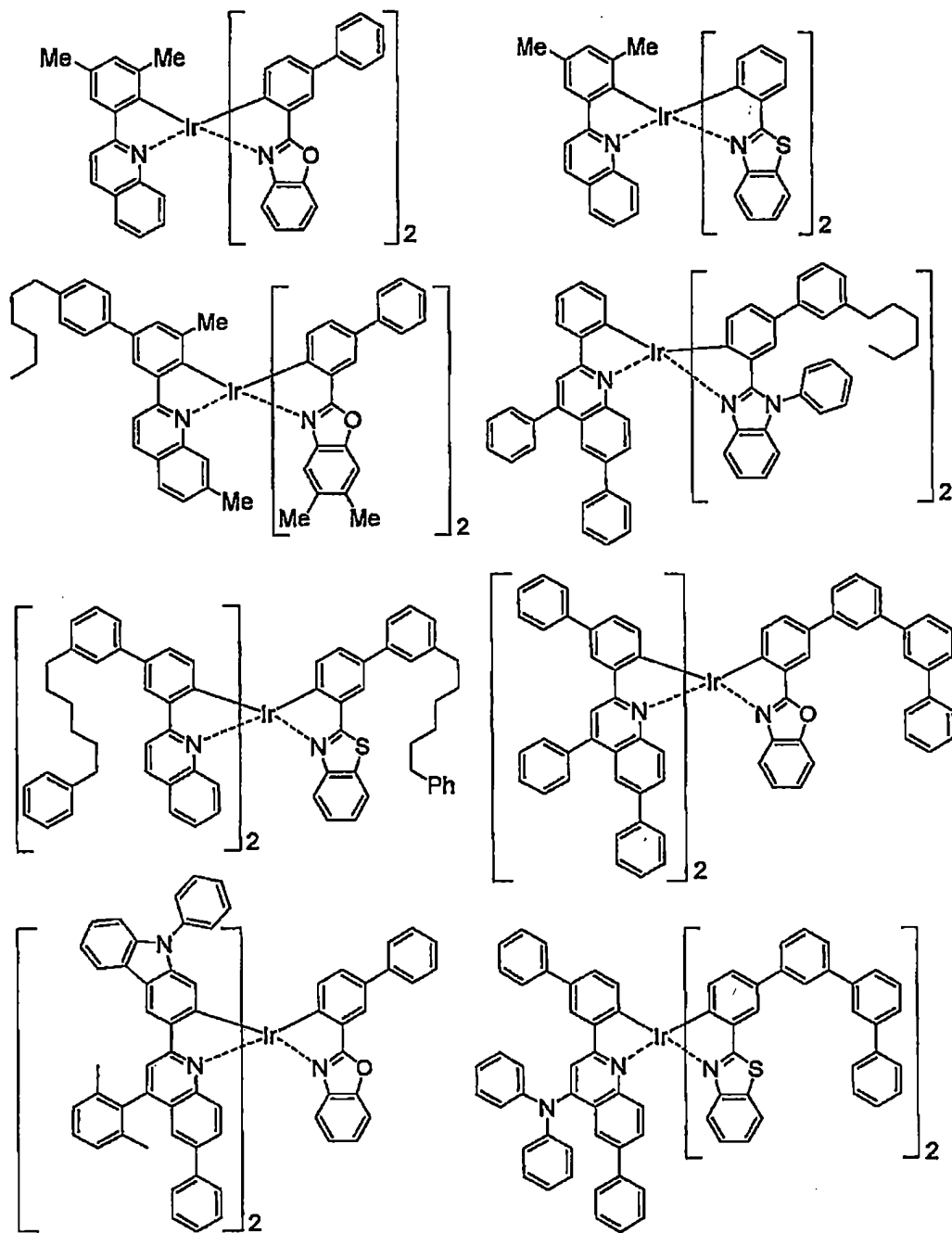
<具體例>

以下，表示本發明之銥錯合體化合物之較佳之具體例，但本發明並不限定於該等。再者，於本說明書中，Me 表示甲基，Ph 表示苯基，Et 表示乙基。

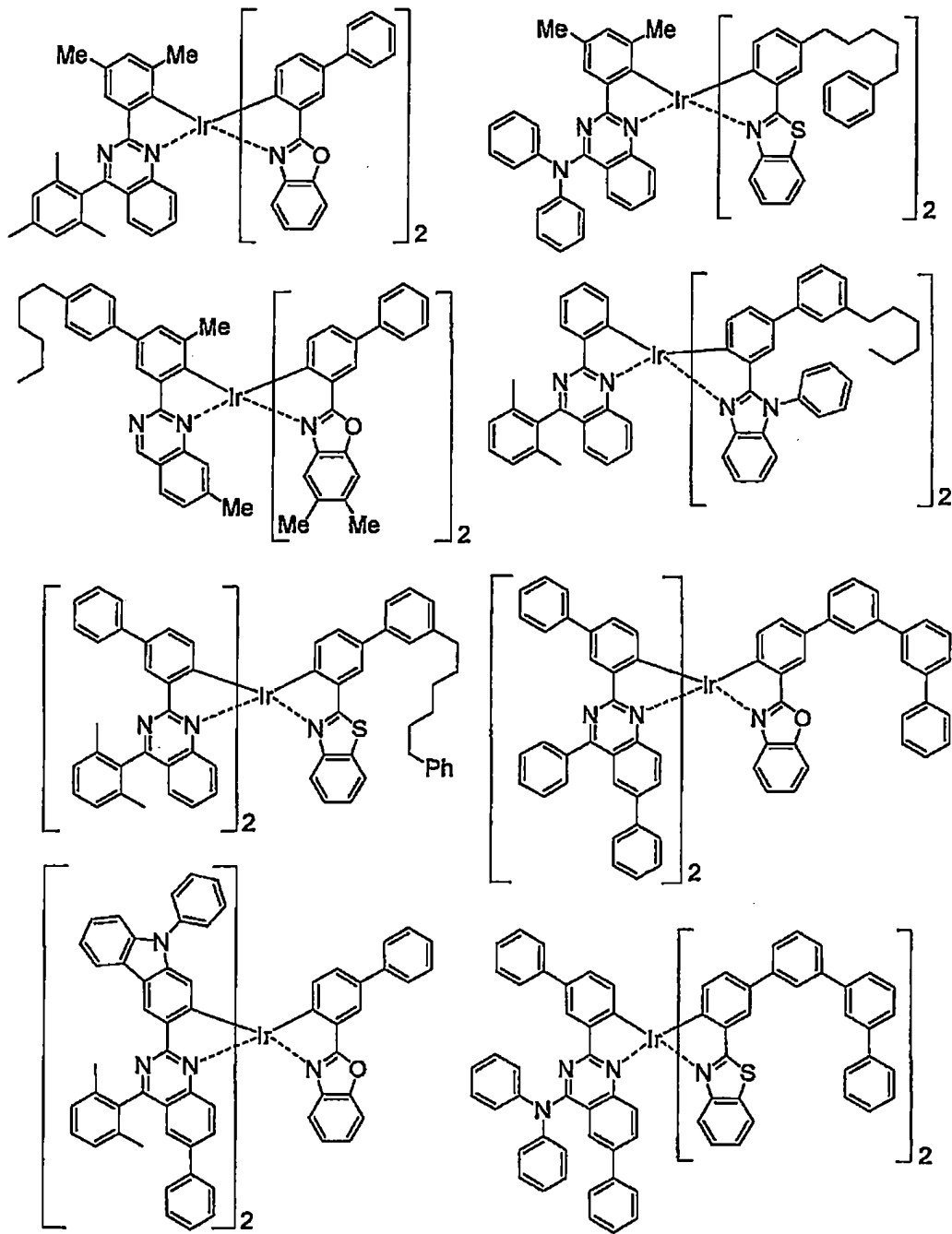
**【0070】**

(1) $L^1$  為式(2-1)、 $L^2$  為式(3-1)、 $m+n$  為 3 之銥錯合體之例

**【0071】** [化 13]



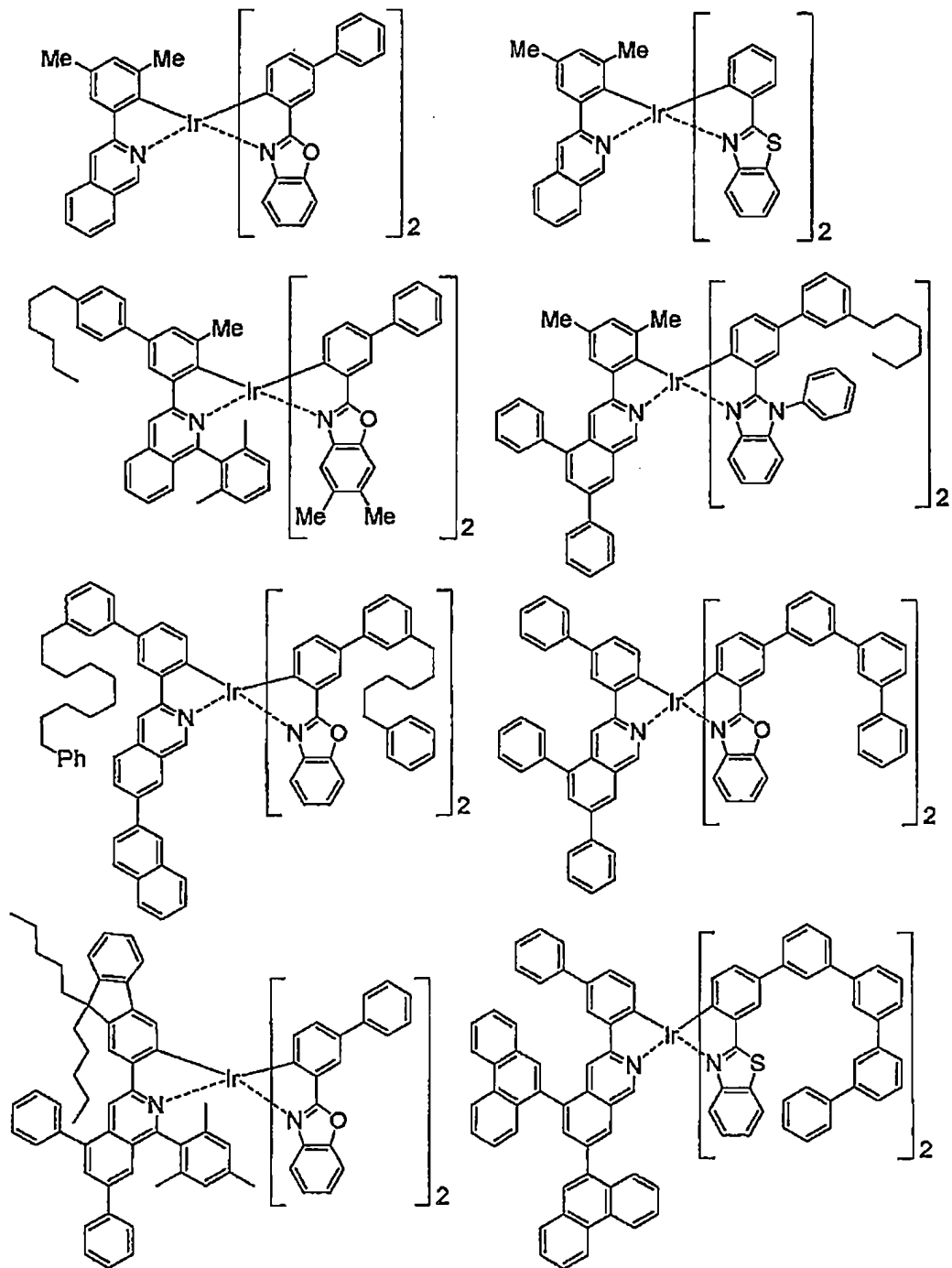
【0072】 [化 14]



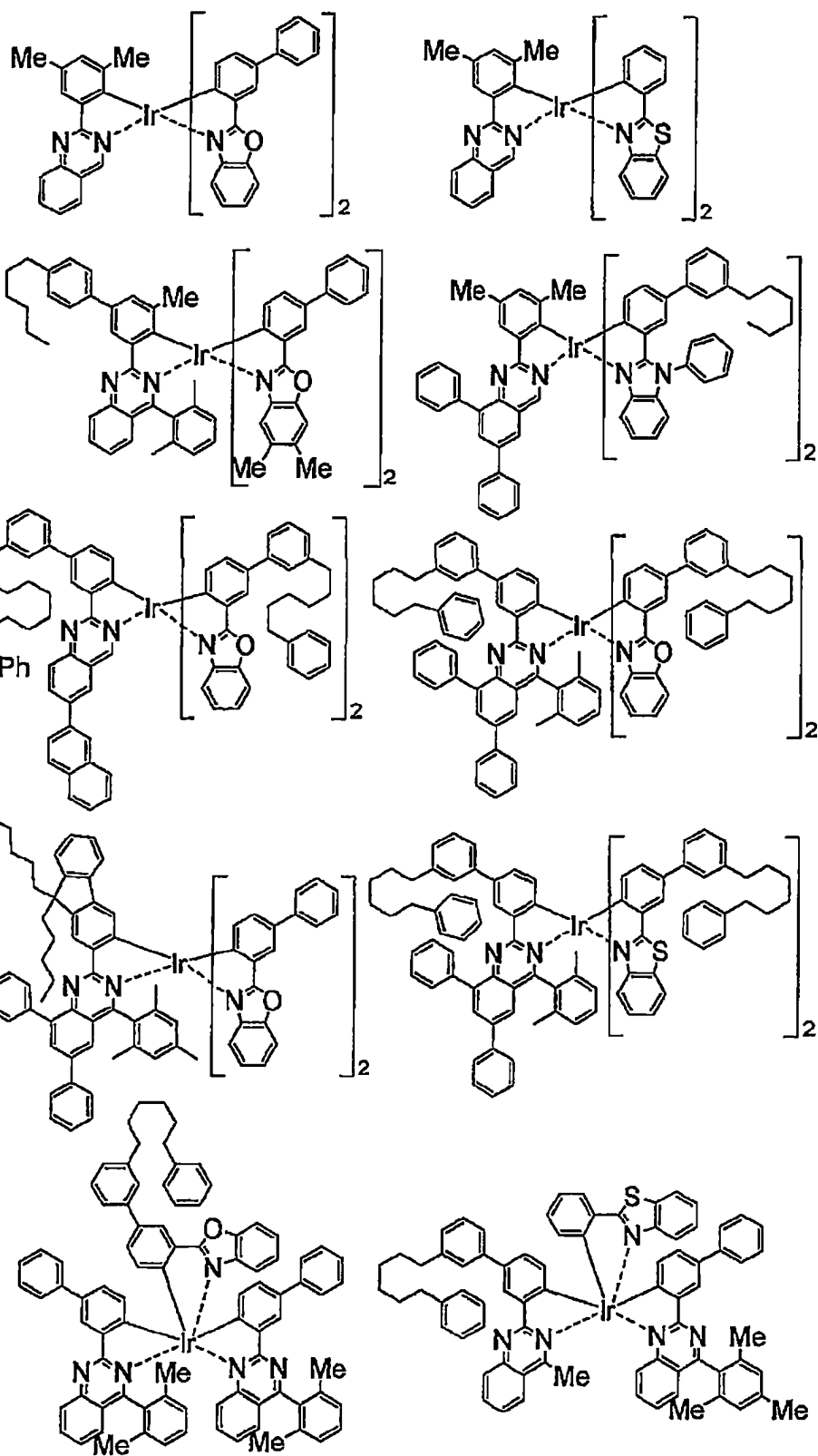
【0073】

(2) $L^1$  為式(2-2)、 $L^2$  為式(3-1)、 $m+n$  為 3 之銥錯合體之例

【0074】 [化 15]



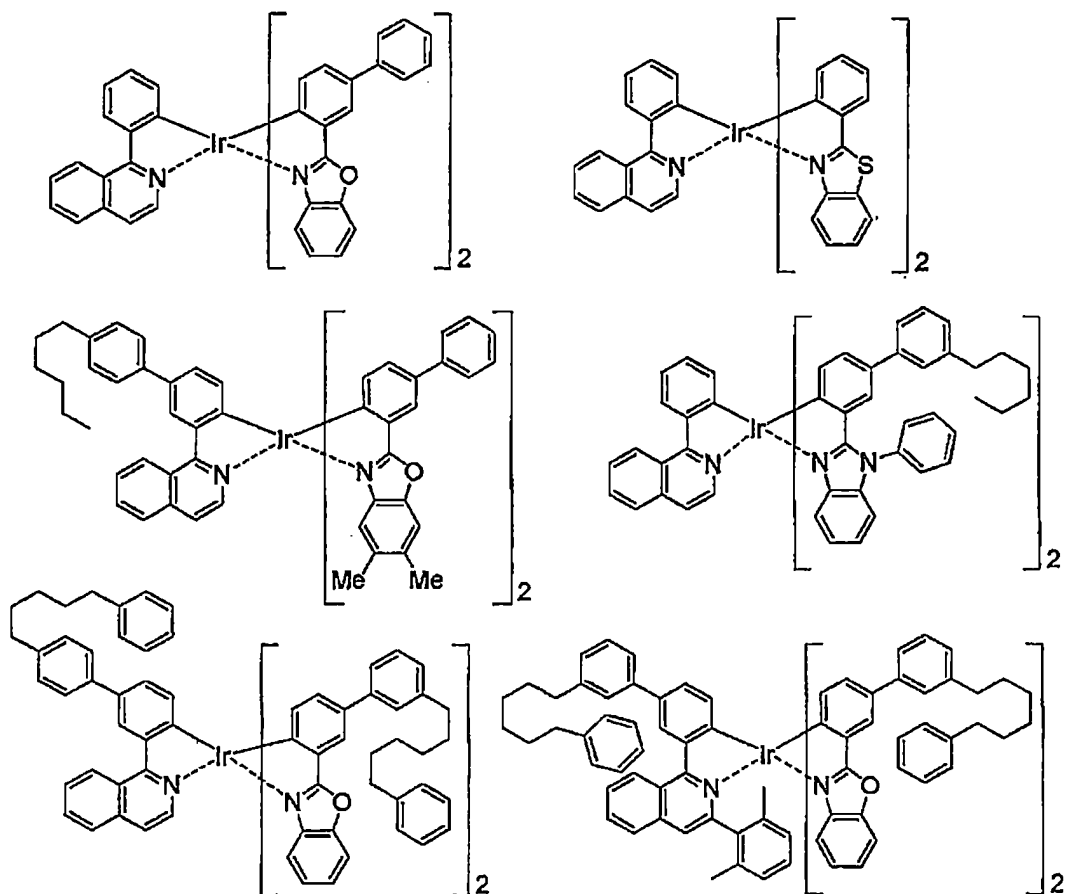
【0075】 [化 16]



【0076】

(3) $L^1$  為式(2-3)、 $L^2$  為式(3-1)、 $m+n$  為 3 之銜錯合體之例

【0077】 [化 17]



## 【0078】

## &lt;構造上之特徵&gt;

本發明之銥錯合體化合物發揮如下效果，即以較高之量子產率發出紅色光，使用該化合物而製作之有機電場發光元件之發光效率較高。關於發揮本效果之原因，就構造上之特徵而言可認為如下所述。已知通常紅色發光銥錯合體化合物與綠色發光銥錯合體相比，發光能隙較小，因此無輻射躍遷速度較大(能隙法則)，因該較小之能隙而發光量子產率相對較低。因此，為了提高發出紅色光之銥錯合體化合物之發光量子產率，必須增大金屬到配位子電荷轉移(MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer)性，藉此增大參與發光之輻射躍遷速度。

【0079】發明者等人針對關於各種銥錯合體化合物之構造物性進行研究，結果發現，於銥錯合體化合物在具有電子吸引力配位子(例

如苯基唑系配位子等)之同時亦具有有助於紅色發光之配位子(例如苯基喹啉系配位子或苯基喹啉系配位子等)之情形時，該銱錯合體化合物發出紅色光，其輻射躍遷速度增大。關於其理由，目前尚不明確，但推測其係藉由電子吸引性配位子使銱配位子場能(field energy)發生變化，從而使 MLCT 性增大之結果。

**【0080】** 根據以上內容，本發明之銱錯合體化合物藉由在具有苯基(異)喹啉系配位子或苯基喹啉系配位子之同時亦具有苯基唑系配位子等電子吸引性配位子，而以高量子產率發出紅色光，從而可提供一種利用該化合物之發光效率較高之有機電場發光元件。

**【0081】**

<銱錯合體化合物之用途>

本發明之銱錯合體化合物可較佳地用作有機電場發光元件所使用之材料、即有機電場發光元件材料，亦可較佳地用作有機電場發光元件或其他發光元件等之發光材料。

**【0082】**

<含銱錯合體化合物之組成物>

就溶解性優異而言，本發明之銱錯合體化合物較佳為與溶劑一併使用。以下，對含有本發明之銱錯合體化合物及溶劑之組成物(以下，有稱為「含銱錯合體化合物之組成物」之情況)進行說明。本發明之含銱錯合體化合物之組成物含有上述之本發明之銱錯合體化合物及溶劑。本發明之含銱錯合體化合物之組成物通常用於以濕式成膜法形成層或膜，尤佳為用以形成有機電場發光元件之有機層。該有機層尤佳為發光層。

**【0083】** 即，含銱錯合體化合物之組成物較佳為有機電場發光元

件用組成物，進而尤佳為用作發光層形成用組成物。該含銱錯合體化合物之組成物中之本發明之銱錯合體化合物之含量通常為 0.001 重量%以上，較佳為 0.005 重量%以上，且通常 50 重量%以下，較佳為 30 重量%以下。藉由將組成物之銱錯合體化合物之含量設為該範圍，於將該組成物利用於有機電場發光元件用途之情形時，可自鄰接之層(例如電洞輸送層或電洞阻擋層)向發光層高效率地進行電洞或電子之注入，從而可降低驅動電壓。再者，本發明之銱錯合體化合物於含銱錯合體化合物之組成物中可僅含有 1 種，亦可組合含有 2 種以上。

**【0084】** 於將本發明之含銱錯合體化合物之組成物用於例如有機電場發光元件用之情形時，除上述銱錯合體化合物或溶劑以外，亦可含有有機電場發光元件、尤其是發光層所使用之電荷輸送性化合物。於使用本發明之含銱錯合體化合物之組成物而形成有機電場發光元件之發光層之情形時，較佳為含有本發明之銱錯合體化合物作為摻雜劑材料，含有其他電荷輸送性化合物作為主體材料。

**【0085】** 本發明之含銱錯合體化合物之組成物中所含有之溶劑係用以藉由濕式成膜而形成含有銱錯合體化合物之層且具有揮發性之液體成分。由於作為溶質之本發明之銱錯合體化合物具有較高之溶解性，故而該溶劑只要為使下述電荷輸送性化合物良好地溶解之溶劑，則並無特別限定。作為較佳之溶劑，例如可列舉：正癸烷、環己烷、乙基環己烷、十氫萘、雙環己烷等烷烴類；甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、苯基環己烷、四氫萘等芳香族烴類；氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化芳香族烴類；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、二苯醚等芳香族醚類；乙酸苯酯、丙酸苯酯、

苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯類；環己酮、環辛酮、葑酮等脂環族酮類；環己醇、環辛醇等脂環族醇類；甲基乙基酮、二丁基酮等脂肪族酮類；丁醇、己醇等脂肪族醇類；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-單甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚類等。其中，較佳為烷烴類或芳香族烴類，尤其是苯基環己烷於濕式成膜步驟中具有較佳之黏度及沸點。

【0086】 該等溶劑可單獨使用 1 種，又，亦可以任意之組合及比率使用 2 種以上。溶劑之沸點通常為 80°C 以上，較佳為 100°C 以上，更佳為 150°C 以上，尤佳為 200°C 以上。又，通常沸點為 300°C 以下，較佳為 280°C 以下，更佳為 250°C 以下。若低於該下限，則於濕式成膜時，有因自組成物中之溶劑蒸發而導致成膜穩定性降低之可能性。

【0087】 溶劑之含量相對於組成物 100 重量份，較佳為 10 重量份以上，更佳為 50 重量份以上，尤佳為 80 重量份以上，又，較佳為 99.95 重量份以下，更佳為 99.9 重量份以下，尤佳為 99.8 重量份以下。通常發光層之厚度為 3~200 nm 左右，若溶劑之含量低於該下限，則有組成物之黏性變得過高，成膜作業性降低之可能性。另一方面，若超過該上限，則有成膜後去除溶劑而獲得之膜之厚度無法增加，因此難以成膜之傾向。

【0088】 作為本發明之含銻錯合體化合物之組成物可含有之其他電荷輸送性化合物，可使用習知用作有機電場發光元件用材料者。例如可列舉國際公開第 2012/096263 號中記載之電荷輸送性化合物等。該等可單獨使用 1 種，又，亦可以任意之組合及比率使用 2 種以上。

【0089】 關於本發明之含銻錯合體化合物之組成物中之其他電荷輸送性化合物之含量，若將該組成物設為 100 重量份，則通常為 0.01

重量份以上，較佳為 0.05 重量份以上，又，通常為 50 重量份以下，較佳為 30 重量份以下。本發明之含銻錯合體化合物之組成物中亦可視需要除上述化合物等以外進而含有其他化合物。例如，除上述之溶劑以外，亦可含有其他溶劑。作為此種溶劑，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；二甲基亞砷等。該等可單獨使用 1 種，又，亦可以任意之組合及比率使用 2 種以上。

### 【0090】

[有機電場發光元件]

本發明之有機電場發光元件之特徵在於：其係於基板上至少具有陽極、陰極及上述陽極與上述陰極之間之至少一層有機層者，且上述有機層中之至少一層包含本發明之錯合體化合物。上述有機層包含發光層。含有本發明之錯合體化合物之有機層更佳為使用本發明中之組成物而形成之層，進而較佳為藉由濕式成膜法而形成之層。藉由上述濕式成膜法而形成之層較佳為該發光層。

【0091】 圖 1 係表示適於本發明之有機電場發光元件 10 之構造例之剖面的示意圖，於圖 1 中，符號 1 表示基板，符號 2 表示陽極，符號 3 表示電洞注入層，符號 4 表示電洞輸送層，符號 5 表示發光層，符號 6 表示電洞阻擋層，符號 7 表示電子輸送層，符號 8 表示電子注入層，符號 9 表示陰極。應用於該等構造之材料可應用公知之材料，並無特別限制，將關於各層之代表性材料或製法作為一例記載於以下。又，於引用專利公報或論文等之情形時，可於業者之常識之範圍內適宜適用、應用該內容。

### 【0092】

[1]基板

基板 1 係成為有機電場發光元件之支持體者，可使用石英或玻璃之板、金屬板或金屬箔、塑膠膜或片等。尤佳為玻璃板、或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等透明合成樹脂之板。於使用合成樹脂基板之情形時，必須注意阻氣性。若基板之阻氣性過小，則有因通過基板之外部氣體而導致有機電場發光元件發生劣化之情況。因此，於合成樹脂基板之至少單面設置緻密之氧化矽膜等而確保阻氣性之方法亦為較佳之方法之一。

### 【0093】

#### [2]陽極

於基板 1 上設置有陽極 2。陽極 2 發揮向發光層側之層(電洞注入層 3、電洞輸送層 4 或發光層 5 等)之電洞注入之作用。該陽極 2 通常包含鋁、金、銀、鎳、鈮、鉑等金屬，銦及/或錫之氧化物等金屬氧化物，碘化銅等鹵化金屬，碳黑、或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等。

【0094】 陽極 2 之形成通常多藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等而進行。又，於使用銀等金屬微粒子、碘化銅等之微粒子、碳黑、導電性金屬氧化物微粒子、導電性高分子細粉末等而形成陽極之情形時，亦可藉由將其等分散於適當之黏合劑樹脂溶液中，塗佈於基板 1 上而形成陽極 2。進而，於導電性高分子之情形時，亦可藉由電解聚合直接於基板 1 上形成薄膜，或者於基板 1 上塗佈導電性高分子而形成陽極 2 (Appl. Phys. Lett., 60 卷，2711 頁，1992 年)。

【0095】 陽極 2 通常為單層構造，但亦可根據所需而製成包含複數種材料之積層構造。陽極 2 之厚度根據所需之透明性而不同。於需要透明性之情形時，較理想的是將可見光之穿透率設為通常 60% 以上、

較佳為 80%以上。於此情形時，陽極之厚度通常為 5 nm 以上，較佳為 10 nm 以上，又，通常為 1000 nm 以下，較佳為 500 nm 以下左右。

**【0096】** 於可為不透明之情形時，陽極 2 之厚度為任意，陽極 2 亦可與基板 1 為同一。又，進而亦可於上述陽極 2 上積層不同之導電材料。為了將附著於陽極之雜質去除，調整游離電位(ionization potential)從而提高電洞注入性，較佳為對陽極表面進行紫外線(UV)/臭氧處理，或者進行氧電漿處理、氫電漿處理。

**【0097】**

[3]電洞注入層

電洞注入層 3 係將電洞自陽極 2 向發光層 5 輸送之層，通常形成於陽極 2 上。本發明之電洞注入層 3 之形成方法可為真空蒸鍍法，亦可為濕式成膜法，並無特別限制，就減少暗點(dark spot)之觀點而言，較佳為藉由濕式成膜法而形成。電洞注入層 3 之膜厚通常為 5 nm 以上，較佳為 10 nm 以上，又，通常為 1000 nm 以下，較佳為 500 nm 以下之範圍。

**【0098】**

<利用濕式成膜法之電洞注入層之形成>

於利用濕式成膜法形成電洞注入層 3 之情形時，通常係將構成電洞注入層 3 之材料與適當之溶劑(電洞注入層用溶劑)混合而製備成膜用組成物(電洞注入層形成用組成物)，藉由適當之方法將該電洞注入層形成用組成物塗佈於相當於電洞注入層 3 之下層之層(通常為陽極)上成膜並進行乾燥，藉此形成電洞注入層 3。

**【0099】**

(電洞輸送性化合物)

電洞注入層形成用組成物通常含有作為電洞注入層之構成材料之電洞輸送性化合物及溶劑。電洞輸送性化合物只要為通常有機電場發光元件之電洞注入層所使用之具有電洞輸送性之化合物，則可為聚合體等高分子化合物，亦可為單體等低分子化合物，但較佳為高分子化合物。作為電洞輸送性化合物，就自陽極 2 向電洞注入層 3 之電荷注入障壁之觀點而言，較佳為具有 4.5 eV~6.0 eV 之游離電位之化合物。

【0100】 作為電洞輸送性化合物之例，可列舉：芳香族胺衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、低聚噻吩衍生物、聚噻吩衍生物、苜基苯基衍生物、以苜基連結三級胺而成之化合物、脞衍生物、矽氮烷衍生物、矽烷胺衍生物、磷胺衍生物、喹吡酮衍生物、聚苯胺衍生物、聚吡咯衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚噻吩乙炔(polythienylene vinylene)衍生物、聚噻啉衍生物、聚噻啉衍生物、碳等。

【0101】 再者，於本發明中，所謂衍生物，例如若以芳香族胺衍生物為例，則例如包含芳香族胺本身及以芳香族胺作為主骨架之化合物，可為聚合物，亦可為單體。用作電洞注入層 3 之材料之電洞輸送性化合物可單獨含有上述化合物中之任一種，亦可含有 2 種以上。於含有 2 種以上電洞輸送性化合物之情形時，其組合為任意，較佳為將 1 種或 2 種以上芳香族三級胺高分子化合物、與 1 種或 2 種以上其他電洞輸送性化合物併用。

【0102】 於上述例示之中，就非晶質性、可見光之穿透率之方面而言，較佳為芳香族胺化合物，尤佳為芳香族三級胺化合物。此處，所謂芳香族三級胺化合物，係指具有芳香族三級胺構造之化合物，亦包括具有源自芳香族三級胺之基之化合物。芳香族三級胺化合物之種類並無特別限制，就利用表面平滑化效果而獲得均勻之發光之方面而

言，進而較佳為重量平均分子量為 1000 以上且 1000000 以下之高分子化合物(重複單位連結而成之聚合型化合物)。作為芳香族三級胺高分子化合物之較佳例，只要選擇習知之作為公知化合物之電洞輸送性化合物則無特別問題，例如可列舉日本專利特開 2000-036390 號公報、特開 2007-169606 號公報、特開 2009-212510 號公報等中所揭示之高分子化合物。

### 【0103】

(電子接受性化合物)

電洞注入層形成用組成物較佳為含有電子接受性化合物作為電洞注入層之構成材料。所謂電子接受性化合物，較佳為具有氧化能力，具有自上述之電洞輸送性化合物接受電子之能力的化合物，具體而言，較佳為電子親和力為 4 eV 以上之化合物，進而較佳為電子親和力為 5 eV 以上之化合物。

【0104】 作為此種電子接受性化合物，例如可列舉選自由三芳基硼化合物、鹵化金屬、路易斯酸、有機酸、鎊鹽、芳基胺與鹵化金屬之鹽、及芳基胺與路易斯酸之鹽所組成之群中之 1 種或 2 種以上之化合物等。更具體而言，可列舉：氯化鐵(III)(日本專利特開平 11-251067 號公報)、過氧二硫酸銨等高原子價之無機化合物；四氰乙烯等氰基化合物、三(五氟苯基)硼烷(日本專利特開 2003-31365 號公報)等芳香族硼化合物；經有機基取代之鎊鹽(國際公開第 2005/089024 號)；富勒烯衍生物；碘；聚苯乙烯磺酸根離子、烷基苯磺酸根離子、樟腦磺酸根離子等磺酸根離子等。

【0105】 該等電子接受性化合物可藉由將電洞輸送性化合物氧化而提高電洞注入層之導電率。電洞注入層或電洞注入層形成用組成

物中之電子接受性化合物相對於電洞輸送性化合物之含量通常為 0.1 莫耳%以上，較佳為 1 莫耳%以上。但，通常為 100 莫耳%以下，較佳為 40 莫耳%以下。

#### 【0106】

(溶劑)

較佳為濕式成膜法中所使用之電洞注入層形成用組成物之溶劑中之至少 1 種為可將上述電洞注入層之構成材料溶解之化合物。又，該溶劑之沸點通常為 110°C 以上，較佳為 140°C 以上，其中，更佳為 200°C 以上，通常為 400°C 以下，其中，較佳為 300°C 以下。若溶劑之沸點過低，則有乾燥速度過快，膜質惡化之可能性。又，若溶劑之沸點過高，則必須提高乾燥步驟之溫度，有對其他層或基板造成不良影響之可能性。作為溶劑，例如可列舉：醚系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑、醃胺系溶劑等，只要選擇習知之溶劑，則無特別問題，例如揭示於日本專利特開 2007-169606 號公報、國際公開第 2006/087945 號、日本專利特開 2009-212510 號公報等中。

#### 【0107】

(成膜方法)

製備電洞注入層形成用組成物後，藉由濕式成膜將該組成物塗佈於相當於電洞注入層 3 之下層之層(通常為陽極 2)上成膜並進行乾燥，藉此可形成電洞注入層 3。例如可應用日本專利特開 2009-212510 號公報等中所揭示之習知之方法。

#### 【0108】

<利用真空蒸鍍法之電洞注入層之形成>

於利用真空蒸鍍形成電洞注入層 3 之情形時，將電洞注入層 3 之

構成材料(上述之電洞輸送性化合物、電子接受性化合物等)之 1 種或 2 種以上添加至設置於真空容器內之坩堝中(於使用 2 種以上材料之情形時添加至各坩堝中)，利用適當之真空泵對真空容器內進行排氣直至  $10^{-4}$  Pa 左右為止，其後對坩堝進行加熱(於使用 2 種以上材料之情形時對各坩堝進行加熱)，控制蒸發量使之蒸發(於使用 2 種以上之材料之情形時各自獨立地控制蒸發量使之蒸發)，於與坩堝相向設置之基板之陽極 2 上形成電洞注入層 3。再者，於使用 2 種以上材料之情形時，亦可將其等之混合物添加至坩堝中，加熱、蒸發而形成電洞注入層 3。

【0109】 蒸鍍時之真空度只要不顯著損及本發明之效果，則並無限定，通常為  $0.1 \times 10^{-7}$  Torr( $0.13 \times 10^{-5}$  Pa)以上，通常為  $9.0 \times 10^{-6}$  Torr( $12.0 \times 10^{-4}$  Pa)以下。蒸鍍速度只要不顯著損及本發明之效果，則並無限定，通常為 0.1 Å/s 以上，且通常為 5.0 Å/s 以下。

#### 【0110】

#### [4]電洞輸送層

關於電洞輸送層 4，於有電洞注入層之情形時，可形成於電洞注入層 3 上，於無電洞注入層 3 之情形時，可形成於陽極 2 上。又，本發明之有機電場發光元件亦可為省去電洞輸送層之構成。電洞輸送層 4 之形成方法可為真空蒸鍍法，亦可為濕式成膜法，並無特別限制，就減少暗點之觀點而言，較佳為藉由濕式成膜法形成。作為形成電洞輸送層 4 之材料，較佳為電洞輸送性較高，且可高效率地輸送所注入之電洞之材料。因此，較佳為游離電位較小，對可見光之光之透明性較高，電洞移動度較大，穩定性優異，製造時或使用時不易產生成為阱之雜質。又，由於大多數情況下電洞輸送層 4 與發光層 5 接觸，故而較佳為不會使來自發光層 5 之發光淬滅或不會與發光層 5 之間形成激

發複合物而使效率降低。

【0111】 作為此種電洞輸送層 4 之材料，只要為習知用作電洞輸送層之構成材料之材料即可，例如可列舉作為上述之電洞注入層 3 中所使用之電洞輸送性化合物所例示者。又，只要選擇習知之作為公知化合物之電洞輸送性化合物，則無特別問題，例如可採用日本專利特開 2009-212510 號公報等中所揭示之化合物。

#### 【0112】

#### [5]發光層

電洞輸送層 4 上通常設置有發光層 5。發光層 5 係於提供電場之電極間，藉由自陽極 2 通過電洞注入層 3 注入之電洞、與自陰極 9 通過電子輸送層 7 注入之電子之再結合受到激發，成為主要之發光源之層。

【0113】 發光層 5 較佳為包含發光材料(摻雜劑)與 1 種或 2 種以上之主體材料。發光層 5 亦可使用本發明之銥錯合體化合物利用真空蒸鍍法形成，尤佳為使用本發明之含銥錯合體化合物之組成物，藉由濕式成膜法而製作之層。此處，所謂濕式成膜法，如上所述，係指將含有溶劑之組成物以旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、模具塗佈法、棒式塗佈法、刮刀塗佈法、輥式塗佈法、噴塗法、毛細管塗佈法、噴墨法、網版印刷法、凹版印刷法、快乾印刷法等濕式而成膜之方法。

【0114】 再者，發光層 5 亦可於不損及本發明之性能之範圍內含有其他材料、成分。通常，於使用相同材料之情形時，有機電場發光元件中電極間之膜厚越薄，有效電場越大，因此所注入之電流越多，故而驅動電壓降低。因此，電極間之總膜厚越薄，有機電場發光元件之驅動電壓越低，但若過薄，則會由於因氧化銦錫(ITO, Indium Tin Oxides)等之電極所致之突起而產生短路，因此需要一定程度之膜厚。

【0115】於本發明中，於除發光層 5 以外亦具有電洞注入層 3 及下述之電子輸送層 7 等有機層之情形時，將發光層 5 與電洞注入層 3 或電子輸送層 7 等其他有機層相加之總膜厚通常為 30 nm 以上，較佳為 50 nm 以上，進而較佳為 100 nm 以上，通常為 1000 nm 以下，較佳為 700 nm 以下，進而較佳為 500 nm 以下。又，於發光層 5 以外之電洞注入層 3 或下述之電子注入層 8 之導電性較高之情形時，注入至發光層 5 中之電荷量增加，因此例如亦可增厚電洞注入層 3 之膜厚，減薄發光層 5 之膜厚，於將總膜厚維持為一定程度之厚度之狀態下降低驅動電壓。

【0116】因此，發光層 5 之膜厚通常為 10 nm 以上，較佳為 20 nm 以上，且通常為 300 nm 以下，較佳為 200 nm 以下。再者，本發明之有機電場發光元件於陽極及陰極之兩極間僅具有發光層 5 之情形時，發光層 5 之膜厚通常為 30 nm 以上，較佳為 50 nm 以上，且通常為 500 nm 以下，較佳為 300 nm 以下。

#### 【0117】

#### [6]電洞阻擋層

電洞阻擋層 6 係以與發光層 5 之陰極側之界面接觸之方式積層形成於發光層 5 上。尤其是於使用磷光材料或使用藍色發光材料作為發光物質之情形時，設置電洞阻擋層 6 有效。電洞阻擋層 6 具有將電洞與電子封閉於發光層 5 內，提高發光效率之功能。即，電洞阻擋層 6 具有如下作用：藉由阻擋自發光層 5 移動而來之電洞到達電子輸送層 7 而增加發光層 5 內與電子之再結合機率，將所生成之激子封閉於發光層 5 內之作用，以及將自電子輸送層 7 注入之電子高效率地向發光層 5 之方向輸送之作用。作為對構成電洞阻擋層 6 之材料所要求之物性，

可列舉：電子移動度較高且電洞移動度較低、能隙(最高佔有分子軌域(HOMO, Highest Occupied molecular Orbital)與最低未占分子軌域(LUMO, Lower Unoccupied molecular Orbital)之差)較大、激發三重態能階(T1)較高。

【0118】 作為滿足此種條件之電洞阻擋層材料，可列舉：雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(苯酚)鋁、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(三苯基矽烷醇)鋁等混合配位子錯合體，雙(2-甲基-8-喹啉基)鋁- $\mu$ -側氧基-雙-(2-甲基-8-喹啉基)鋁雙核金屬錯合體等金屬錯合體，二苯乙烯基聯苯衍生物等苯乙烯基化合物(日本專利特開平 11-242996 號公報)，3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑等三唑衍生物(日本專利特開平 7-41759 號公報)，2,9-二甲基-4,7-聯苯-1,10-啡啉(bathocuproin)等啡啉衍生物(日本專利特開平 10-79297 號公報)。

【0119】 進而，國際公開第 2005/022962 號中記載之具有至少 1 個 2,4,6 位經取代之吡啶環之化合物作為電洞阻擋材料亦較佳。電洞阻擋層 6 之膜厚通常為 0.3 nm 以上，較佳為 0.5 nm 以上，且通常為 100 nm 以下，較佳為 50 nm 以下。電洞阻擋層 6 亦可以與電洞注入層 3 相同之方法形成，通常係使用真空蒸鍍法。

#### 【0120】

#### [7]電子輸送層

電子輸送層 7 係以進一步提高元件之發光效率為目的而設置於電洞阻擋層 6 與電子注入層 8 之間。電子輸送層 7 係由可於提供電場之電極間將自陰極 9 注入之電子高效率地向發光層 5 之方向輸送之化合物所形成。作為電子輸送層 7 中所使用之電子輸送性化合物，必須為自陰極 9 或電子注入層 8 之電子注入效率較高，且具有較高之電子移

動度，可將所注入之電子高效率地輸送之化合物。

【0121】 作為滿足此種條件之材料，可列舉：8-羥基喹啉之鋁錯合體等金屬錯合體(日本專利特開昭 59-194393 號公報)、10-羥基苯并[h]喹啉之金屬錯合體、喹二唑衍生物、二苯乙烯基聯苯衍生物、矽羅(silole)衍生物、3-或 5-羥基黃酮金屬錯合體、苯并喹唑金屬錯合體、苯并噻唑金屬錯合體、三苯并咪唑基苯(美國專利第 5645948 號說明書)、喹喹啉化合物(日本專利特開平 6-207169 號公報)、啡啉衍生物(日本專利特開平 5-331459 號公報)、2-第三丁基-9,10-N,N'-二氰基蔥醌二亞胺、n 型氫化非晶質碳化矽、n 型硫化鋅、n 型硒化鋅等。

【0122】 電子輸送層 7 之膜厚通常下限為 1 nm，較佳為 5 nm 左右，上限通常為 300 nm，較佳為 100 nm 左右。電子輸送層 7 係以與電洞注入層 3 相同之方式藉由濕式成膜法或真空蒸鍍法而形成，通常係使用真空蒸鍍法。

### 【0123】

#### [8]電子注入層

電子注入層 8 發揮將自陰極 9 注入之電子高效率地注入至發光層 5 之作用。為了高效率地進行電子注入，形成電子注入層 8 之材料較佳為工作函數較低之金屬，可使用鈉或鉍等鹼金屬、鋇或鈣等鹼土類金屬。電子注入層 8 之膜厚較佳為 0.1~5 nm。

【0124】 又，於陰極 9 與電子輸送層 7 之界面插入 LiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等之極薄絕緣膜(0.1~5 nm)亦為提高元件之效率的有效方法(Appl. Phys. Lett., 70 卷, 152 頁, 1997 年; 日本專利特開平 10-74586 號公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 卷, 1245 頁, 1997 年; SID 04 Digest, 154 頁)。進而，藉由於以 4,7-二苯基-1,10-啡啉

(bathophenanthroline)等含氮雜環化合物或 8-羥基喹啉之鋁錯合體等金屬錯合體為代表之有機電子輸送材料中摻雜鈉、鉀、銻、鋰、銻等鹼金屬(記載於日本專利特開平 10-270171 號公報、日本專利特開 2002-100478 號公報、日本專利特開 2002-100482 號公報等),可使電子注入・輸送性提高且兼具優異之膜質,故而較佳。此情形時之膜厚通常為 5 nm 以上,較佳為 10 nm 以上,且通常為 200 nm 以下,較佳為 100 nm 以下。

### 【0125】

#### [9]陰極

陰極 9 發揮向發光層側之層(電子注入層 8 或發光層 5 等)注入電子之作用。用作陰極 9 之材料亦可使用上述陽極 2 中所使用之材料,但為了高效率地進行電子注入,較佳為工作函數較低之金屬,可使用錫、鎂、銻、鈣、鋁、銀等適當之金屬或其等之合金。作為具體例,可列舉:鎂-銀合金、鎂-銻合金、鋁-鋰合金等低工作函數合金電極。

【0126】 陰極 9 之膜厚通常與陽極 2 相同。為了保護包含低工作函數金屬之陰極而可於其上進而積層工作函數較高且對大氣穩定之金屬層,藉此可增加有機電場發光元件之穩定性。為了該目的,可使用鋁、銀、銅、鎳、鉻、金、鉑等金屬。

### 【0127】

#### [10]其他構成層

以上,以圖 1 所示之層構成之元件為中心進行了說明,但於本發明之有機電場發光元件中之陽極 2 及陰極 9 與發光層 5 之間,只要不損及其性能,則亦可在上述說明中之層以外具有任意層,又,亦可省略發光層 5 以外之任意層。

【0128】 以與電洞阻擋層 6 相同之目的而於電洞輸送層 4 與發光層 5 之間設置電子阻擋層亦有效。電子阻擋層具有如下作用：藉由阻擋自發光層 5 移動而來之電子到達電洞輸送層 4 而增加發光層 5 內與電洞之再結合機率，將所生成之激子封閉於發光層 5 內之作用；以及將自電洞輸送層 4 注入之電洞高效率地向發光層 5 之方向輸送之作用。

【0129】 作為對電子阻擋層所要求之特性，可列舉：電洞輸送性較高、能隙(HOMO 與 LUMO 之差)較大、激發三重態能階(T1)較高。又，於利用濕式成膜法形成發光層 5 之情形時，若電子阻擋層亦利用濕式成膜法形成則元件製造變得容易，故而較佳。因此，較佳為電子阻擋層亦具有濕式成膜適合性，作為此種電子阻擋層所使用之材料，可列舉以 F8-TFB 為代表之二辛基萸與三苯胺之共聚合體(國際公開第 2004/084260 號)等。

【0130】 再者，亦可為與圖 1 相反之構造，即，於基板 1 上依序積層陰極 9、電子注入層 8、電子輸送層 7、電洞阻擋層 6、發光層 5、電洞輸送層 4、電洞注入層 3、陽極 2，亦可於至少一者透明性較高之 2 片基板之間設置本發明之有機電場發光元件。

【0131】 進而，亦可製成將複數段圖 1 所示之層構成重疊而成之構造(將複數個發光單元積層而成之構造)。此時，若代替段間(發光單元間)之界面層(陽極為 ITO，陰極為 Al 之情形時係指該兩層)，使用例如  $V_2O_5$  等作為電荷產生層，則段間之障壁變少，就發光效率、驅動電壓之觀點而言更佳。本發明可應用於有機電場發光元件為單一之元件、包含配置為陣列狀之構造之元件、陽極與陰極配置為 X-Y 矩陣狀之構造之元件等中之任一者。

## 【0132】

## &lt;顯示裝置及照明裝置&gt;

本發明之顯示裝置及照明裝置係使用如上所述之本發明之有機電場發光元件者。關於本發明之顯示裝置及照明裝置之形式或構造，並無特別限制，可使用本發明之有機電場發光元件依據慣例而組裝。例如可利用如「有機 EL 顯示器」(OHM 公司，2004 年 8 月 20 日發行，時任靜士、安達千波矢、村田英幸著)中記載之方法形成本發明之顯示裝置及照明裝置。

## [實施例]

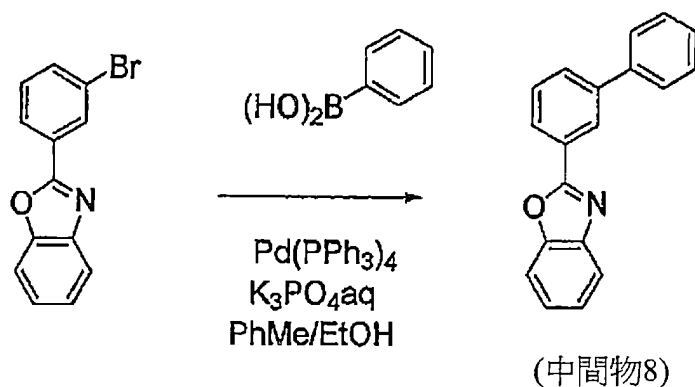
【0133】 以下，藉由實施例進一步詳細地說明本發明，但只要不超出其主旨，則本發明並不限定於以下實施例。再者，下述實施例中之各種條件或評價結果之值具有作為本發明之實施態樣中之上限或下限之較佳值的含義，較佳之範圍亦可為以上述上限或下限之值與下述實施例之值或實施例彼此之值的組合規定之範圍。

## 【0134】

## &lt;本發明化合物 D-2 之合成例&gt;

## (中間物 8 之合成)

## 【0135】 [化 18]



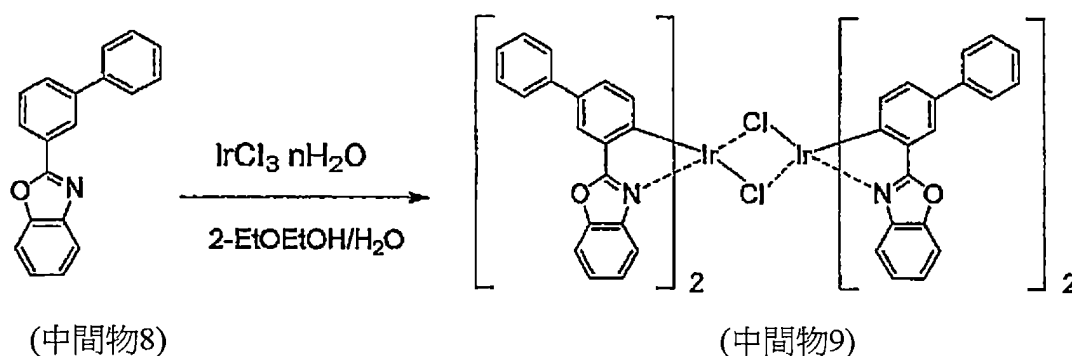
【0136】 依序添加 2-(3-溴苯基)苯并噁唑(25.3 g, 0.091 mol)、苯

基硼酸(16.7 g, 0.137 mol)、甲苯(120 mL)、乙醇(60 mL)、磷酸三鉀水溶液(2.0 mol/L, 115 mL)後，進行 45 分鐘氮氣起泡。向其中加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.20 g)後，一面進行加熱回流一面進行 6 小時攪拌。恢復至室溫後，添加蒸餾水，使用甲苯進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 8(24.3 g, 產率 98%)。再者，2-(3-溴苯基)苯并呋啶是利用 Organic & Biomolecular Chemistry, 2011 年, 9 卷(14 號), 5288-5296 頁中記載之方法合成。

## 【0137】

(中間物 9 之合成)

## 【0138】 [化 19]

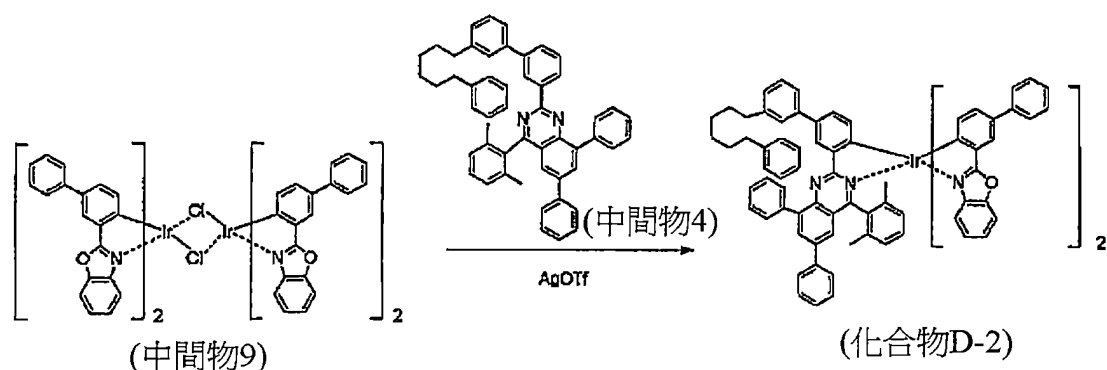


【0139】 依序添加中間物 8(17.4 g, 64.0 mmol)、IrCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O(10.53 g, 29.1 mmol)、2-EtOEtOH(180 mL)、H<sub>2</sub>O(30 mL)，進行 30 分鐘氮氣起泡。於 140°C 下進行 6 小時加熱，並放置冷卻。於反應液中添加甲醇後，進行抽氣過濾。利用甲醇將濾取物洗淨並進行乾燥，藉此獲得中間物 9(21.7 g, 產率 97%)。

## 【0140】

(化合物 D-2 之合成)

## 【0141】 [化 20]



【0142】 於氬氣環境下，添加中間物 9(5.37 g, 3.49 mmol)、中間物 4(24.4 g, 34.9 mmol)，利用 180°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(3.05 g, 11.8 mol)，於 180°C 下攪拌 2 小時。恢復至室溫後，利用管柱層析法進行處理，獲得化合物 D-2(980 mg, 產率 12%)。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.50 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.09 (d, 2H), 7.89 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.71 (d, 2H), 7.62-7.56 (m, 3H), 7.53-7.43 (m, 9H), 7.39-7.00 (m, 23H), 6.94-6.88 (m, 2H), 6.72-6.63 (m, 3H), 6.34 (t, 2H), 5.66 (d, 1H), 2.66-2.58 (m, 4H), 1.94 (s, 3H), 1.67-1.62 (m, 4H), 1.41-1.39 (m, 4H), 0.90 (s, 3H).

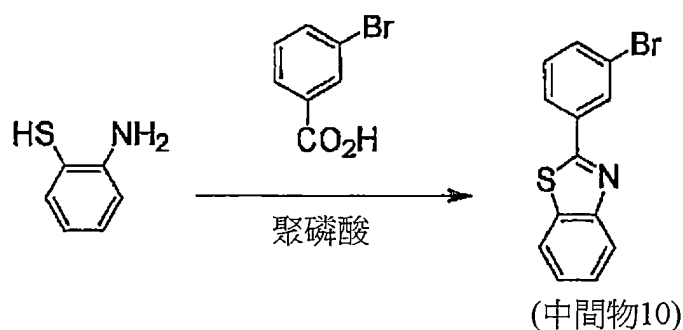
又，藉由光電子釋出測定而決定之游離電位為 5.47 eV。

【0143】

<本發明化合物 D-3 之合成例>

(中間物 10 之合成)

【0144】 [化 21]

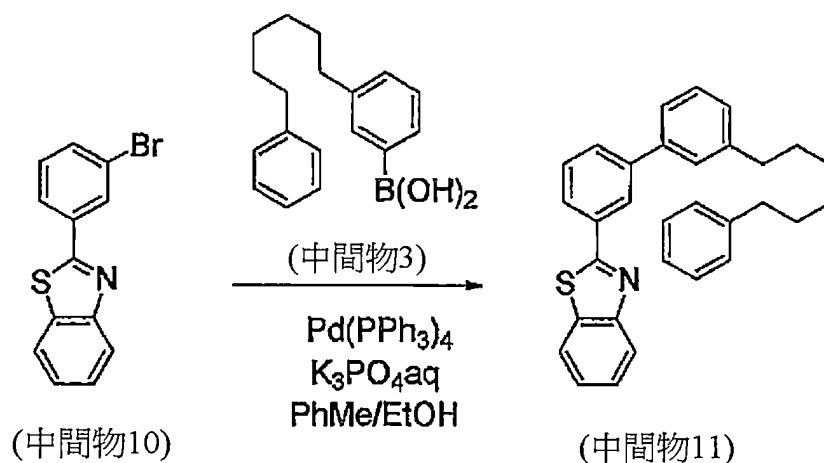


【0145】 依序添加 2-胺基苯硫酚(25 mL, 0.231 mol)、3-溴苯甲酸(50.0 g, 0.248 mol)、聚磷酸(60 g)後，進行氬氣置換。一面於 150°C 下進行加熱一面進行 5 小時攪拌。恢復至室溫後，添加蒸餾水，使用二氯甲烷進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 10(60.2 g, 產率 88%)。再者，2-胺基苯硫酚及 3-溴苯甲酸均自和光純藥工業股份有限公司購入。

【0146】

(中間物 11 之合成)

【0147】 [化 22]

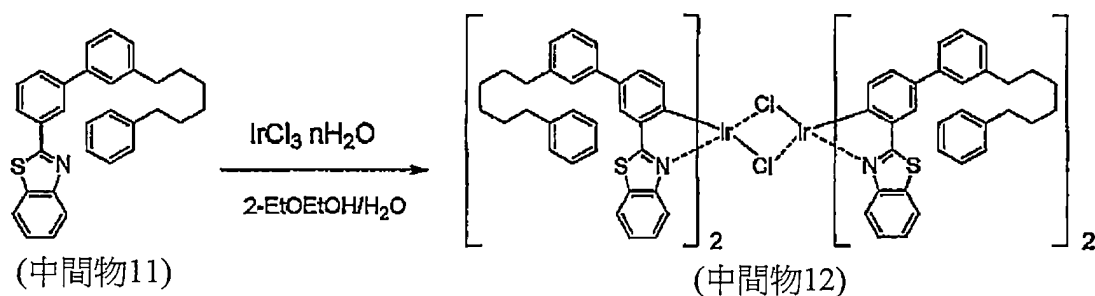


【0148】 依序添加中間物 10(21.6 g, 0.075 mol)、中間物 3(22.1 g, 0.078 mol)、甲苯(150 mL)、乙醇(75 mL)、磷酸三鉀水溶液(2.0 mol/L, 95 mL)後，進行 45 分鐘氬氣起泡。向其中加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(2.26 g)後，一面進行加熱回流一面進行 4 小時攪拌。恢復至室溫後，添加蒸餾水，使用甲苯進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 11(31.4 g, 產率 94%)。

【0149】

(中間物 12 之合成)

【0150】 [化 23]

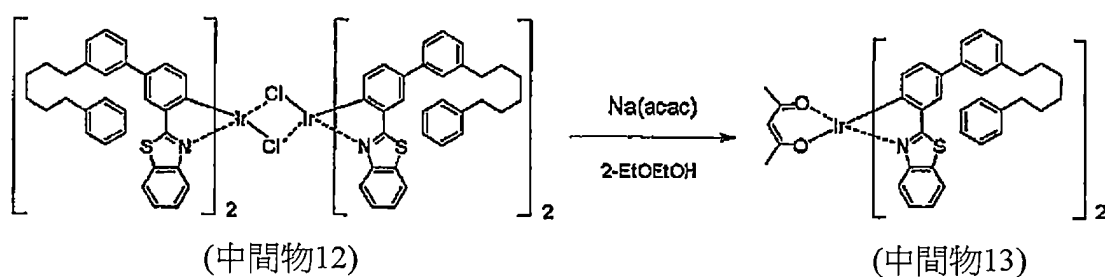


【0151】 依序添加中間物 11(31.4 g, 70.2 mmol)、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (11.95 g, 33.4 mmol)、2-EtOEtOH(315 mL)、 $\text{H}_2\text{O}$ (30 mL)，進行 30 分鐘氮氣起泡。於  $140^\circ\text{C}$  下進行 3 小時加熱，並放置冷卻。於反應液中添加甲醇後，進行抽氣過濾。利用甲醇將濾取物洗淨，並進行乾燥，藉此獲得中間物 12(34.7 g, 產率 93%)。

【0152】

(中間物 13 之合成)

【0153】 [化 24]

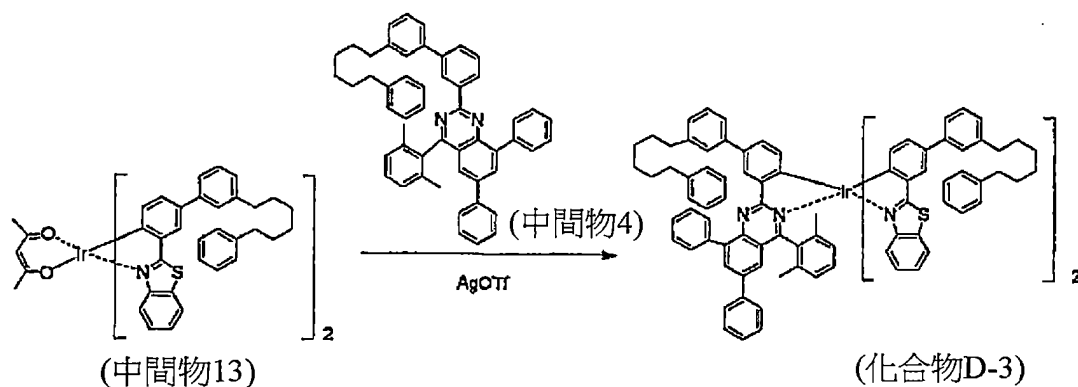


【0154】 依序添加中間物 12(20.8 g, 9.28 mmol)、乙醯丙酮鈉(3.40 g, 27.8 mmol)、2-EtOEtOH(200 mL)，進行 30 分鐘氮氣起泡。於  $140^\circ\text{C}$  下進行 2 小時加熱，並放置冷卻。於減壓下將溶劑蒸餾去除。向殘渣添加二氯甲烷及蒸餾水，利用二氯甲烷進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥。於減壓下將溶劑蒸餾去除，藉此獲得中間物 13(22.8 g, quant.)。

## 【0155】

(化合物 D-3 之合成)

## 【0156】 [化 25]



【0157】 於氮氣環境下，添加中間物 13(1.10 g, 0.929 mmol)、中間物 4(3.25 g, 4.65 mmol)，利用 180°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(0.41 g, 1.60 mol)，於 220°C 下攪拌 45 分鐘。恢復至室溫後，利用管柱層析法進行處理，獲得化合物 D-3(161 mg, 產率 9%)。再者，於該合成例中，將中間物 13 替換為中間物 12，除此以外，於相同之條件下嘗試化合物 D-3 之合成，但未獲得化合物 D-3。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.52 (d, 1H), 8.25 (d, 1H), 8.09 (d, 2H), 7.83-7.77 (m, 2H), 7.63-7.58 (m, 4H), 7.52-6.86 (m, 42H), 6.74-6.51 (m, 6H), 5.71 (d, 1H), 2.70-2.55 (m, 12H), 1.87 (s, 3H), 1.71-1.56 (m, 12H), 1.42-1.33 (m, 12H), 0.87 (s, 3H).

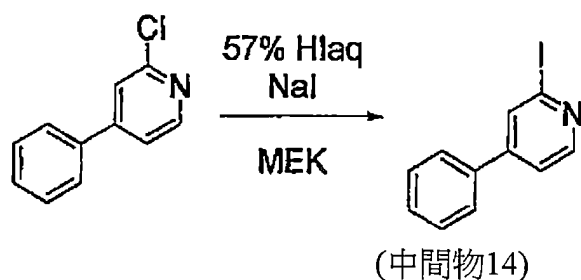
又，藉由光電子釋出測定而決定之游離電位為 5.41 eV。

## 【0158】

&lt;比較化合物 D-4 之合成例&gt;

(中間物 14 之合成)

## 【0159】 [化 26]

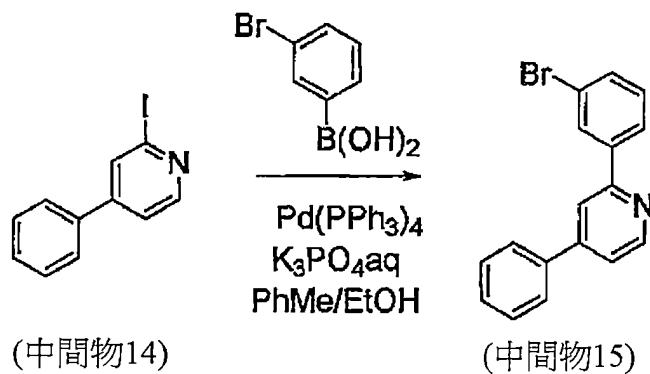


【0160】 依序添加 4-苯基-2-氯吡啶(40 g)、碘化鈉(177 g)、甲基乙基酮(350 mL)溶液，進行 20 分鐘氫氣起泡。向其中加入 57%碘化氫水溶液(47.3 g)，進行 17 小時加熱回流。恢復至室溫後，添加水，利用二氯甲烷進行萃取。利用飽和食鹽水將有機層洗淨，利用  $\text{MgSO}_4$  進行乾燥，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法進行精製，以純度 88%獲得中間物 14(50.8 g)。再者，4-苯基-2-氯吡啶係以國際公開第 2010/094242 號中記載之方法作為參考而合成。

【0161】

(中間物 15 之合成)

【0162】 [化 27]



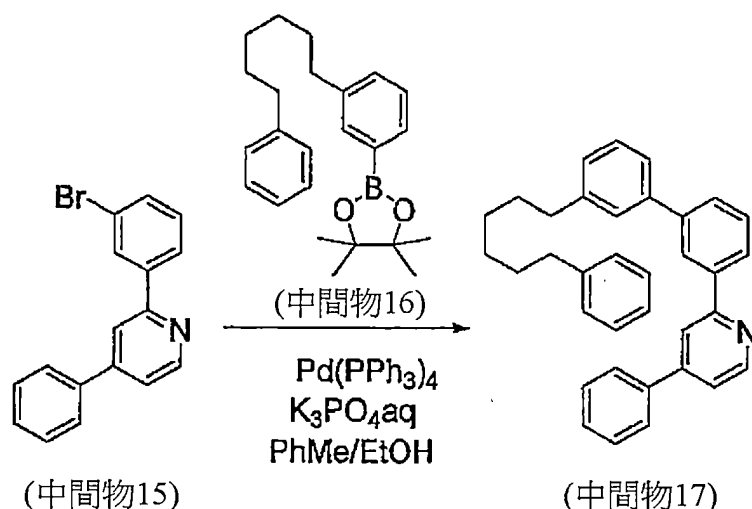
【0163】 依序添加中間物 14(純度 88%，50.8 g)、3-溴苯基硼酸(33.2 g)、甲苯(232 mL)、乙醇(186 mL)、磷酸三鉀水溶液(2.0 mol/L，186 mL)後，於 60°C 下進行 30 分鐘氫氣起泡。向其中加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.82 g)後，一面進行加熱回流一面進行 3.5 小時攪拌。恢復至室溫後，添加蒸餾水，使用甲苯進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，

利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 15(31.0 g，產率 60%)。再者，3-溴苯基硼酸係使用東京化成工業股份有限公司製造者。

【0164】

(中間物 17 之合成)

【0165】 [化 28]

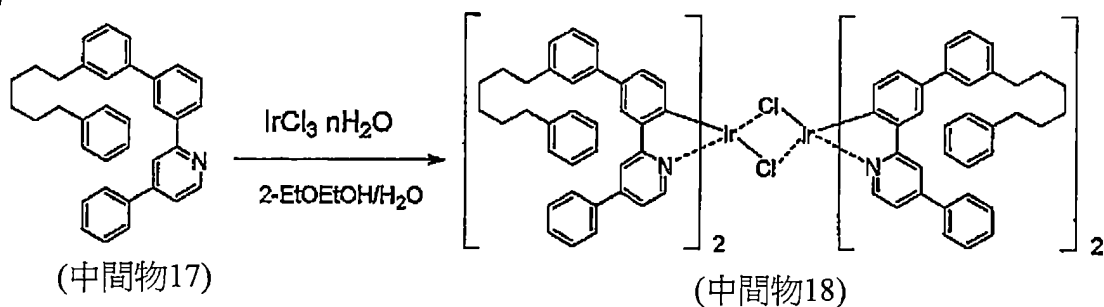


【0166】 依序添加中間物 15(25.5 g)、中間物 16(32.9 g)、甲苯(127 mL)、乙醇(102 mL)、磷酸三鉀水溶液(2.0 mol/L，102 mL)後，於 60 °C 下進行 30 分鐘氮氣起泡。向其中加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(1.89 g)後，一面進行加熱回流一面進行 3 小時攪拌。恢復至室溫後，添加蒸餾水，使用甲苯進行萃取。利用飽和氯化鈉水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 17(21.7 g，產率 56%)。再者，中間物 16 係以德國專利申請公開第 102009023154 號說明書中記載之方法作為參考而合成。

【0167】

(中間物 18 之合成)

【0168】 [化 29]

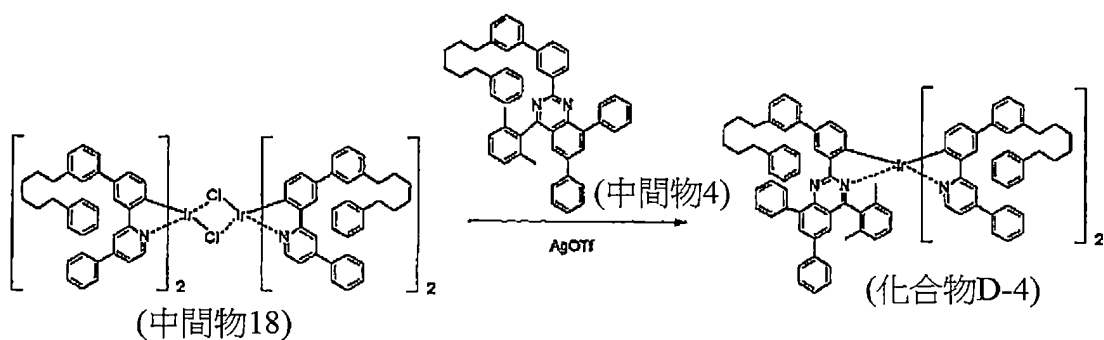


【0169】依序添加中間物 17(29.0 g, 62.0 mmol)、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10.67 g, 29.5 mmol)、2-EtOEtOH(290 mL)、 $\text{H}_2\text{O}$ (85 mL)，進行 40 分鐘氮氣起泡。於  $140^\circ\text{C}$  下進行 20 小時加熱，並放置冷卻。向反應液中加入甲醇後，進行抽氣過濾。利用甲醇將濾取物洗淨並進行乾燥，藉此獲得中間物 12(31.6 g, 產率 93%)。

【0170】

(比較化合物 D-4 之合成)

【0171】 [化 30]



【0172】於氮氣環境下，添加中間物 18(10.8 g, 4.65 mmol)、中間物 4(32.6 g, 46.6 mmol)，利用  $180^\circ\text{C}$  之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(0.41 g, 1.60 mol)，於  $180^\circ\text{C}$  下攪拌 1.25 小時。恢復至室溫後，利用管柱層析法進行處理，獲得化合物 D-4(361 mg, 產率 2%)。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.64 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.14-8.11 (m, 3H), 7.87 (d, 1H), 7.82-7.78 (m, 2H), 7.67-6.94 (m, 54H), 6.79-6.64 (m, 4H), 6.38 (d, 1H), 2.71-2.54 (m, 12H), 2.12 (s, 3H), 1.69-1.56 (m, 12H),

1.45-1.33 (m, 12H), 0.87 (s, 3H).

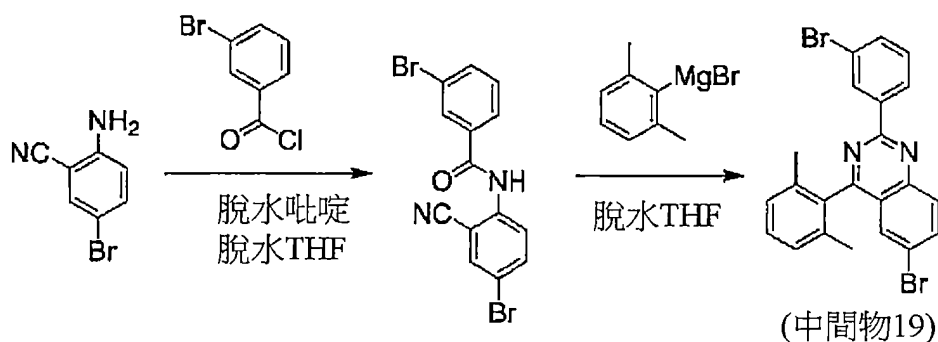
又，藉由光電子釋出測定而決定之游離電位為 5.34 eV。

【0173】

<本發明化合物(D-5)之合成例>

(中間物 19 之合成)

【0174】 [化 31]

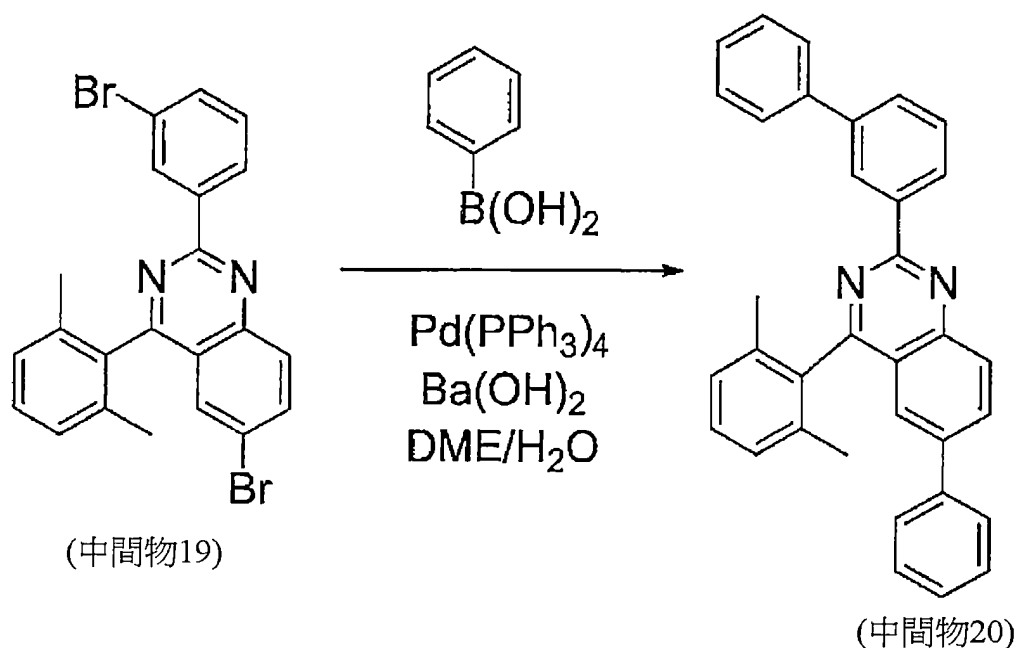


【0175】 添加 4-溴-2-氰基苯胺(22.5 g, 0.114 mol)、脫水吡啶(90 mL)，一面利用冰浴進行冷卻，一面緩慢地滴加 3-溴苯甲醯氯(25 g, 0.114 mol)之脫水 THF 溶液(10 mL)。於室溫下攪拌 3 小時。添加二氯甲烷及蒸餾水，利用蒸餾水將有機層洗淨，於減壓下將溶劑蒸餾去除。向殘渣加入脫水 THF(400 mL)，並一面利用冰浴進行冷卻，一面緩慢地滴加由 2-溴-間二甲苯(25.5 g, 0.138 mol)、鎂(3.2 g)及脫水 THF(100 mL)製備之格任亞試劑(Grignard reagent)。一面進行加熱回流一面進行 4 小時攪拌。恢復至室溫後，一面利用冰浴進行冷卻，一面緩慢地添加飽和氯化銨水溶液。於減壓下將溶劑蒸餾去除後，添加二氯甲烷，利用氯化銨水溶液將有機層洗淨，利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用甲醇將殘渣洗淨後，利用乙酸乙酯-乙醇混合溶劑進行加熱懸浮洗淨，獲得中間物 19(15.6 g, 產率 51%)。

【0176】

(中間物 20 之合成)

【0177】 [化 32]

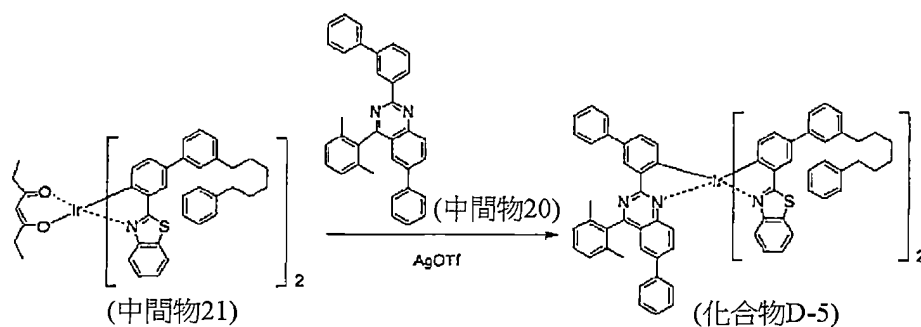


【0178】 依序添加中間物 19(15.6 g, 33.2 mmol)、苯基硼酸(12.2 g, 99.7 mmol)、二甲氧基乙烷(160 mL)、水(90 mL)後，進行 90 分鐘氮氣起泡。向其中依序添加  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (1.15 g)、氫氧化鋇八水合物(42.0 g)後，一面進行加熱回流一面進行 7 小時攪拌。恢復至室溫後，進行抽氣過濾。向濾液中添加蒸餾水，使用二氯甲烷進行萃取。對有機層進行水洗，並利用硫酸鎂乾燥後，於減壓下將溶劑蒸餾去除。利用矽膠管柱層析法對殘渣進行處理，獲得中間物 20(11.8 g, 產率 77%)。

【0179】

(化合物 D-5 之合成)

【0180】 [化 33]



【0181】 於氬氣環境下，添加中間物 21(8.15 g)、中間物 20(12.4 g)，利用 200°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(2.94 g)，於 200°C 下攪拌 45 分鐘。恢復至室溫後，利用管柱層析法進行處理，獲得化合物 D-5(1.24 g，產率 12%)。再者，中間物 21 係於中間物 13 之合成時，將 Na(acac)替換為庚烷二酮及碳酸鈉，除此以外，以與中間物 13 之合成時相同之方法合成。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

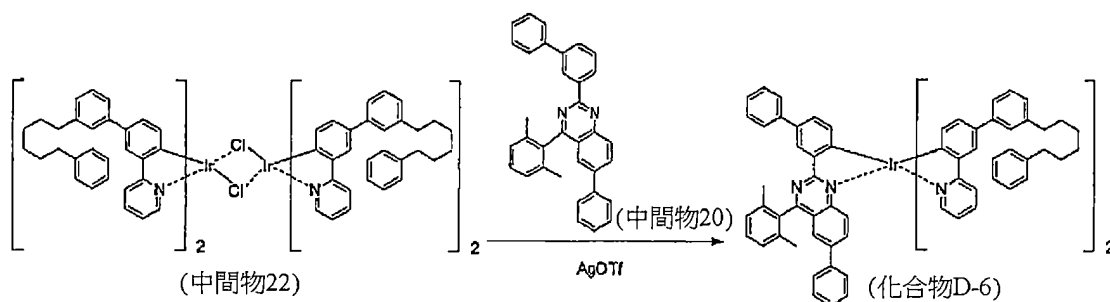
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.64 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.87-7.81 (m, 4H), 7.66-7.64 (m, 2H), 7.57 (d, 1H), 7.41-7.06 (m, 35H), 6.99-6.95 (m, 1H), 6.88-6.74 (m, 6H), 2.65-2.56 (m, 8H), 2.16 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.63-1.58 (m, 8H), 1.38-1.36 (m, 8H).

【0182】

<比較化合物(D-6)之合成例>

(比較化合物 D-6 之合成)

【0183】 [化 34]



【0184】 於氬氣環境下，添加中間物 22(2.11 g)、中間物 20(3.87 g)，

利用 190°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(0.91 g)，於 200°C 下攪拌 1 小時。恢復至室溫後，溶解於二氯甲烷，進行抽氣過濾。將濾液濃縮後，利用管柱層析法反覆對殘渣進行處理，獲得化合物 D-6(46 mg，產率 2%)。再者，中間物 22 係使用利用國際公開第 2013/105615 號中記載之方法合成之配位子，以與合成中間物 18 之方法相同之方法合成。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

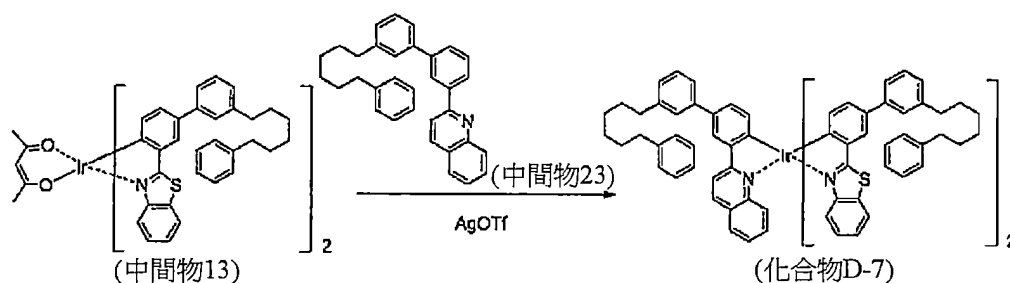
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.66 (d, 1H), 8.04(m, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.84 (m, 1H), 7.77 (m, 1H), 7.69-6.82 (m, 44H), 2.66-2.56 (m, 8H), 2.14 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.70-1.56 (m, 8H), 1.40-1.32 (m, 8H).

### 【0185】

<本發明化合物(D-7)之合成例>

(化合物 D-7 之合成)

### 【0186】 [化 35]



【0187】 於氬氣環境下，添加中間物 13(2.58 g)、中間物 23(1.16 g)、二乙二醇二甲醚(diglyme)(20 mL)，利用 140°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(0.95 g)，於 170°C 下攪拌 70 分鐘。恢復至室溫後，添加二氯甲烷，進行濃縮。利用管柱層析法對殘渣進行處理，獲得化合物 D-7(6 mg，產率 < 1%)。再者，中間物 23 係以國際公開第 2013/105615 號中記載之方法作為參考而合成。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

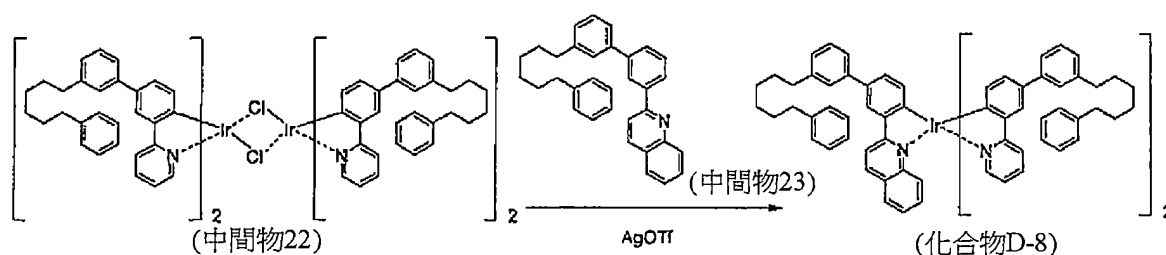
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.27 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.10-8.07 (m, 2H), 7.87-7.77 (m, 4H), 7.73-7.71 (m, 1H), 7.46-6.96 (m, 34H), 6.82-6.64 (m, 7H), 2.66-2.55 (m, 12H), 1.68-1.56 (m, 12H), 1.40-1.32 (m, 12H).

## 【0188】

<比較化合物(D-8)之合成例>

(比較化合物 D-8 之合成)

## 【0189】 [化 36]



【0190】 於氮氣環境下，添加中間物 22(2.85 g)、中間物 23(3.75 g)、二乙二醇二甲醚(2 mL)，利用  $140^\circ\text{C}$  之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(1.24 g)，於  $170^\circ\text{C}$  下攪拌 70 分鐘。恢復至室溫後，溶解於二氯甲烷，進行抽氣過濾。將濾液濃縮後，利用管柱層析法反覆對殘渣進行處理，獲得化合物 D-8(0.15 g，產率 4%)。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

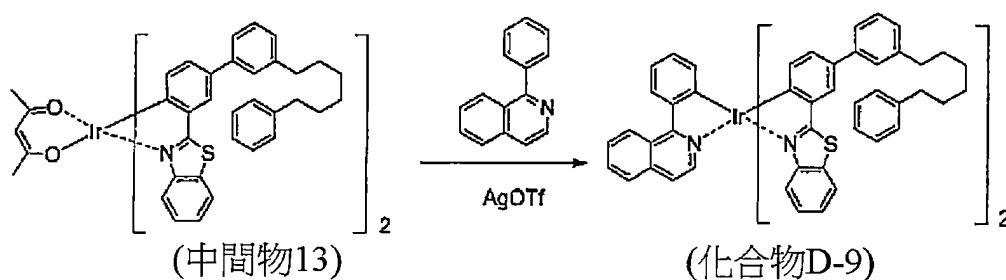
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.26 (d, 1H), 8.13-8.07 (m, 2H), 8.02-7.96 (m, 2H), 7.88 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.75-7.69 (m, 4H), 7.61-7.56 (m, 2H), 7.49-7.21 (m, 16H), 7.16-6.90 (m, 18H), 6.78-6.74 (m, 3H), 2.67-2.56 (m, 12H), 1.70-1.55 (m, 12H), 1.41-1.32 (m, 12H).

## 【0191】

<本發明化合物(D-9)之合成例>

(化合物 D-9 之合成)

## 【0192】 [化 37]



【0193】 於氮氣環境下，添加中間物 13(3.0 g)、1-苯基異喹啉(0.64 g)、二乙二醇二甲醚(10 mL)，利用 140°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(1.0 g)，於 140°C 下攪拌 2 小時。恢復至室溫後，添加二氯甲烷，進行濃縮。利用管柱層析法對殘渣進行處理，獲得化合物 D-9(0.23 g，產率 7%)。再者，1-苯基異喹啉係自東京化成工業購入。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

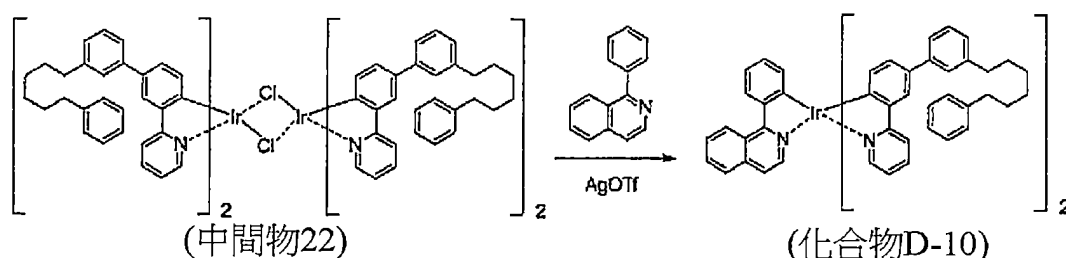
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.90 (m, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.92-7.76 (m, 6H), 7.67-7.61 (m, 2H), 7.41-7.39 (m, 4H), 7.31-6.70 (m, 27H), 6.33 (d, 1H), 2.65-2.56 (m, 8H), 1.65-1.52 (m, 8H), 1.37-1.35 (m, 8H).

## 【0194】

<比較化合物(D-10)之合成例>

(比較化合物 D-10 之合成)

## 【0195】 [化 38]



【0196】 於氮氣環境下，添加中間物 22(3.43 g)、1-苯基異喹啉(0.84 g)、二乙二醇二甲醚(7 mL)，利用 120°C 之油浴進行加熱。添加三氟甲磺酸銀(1.48 g)，於 120°C 下攪拌 60 分鐘。恢復至室溫後，溶解於

二氯甲烷，進行抽氣過濾。將濾液濃縮後，利用管柱層析法反覆對殘渣進行處理，獲得化合物 D-10(0.15 g，產率 4%)。將所獲得之化合物之  $^1\text{H-NMR}$  之測定結果示於以下。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.99-8.96 (m, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.02-7.99 (m, 2H), 7.88 (m, 2H), 7.77-7.75 (m, 1H), 7.66-7.55 (m, 5H), 7.48-7.36 (m, 6H), 7.30-6.77 (m, 22H), 2.65-2.56 (m, 8H), 1.69-1.56 (m, 8H), 1.41-1.32 (m, 8H).

### 【0197】

<發光量子產率之評價>

(實施例 1)

將作為本發明化合物之銻錯合體化合物 D-2 溶解於 2-甲基四氫呋喃(脫水，未添加穩定劑)，製備  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 之溶液。移至附鐵氟龍活塞(Teflon cock)之石英池後，進行 15 分鐘氮氣起泡，測定發光量子產率。將結果示於表 1。再者，2-甲基四氫呋喃(脫水，未添加穩定劑)係使用 Sigma-Aldrich 公司製造者。

### 【0198】

<發光量子產率測定>

裝置：Hamamatsu Photonics(股) 有機 EL 量子產率測定裝置 C9920-02

(光源：單色光源 L9799-01)

(檢測器：多通道(multichannel)檢測器 PMA-11)

激發光：380 nm

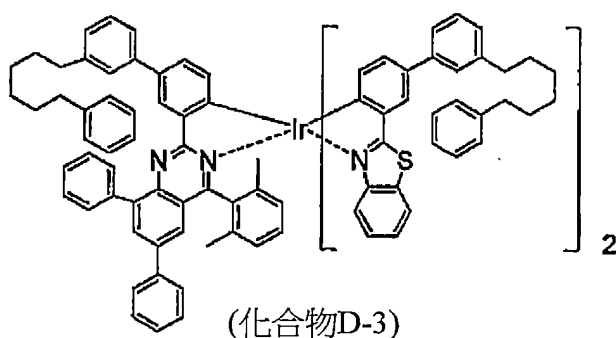
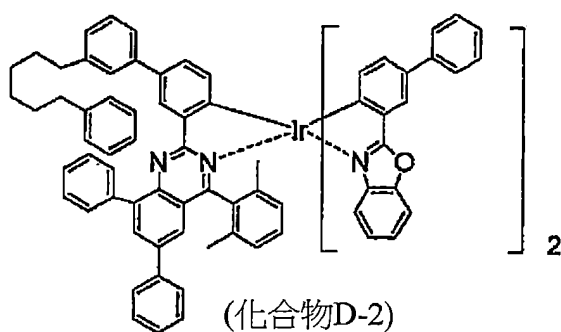
### 【0199】

(實施例 2、比較例 1)

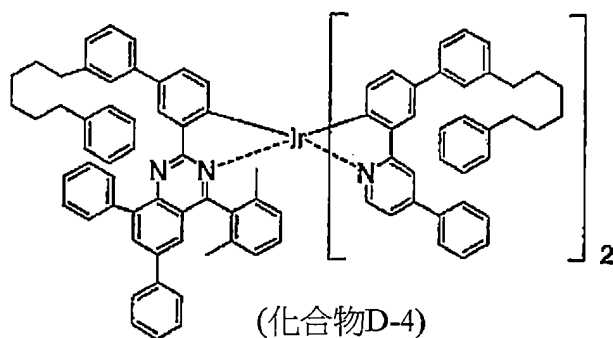
於實施例 1 中，使用化合物 D-3 或化合物 D-4 代替化合物 D-2，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製備 2-甲基四氫呋喃溶液，實施絕對量子產率測定。將該等之測定結果匯總於表 1。又，化合物 D-4 由於不具有包含於上述式(1)中之  $L^2$  之配位子，故而成為本發明之範圍外。

【0200】 [化 39]

<本發明化合物>



<比較化合物>



【0201】 [表 1]

	化合物	游離電位(eV)	發光量子產率(將比較例 1 設為 1)	發光色
實施例 1	D-2	5.47	1.65	紅色
實施例 2	D-3	5.41	1.59	紅色
比較例 1	D-4	5.34	1	紅色

【0202】 根據表 1 可知，本發明之銦錯合體化合物可以高量子產率發出紅色光。進而提示，本發明之銦錯合體化合物由於具有較大之游離電位之值，故而因此使發光量子產率變大。此處，可認為，本發明之銦錯合體化合物之游離電位增大之要因在於上述式(1)中之配位子  $L^2$  之較強之電子吸引性。

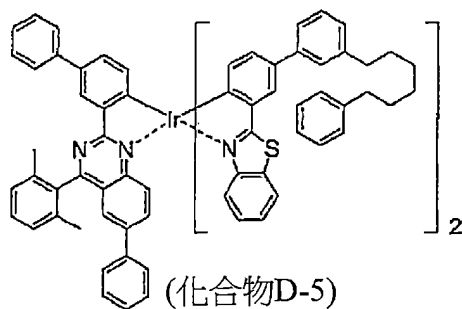
## 【0203】

(實施例 3、比較例 2)

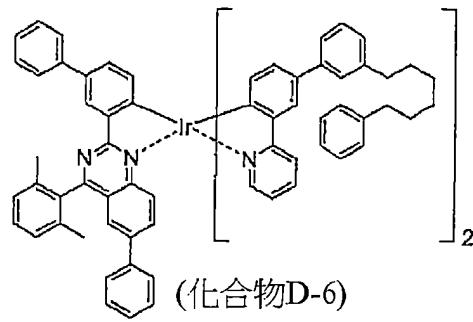
於實施例 1 中，使用化合物 D-5 及化合物 D-6 代替化合物 D-2，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製備 2-甲基四氫咪喃溶液，實施絕對量子產率測定。將該等之測定結果匯總於表 2。又，化合物 D-6 由於不具有包含於上述式(1)中之  $L^2$  之配位子，故而成為本發明之範圍外。

## 【0204】 [化 40]

<本發明化合物>



<比較化合物>



## 【0205】 [表 2]

	化合物	發光量子產率(將比較例 2 設為 1)	發光色
實施例 3	D-5	3.75	紅色
比較例 2	D-6	1	紅色

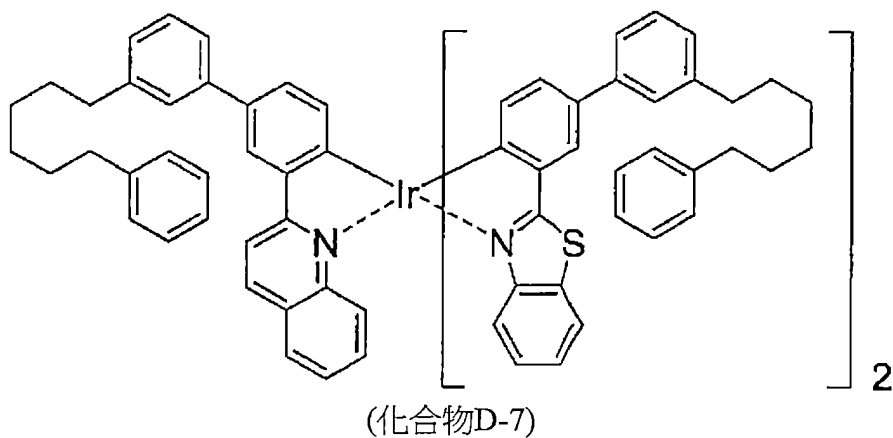
## 【0206】

(實施例 4、比較例 3)

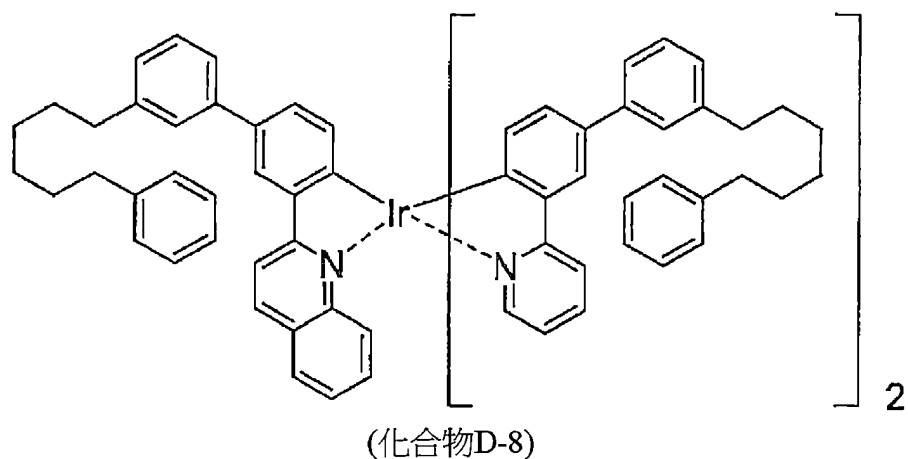
於實施例 1 中，使用化合物 D-7 及化合物 D-8 代替化合物 D-2，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製備 2-甲基四氫吡喃溶液，實施絕對量子產率測定。將該等之測定結果匯總於表 3。又，化合物 D-8 由於不具有包含於上述式(1)中之  $L^2$  之配位子，故而成為本發明之範圍外。

## 【0207】 [化 41]

<本發明化合物>



<比較化合物>



## 【0208】 [表 3]

	化合物	發光量子產率(將比較例 3 設為 1)	發光色
實施例 4	D-7	1.45	紅色
比較例 3	D-8	1	紅色

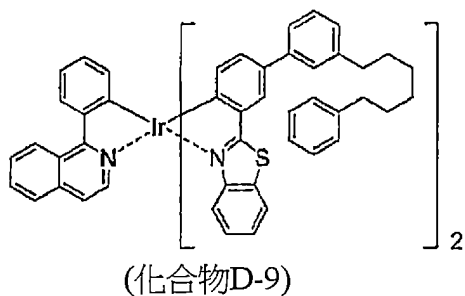
## 【0209】

(實施例 5、比較例 4)

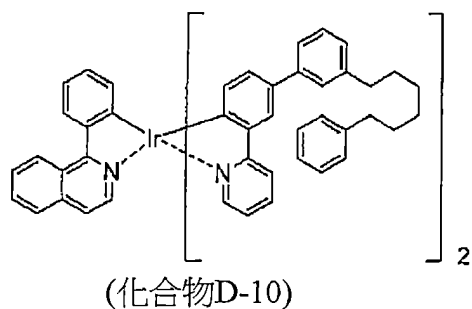
於實施例 1 中，使用化合物 D-9 及化合物 D-10 代替化合物 D-2，除此以外，以與實施例 1 相同之方式製備 2-甲基四氫呋喃溶液，實施絕對量子產率測定。將該等之測定結果匯總於表 4。又，化合物 D-10 由於不具有包含於上述式(1)中之  $L^2$  之配位子，故而成為本發明之範圍外。

## 【0210】 [化 42]

<本發明化合物>



<比較化合物>



## 【0211】 [表 4]

	化合物	發光量子產率(將比較例 4 設為 1)	發光色
實施例 5	D-9	1.20	紅色
比較例 4	D-10	1	紅色

【0212】 根據表 2~表 4 可知，本發明之銜錯合體化合物即便上述式(1)中配位子  $L^1$  之構造不同，亦以高量子產率發出紅色光。

## 【0213】

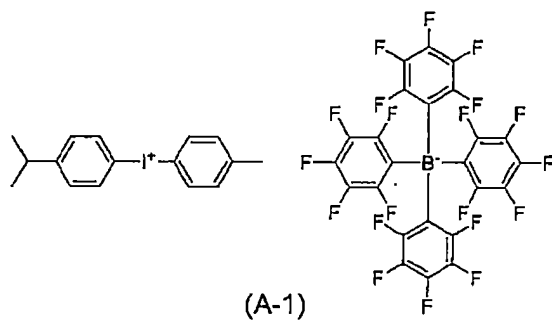
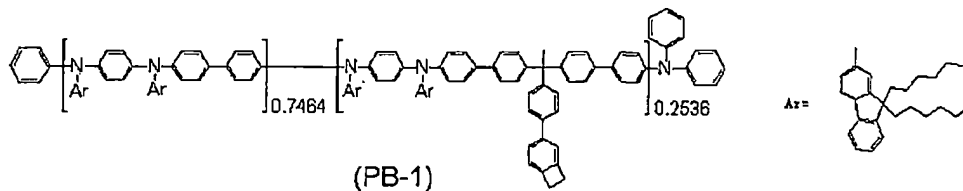
(實施例 6)

[有機電場發光元件之製作]

利用以下方法製作具有圖 1 所示之構造之有機電場發光元件。於玻璃基板 1 上，將沈積 70 nm 之銦-錫氧化物(ITO)透明導電膜(濺鍍成膜品；薄片電阻 15  $\Omega$ )利用一般的光微影技術與鹽酸蝕刻圖案化為寬度 2 mm 之條紋而形成陽極。依序以利用中性洗劑之超音波洗淨、利用純水之水洗將形成有圖案之 ITO 基板洗淨後，藉由氮氣吹送使之乾燥，最後進行紫外線臭氧洗淨。其次，如下所述般藉由濕式成膜法形成電洞注入層。電洞注入層之材料使用下述式(PB-1)之具有芳香族胺基之高分子化合物(重量平均分子量：40000，數量平均分子量：29000)及下述所示之構造式之電子接受性化合物(A-1)，於下述條件下進行旋轉塗佈，形成膜厚 40 nm 之均勻之薄膜。高分子化合物 PB-1 係以國際公開第 2009/102027 號中所揭示之方法作為參考而合成。再者，下述所示之構

造式 PB-1 內之數字表示 [ ] 內所表示之 2 種重複單位數之比。又，構造式 PB-1 內之 Ar 係表示構造式右側所示之芳基。

【0214】 [化 43]



【0215】

<電洞注入層用組成物>

(溶劑) 苯甲酸乙酯

(塗佈液濃度) PB-1 : 2.0 重量%

A-1 : 0.50 重量%

<成膜條件>

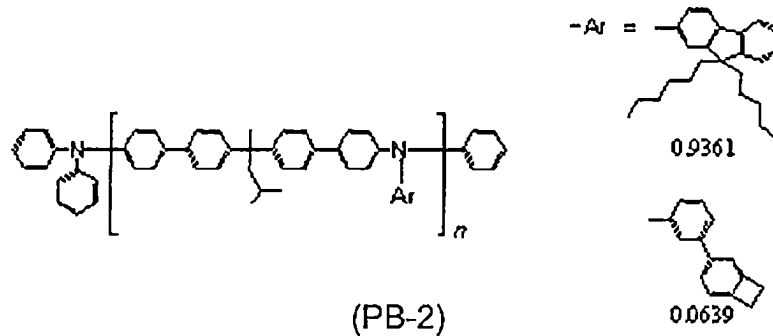
(旋轉塗佈環境) 大氣下，23°C

(乾燥條件) 240°C × 60 分鐘

【0216】 繼而，如下所述般藉由濕式製膜法形成電洞輸送層。電洞輸送層之材料使用下述所示之構造式之電荷輸送材料(PB-2)之具有芳香族胺基之高分子化合物(重量平均分子量：79000，數量平均分子量：54000)，溶劑使用苯基環己烷，製備有機電場發光元件用組成物，使用該有機電場發光元件用組成物於下述條件下進行旋轉塗佈，獲得

膜厚 20 nm 之薄膜。構造式 PB-2 內之 Ar 係表示構造式右側所示之 2 種芳基，該 2 種芳基係以用數字表示之莫耳比存在。再者，高分子化合物 PB-2 係以國際公開第 2011/099531 號中揭示之方法作為參考而合成。

【0217】 [化 44]



【0218】

<電洞輸送層用組成物>

(溶劑) 苯基環己烷

(塗佈液濃度) PB-2 : 1.5 重量%

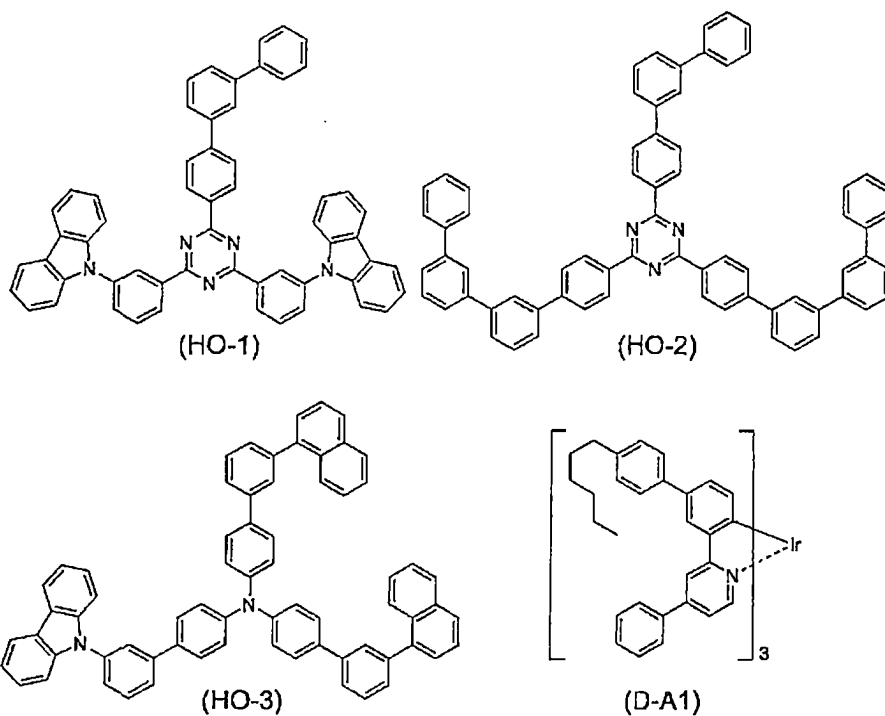
<成膜條件>

(旋轉塗佈環境) 乾燥氮氣中

(乾燥條件) 230°C × 60 分鐘(乾燥氮氣下)

【0219】 其次，於形成發光層時，電荷輸送材料使用以下所示之有機化合物(HO-1)~有機化合物(HO-3)，以及發光材料使用以下所示之銻錯合體化合物(D-A1)及上述本發明之銻錯合體化合物(D-2)，製備下述所示之含銻錯合體化合物之組成物，於以下所示之條件下旋轉塗佈於電洞輸送層上，以膜厚 50 nm 獲得發光層。

【0220】 [化 45]



## 【0221】

## &lt;發光層用組成物&gt;

(溶劑)	苯基環己烷
(塗佈液濃度)	HO-1 : 0.625 重量%
	HO-2 : 0.625 重量%
	HO-3 : 3.75 重量%
	D-A1 : 0.50 重量%
	D-2 : 0.50 重量%

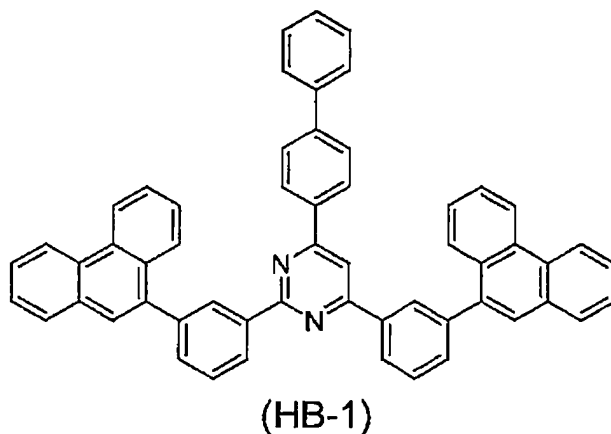
## &lt;旋轉塗佈條件&gt;

(旋轉塗佈環境)	乾燥氮氣中
(乾燥條件)	120°C × 20 分鐘(乾燥氮氣下)

【0222】 將該基板暫時取出至大氣中，迅速設置於真空蒸鍍裝置之腔室內。將腔室利用旋轉泵進行粗抽之後，利用低溫泵(cryopump)進行減壓。於基板上之特定區域配置蒸鍍用遮罩，於腔室內配置有分

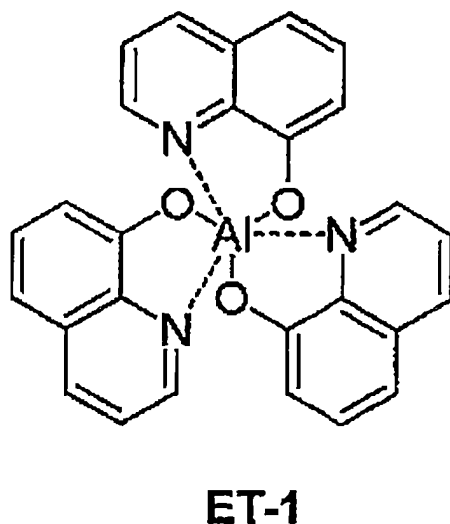
別預先裝入所需之蒸鍍材料之不同之瓷製坩堝。其次，以 15 nm 之膜厚積層下述所示之化合物(HB-1)作為電洞阻擋層。

【0223】 [化 46]



【0224】 繼而，於電洞阻擋層上，以相同之方式蒸鍍下述所示之鋁之 8-羥基喹啉錯合體(ET-1)作為電子輸送層，膜厚係設為 20 nm。

【0225】 [化 47]



【0226】 真空蒸鍍上述電洞阻擋層及電子輸送層時之基板溫度係保持為室溫。此處，將進行了至電子輸送層為止之蒸鍍的元件暫時自上述真空蒸鍍裝置內取出至大氣中，以與陽極之 ITO 條紋正交之方式，使寬度 2 mm 之條紋狀蔽陰遮罩密接於元件作為陰極蒸鍍用遮罩，設置於另一真空蒸鍍裝置內，以與有機層相同之方式進行排氣直至裝

置內之真空度成為  $3.3 \times 10^{-4}$  Pa 以下為止。其次，於電子輸送層上，使氟化鋰(LiF)以成為 0.5 nm 之膜厚之方式於電子輸送層上成膜作為電子注入層。其次，於電子注入層上形成膜厚 80 nm 之鋁層作為陰極而完成陰極。再者，蒸鍍電子注入層、陰極時之基板溫度係保持為室溫。以如上方式，獲得具有尺寸 2 mm×2 mm 之發光面積部分的發出紅色光之有機電場發光元件。

### 【0227】

(實施例 7)

於實施例 6 中，將形成發光層時所使用之化合物 D-2 變更為上述化合物 D-3，除此以外，以與實施例 6 相同之方式製作有機電場發光元件。將 1000 cd/m<sup>2</sup> 時之發光效率匯總於表 5。再者，若測定以初期亮度 5000 cd/m<sup>2</sup> 驅動之情形之亮度衰減至初期亮度之 95% 之時間，則化合物 D-3 長於化合物 D-2。即，化合物 D-3 之壽命較長。

### 【0228】

(比較例 5)

於實施例 6 中，將形成發光層時所使用之化合物 D-2 變更為上述化合物 D-4，除此以外，以與實施例 6 相同之方式製作有機電場發光元件。將 1000 cd/m<sup>2</sup> 時之發光效率匯總於表 5。再者，如上所述，化合物 D-4 由於不具有包含於上述式(1)中之 L<sup>2</sup> 之配位子，故而成為本發明之範圍外。

### 【0229】 [表 5]

	化合物	以 1000 cd/m <sup>2</sup> 發光時之電流效率(將比較例 5 設為 1)	發光色
實施例 6	D-2	2.11	紅色
實施例 7	D-3	1.65	紅色
比較例 5	D-4	1	紅色

【0230】 根據表 5 可明確，使用本發明化合物之有機電場發光元件之發光效率較高。

【0231】 上文詳細且參照特定之實施形態對本發明進行了說明，但業者明瞭，於不脫離本發明之精神與範圍之情況下可進行各種變更或修正。本申請案係基於 2013 年 12 月 12 日提出申請之日本專利申請案(日本專利特願 2013-257200)者，且將其內容作為參照而併入本文中。

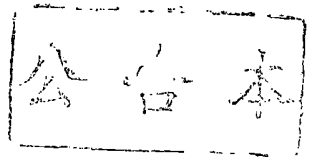
### 【符號說明】

#### 【0232】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞輸送層
- 5 發光層
- 6 電洞阻擋層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極
- 10 有機電場發光元件

I640528

# 發明摘要



※ 申請案號：103143457

C07F15/00(2006.01)  
C09K11/06(2006.01)  
H01L51/50(2006.01)  
H05B33/10(2006.01)  
H05B33/14(2006.01)

※ 申請日：103/12/12

※ I P C 分類：

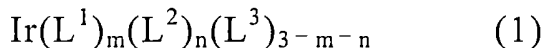
## 【發明名稱】(中文/英文)

銱錯合體化合物、該化合物之製造方法、含有該化合物之組成物、有機電場發光元件、顯示裝置及照明裝置

IRIDIUM COMPLEX COMPOUND, PRODUCTION METHOD OF THE COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

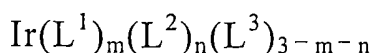
## 【中文】

本發明之目的在於提供一種以較高之發光量子產率發出紅色光之銱錯合體化合物及其製造方法、以及使用該銱錯合體化合物之發光效率較高之有機電場發光元件、顯示裝置及照明裝置。本發明係關於一種銱錯合體化合物，其係以下述式(1)表示，且包含苯基(異)喹啉系配位子或苯基喹啉系配位子、及苯基唑系配位子。



## 【英文】

The object of the present invention is to provide an iridium complex compound emitting red light with a high luminescent quantum yield, and a production method thereof, and to provide an organic electroluminescent element having a high luminescent efficiency, a display device and a lighting device, which are produced using the compound. The present invention relates to an iridium complex compound represented by the following formula (1), which contains a phenyl(iso)quinoline or phenylquinazoline ligand, and a phenylazole ligand:



圖式

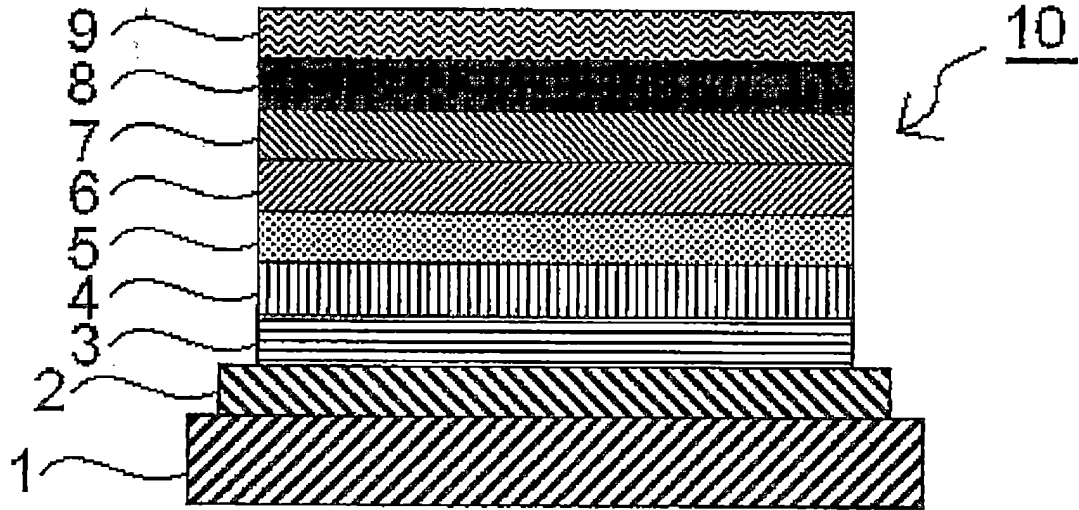


圖1

**【代表圖】**

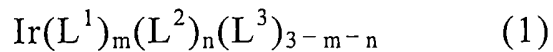
**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞輸送層
- 5 發光層
- 6 電洞阻擋層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極
- 10 有機電場發光元件

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

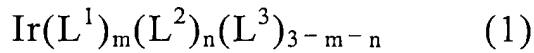
[式 1]



## 申請專利範圍

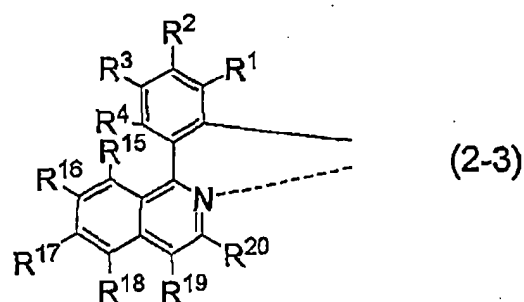
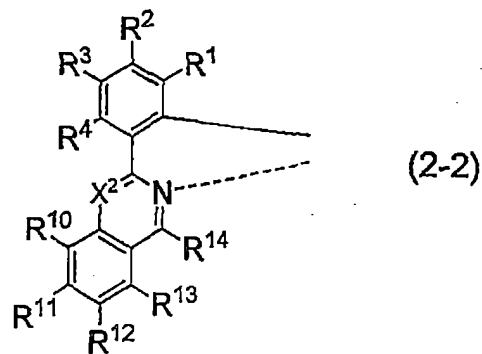
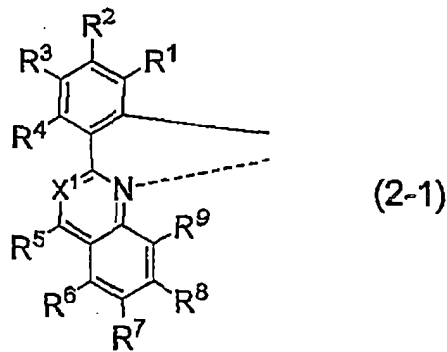
申請專利範圍替換本

1. 一種銥錯合體化合物，其係以下述式(1)表示，

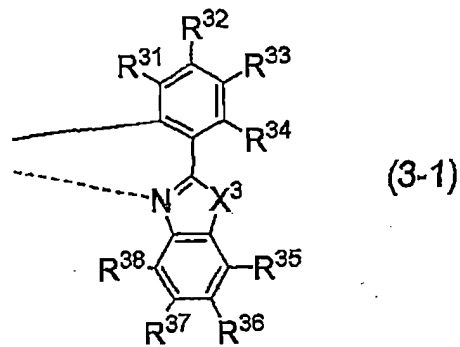


[式(1)中，Ir 表示銥原子； $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$  分別獨立地表示與 Ir 鍵結之有機配位子，上述  $\text{L}^1$  選自由下述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子所組成之群，上述  $\text{L}^2$  表示下述式(3-1)所表示之配位子；m 及 n 分別為 1~2 之整數， $m+n$  為 3 以下；但，上述  $\text{L}^3$  為式(2-1)~式(2-3)或式(3-1)所表示之配位子之情形除外，又，於上述  $\text{L}^1 \sim \text{L}^3$  中之任一者存在複數個之情形時，其等可相同亦可不同]

[化 1]



[化 2]



[上述式中， $X^1$  及  $X^2$  分別獨立地表示氮原子或  $C-R^{21}$ ； $R^1 \sim R^{21}$ 、 $R^{31} \sim R^{38}$  分別獨立地表示氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、烷基之碳數為 1~20 之烷基矽烷基、芳基之碳數為 6~20 之(雜)芳基矽烷基、碳數 2~20 之烷基羰基、碳數 7~20 之芳基羰基、碳數 1~20 之烷基胺基、碳數 6~20 之(雜)芳基胺基、或碳數 3~30 之(雜)芳基，該等基亦可進而具有取代基；

又， $R^1 \sim R^4$  及  $R^{31} \sim R^{34}$  亦可與各自相鄰之  $R^1 \sim R^4$  或  $R^{31} \sim R^{34}$  鍵結而形成環，該環亦可進而具有取代基；

$X^3$  表示氧原子、硫原子、或  $N-R^{39}$ ，上述  $R^{39}$  表示碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、或碳數 3~20 之(雜)芳基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之銻錯合體化合物，其中，上述式(1)中之  $n$  為 2。

3. 如申請專利範圍第 1 項之銻錯合體化合物，其中，上述式(3-1)中之  $X^3$  為硫原子。

4. 如申請專利範圍第 1 項之銻錯合體化合物，其中，上述式(2-1)及式(2-2)中之  $X^1$  及  $X^2$  均為氮原子。

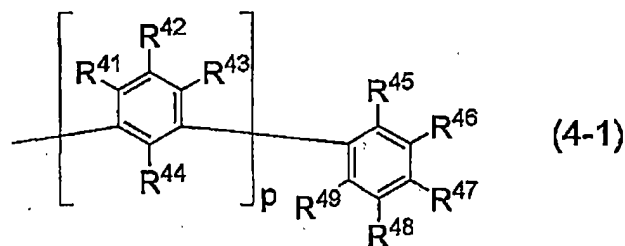
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之銻錯合體化合物，其中，

上述式(1)中之  $L^1 \sim L^3$  中之至少一者包含至少 1 個下述式(4)所表示之部分構造，



[式中， $\text{Ar}^1$  表示碳數 6~20 之伸芳基， $\text{Z}$  表示碳數 5~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 4~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或下述式(4-1)所表示之取代基]

[化 3]



[式中， $R^{41} \sim R^{44}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 3~20 之(雜)芳氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳基； $R^{45} \sim R^{49}$  分別獨立地表示氫原子、氟原子、氯原子、溴原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 7~40 之(雜)芳烷基、碳數 1~20 之烷氧基、或碳數 3~20 之(雜)芳氧基； $p$  表示 1~4 之整數，於  $p$  為 2 以上之情形時，所存在之複數個  $R^{41} \sim R^{44}$  可分別相同亦可不同]。

6. 如申請專利範圍第 5 項之銥錯合體化合物，其中，上述式(3-1)所表示之  $L^2$  包含上述式(4-1)所表示之部分構造。

7. 如申請專利範圍第 5 項之銥錯合體化合物，其中，上述式(2-1)~式(2-3)中之  $R^3$ 、或上述式(3-1)中之  $R^{33}$  包含上述式(4)所表示之取代基。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之銥錯合體化合物，其中，

上述式(2-1)~式(2-3)及上述式(3-1)中之 $R^1 \sim R^{21}$ 及 $R^{31} \sim R^{38}$ 獨立為氫原子、碳數1~4之烷基、碳數6~18之芳基(但,經芳烷基取代之苯基除外)、經碳數7~16之芳烷基取代之苯基或碳數6~15之芳基胺基,或者與鄰接之 $R^1 \sim R^{21}$ 或 $R^{31} \sim R^{34}$ 鍵結而形成芳香族雜環基。

9. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之銥錯合體化合物,其中,上述式(2-1)中之 $R^1 \sim R^9$ 中之至少2個、上述式(2-2)中之 $R^1 \sim R^4$ 及 $R^{10} \sim R^{14}$ 中之至少2個、及上述式(2-3)中之 $R^1 \sim R^4$ 及 $R^{16} \sim R^{20}$ 中之至少2個為氫原子以外之基,上述式(3-1)中之 $R^{31} \sim R^{38}$ 中之至少1個為氫原子以外之基。

10. 如申請專利範圍第9項之銥錯合體化合物,其中,申請專利範圍第9項中記載之氫原子以外之基中之至少1個為經碳數7~16之芳烷基取代之苯基。

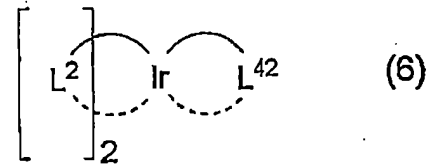
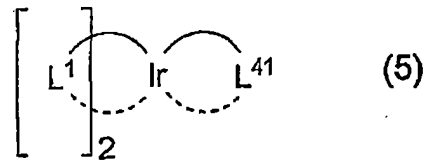
11. 一種申請專利範圍第1至10項中任一項之銥錯合體化合物之製造方法,其特徵在於:使

[1]下述式(5)所表示之銥錯合體化合物與對應於上述式(3-1)所表示之配位子之化合物、以及

[2]下述式(6)所表示之銥錯合體化合物與對應於上述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子之化合物

於銀鹽之存在下反應,

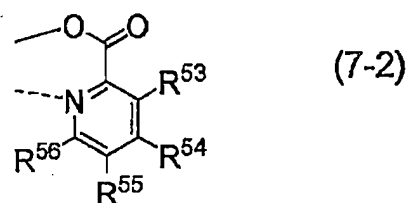
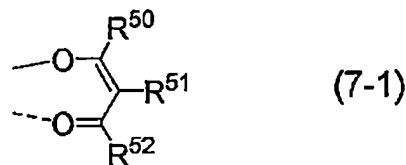
[化4]



[上述式中， $L^1$  及  $L^2$  分別表示與上述式(1)中之  $L^1$  及  $L^2$  相同之配位子， $L^{41}$  及  $L^{42}$  表示有機配位子；但，上述  $L^{41}$  為上述式(3-1)所表示之配位子之情形、及上述  $L^{42}$  為上述式(2-1)~式(2-3)中之任一者所表示之配位子之情形除外]。

12. 如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中，上述式(5)及式(6)中之  $L^{41}$  及  $L^{42}$  係以下述式(7-1)或式(7-2)表示，

[化 5]



[上述式中， $R^{50} \sim R^{56}$  分別獨立地表示氫原子、可經氟原子取代之碳數 1~20 之烷基、可經碳數 1~20 之烷基取代之苯基或鹵素原子]。

13. 一種組成物，其含有申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之銥錯合體化合物及溶劑。

14. 一種有機電場發光元件，其係具有陽極、陰極、及上述陽極與上述陰極之間之至少一層有機層者，且上述有機層中之至少一層包含申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之銦錯合體化合物。

15. 一種顯示裝置，其係使用申請專利範圍第 14 項之有機電場發光元件者。

16. 一種照明裝置，其係使用申請專利範圍第 14 項之有機電場發光元件者。