

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月12日(12.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/066583 A1

(51) 国際特許分類:

C07F 15/00 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036072

(22) 国際出願日: 2017年10月4日(04.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-197202 2016年10月5日(05.10.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 長山 和弘 (NAGAYAMA Kazuhiro);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 高

王 己(KO Oki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 小松 英司(KOMATSU Hideji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

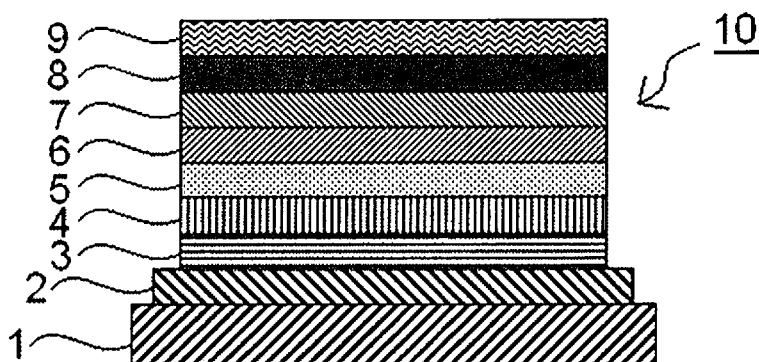
(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: IRIIDIUM COMPLEX COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING SAID COMPOUND, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

(54) 発明の名称: イリジウム錯体化合物、並びに前記化合物を含有する組成物、有機電界発光素子、表示装置及び照明装置

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an iridium complex compound which has a long maximum emission wavelength and a high luminescence quantum yield, and which emits red phosphorescent light; a composition which contains this compound; an organic electroluminescent element which has a long maximum emission wavelength and a high luminous efficiency; and a display device and a lighting device, each of which uses this organic electroluminescent element. The present invention relates to an iridium complex compound which is represented by formula (1); and this complex compound has at least a naphthyridine skeleton as a ligand that is coordinated to an iridium atom.



QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は最大発光波長が長波長であり、かつ発光量子収率が高い、赤色に燐光発光するイリジウム錯体化合物並びに該化合物を含む組成物の提供、最大発光波長が長波長であり、かつ発光効率の高い有機電界発光素子、並びに該有機電界発光素子を用いた表示装置及び照明装置を提供することを目的とする。本発明は式(1)で表されるイリジウム錯体化合物に関し、前記錯体化合物はイリジウム原子に配位する配位子として、少なくともナフチリジン骨格を有する。

明 細 書

発明の名称：

イリジウム錯体化合物、並びに前記化合物を含有する組成物、有機電界発光素子、表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明はイリジウム錯体化合物に関し、特に、有機電界発光素子の発光層の材料として有用なイリジウム錯体化合物、該化合物を含有する組成物及び有機電界発光素子、並びに該有機電界発光素子を有する表示装置及び照明装置に関する。また、イリジウム錯体化合物を高収率で得ることができる新たな製造方法にも関する。

背景技術

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

[0003] これらの有機ＥＬディスプレイにおいては、より現実感を増した画像を表示させることが今後の大きな開発目標の一つとなっている。このために、いわゆる４Ｋ８Ｋパネルといったパネルの高精細化と同時に、画面で再現できる色の範囲のさらなる拡張が求められるようになった。例えば、色再現性の規格の一つとして定められているデジタルシネマイニシアチブ（ＤＣＩ）規格を満たすためには、現行ディスプレイの色域から赤色と緑色の色度をさらに改善しなくてはならない。特に赤色に関しては、発光効率や素子駆動寿命を劣化させることなく色度をＣＩＥ色度座標において、 $x = 0.680$ 以上とすることが必要である。そのため、最大発光波長がより長波長側に存在する赤色発光材料の開発が求められている。

[0004] 一方、有機ＥＬ素子の多くは現在、有機材料を真空下で蒸着することによ

り製造されている。また、有機EL素子は発光層や電荷注入層、電荷輸送層など複数の層を積層することにより製造される。そのため真空蒸着法では、蒸着プロセスが煩雑となり、生産性に劣り、また、真空蒸着法で製造された有機EL素子では照明やディスプレイのパネルの大型化が極めて難しい。そのため、近年、大型のディスプレイや照明に用いることのできる有機EL素子を効率よく製造するプロセスとして、塗布法が盛んに研究されている。塗布法は、真空蒸着法に比べて安定した層を容易に形成できる利点があるため、ディスプレイや照明装置の量産化や大型デバイスへの適用が期待されている。

[0005] このような有機EL素子の発光材料には、効率と耐久性に優れるりん光発光性のイリジウム錯体化合物が使用されている。この錯体化合物は、目的とする色度や、溶媒に対する溶解性の調節、あるいは素子耐久性の向上という改良検討が不断に行われているが、それらは主に、錯体の配位子の基本的な骨格の選択と、それらに対する適切な置換基の導入という手法でなされている。

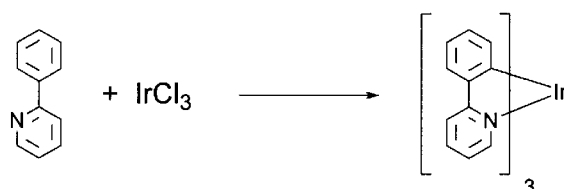
有機EL素子において使用されるイリジウム錯体化合物は、主に炭素原子と窒素原子やリン原子などのヘテロ原子との2つの原子で配位する2座配位子を有するシクロメタル化イリジウム錯体である。特に、イリジウム原子に、例えば2-フェニルピリジンや2-フェニルキノリンのような複素芳香環2座配位子を2つ有する錯体をビスシクロメタル化錯体、あるいはこれを3つ有する錯体をトリスシクロメタル化錯体がよく用いられている。このうち、トリスシクロメタル化錯体は有機EL素子に使用した場合に耐久性が比較的高いことが判っており、好んで用いられている。

[0006] また、塗布法に適用される高性能の赤色発光材料としては、イリジウム錯体化合物が挙げられ、配位子を工夫することで、発光効率を改善しようとする試みがなされている（例えば、特許文献1）。

[0007] このようなイリジウム錯体化合物の合成方法はこれまでに数多く報告されている。簡明のため以下の説明において配位子は2-フェニルピリジンを用

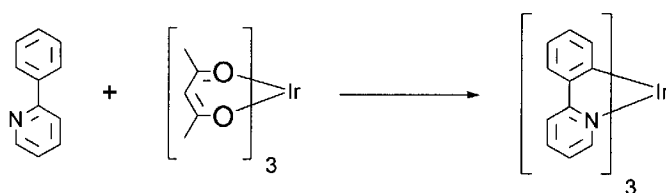
いる。一段階合成方法として、塩化イリジウム（ IrCl_3 ）と2-フェニルピリジンのような複素芳香環2座配位子を反応させる方法が知られている（非特許文献1、化1）。しかしこの方法では、反応原料の塩素分がシクロメタル化イリジウム錯体に残留することや、目的とするフェイシャル体のみならずメリジナル体という異性体副生物が多く発生する。

[0008] [化1]



[0009] 他にも、トリス（アセチルアセトナト）イリジウム錯体を複素芳香環2座配位子とを反応させる一段階合成方法もよく用いられている（非特許文献2、化2）。しかしこの方法は一般に高温条件（ 180°C 以上）を必要とするものの、原料錯体が昇華したり、この原料錯体の熱的安定性が乏しいため分解反応を併発し、結果としてシクロメタル化イリジウム錯体の収率が低くなる。

[0010] [化2]

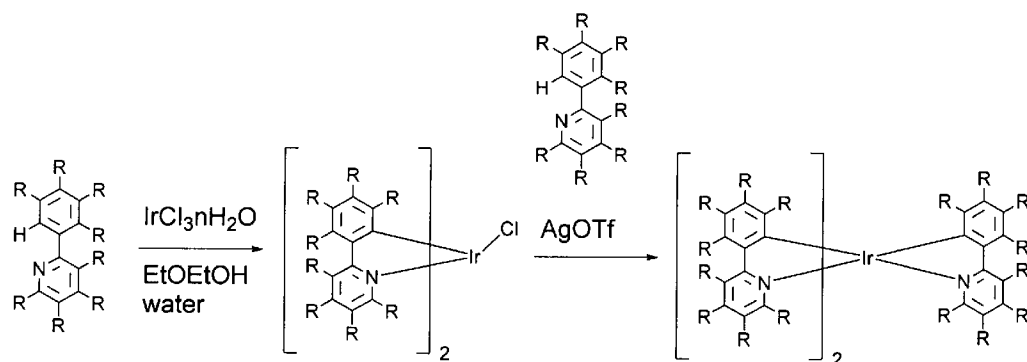


[0011] これらを回避するため、非特許文献3の塩素架橋イリジウム二核錯体を経由する二段階合成方法や、非特許文献4および特許文献2記載の二核錯体からさらに架橋塩素原子アセチルアセトナートと交換させ単核のビス（シクロメタル化）アセチルアセトナトイリジウム錯体へ変換したのち、さらに別の配位子と反応させることにより、目的物を得る方法が汎用されている。これらの方法は、イリジウム錯体の配位子が同一ではない、ヘテロレプチックトリシクロメタル化イリジウム錯体化合物を合成するのに好適である。特に後者の反応は生成物への塩素分の混入を抑制させることができるため、高い

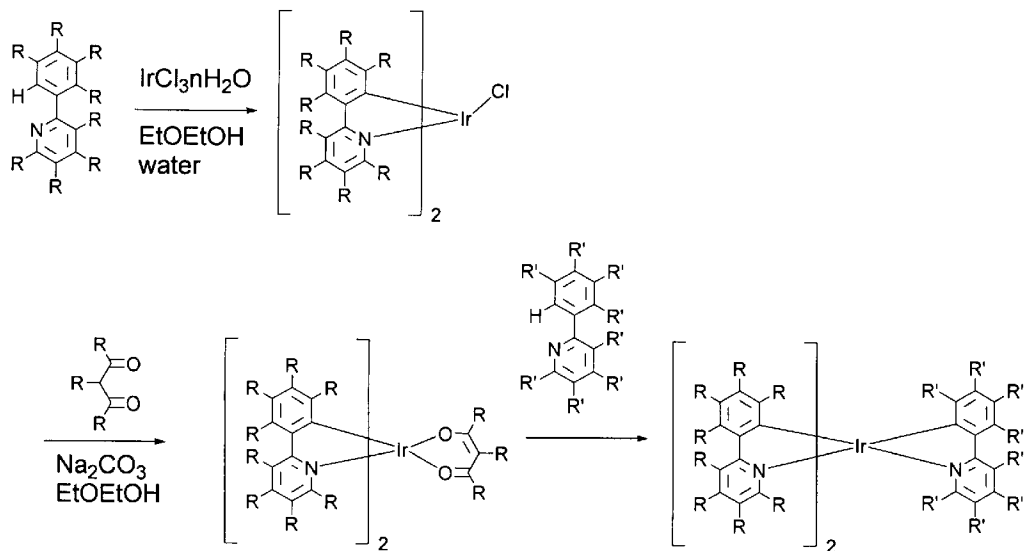
純度が要求される有機EL素子材料を合成する手法として好適である。

[0012] しかし、前者の反応では銀塩により架橋塩素が除去されて生ずる配位不飽和なイリジウム錯体中間体が不安定の場合には、錯体の分解のみが進行し、目的物を全く生成しない場合がある。特に反応させる配位子の反応性が低い場合、例えば嵩高いものや、溶解性向上などのために置換基が多く導入されたもの、あるいは配位子の塩基性が低い場合にその傾向が顕著である。後者の反応においても、配位子の反応性が低い場合には180℃以上の高温下における反応を要求されることが多く、結果として原料化合物の分解や望まない副反応が生じるため収率は悪化する傾向にある。

[0013] [化3]



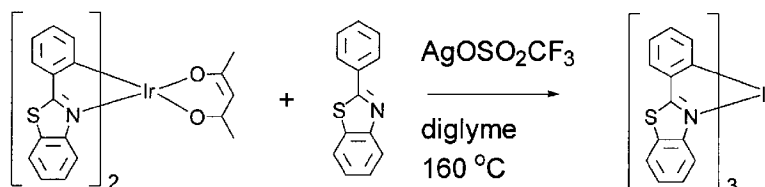
[0014] [化4]



[0015] そこで、この二段階合成方法のさらなる改良として、ビス（シクロメタル

化) アセチルアセトナトイリジウム錯体と別の配位子との反応において、銀塩を存在させる方法が報告されている(非特許文献5)。銀塩の作用機序は不明であるが、反応において解離するアセチルアセトナト配位子を銀塩が捕捉するため逆反応を抑制し、反応収率が向上しているものと推察される。

[0016] [化5]



先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：国際公開第2015/087961号

特許文献2：日本国特開2002-105055号公報

特許文献3：日本国特開2016-64998号公報

非特許文献

[0018] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 107巻, 1431~1432頁, 1985年

非特許文献2：Inorg. Chem., 30巻, 1685~1687頁, 1991年

非特許文献3：Inorg. Chem., 33巻, 545~550頁, 1994年

非特許文献4：Inorg. Chem., 40巻, 1704~1711頁, 2001年

非特許文献5：J. Mater. Chem., 21巻, 15494~15500頁, 2011年

非特許文献6：S. Okada et al, Dalton Transactions, 2005, 1583-1590.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0019] しかしながら、配位子を工夫することで、発光効率を改善しようとする試みに対し、最大発光波長と量子収率は、通常トレードオフの関係にあり、例えば、非特許文献6の図7、および特許文献3の図1に示されるように、類似骨格の錯体化合物間においては、これらは直線関係にあることが知られている。従って、所望の発光効率と最大発光波長を両立可能な材料は未だ得られていないのが実情であった。
- [0020] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、最大発光波長がより長波長であり、高い量子収率を示す赤色発光イリジウム錯体化合物を提供することを課題とする。また、駆動寿命が長く、高発光効率であり、良好な色再現性に優れた該赤色発光イリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子を提供することを課題とする。
- [0021] また、イリジウム錯体化合物の合成方法に関し、発明者らが非特許文献5に報告されている反応条件を適用して合成を試みたものの、反応がほとんど進行せず、僅かな転化率で反応が停止してしまい、原料錯体の分解のみが進行してしまうという結果であった。
- [0022] そこで本発明は、適用できる反応の範囲を広げた新たな反応条件の開発が渴望されていることに鑑み、トリスシクロメタル化イリジウム錯体化合物を高い収率で効率よく合成する製造方法を提供することをさらなる課題とする。

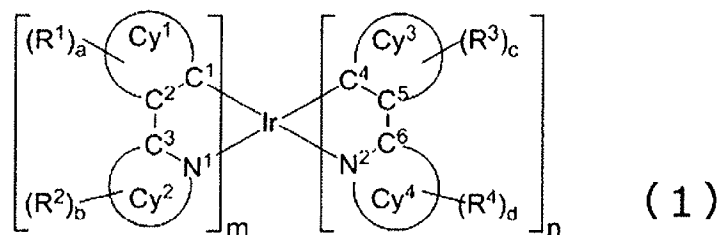
課題を解決するための手段

- [0023] 本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ある特定の化学構造を有するイリジウム錯体化合物が、より長波長側に最大発光波長を有し、かつ高い量子収率を示すことを見出した。さらに、該イリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子が、駆動寿命が長く、高発光効率であり、良好な色再現性に優れることを見出し、本発明の完成に至った。

即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

- [1] 下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物。

[0024] [化6]



[0025] [式(1)において、Irはイリジウム原子を表す。

環Cy¹は炭素原子C¹およびC²を含む芳香環または複素芳香環を表し、

環Cy²は炭素原子C³および窒素原子N¹を含む下記式(2)～式(5)のいずれか1で表される構造を表し、

環Cy³は炭素原子C⁴およびC⁵を含む芳香環または複素芳香環を表し、

環Cy⁴は炭素原子C⁶および窒素原子N²を含む複素芳香環を表す。

前記環Cy¹～環Cy⁴がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

mは1～3の整数であり、nは0～2の整数であり、

m+n=3である。

R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表す。

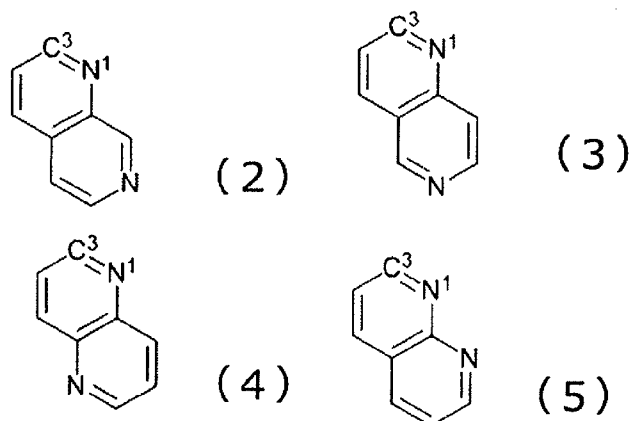
R¹～R⁴がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

a、cおよびdは、それぞれ前記環Cy¹、環Cy³および環Cy⁴に置換する基の最大数の整数であり、

bは5である。]

[0026]

[化7]



[0027] [2] 前記式(1)における環C_y¹、環C_y³および環C_y⁴の環を構成する原子数がそれぞれ5以上30以下である、前記[1]に記載のイリジウム錯体化合物。

[0028] [3] 前記式(1)におけるR¹~R⁴がそれぞれ独立して、水素原子、F、CN、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、または炭素数5以上60以下の複素芳香族基である、前記[1]又は[2]に記載のイリジウム錯体化合物。

[4] 前記式(1)における環C_y¹および環C_y³が、それぞれ独立して、ベンゼン環またはナフタレン環である、前記[1]乃至[3]のいずれか1に記載のイリジウム錯体化合物。

[5] 前記式(1)における環C_y⁴がイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環である、前記[1]乃至[4]のいずれか1に記載のイリジウム錯体化合物。

[6] 常温下、2-メチルテトラヒドロフランに濃度 1×10^{-4} mol/L以下で溶解させた溶液が示すりん光スペクトルの最大発光波長が620 nm以上である、前記[1]乃至[5]のいずれか1に記載のイリジウム錯体化合物。

[7] 前記[1]乃至[6]のいずれか1に記載のイリジウム錯体化合物および有機溶剤を含有する組成物。

[8] 前記[1]乃至[6]のいずれか1に記載のイリジウム錯体化合物を含有する有機電界発光素子。

[9] 前記[8]に記載の有機電界発光素子を有する表示装置。

[10] 前記[8]に記載の有機電界発光素子を有する照明装置。

[0029] また、本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ビスシクロメタル化イリジウム錯体原料と別の配位子とを反応させトリシクロメタル化イリジウム錯体化合物を製造する反応において、銀(I)塩に加え、さらに塩基を共に存在させることにより、きわめて高い反応収率を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の別の要旨は、以下の通りである。

[11] $L^a{}_2L^bIr$ または $L^aL^b{}_2Ir$ で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法であって、

銀(I)塩及び有機塩基の存在下で、 $L^a{}_pIrX_q$ で表される化合物と L^b で表される化合物とを反応させる工程を含む、イリジウム錯体化合物の製造方法。

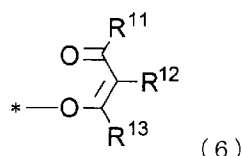
[式中、 Ir はイリジウム原子を表し、

p 及び q は、それぞれ独立して0～3の整数を表し、 $p+q=3$ であり、

L^a および L^b は、それぞれ独立して炭素原子および窒素原子を含むイリジウム原子に配位する2座配位子を表し、複数存在する L^a または L^b は同一であっても異なってもよく、

X は下記式(6)で表される基である。]

[0030] [化8]



[0031] [式(6)において、*は前記イリジウム原子との結合箇所を表し、

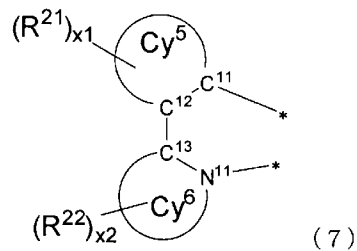
R^{11} および R^{13} は置換基を表し、

R^{12} は水素原子または置換基を表す。]

[0032] [12] 前記 L^a および X_q における p が1または2である、前記[11]に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

[13] 前記 L^a および L^b の少なくともいずれか一方が下記式(7)で表される、前記[11]または[12]に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

[0033] [化9]



[0034] [式(7)において、*は前記イリジウム原子との結合箇所を表し、

C^{11} 、 C^{12} 及び C^{13} は炭素原子を表し、 N^{11} は窒素原子を表し、

環 Cy^5 は、前記 C^{11} および前記 C^{12} を含む、芳香環または複素芳香環を表し、

環 Cy^6 は、前記 N^{11} および前記 C^{13} を含む、芳香環または複素芳香環を表し、

R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表し、前記 R^{21} は前記環 Cy^5 に結合し、前記 R^{22} は前記環 Cy^6 に結合する。

X^1 は、前記環 Cy^5 に置換しうる基の最大数を表し、整数である。

X^2 は、前記環 Cy^6 に置換しうる基の最大数を表し、整数である。]

発明の効果

[0035] 本発明のイリジウム錯体化合物は、最大発光波長が長波長であり、かつ高い量子収率を示す。また、本発明のイリジウム錯体化合物は、有機溶剤に可溶であるため、塗布法によって有機EL素子の作製が可能である。さらに、本発明のイリジウム錯体化合物を含む有機EL素子は、高い発光効率、良好

な色再現性及び長駆動寿命が得られるため、表示装置及び照明装置用として有用である。

[0036] また、本発明の製造方法によれば、高い収率で高純度のイリジウム錯体化合物を得ることが出来る。さらに、本発明の製造方法により製造されるイリジウム錯体化合物は、純度が高いため精製が容易となるばかりでなく、これを含む有機EL素子は高い発光効率及び長駆動寿命が得られるため、表示装置及び照明装置用として有用である。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は、イリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、実施例及び比較例のイリジウム錯体化合物の最大発光波長と量子収率の関係を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例における合成例2の反応時間と化合物2のLC面積百分率値(%)の関係を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例及び比較例の製造方法の違いによる、反応時間と化合物20のLC面積百分率値の関係を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例及び比較例の製造方法の違いによる、反応時間と化合物21のLC面積百分率値の関係を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例及び比較例の製造方法の違いによる、反応時間と化合物22のLC面積百分率値の関係を示すグラフである。

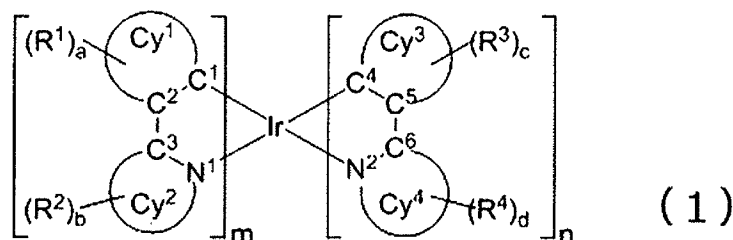
発明を実施するための形態

[0038] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。また、本明細書において“質量%”及び“質量部”とは、“重量%”及び“重量部”とそれぞれ同義である。

[0039] [イリジウム錯体化合物]

本発明のイリジウム錯体化合物は、下記式(1)で表される化合物である。式(1)中のIrはイリジウム原子を表す。

[0040] [化10]

[0041] <環Cy¹および環Cy³>

前記式(1)において、環Cy¹はイリジウム原子に配位する炭素原子C¹およびC²を含む芳香環または複素芳香環を表し、環Cy³はイリジウム原子に配位する炭素原子C⁴およびC⁵を含む芳香環または複素芳香環を表す。

環Cy¹および環Cy³としては、単環又は複数の環が結合している縮合環であってもよい。縮合環の場合、環の数は特に限定されず、6以下であることが好ましく、5以下であることが錯体の溶解性を損なわない傾向にあるため好ましい。

環Cy¹および環Cy³としては、特に限定されないが、複素芳香環における環の構成元素は炭素原子の他に窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびセレン原子から選ばれることが、錯体の化学的安定性の観点から好ましい。

[0042] 環Cy¹および環Cy³の具体例としては、それぞれ独立して、芳香環では、単環のベンゼン環；2環のナフタレン環；3環以上のフルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等が挙げられる。

また、複素芳香環では、含酸素原子のフラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環；含硫黄原子のチオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環；含窒素原子のピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、インドロカルバゾール環、インデノカルバゾール環、ピリジン環、ピラジン環

、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アクリジン環、フェナンスリジン環、カルボリン環またはプリン環；複数種類のヘテロ原子を含むオキサゾール環、オキサジアゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環等が挙げられる。

[0043] これらの中でも、発光波長を制御したり、溶媒への溶解性を向上させたり、有機EL素子としての耐久性を向上させるためには、これらの環上に適切な置換基が導入されることが多く、そのような置換基の導入方法が多く知られている環であることが好ましい。

[0044] そのため上記具体例のうち、イリジウム原子に直結する炭素原子C¹またはC⁴が構成する一つの環がベンゼン環であるものが好ましく、その例としては、芳香環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、インドロカルバゾール環、インデノカルバゾール環等が挙げられる。このうち、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環およびカルバゾール環がさらに好ましく、ベンゼン環又はナフタレン環がよりさらに好ましい。

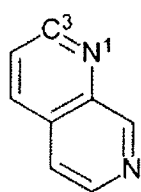
[0045] 環C_y¹および環C_y³における環を構成する原子数には特に制限は無いが、イリジウム錯体化合物の溶解性を維持する観点から、該環の構成原子数はそれぞれ、5以上であることが好ましく、より好ましくは6以上である。また、該環の構成原子数はそれぞれ、30以下であることが好ましく、より好ましくは20以下である。

[0046] <環C_y²>

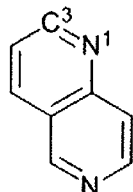
前記式(1)における環C_y²は炭素原子C³およびイリジウム原子に配位する窒素原子N¹を含む下記式(2)～(5)のいずれかで表される構造である。炭素原子C³は前記環C_y¹における炭素原子C²と結合している。

[0047]

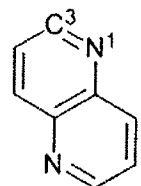
[化11]



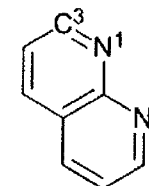
(2)



(3)



(4)



(5)

[0048] 環Cy²は、式(2)～(5)のいずれかで表される構造であることで、イリジウム錯体化合物の最大発光波長を容易に長波長化することができる。

一方、従来公知の構造、例えばキノリンやキナゾリン骨格を用いて長波長化する場合には、それらの配位子について、 π 電子の共役を延長したり、電子求引基又は電子供与基を適切な位置に置換したりする必要がある。しかし、このようにすると、かえって分子運動の自由度が増加するため発光量子収率が低下したり、又は、錯体のHOMO/LUMO準位が大きく変化したりするために、有機EL素子の発光材料として用いた場合に駆動寿命が低下するなどの懸念が生じてしまう。

[0049] 本発明のイリジウム錯体化合物は、環Cy²として、式(2)～(5)に示すように、ナフチリジン骨格の窒素原子がイリジウムに配位するシクロメタル化配位子を有している。

ナフチリジン骨格の大きい電子吸引力によりイリジウム錯体化合物のLUMOが大きく低下し、結果としてより長波長の赤色発光を発光させることができるようになる。同時に、当該イリジウム錯体化合物のすべての配位子を、炭素原子と窒素原子でイリジウムに配位する二座のシクロメタル化配位子とすることによって、化学的により安定で、有機EL素子の発光材料として用いる場合に高い耐久性を示すことが期待できる。

[0050] ナフチリジン骨格の配位子はイリジウム錯体化合物に最低1個あればよく

、その他の配位子（すなわち、環C_y¹、環C_y³および環C_y⁴を含む構造の補助配位子）には、環C_y²とは構造の異なる、炭素原子と窒素原子でイリジウムに配位する二座の補助配位子を用いてもよく、これらの補助配位子の種類により、発光波長の微調整や溶解性の制御をおこなうことが可能である。特に、ナフチリジン骨格の配位子よりもHOMO-LUMOのギャップが大きく、かつ、ナフチリジン骨格の配位子上にHOMOおよびLUMOの分布をより局在化させることができるような補助配位子を用いることにより、発光量子収率の向上および化学的安定性の増大が期待できる。

[0051] 環C_y²としては、上記構造の中でも、有機ELディスプレイにおける赤色発光の好ましい色度を示すという観点から、式（2）、式（3）又は式（4）で表される構造であることが好ましく、式（2）または式（4）で表される構造がさらに好ましく、式（4）で表される構造が特に好ましい。

[0052] <環C_y⁴>

前記式（1）における環C_y⁴は、炭素原子C⁶およびイリジウム原子に配位する窒素原子N²を含む複素芳香環を表す。また、炭素原子C⁶は前記環C_y³における炭素原子C⁵と結合している。

[0053] 具体的には、単環のピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピロール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、プリン環；2環縮環のキノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環；3環縮環のアカリジン環、フェナントロリン環、カルバゾール環、カルボリン環；4環以上縮環のベンゾフェナンスリジン環、ベンゾアクリジン環またはインドロカルボリン環などが挙げられる。

これらの中でも、置換基を導入しやすく発光波長や溶解性の調整がしやすいこと、及び、イリジウムと錯体化する際に収率良く合成できる手法が多く

知られていることから、4環以下の縮合環が好ましく、3環以下の縮合環がより好ましく、単環または2環の縮合環が最も好ましい。

[0054] このうち、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環が好ましく、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環またはピラジン環がより好ましい。さらに、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環またはピラジン環がさらに好ましく、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環またはピリジン環が特に好ましい。これらの中でも、ベンゾチアゾール環が最も好ましい。

[0055] 環C y⁴における環を構成する原子数には特に制限は無いが、イリジウム錯体化合物の溶解性を維持する観点から、該環の構成原子数は5以上であることが好ましく、より好ましくは6以上である。また、該環の構成原子数は30以下であることが好ましく、より好ましくは20以下である。

[0056] <R¹~R⁴>

前記式(1)におけるR¹~R⁴は、それぞれ、環C y¹~環C y⁴に結合する水素原子又は置換基を表す。また、R¹~R⁴はそれぞれ独立であり、同じでも異なってもよい。R¹~R⁴がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

a、c及びdは、それぞれ、環C y¹、環C y³及び環C y⁴に置換しうる基の最大数の整数であり、bは5である。

また、2つ以上の隣接するR¹同士、R²同士、R³同士又はR⁴同士が、互いに結合して、脂肪族、芳香族又は複素芳香族(ヘテロ芳香族)の、単環または縮合環を形成してもよい。

[0057] $R^1 \sim R^4$ は種類に特に限定はなく、目的とする発光波長の精密な制御や用いる溶媒との相性、有機EL素子にする場合のホスト化合物との相性などを考慮して最適な置換基が選択されるべきである。それら最適化の検討に際して、好ましい置換基は、それぞれ独立して、水素原子、又は、以下に記述される置換基群から選ばれる置換基である。

[0058] (置換基群)

置換基群としては、 $-D$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OSO_2R'$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数5以上40以下のアリールオキシ基、炭素数5以上40以下のアリールチオ基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基が挙げられる。

該アルキル基、該アルコキシ基、該アルキルチオ基、該アルケニル基、該アルキニル基、該アラルキル基および該ヘテロアラルキル基は、さらに1つ以上の R' で置換されていてもよく、これらの基における1つの $-CH_2-$ 基あるいは2以上の隣接していない $-CH_2-$ 基が、 $-CR'=CR'$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-Si(R')_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)NR'-$ または2価の芳香族基に置き換えられていてもよい。また、これらの基における1つ以上の水素原子が、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 又は CN で置換されていてもよい。

該芳香族基、該複素芳香族基、該アリールオキシ基、該アリールチオ基、該ジアリールアミノ基、該アリールヘテロアリールアミノ基および該ジヘテロアリールアミノ基は、それぞれ独立に、さらに1つ以上のR'で置換されていてもよい。R'については後述する。

[0059] 炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は1以上が好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、12以下が最も好ましい。

[0060] 炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソプロピルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシエトキシ基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は1以上が好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、12以下が最も好ましい。

[0061] 炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、イソプロピルチオ基、シクロヘキシルチオ基、2-メチルブチルチオ基、n-ヘキシルチオ基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は1以上が好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、12以下が最も好ましい。

[0062] 炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘプテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は2以上が好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、12以下が最も好ましい。

[0063] 炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキニル基の例としては、エチニル基、プロピオニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基などが挙げられる。耐久性の観点から、炭素数は2以上が好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、12以下が最も好ましい。

[0064] 炭素数5以上60以下の芳香族基及び炭素数5以上60以下の複素芳香族基は、単一の環あるいは縮合環として存在していてもよいし、一つの環にさらに別の種類の芳香族基または複素芳香族基が結合あるいは縮環してできる基であってもよい。

これらの例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、ベンゾアントラセン基、フェナントレン基、ベンゾフェナントレン基、ピレン基、クリセン基、フルオランテン基、ペリレン基、ベンゾピレン基、ベンゾフルオランテン基、ナфтаセン基、ペンタセン基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレン基、スピロビフルオレン基、ジヒドロフェナントレン基、ジヒドロピレン基、テトラヒドロピレン基、インデノフルオレン基、フリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ジベンゾフラン基、チオフェン基、ベンゾチオフェン基、ジベンゾチオフェン基、ピロール基、インドール基、イソインドール基、カルバゾール基、ベンゾカルバゾール基、インドロカルバゾール基、インデノカルバゾール基、ピリジル基、シンノリン基、イソシンノリン基、アクリジン基、フェナンスリジン基、フェノチアジン基、フェノキサジン基、ピラゾール基、インダゾール基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、ナフトイミダゾール基、フェナンスロイミダゾール基、ピリジンイミダゾール基、オキサゾール基、ベンゾオキサゾール基、ナフトオキサゾール基、チアゾール基、ベンゾチアゾール基、ピリミジン基、ベンゾピリミジン基、ピリダジン基、キノキサリン基、ジアザアントラセン基、ジアザピレン基、ピラジン基、フェノキサジン基、フェノチアジン基、ナフチリジン基、アザカルバゾール基、ベンゾカルボリン基、フェナンスロリン基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、オキサジアゾール基、チアジア

ゾール基、トリアジン基、2, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-4-イル基、テトラゾール基、プリン基、ベンゾチアジアゾール基などが挙げられる。

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

[0065] 炭素数5以上40以下のアリールオキシ基の例としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナフトキシ基、メトキシフェノキシ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、炭素数5以上が好ましく、また、30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が最も好ましい。

[0066] 炭素数5以上40以下のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基、メトキシフェニルチオ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、炭素数5以上が好ましく、また、30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が最も好ましい。

[0067] 炭素数5以上60以下のアラルキル基の例としては、1, 1-ジメチル-1-フェニルメチル基、1, 1-ジ(n-ブチル)-1-フェニルメチル基、1, 1-ジ(n-ヘキシル)-1-フェニルメチル基、1, 1-ジ(n-オクチル)-1-フェニルメチル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基、3-フェニル-1-プロピル基、4-フェニル-1-n-ブチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、5-フェニル-1-n-プロピル基、6-フェニル-1-n-ヘキシル基、6-ナフチル-1-n-ヘキシル基、7-フェニル-1-n-ヘプチル基、8-フェニル-1-n-オクチル基、4-フェニルシクロヘキシル基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、炭素数は5以上が好ましく、また、40以下であることがより好ましい。

[0068] 炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基の例としては、1, 1-ジメ

チル-1-(2-ピリジル)メチル基、1,1-ジ(n-ヘキシル)-1-(2-ピリジル)メチル基、(2-ピリジル)メチル基、(2-ピリジル)エチル基、3-(2-ピリジル)-1-プロピル基、4-(2-ピリジル)-1-n-ブチル基、1-メチル-1-(2-ピリジル)エチル基、5-(2-ピリジル)-1-n-プロピル基、6-(2-ピリジル)-1-n-ヘキシル基、6-(2-ピリミジル)-1-n-ヘキシル基、6-(2,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-4-イル)-1-n-ヘキシル基、7-(2-ピリジル)-1-n-ヘプチル基、8-(2-ピリジル)-1-n-オクチル基、4-(2-ピリジル)シクロヘキシル基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらの基の炭素数が5以上であることが好ましく、また、50以下であることが好ましく、40以下であることがより好ましく、30以下であることが最も好ましい。

[0069] 炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基の例としては、ジフェニルアミノ基、フェニル(ナフチル)アミノ基、ジ(ビフェニル)アミノ基、ジ(p-ターフェニル)アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらの基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0070] 炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基の例としては、フェニル(2-ピリジル)アミノ、フェニル(2,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-4-イル)アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらの基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0071] 炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基としては、ジ(2-ピリジル)アミノ、ジ(2,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-4-イル)アミノ基などが挙げられる。溶解性と耐久性のバランスの観点から、これらの基の炭素数は10以上であることが好ましく、また、36以下で

あることが好ましく、30以下であることがより好ましく、25以下であることが最も好ましい。

[0072] 上記 $R^1 \sim R^4$ は、それらが複数個ある場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

上記 $R^1 \sim R^4$ の中でも、特に有機EL素子における発光材料としての耐久性を損なわないという観点から、それぞれ独立して、水素原子、F、 $-\text{CN}$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上40以下のアリールオキシ基、炭素数5以上40以下のアリールチオ基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基または炭素数5以上60以下の複素芳香族基がより好ましく、水素原子、F、 $-\text{CN}$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基または炭素数5以上60以下の複素芳香族基がさらに好ましく、水素原子、F、 CN 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、または炭素数5以上60以下の複素芳香族基が最も好ましい。

[0073] 上記 $R^1 \sim R^4$ の置換位置は特に限定されない。但し、 R^1 または R^3 は、それぞれ環 Cy^1 または環 Cy^3 がベンゼン環である場合において、錯体の耐久性を重視する場合には、該ベンゼン環の少なくとも4位または5位に R^1 または R^3 が置換されることが好ましく、少なくとも4位に置換されることがさらに好ましい。この R^1 または R^3 は、上述の芳香族基または複素芳香族基であることが好ましい。

R^2 は、環 Cy^2 においてイリジウム原子に配位しない窒素原子の隣接位に、少なくとも一つ存在することが好ましい場合がある。該窒素原子を立体障害により遮蔽することにより、溶媒和などの外部からの影響を緩和し、発光波長その他物性への影響を抑制することが出来るからである。

[0074] $\langle R' \rangle$

前記式(1)の $R^1 \sim R^4$ における R' はそれぞれ独立に、 $-H$ 、 $-D$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R'')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-Si(R'')_3$ 、 $-B(OR'')_2$ 、 $-C(=O)R''$ 、 $-P(=O)(R'')_2$ 、 $-S(=O)_2R''$ 、 $-OSO_2R''$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数5以上40以下のアリールオキシ基、炭素数5以上40以下のアリールチオ基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基から選ばれる。

[0075] 該アルキル基、該アルコキシ基、該アルキルチオ基、該アルケニル基、該アルキニル基、該アラルキル基および該ヘテロアラルキル基は、さらに1つ以上の R' で置換されていてもよく、これらの基における1つの $-CH_2-$ 基あるいは2以上の隣接していない $-CH_2-$ 基が、 $-CR''=CR''-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-Si(R'')_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR''-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)NR''-$ もしくは2価の芳香族基に置き換えられていてもよい。また、これらの基における一つ以上の水素原子が、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I または $-CN$ で置換されていてもよい。

また、該芳香族基、該複素芳香族基、該アリールオキシ基、該アリールチオ基、該ジアリールアミノ基、該アリールヘテロアリールアミノ基および該ジヘテロアリールアミノ基は、さらに1つ以上の R'' で置換されていてもよい。 R'' については後述する。

[0076] R' における上述の基の例はいずれも、前記 $\langle R^1 \sim R^4 \rangle$ の項における基

の記載とそれぞれ同義である。

また、2つ以上の隣接するR' が互いに結合して、脂肪族、芳香族又はヘテロ芳香族の、単環もしくは縮合環を形成してもよい。

[0077] <R' ' >

前記R' におけるR' ' はそれぞれ独立に、H、D、F、CN、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基、炭素数1以上20以下の芳香族基または炭素数1以上20以下の複素芳香族基から選ばれる。

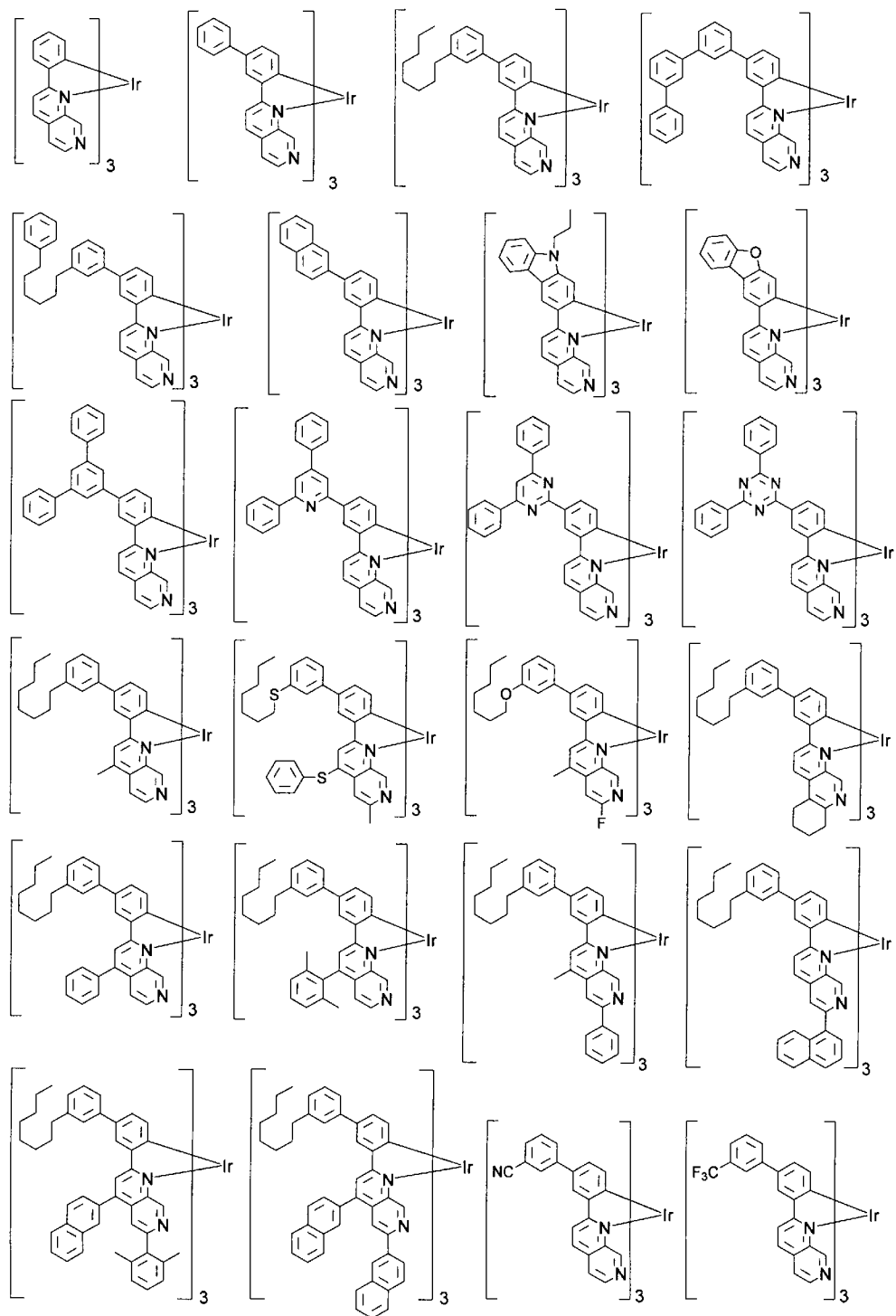
2つ以上の隣接するR' ' が互いに結合して、脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族の、単環もしくは縮合環を形成してもよい。

[0078] <具体例>

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

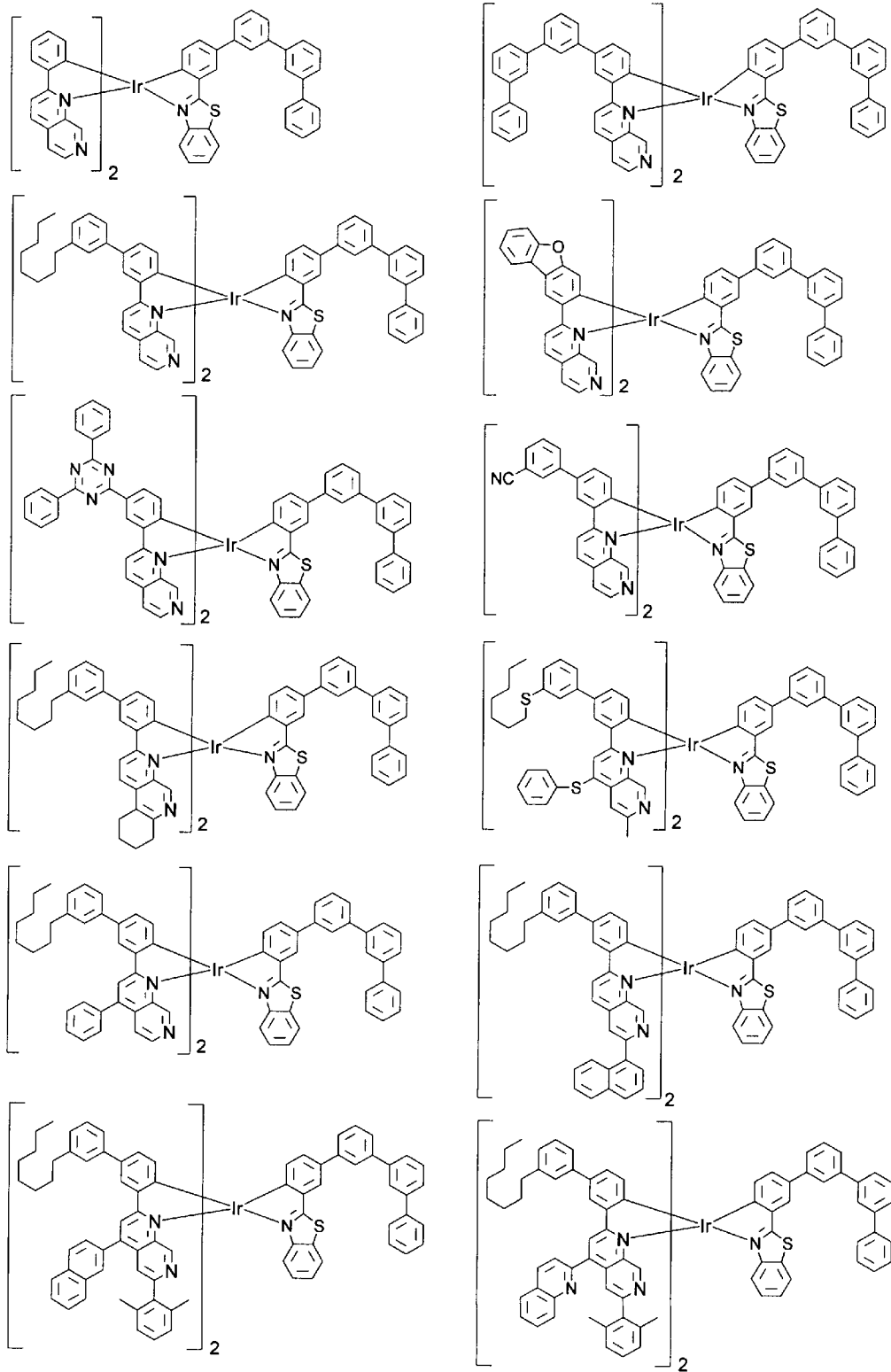
[0079]

[化12]



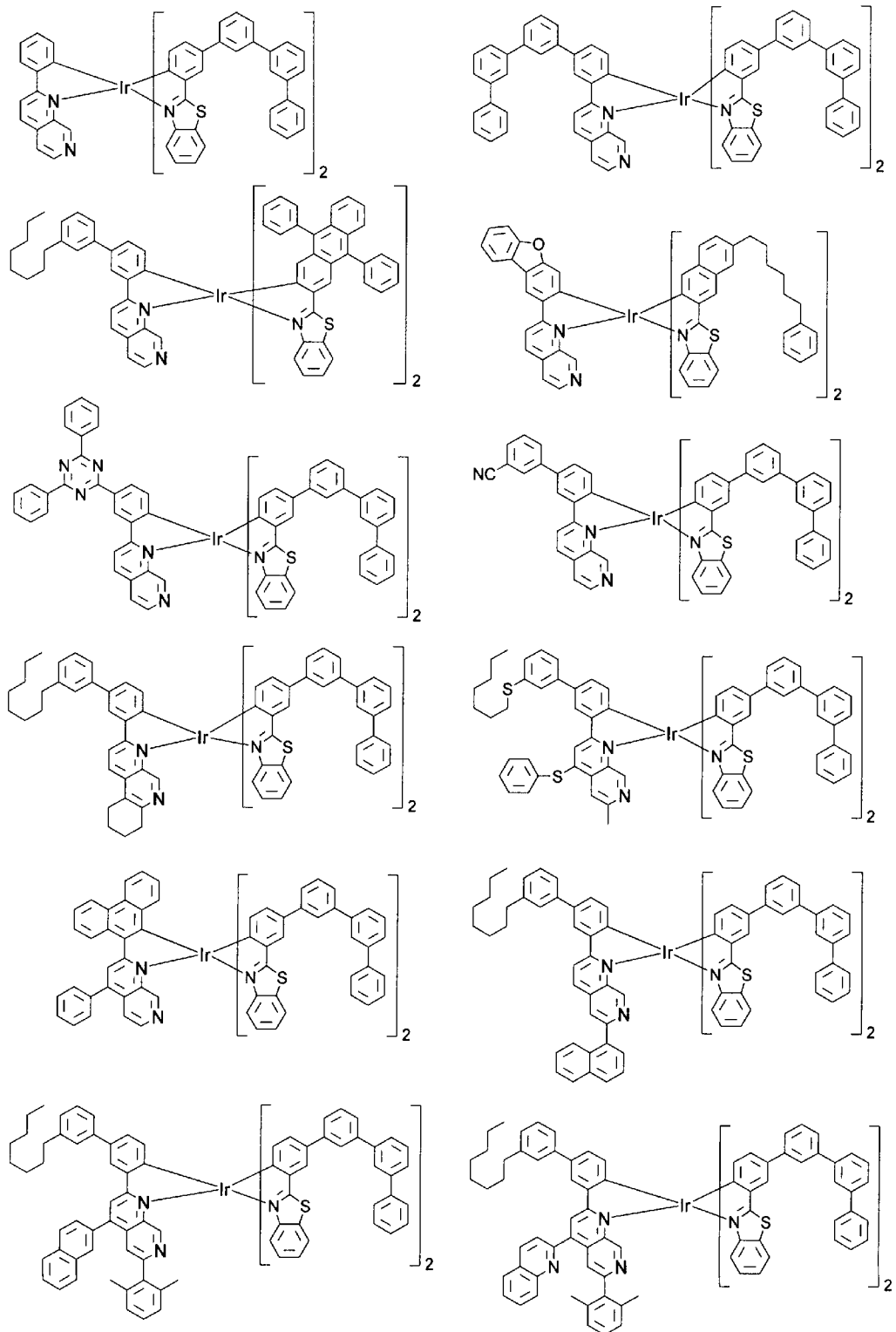
[0080]

[化13]



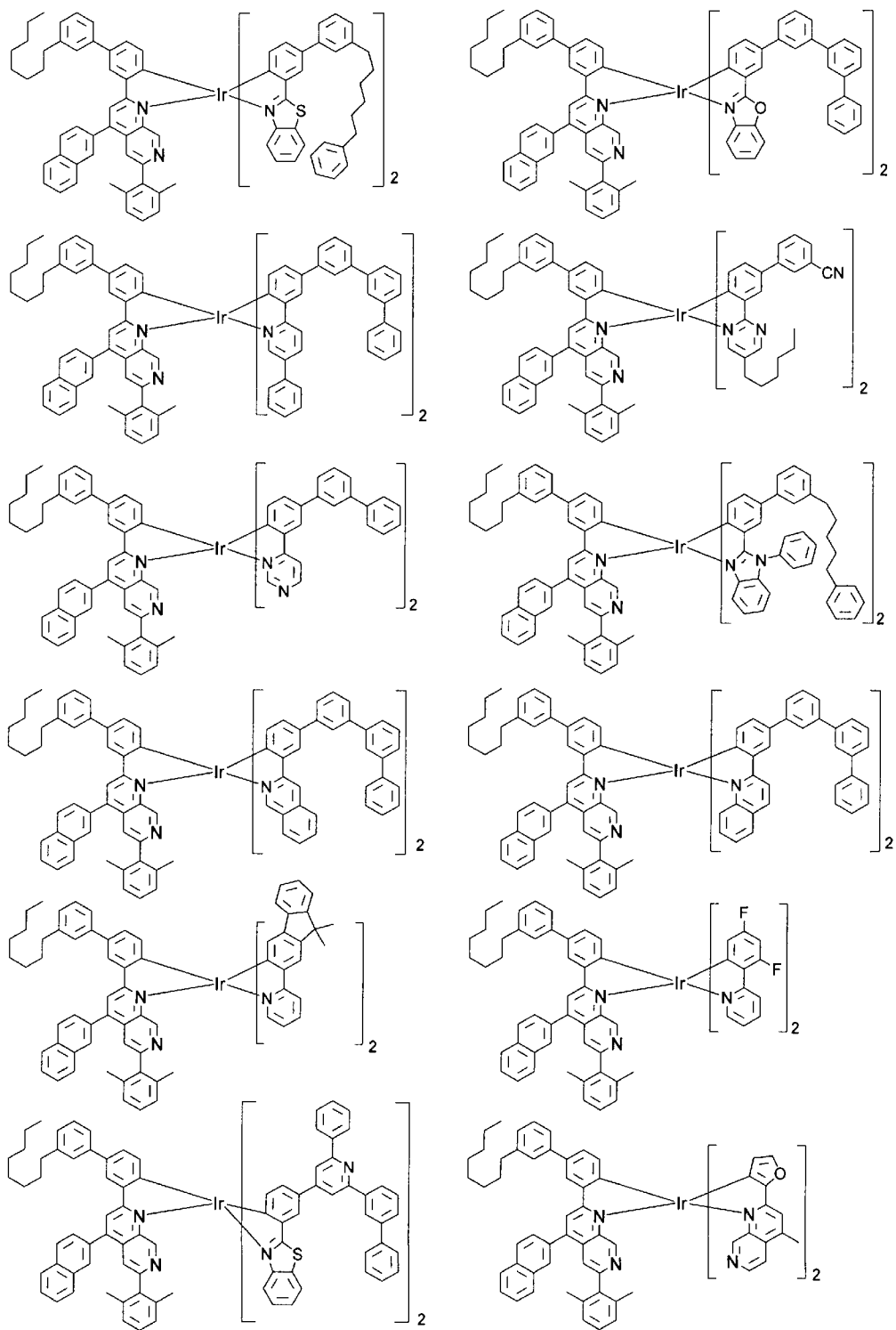
[0081]

[化14]



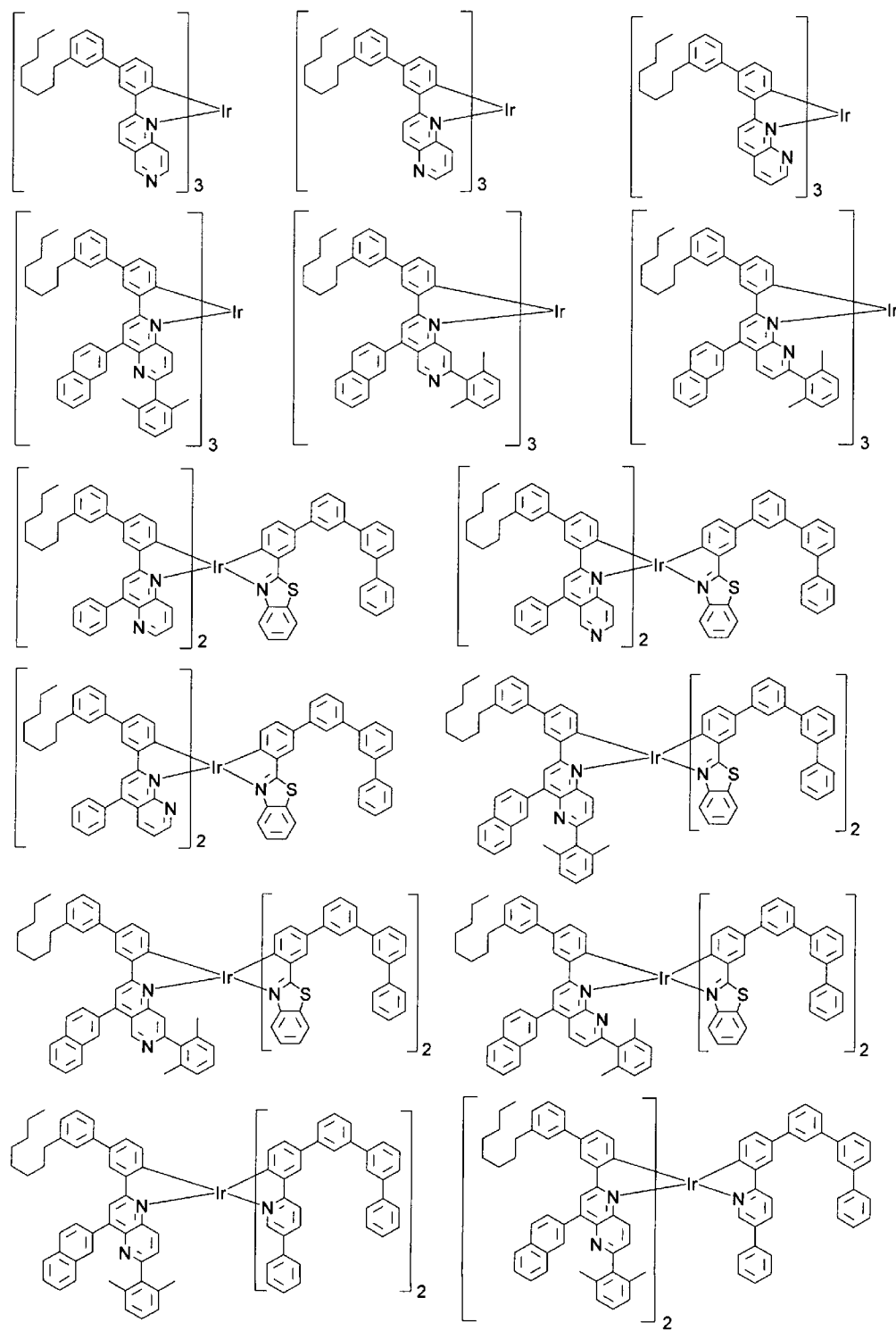
[0082]

[化15]



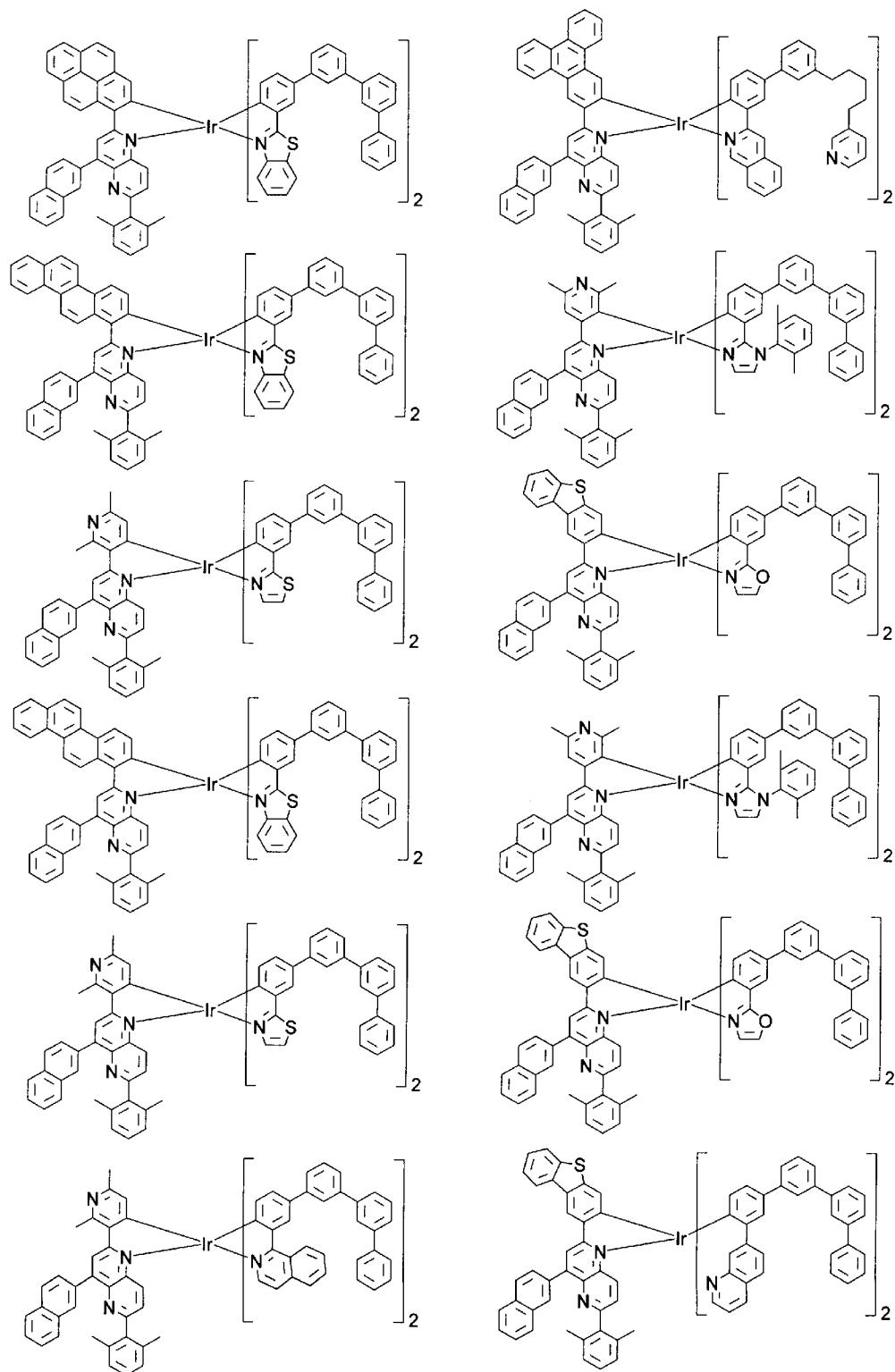
[0083]

[化16]



[0084]

[化17]



[0085] <最大発光波長>

本発明のイリジウム錯体化合物は、発光波長をより長波長にすることがで

きる。発光波長の長さを示す指標としては、以下に示す手順で測定した最大発光波長が620nm以上であることが好ましく、625nm以上であることがより好ましく、630nm以上であることがさらに好ましい。また、700nm以下が好ましく、680nm以下がより好ましい。これらの範囲であることで、有機ELディスプレイとして好適な赤色発光材料の好ましい色を発現できる傾向にある。

[0086] (測定方法)

常温下で、2-メチルテトラヒドロフランに、当該イリジウム錯体化合物を濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以下で溶解させた溶液について、分光光度計（浜松ホトニクス社製 有機EL量子収率測定装置C9920-02）でりん光スペクトルを測定する。得られたりん光スペクトル強度の最大値を示す波長を、本発明における最大発光波長とみなす。

[0087] [イリジウム錯体化合物の合成方法]

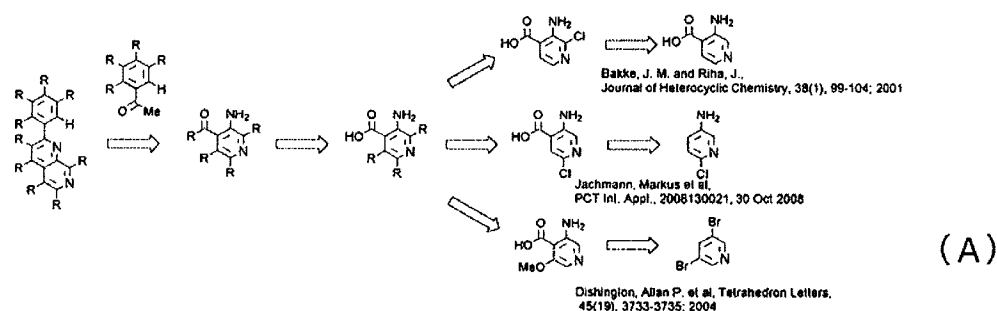
＜配位子の合成方法＞

本発明のイリジウム錯体化合物の配位子の、ナフチリジン骨格を有する環Cy²の合成は、既知の有機合成反応を組み合わせることにより行い得る。ナフチリジン骨格は医薬品化合物の鍵となる骨格であるので、その合成法は広く知られている。特に、鈴木-宮浦カップリング反応とピリジン環合成反応を主とし、さらにそれらへの置換基導入反応を組み合わせることによりさまざまな誘導体を合成しうる。

[0088] 以下、例示を以て説明する。なお、以下のスキーム（A）からスキーム（D）において、Rは水素原子または任意の置換基を表し、複数存在するRは同一でも異なってもよい。また、Meはメチル基を、Etはエチル基をそれぞれ表す。

[0089]

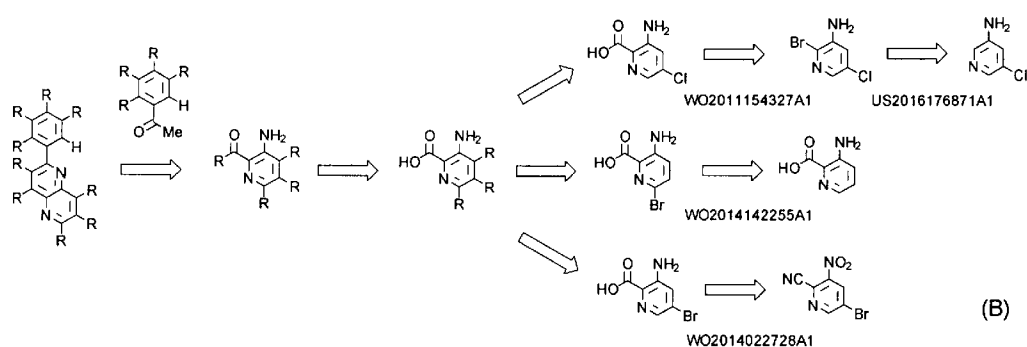
[化18]



[0090] 上記スキーム（A）に本発明の1, 7-ナフチリジン骨格の合成の一例としての逆合成スキームを示す。1, 7-ナフチリジン骨格は、3-アミノ-4-アシルピリジン中間体と芳香族メチルケトン中間体との環化反応により合成できる。前者は3-アミノイソニコチン酸から誘導できる。この3-アミノイソニコチン酸にはさらに、スキーム（A）中に記載した文献に記載の方法を用いることによって任意の位置にハロゲン原子またはトリフルオロメタンスルホネート基を有する形で合成することが可能である。

これらに対してさらに鈴木-宮浦カップリング反応を利用してさまざまな様態の置換基を導入することができる。この置換基の導入は、配位子合成段階の途中または最後に組み込むことができ、あるいは配位子合成の途中で一旦イリジウム錯体化合物を形成させたのちにさらに反応させることにより導入することもできる。

[0091] [化19]



[0092] 上記スキーム（B）に、本発明の1, 5-ナフチリジン骨格の合成の一例としての逆合成スキームを示す。1, 5-ナフチリジン骨格は、3-アミノ-

－２－アシルピリジン中間体と芳香族メチルケトン中間体との環化反応により合成できる。前者は３－アミノピコリン酸から誘導できる。この３－アミノピコリン酸にはさらに、スキーム（Ｂ）中に記載した文献に記載の方法を用いることによって任意の位置にハロゲン原子を有する形で合成することが可能である。

[0093] その他、１，６－ナフチリジン環、１，８－ナフチリジン環についても、対応するアミノカルボキシルピリジンを原料として用い、上述とほぼ同様の化学変換を用いることにより目的とする配位子を合成できる。

[0094] 上記のアミノカルボキシルピリジン中間体と、メチルケトン化合物との環化反応によるナフチリジン環合成反応は、Friedländer反応とよばれ、文献（Chem. Rev. 2009、109、2652、または、Organic Reactions, 28 (2), 37-201）を参考にしして実施可能である。あるいは、例えば文献（Chem. Pharm. Bull. 24 (8) 1813-1821 (1976)）に記載された別の方法によっても合成することが可能である。

[0095] <式（１）で表されるイリジウム錯体化合物の合成方法>

式（１）で表される本発明のイリジウム錯体化合物は、既知の方法の組み合わせなどにより合成され得る。以下に詳しく説明する。

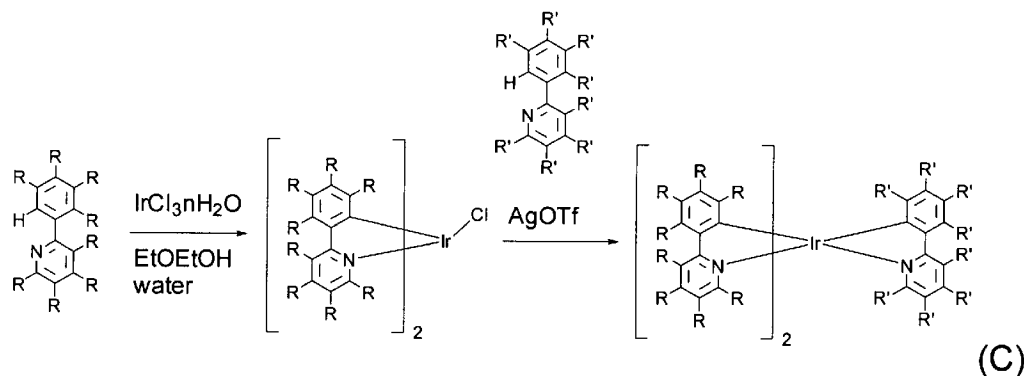
イリジウム錯体化合物の合成方法については、判りやすさのためにフェニルピリジン配位子を例として用いた下記スキーム（Ｃ）に示すような塩素架橋イリジウム二核錯体を經由する方法（M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel, Inorg. Chem., 1994, 33, 545-550）、下記スキーム（Ｄ）に示すような二核錯体からさらに塩素架橋をアセチルアセトナートと交換させ単核錯体へ変換したのち目的物を得る方法（S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Borz, B. Mui, R. Bau, M. Thompson, Inorg. Chem., 2001, 40, 170

4-1711) 等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0096] 例えば、下記スキーム (C) で表される典型的な反応の条件は以下のとおりである。第一段階として、第一の配位子 2 当量と塩化イリジウム n 水和物 1 当量の反応により塩素架橋イリジウム二核錯体を合成する。溶媒は通常 2-エトキシエタノールと水の混合溶媒が用いられるが、無溶媒あるいは他の溶媒を用いてもよい。配位子を過剰量用いたり、塩基等の添加剤を用いて反応を促進することもできる。塩素に代えて臭素など他の架橋性陰イオン配位子を使用することもできる。

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

[0097] [化20]



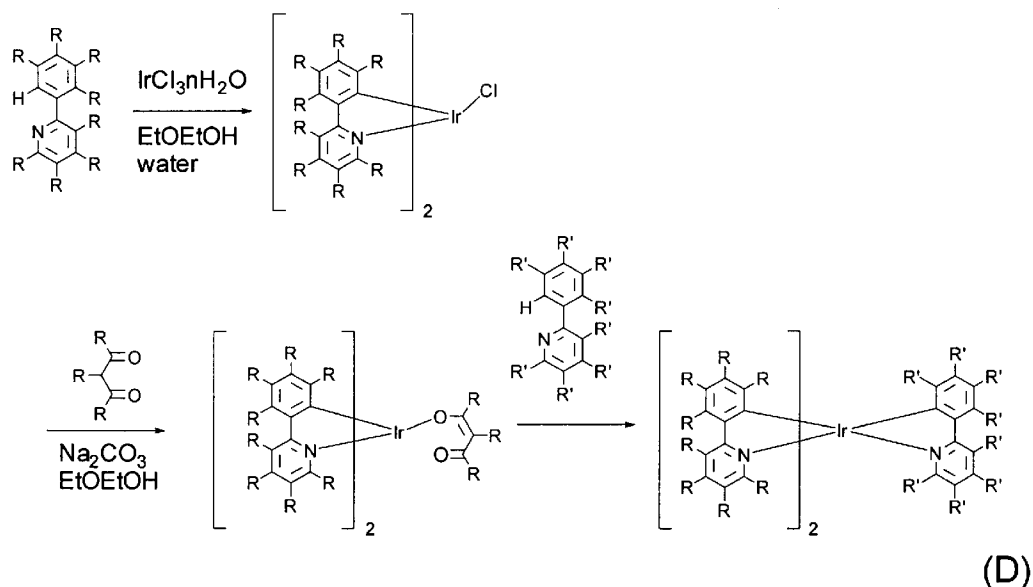
[0098] 二段階目は、トリフルオロメタンスルホン酸銀のようなハロゲンイオン捕捉剤を添加し第二の配位子と接触させることにより目的とする錯体を得る。溶媒は通常エトキシエタノールまたはジクリムが用いられるが、配位子の種類により無溶媒あるいは他の溶媒を使用することができ、複数の溶媒を混合して使用することもできる。

ハロゲンイオン捕捉剤を添加しなくても反応が進行する場合があるので必ずしも必要ではないが、反応収率を高め、より量子収率が高いフェイシャル異性体を選択的に合成するには該捕捉剤の添加が有利である。反応温度に特に制限はないが、通常 0°C ~ 250°C の範囲で行われる。

[0099] また、下記スキーム（D）で表される典型的な反応条件を説明する。

第一段階の二核錯体はスキーム（C）と同様に合成できる。第二段階は、該二核錯体にアセチルアセトンのような 1, 3-ジオン化合物を 1 当量以上、及び、炭酸ナトリウムのような該 1, 3-ジオン化合物の活性水素を引き抜き得る塩基性化合物を 1 当量以上反応させることにより、1, 3-ジオナト配位子が配位する単核錯体へと変換する。通常原料の二核錯体を溶解するエトキシエタノールやジクロロメタンなどの溶媒が使用されるが、配位子が液状である場合無溶媒で実施することも可能である。反応温度に特に制限はないが、通常は 0℃～200℃の範囲内で行われる。

[0100] [化21]



[0101] 第三段階は、第二の配位子を 1 当量以上反応させる。溶媒の種類と量は特に制限はなく、第二の配位子が反応温度で液状である場合には無溶媒でもよい。反応温度も特に制限はないが、反応性が若干乏しいため 100℃～300℃の比較的高温下で反応させることが多い。そのため、グリセリンなど高沸点の溶媒が好ましく用いられる。

[0102] 最終反応後は未反応原料や反応副生物及び溶媒を除くために精製を行う。通常の有機合成化学における精製操作を適用することができるが、上記の非特許文献記載のように主として順相のシリカゲルカラムクロマトグラフィー

による精製が行われる。展開液にはヘキサン、ヘプタン、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトンまたはメタノールの単一または混合液を使用できる。精製は条件を変え複数回行ってよい。その他のクロマトグラフィー技術（逆相シリカゲルクロマトグラフィー、サイズ排除クロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィー）や、分液洗浄、再沈殿、再結晶、粉体の懸濁洗浄、減圧乾燥などの精製操作を必要に応じて施すことができる。

[0103] <イリジウム錯体化合物の用途>

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

[0104] [イリジウム錯体化合物含有組成物]

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

本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物は、上述の本発明のイリジウム錯体化合物および有機溶剤を含有する。本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物は通常湿式成膜法で層や膜を形成するために用いられることが多く、特に有機電界発光素子の有機層を形成するために用いられることが好ましい。該有機層は、特に発光層であることが好ましい。

[0105] つまり、イリジウム錯体化合物含有組成物は、有機電界発光素子用組成物であることが好ましく、更に発光層形成用組成物として用いられることが特に好ましい。

[0106] 該イリジウム錯体化合物含有組成物における本発明のイリジウム錯体化合物の含有量は、通常0.001質量%以上、好ましくは0.01質量%以上であり、また、通常99.9質量%以下、好ましくは99質量%以下である。

。当該組成物中のイリジウム錯体化合物の含有量をこの範囲とすることにより、隣接する層（例えば、正孔輸送層4や正孔阻止層6）から発光層へ効率よく、正孔や電子の注入が行われ、駆動電圧を低減することができる。なお、本発明のイリジウム錯体化合物はイリジウム錯体化合物含有組成物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0107] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物を例えば有機電界発光素子用に用いる場合には、上述のイリジウム錯体化合物や溶剤の他、有機電界発光素子、特に発光層に用いられる電荷輸送性化合物を含有することができる。

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

[0108] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物に含有される溶剤は、湿式成膜によりイリジウム錯体化合物を含む層を形成するために用いる、揮発性を有する液体成分である。

該溶剤は、溶質である本発明のイリジウム錯体化合物が高い溶解性を有するために、むしろ後述の電荷輸送性化合物が良好に溶解する溶剤であれば特に限定されない。好ましい溶剤としては、例えば、*n*-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン類；トルエン、キシレン、メシチレン、フェニルシクロヘキサン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル類；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸*n*-ブチル等の芳香族エステル類、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン類；シ

クロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール類；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル類；等が挙げられる。

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

[0109] これらの溶剤は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

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

[0110] 溶剤の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物において好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは50質量%以上であり、また、好ましくは99.99質量%以下、より好ましくは99.9質量%以下、特に好ましくは99質量%以下である。溶剤の含有量がこの下限を下回ると、組成物の粘性が高くなりすぎ、成膜作業性が低下する可能性がある。一方、この上限を上回ると、成膜後、溶剤を除去して得られる膜の厚みが稼げなくなるため、成膜が困難となる傾向がある。なお、通常発光層の厚みは3～200nm程度である。

[0111] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物が含有し得る他の電荷輸送性化合物としては、従来有機電界発光素子用材料として用いられているものを使用することができる。例えば、ピリジン、カルバゾール、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クリセン、ナフタセン、フェナントレン、コロネン、フルオランテン、ベンゾフェナントレン、フルオレン、アセトナフ

トフルオランテン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼンおよびそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、DCM（4-（dicyanomethylene）-2-methyl-6-（p-dimethylaminostyryl）-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物、アリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体等が挙げられる。

これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0112] また、イリジウム錯体化合物含有組成物中の他の電荷輸送性化合物の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物中の本発明のイリジウム錯体化合物1質量部に対して、通常1000質量部以下、好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下であり、通常0.01質量部以上、好ましくは0.1質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上である。

[0113] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、更に他の化合物を含有していてもよい。例えば、上記の溶剤の他に、別の溶剤を含有していてもよい。そのような溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0114] [有機電界発光素子]

本発明の有機電界発光素子は、基板上に少なくとも陽極、陰極及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の有機層を有するものであって、前記有機層のうち少なくとも1層が本発明のイリジウム錯体化合物を含むことを特徴とする。前記有機層は発光層を含む。

本発明のイリジウム錯体化合物を含む有機層は、本発明における組成物を用いて形成された層であることがより好ましく、湿式成膜法により形成され

た層であることがさらに好ましい。前記湿式成膜法により形成された層は、該発光層であることが好ましい。

[0115] 図1は本発明の有機電界発光素子10に好適な構造例を示す断面の模式図であり、図1において、符号1は基板、符号2は陽極、符号3は正孔注入層、符号4は正孔輸送層、符号5は発光層、符号6は正孔阻止層、符号7は電子輸送層、符号8は電子注入層、符号9は陰極を各々表す。

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

[0116] (基板1)

基板1は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。これらのうち、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。基板1は、外気による有機電界発光素子の劣化が起こり難いことからガスバリア性の高い材質とするのが好ましい。このため、特に合成樹脂製の基板等のようにガスバリア性の低い材質を用いる場合は、基板1の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を上げるのが好ましい。

[0117] (陽極2)

陽極2は、発光層側の層に正孔を注入する機能を担う。陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物；ヨウ化銅等のハロゲン化金属；カーボンブラック及びポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。陽極2の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式法により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等を用いて陽極2を形成する場合には、適

当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板上に塗布することにより形成することもできる。また、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。

[0118] 陽極2は、通常、単層構造であるが、適宜、積層構造としてもよい。陽極2が積層構造である場合、1層目の陽極上に異なる導電材料を積層してもよい。

陽極2の厚みは、必要とされる透明性と材質等に応じて、決めればよい。特に高い透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上となる厚みが好ましく、80%以上となる厚みが更に好ましい。陽極2の厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下とするのが好ましい。一方、透明性が不要な場合は、陽極2の厚みは必要な強度等に応じて任意に厚みとすればよく、この場合、陽極2は基板1と同一の厚みでもよい。

[0119] 陽極2の表面に成膜を行う場合は、成膜前に、紫外線+オゾン、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等の処理を施すことにより、陽極上の不純物を除去すると共に、そのイオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させておくのが好ましい。

[0120] （正孔注入層3）

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

[0121] 正孔注入層3の膜厚は、通常1nm以上、好ましくは5nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下である。

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

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

[0122] (正孔輸送性化合物)

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

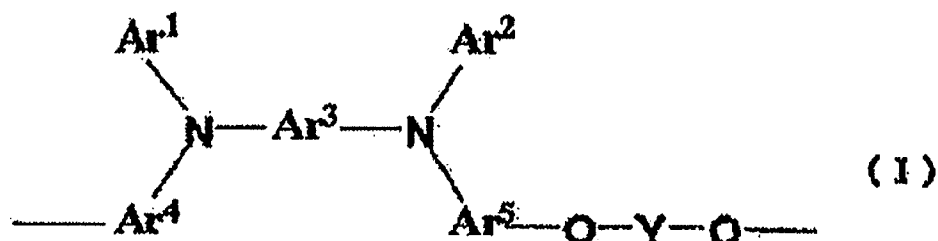
[0123] 正孔輸送性化合物としては、陽極 2 から正孔注入層 3 への電荷注入障壁の観点から、4.5 eV ~ 6.0 eV のイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で 3 級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物系化合物、キナクリドン系化合物等が挙げられる。

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

芳香族三級アミン化合物の種類は、特に制限されないが、表面平滑化効果

により均一な発光を得やすい点から、重量平均分子量が1000以上100000以下的高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）を用いるのが好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式（I）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物等が挙げられる。

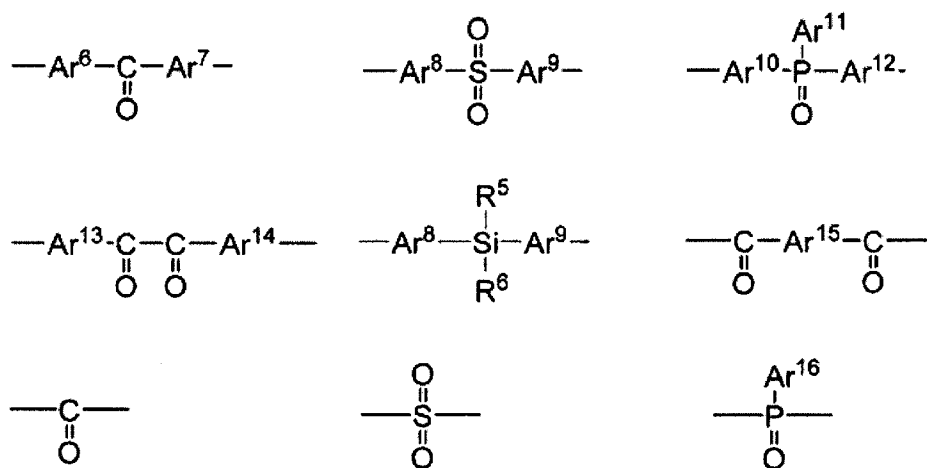
[0125] [化22]



[0126] （式（I）中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。 Y は、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。）

下記に連結基を示す。

[0127] [化23]



[0128] （上記各式中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族基又は置換基を有していてもよい複素芳香族基を表す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^6$

は、それぞれ独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。)

[0129] $A_{r1} \sim A_{r16}$ の芳香族基及び複素芳香族基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の基が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環由来の基がさらに好ましい。

[0130] 式(1)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号に記載のもの等が挙げられる。

[0131] (電子受容性化合物)

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

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

[0132] このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。具体的には、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩(国際公開第2005/089024号)；塩化鉄(III)(日本国特開平11-251067号公報)、ペルオキシニ硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物；トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(日本国特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体及びヨウ素等が挙げられる。

[0133] (カチオンラジカル化合物)

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

[0134] カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、及び溶解性などの点から好適である。

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

[0135] PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエメラルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合(脱水素重合)することによっても生成する。

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

[0136] <湿式成膜法による正孔注入層3の形成>

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する場合、通常、正孔注入層3となる材料を可溶な溶剤(正孔注入層用溶剤)と混合して成膜用の組成物(正孔注入層形成用組成物)を調製し、この正孔注入層形成用組成物を正孔注入層

3の下層に該当する層（通常は、陽極2）上に塗布して成膜し、乾燥させることにより形成させる。

[0137] 正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点では、低い方が好ましく、また、一方、正孔注入層3に欠陥が生じ難い点では、高い方が好ましい。具体的には、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのが更に好ましく、0.5質量%以上であるのが特に好ましく、また、一方、70質量%以下であるのが好ましく、60質量%以下であるのが更に好ましく、50質量%以下であるのが特に好ましい。

[0138] 溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤などが挙げられる。

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

[0139] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル等が挙げられる。

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

これらの他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

[0140] 正孔注入層3の湿式成膜法による形成は、通常、正孔注入層形成用組成物

を調製後に、これを、正孔注入層 3 の下層に該当する層（通常は、陽極 2）上に塗布成膜し、乾燥することにより行われる。正孔注入層 3 は、通常、成膜後に、加熱や減圧乾燥等により塗布膜を乾燥させる。

[0141] <真空蒸着法による正孔注入層 3 の形成>

真空蒸着法により正孔注入層 3 を形成する場合には、通常、正孔注入層 3 の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の 1 種類又は 2 種類以上を真空容器内に設置された坩堝に入れ（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々を別々の坩堝に入れ）、真空容器内を真空ポンプで 1.0×10^{-4} Pa 程度まで排気した後、坩堝を加熱して（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々の坩堝を加熱して）、坩堝内の材料の蒸発量を制御しながら蒸発させ（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々独立に蒸発量を制御しながら蒸発させ）、坩堝に向き合って置かれた基板上の陽極上に正孔注入層 3 を形成させる。なお、2 種類以上の材料を用いる場合は、それらの混合物を坩堝に入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層 3 を形成することもできる。

[0142] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 以上、 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 10°C 以上、 50°C 以下で行われる。

[0143] （正孔輸送層 4）

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

[0144] 正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり

、また、一方、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。

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

[0145] 正孔輸送層4は、通常、正孔輸送層4となる正孔輸送性化合物を含有する。正孔輸送層4に含まれる正孔輸送性化合物としては、特に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2,2',7,7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体などが挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（日本国特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等も好ましく使用できる。

[0146] <湿式成膜法による正孔輸送層4の形成>

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

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

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

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

[0147] <真空蒸着法による正孔輸送層 4 の形成>

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

[0148] (発光層 5)

発光層 5 は、一对の電極間に電界が与えられた時に、陽極 2 から注入される正孔と陰極 9 から注入される電子が再結合することにより励起され、発光する機能を担う層である。発光層 5 は、陽極 2 と陰極 9 の間に形成される層であり、発光層 5 は、陽極 2 の上に正孔注入層 3 がある場合は、正孔注入層 3 と陰極 9 の間に形成され、陽極 2 の上に正孔輸送層 4 がある場合は、正孔輸送層 4 と陰極 9 との間に形成される。

[0149] 発光層 5 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜に欠陥が生じ難い点では厚い方が好ましく、また、一方、薄い方が低駆動電圧としやすい点で好ましい。このため、3 nm 以上であるのが好ましく、5 nm 以上であるのが更に好ましく、また、一方、通常 200 nm 以下であるのが好ましく、100 nm 以下であるのが更に好ましい。

[0150] 発光層 5 は、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、電荷輸送性を有する材料（電荷輸送性材料）とを含有する。発光材料としては、いずれかの発光層に、本発明のイリジウム錯体化合物が含まれていればよく、適宜他の発光材料を用いてもよい。以下、本発明のイリジウム錯体化合物以外の他の発光材料について詳述する。

[0151] (発光材料)

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

[0152] 蛍光発光材料としては、例えば、以下の材料が挙げられる。

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

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

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

[0153] 赤色発光を与える蛍光発光材料（赤色蛍光発光材料）としては、例えば、DCM（4-（dicyanomethylene）-2-methyl-6-（p-dimethylaminostyryl）-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

[0154] また、燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表（以下、特に断り書きのない限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）の第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体等が挙げられる。周期表の第7～11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。

[0155] 有機金属錯体の配位子としては、（ヘテロ）アリールピリジン配位子、（ヘテロ）アリールピラゾール配位子などの（ヘテロ）アリール基とピリジン

、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、（ヘテロ）アリールとは、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

[0156] 好ましい燐光発光材料として、具体的には、例えば、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム、トリス（２－フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（２－フェニルピリジン）パラジウム、ビス（２－フェニルピリジン）白金、トリス（２－フェニルピリジン）オスミウム、トリス（２－フェニルピリジン）レニウム等のフェニルピリジン錯体及びオクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等のポルフィリン錯体等が挙げられる。

[0157] 高分子系の発光材料としては、ポリ（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）、ポリ〔（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）－ｃｏ－（４，４’－（Ｎ－（４－ｓｅｃ－ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕、ポリ〔（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）－ｃｏ－（１，４－ベンゾ－２，１’－３－トリアゾール）〕などのポリフルオレン系材料、ポリ〔２－メトキシ－５－（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン〕などのポリフェニレンビニレン系材料が挙げられる。

[0158] （電荷輸送性材料）

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

電荷輸送性材料は、従来、有機電界発光素子の発光層５に用いられている化合物等を用いることができ、特に、発光層５のホスト材料として使用されている化合物が好ましい。

[0159] 電荷輸送性材料としては、具体的には、芳香族アミン系化合物、フタロシアン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフエン系化合物、ポリ

チオフェン系化合物、ベンジルフエニル系化合物、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物等の正孔注入層3の正孔輸送性化合物として例示した化合物等が挙げられる他、アントラセン系化合物、ピレン系化合物、カルバゾール系化合物、ピリジン系化合物、フェナントロリン系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の電子輸送性化合物等が挙げられる。

[0160] また、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平5-234681号公報）、4, 4', 4''-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン系化合物（J. L u m i n . , 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン系化合物（C h e m . C o m m u n . , 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン等のフルオレン系化合物（S y n t h . M e t a l s , 91巻、209頁、1997年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール系化合物等の正孔輸送層4の正孔輸送性化合物として例示した化合物等も好ましく用いることができる。また、この他、2-(4-ビフェニル)-5-(p-ターシャールブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール（t B u -P B D）、2, 5-ビス（1-ナフチル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（B N D）などのオキサジアゾール系化合物、2, 5-ビス（6'-(2', 2''-ビピリジル)）-1, 1'-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロール（P y P y S P y P y）等のシロール系化合物、バソフェナントロリン（B P h e n）、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン（B C P、バソクプロイン）などのフェナントロリン系化合物等も挙げられる。

[0161] <湿式成膜法による発光層5の形成>

発光層5の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよいが、成膜性に優れることから、湿式成膜法が好ましい。本発明において湿式成膜法とは、成膜方法、即ち、塗布方法として、例えば、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等、湿式で成膜される方法を採用し、この塗布膜を乾燥して膜形成を行う方法という。

[0162] 湿式成膜法により発光層5を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層3を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに、発光層5となる材料を可溶性溶剤（発光層用溶剤）と混合して調製した発光層形成用組成物を用いて形成させる。

溶剤としては、例えば、正孔注入層3の形成について挙げたエーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤の他、アルカン系溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族アルコール系溶剤、脂環族アルコール系溶剤、脂肪族ケトン系溶剤及び脂環族ケトン系溶剤などが挙げられる。以下に溶媒の具体例を挙げるが、本発明の効果を損なわない限り、これらに限定されるものではない。

[0163] 例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル系溶剤；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル系溶剤；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル系溶剤；トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、テ

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

[0164] また、より均一な膜を得るためには、成膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが好ましい。このため、溶剤の沸点は通常80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上であり、また、通常270℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは沸点230℃以下である。

[0165] 溶剤の使用量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、発光層形成用組成物中の合計含有量は、低粘性なために成膜作業が行いやすい点で多い方が好ましく、また、一方、厚膜で成膜しやすい点で低い方が好ましい。

溶剤の含有量は、イリジウム錯体化合物含有組成物において好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは50質量%以上であり、また、好ましくは99.99質量%以下、より好ましくは99.9質量%以下、特に好ましくは99質量%以下である。

[0166] 溶剤除去方法としては、加熱または減圧を用いることができる。加熱方法において使用する加熱手段としては、膜全体に均等に熱を与えることから、クリーンオーブン、ホットプレートが好ましい。

加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意

であるが、乾燥時間を短くする点では温度が高いほうが好ましく、材料へのダメージが少ない点では低い方が好ましい。上限は通常 250°C 以下であり、好ましくは 200°C 以下、さらに好ましくは 150°C 以下である。下限は通常 30°C 以上であり、好ましくは 50°C 以上であり、さらに好ましくは 80°C 以上である。上限より高い温度は、通常用いられる電荷輸送材料または燐光発光材料の耐熱性より高く、分解や結晶化する可能性がある。下限未満の温度では溶媒の除去に長時間を要する。加熱工程における加熱時間は、発光層形成用組成物中の溶媒の沸点や蒸気圧、材料の耐熱性、および加熱条件によって適切に決定される。

[0167] <真空蒸着法による発光層 5 の形成>

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

[0168] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ($0.13 \times 10^{-4}\text{Pa}$) 以上、 $9.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ($12.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$) 以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1\text{\AA}/\text{秒}$ 以上、 $5.0\text{\AA}/\text{秒}$ 以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 10°C 以上、 50°C 以下で行われる。

[0169] （正孔阻止層 6）

発光層 5 と後述の電子注入層 8 との間に、正孔阻止層 6 を設けてもよい。

正孔阻止層 6 は、発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極側の界面に接するように積層される層である。

この正孔阻止層 6 は、陽極 2 から移動してくる正孔を陰極 9 に到達するのを阻止する役割と、陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割とを有する。正孔阻止層 6 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（HOMO-LUMO の差）が大きいこと、励起三重項準位（T₁）が高いことが挙げられる。

[0170] このような条件を満たす正孔阻止層 6 の材料としては、例えば、ビス（2-メチルー8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチルー8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2-メチルー8-キノラト）アルミニウム-μ-オキソビス-（2-メチルー8-キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（日本国特開平 11-242996 号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニル-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（日本国特開平 7-41759 号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（日本国特開平 10-79297 号公報）などが挙げられる。更に、国際公開第 2005/022962 号に記載の 2,4,6 位が置換されたピリジン環を少なくとも 1 個有する化合物も、正孔阻止層 6 の材料として好ましい。

[0171] 正孔阻止層 6 の形成方法に制限はなく、前述の発光層 5 の形成方法と同様に形成することができる。

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

[0172] （電子輸送層 7）

電子輸送層 7 は素子の電流効率をさらに向上させることを目的として、発

光層 5 と電子注入層 8 との間に設けられる。

電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 9 又は電子注入層 8 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0173] 電子輸送層 7 に用いる電子輸送性化合物は、通常、陰極 9 又は電子注入層 8 からの電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送できる化合物が好ましい。電子輸送性化合物としては、具体的には、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（日本国特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-ヒドロキシフラボン金属錯体、5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5645948 号明細書）、キノキサリン化合物（日本国特開平 6-207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（日本国特開平 5-331459 号公報）、2-t-ブチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛などが挙げられる。

[0174] 電子輸送層 7 の膜厚は、通常 1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上であり、また、一方、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

電子輸送層 7 は、前記と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により正孔阻止層上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0175] （電子注入層 8）

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

電子注入を効率よく行うために、電子注入層 8 を形成する材料は、仕事関

数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常0.1 nm以上、5 nm以下が好ましい。

[0176] 更に、バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーピングする（日本国特開平10-270171号公報、日本国特開2002-100478号公報、日本国特開2002-100482号公報などに記載）ことも、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。

[0177] 膜厚は通常、5 nm以上、好ましくは10 nm以上であり、また、通常200 nm以下、好ましくは100 nm以下の範囲である。

電子注入層8は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により、発光層5又はその上の正孔阻止層上に積層することにより形成される。

湿式成膜法の場合の詳細は、前述の発光層5の場合と同様である。

[0178] （陰極9）

陰極9は、発光層側の層（電子注入層8又は発光層5など）に電子を注入する役割を果たす。陰極9の材料としては、前記の陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行なう上では、仕事関数の低い金属を用いることが好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金などが用いられる。具体例としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数の合金電極などが挙げられる。

[0179] 素子の安定性の点では、陰極9の上に、仕事関数が高く、大気に対して安定な金属層を積層して、低仕事関数の金属からなる陰極9を保護するのが好ましい。積層する金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

陰極の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。

[0180] (その他の層)

本発明の有機電界発光素子は、本発明の効果を著しく損なわなければ、更に他の層を有していてもよい。すなわち、陽極 2 と陰極 9 との間に、上述の他の任意の層を有していてもよい。

[0181] <その他の素子構成>

なお、上述の説明とは逆の構造、即ち、基板上に陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に積層することも可能である。

[0182] <その他>

本発明の有機電界発光素子を有機電界発光装置に適用する場合は、単一の有機電界発光素子として用いても、複数の有機電界発光素子がアレイ状に配置された構成にして用いても、陽極 2 と陰極 9 が X-Y マトリックス状に配置された構成にして用いてもよい。

[0183] [表示装置及び照明装置]

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

[0184] 例えば、「有機 EL ディスプレイ」（オーム社、平成 16 年 8 月 20 日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の表示装置および照明装置を形成することができる。

[0185] [$L^{a_2}L^bIr$ または $L^aL^{b_2}Ir$ で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法]

本発明は、ビスシクロメタル化イリジウム錯体原料と別の配位子とを反応させトリシクロメタル化イリジウム錯体化合物を製造する方法にも関する。

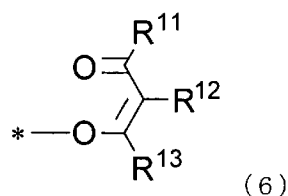
すなわち、本発明に係る製造方法は、銀 (I) 塩及び有機塩基の存在下で、 $L^{a_p}IrX_q$ で表される化合物と L^b で表される化合物とを反応させる工程

を含む、 $L^a_2L^bIr$ または $L^aL^b_2Ir$ で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法である。

本発明に係る製造方法は、前述の式(1)で表されるイリジウム錯体化合物の製造方法としても用いことができる。

[0186] $L^a_pIrX_q$ 、 L^b 、 $L^a_2L^bIr$ 及び $L^aL^b_2Ir$ において、 Ir はイリジウム原子を表し、 p 及び q は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 $p+q=3$ であり、 L^a および L^b は、それぞれ独立して炭素原子および窒素原子を含む、イリジウム原子に配位する多座配位子を表し、複数存在する L^a または L^b は同一であっても異なってもよく、 X は下記式(6)で表される基である。

[0187] [化24]



[0188] [式(6)において、*は前記イリジウム原子との結合箇所を表し、
 R^{11} および R^{13} は置換基を表し、
 R^{12} は水素原子または置換基を表す。]

[0189] $\langle L^a$ および $L^b \rangle$

前記 L^a および L^b はイリジウム原子に少なくとも2座で配位する配位子であり、イリジウムとの結合様式が一つが共有結合であり、もう一つが配位結合もしくはカルベン配位結合であるものであれば、その化学構造の種類には特に限定は無く、3座以上の多座配位子であってもよいが、2座配位子が好ましい。

[0190] 有機EL素子材料として使用されるイリジウム錯体化合物を製造するという観点から、配位子 L^a および L^b はそれぞれ、イリジウム原子と共有結合する原子の種類は炭素原子であり、配位結合またはカルベン配位結合する原子は炭素原子、窒素原子、リン原子、酸素原子または硫黄原子が好ましく、炭

素原子または窒素原子であることがより好ましく、窒素原子であることがさらに好ましい。

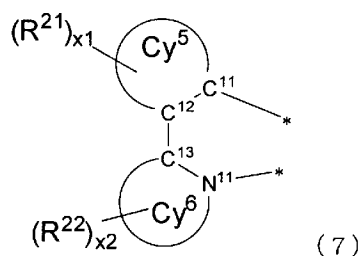
[0191] イリジウム原子と共有結合する原子が炭素原子である場合、反応性が高いこと、及び有機EL素子材料として使用されるという観点から、 sp^2 混成軌道を形成している炭素原子であることが好ましい。さらに、二重結合、芳香環または複素芳香環を形成している炭素原子であることがより好ましく、芳香環または複素芳香環を形成している炭素原子であることがさらに好ましい。

配位結合またはカルベン配位結合する原子が炭素原子または窒素原子である場合、反応性が高いこと、及び有機EL素子材料として使用されるという観点から、 sp^2 混成軌道を形成している炭素原子または窒素原子であることが好ましく、二重結合、芳香環または複素芳香環を形成している炭素原子または窒素原子であることがより好ましく、複素芳香環を形成している炭素原子または窒素原子であることがさらに好ましく、複素芳香環を形成している窒素原子であることが最も好ましい。

[0192] L^a および L^b は互いに同一であっても異なってもよく、それぞれに置換される置換基の種類及びその分子量にも制限は無い。また、複数存在する L^a または L^b も同一であっても異なってもよい。

L^a および L^b のさらに好ましい形態は、下式(7)で表されるものである。

[0193] [化25]



[0194] [式(7)]において、*はイリジウム原子との結合箇所を表し、 C^{11} 、 C^{12} 及び C^{13} は炭素原子を表し、 N^{11} は窒素原子を表し、

環 C_{y^5} は、前記 C^{11} および前記 C^{12} を含む、芳香環または複素芳香環を表し、

環 C_{y^6} は、前記 N^{11} および前記 C^{13} を含む、芳香環または複素芳香環を表す。

R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表し、前記 R^{21} は前記環 C_{y^5} に結合し、前記 R^{22} は前記環 C_{y^6} に結合する。

X^1 は、前記環 C_{y^5} に置換しうる基の最大数を表し、整数である。

X^2 は、前記環 C_{y^6} に置換しうる基の最大数を表し、整数である。]

[0195] <環 C_{y^5} >

環 C_{y^5} はイリジウム原子に配位する炭素原子 C^{11} および C^{12} を含む、芳香環または複素芳香環を表す。

環 C_{y^5} は、単環又は複数の環が結合している縮合環であってもよい。縮合環の場合、環の数は特に限定されず、6以下であることが好ましく、5以下であることが好ましい、これらの間の数であることで、錯体の溶解性を損わない傾向にあるため好ましい。

環 C_{y^5} は、特に限定されないが、複素芳香環の構成元素は炭素原子の他に、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびセレン原子から選ばれることが、錯体の化学的安定性の観点から好ましい。

[0196] 環 C_{y^5} の具体例としては、芳香環では、単環のベンゼン環；2環のナフタレン環；3環以上のフルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等が挙げられる。

また、複素芳香環では、含酸素原子のフラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環；含硫黄原子のチオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環；含窒素原子のピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、インドロカルバゾール環、インデノカルバゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン

環、シンノリン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アクリジン環、フェナンスリジン環、カルボリン環またはプリン環；複数種類のヘテロ原子を含むオキサゾール環、オキサジアゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環等が挙げられる。

[0197] 発光波長を制御したり、溶媒への溶解性を向上させたり、有機EL素子としての耐久性を向上させるためには、これらの環上に適切な置換基が導入されることが多い。上記環の中でも、そのような置換基の導入方法が多く知られている環であることが好ましい。

そのため、上記具体例のうち、イリジウム原子に直結する炭素原子C¹¹が構成する一つの環がベンゼン環であるものが好ましい。ベンゼン環の例としては、芳香環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、インドロカルバゾール環、インデノカルバゾール環等が挙げられる。これらのなかでも、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環又はカルバゾール環がさらに好ましく、ベンゼン環及び/又はナフタレン環が特に好ましい。

[0198] 環C^{y11}を構成する原子数には特に制限は無いが、イリジウム錯体化合物の溶解性を維持する観点から、該環の構成原子数はそれぞれ、5以上であることが好ましく、より好ましくは6以上である。また、該環の構成原子数は30以下であることが好ましく、より好ましくは20以下である。

[0199] <環C^{y6}>

環C^{y6}は、炭素原子C¹²およびイリジウム原子に配位する窒素原子N¹¹を含む複素芳香環を表す。具体的には、単環のピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピロール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、プリン環；2環縮環のキノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチア

ゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環；3環縮環のアカリジン環、フェナントロリン環、カルバゾール環、カルボリン環；4環以上縮環のベンゾフェナンスリジン環、ベンゾアカリジン環またはインドロカルボリン環などが挙げられる。

これらの中でも、置換基を導入しやすく、発光波長や溶解性が高く、さらに反応しやすいことから、4環以下の縮合環が好ましく、3環以下の縮合環がより好ましく、単環または2環の縮合環が最も好ましい。

[0200] 具体的には、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環が好ましい。さらには、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環がより好ましく、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環がさらに好ましい。

特に、配位子 L^a および L^b の少なくともいずれか一方の環 Cy^6 が、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環であることが好ましく、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環であることがさらに好ましい。また、環 Cy^6 として、環 Cy^2 で挙げた式(2)～(5)のいずれか1で表される構造を含むことが好ましい。

[0201] $\langle R^{21}, R^{22}, X^1$ および $X^2 \rangle$

式(7)における R^{21} および R^{22} は、それぞれ環 Cy^5 および環 Cy^6 に結合する水素原子又は置換基を表す。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立であり、同じでも異なってもよい。

X^1 は、環 Cy^5 に置換しうる置換基の最大数を表し、整数である。 R^{21} が複数個ある場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。同様に、 X^2 は、環 Cy^6 に置換しうる置換基の最大数を表し、整数である。 R^{22} が複数個ある場合、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、 R^{21} および／または R^{22} が複数存在する場合、2つ以上の隣接する R^{21} 同士および／または R^{22} 同士が、互いに結合して、脂肪族芳香族または複素芳香族の、単環または縮合環を形成してもよい。

[0202] R^{21} および R^{22} は種類に特に限定はなく、製造するイリジウム錯体化合物に期待する発光波長の精密な制御や用いる溶媒との相性、有機EL素子にする場合のホスト化合物との相性などを考慮して最適な置換基を選択することができる。特に好ましい置換基は、以下に記述される範囲である。

R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、 $-D$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOR'$ 、 $-C(=O)R'$ 、 $-C(=O)NR'$ 、 $-P(=O)(R')_2$ 、 $-S(=O)R'$ 、 $-S(=O)_2R'$ 、 $-OSO_2R'$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキルチオ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数5以上40以下のアリールオキシ基、炭素数5以上40以下のアリールチオ基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基から選ばれる

ことが好ましい。

[0203] 該アルキル基、該アルコキシ基、該アルキルチオ基、該アルケニル基および該アルキニル基は、さらに1つ以上の R' で置換されていてもよく、これらの基における1つの $-CH_2-$ 基あるいは2以上の隣接していない $-CH_2-$ 基が、 $-R'-C=CR'-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-Si(R')_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)NR'-$ または2価の芳香族基に置き換えられていてもよい。

また、これらの基における1つ以上の水素原子が、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 又は $-CN$ で置換されていてもよい。

該芳香族基、該複素芳香族基、該アリールオキシ基、該アリールチオ基、該アラルキル基、該ヘテロアラルキル基、該ジアリールアミノ基、該アリールヘテロアリールアミノ基および該ジヘテロアリールアミノ基は、それぞれ独立に、さらに1つ以上の R' で置換されていてもよい。 R' は先述した「イリジウム錯体化合物」の $\langle R' \rangle$ に記載したものと同様であり、好ましい態様についても同様である。

[0204] R^{21} および R^{22} におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルケニル基およびアルキニル基、芳香族基、複素芳香族基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アラルキル基、ヘテロアラルキル基、ジアリールアミノ基、アリールヘテロアリールアミノ基およびジヘテロアリールアミノ基は、先述した「イリジウム錯体化合物」の $\langle R^1 \sim R^4 \rangle$ に記載したものと同様であり、好ましい態様についても同様である。また、 R' も先述した「イリジウム錯体化合物」の $\langle R' \rangle$ に記載したものと同様であり、好ましい態様についても同様である。

[0205] $\langle p$ および $q \rangle$

p 及び q は、それぞれ独立に0～3の整数を表し、 $p+q=3$ である。これらを満たせば、特に限定されないが、 p は1または2であることが好ましい。

[0206] $\langle R^{11} \sim R^{13} \rangle$

Xは式(6)で表される基であり、式(6)における R^{11} 及び R^{13} は置換基を表し、 R^{12} は水素原子又は置換基を表す。

$R^{11} \sim R^{13}$ の置換基の種類に特に限定はないが、中間原料として安定性があること、および反応でイリジウム原子から解離しやすい性質を高められるものが好ましい。

[0207] R^{11} および R^{13} は、好ましくは、それぞれ独立に、 $-N(R')_2$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数5以上40以下のアリールオキシ基、炭素数5以上60以下のアラルキル基、炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基、炭素数10以上40以下のジアリールアミノ基、炭素数10以上40以下のアリールヘテロアリールアミノ基または炭素数10以上40以下のジヘテロアリールアミノ基から選ばれる。

好ましくは、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基から選ばれる。これらの基はさらに上述の R' により置換されていてもよい。

より好ましくは、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基であり、さらに好ましくは、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基であり、最も好ましくは、炭素数1以上6以下の、直鎖状または分岐状アルキル基である。

[0208] R^{12} は、好ましくは水素原子、 $-D$ 、 $-N(R')_2$ 、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下の芳

香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基、炭素数5以上60以下のアラルキル基または炭素数5以上60以下のヘテロアラルキル基である。

好ましくは、水素原子、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルコキシ基、炭素数2以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルケニル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、炭素数5以上60以下の複素芳香族基から選ばれる。これらの基はさらに上述のR'により置換されていてもよい。最も好ましくは水素原子である。

[0209] $\langle L^{a_p} I_r X_q \rangle$

原料となる $L^{a_p} I_r X_q$ で表される錯体化合物は、特許文献2または非特許文献4記載の方法により合成することが出来る。さらには、例えば書籍 I R I D I U M (I I I) I N O P T O E L E C T R O N I C A N D P H O T O N I C S A P P L I C A T I O N S ed. by. Eli Z y s m a n - C o l m a n W i l e y, 2017などに引用されている文献を参考にすることもできる。

[0210] 原料の $L^{a_p} I_r X_q$ で表される錯体化合物に対する配位子 L^b の当量には特に限定は無いが、一般的に配位子 L^b は分子量が大きく粘性も高いため、通常は0.1当量以上であり、好ましくは0.2当量以上であり、より好ましくは1当量以上である。また、配位子 L^b の当量は、通常50当量以下であり、好ましくは30当量以下であり、より好ましくは10当量以下である。

配位子の添加方法にも制限は無く、反応開始時に全量を反応系内に存在させてもよく、また、反応途中に全量を一括または分割して投入することや、反応系内に連続して供給することもできる。

[0211] <銀(I)塩>

本発明に係る製造方法にて用いられる銀(I)塩には、とくに制限は無いが、反応系内にて $A g (I) ^ { + }$ イオンを遊離しうるものが好ましいため、塩化銀、臭化銀などのハロゲン化銀および酸化銀ならびに硫化銀は除かれる。

本発明で用いられる銀(I)塩の例としては、有機酸の銀塩として、酢酸

銀、トリフルオロ酢酸銀、ギ酸銀、オクタン酸銀、2-エチルヘキサン酸銀、安息香酸銀、ピコリン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、シクロヘキサン酪酸銀、パラトルエンスルホン酸銀、メタンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、N, N-ジメチルジチオカルバミド酸銀、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸銀、トリフルオロメタンチオラート銀などが挙げられる。また、無機酸の銀塩として、炭酸銀、硝酸銀、硫酸銀、亜硝酸銀、塩素酸銀、過塩素酸銀、リン酸銀、シアン化銀、クロム酸銀、タングステン酸銀、ヘキサフルオロひ酸銀、ほう酸銀、ヘキサフルオロアンチモン銀、ヘキサフルオロリン酸銀などが挙げられる。

[0212] $L^a_p I^r X_q$ で表される錯体化合物に対する銀(I)塩の当量には特に限定は無いが、銀(I)塩は一般的に固体であり反応系に添加すると粘性を高くするため、通常は0.1当量以上であり、好ましくは0.2当量以上であり、より好ましくは1当量以上である。また、銀(I)塩の当量は50当量以下であり、好ましくは30当量以下であり、より好ましくは10当量以下である。

銀(I)塩の添加方法にも制限は無く、反応開始時に全量を反応系内に存在させてもよく、反応途中に全量を一括または分割して投入することや、反応系内に連続して供給することもできる。

[0213] <有機塩基>

本発明に係る製造方法で用いられる有機塩基は、炭素数3以上60以下の有機アミン類、少なくとも2位および6位に脂肪族置換基を有する炭素数3以上60以下のピリジン類等が挙げられる。

炭素数3以上60以下の有機アミン類の例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、トリーn-オクチルアミン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカー7-エン、N, N-ジメチルアニリンなどが挙げられる。

少なくとも2位および6位に脂肪族置換基を有する炭素数3以上60以下

のピリジン類において用いられる脂肪族置換基の種類としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。塩基性と求核性のバランスを取るため、好ましくは炭素数10以下、より好ましくは炭素数6以下の置換基が用いられる。これらの例としては、2,6-ルチジン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジンなどが挙げられる。

[0214] 反応に悪影響を及ぼさないためには、イリジウム原子に配位しにくく、嵩高い塩基であることが好ましいため、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、2,6-ルチジンあるいは2,6-ジ-*tert*-ブチルピリジンが好ましく、塩基性と求核性のバランスが高いジイソプロピルエチルアミンがさらに好ましい。

[0215] $L^a_p \cdot I_r X_q$ で表される錯体化合物に対する有機塩基の当量には特に限定は無いが、通常は0.1当量以上であり、好ましくは0.2当量以上であり、より好ましくは0.5当量以上である。また有機塩基の当量は、通常50当量以下であり、好ましくは30当量以下であり、より好ましくは10当量以下である。これらの範囲であることで、反応を阻害せず効果を奏する傾向にある。

有機塩基の添加方法にも制限は無く、反応開始時に全量を反応系内に存在させてもよく、反応途中に全量を一括または分割して投入することや、反応系内に連続して供給することもできる。

[0216] <溶媒>

$L^a_p \cdot I_r X_q$ で表される錯体化合物（原料 $L^a_p \cdot I_r X_q$ ）と配位子 L^b との反応は、無溶媒で実施することも可能であるし、溶媒を用いて実施することも出来る。溶媒の種類は反応に悪影響を及ぼさない限り種類に限定はない。用いる原料 $L^a_p \cdot I_r X_q$ や配位子 L^b をよく溶解させる種類の溶媒が好ましく

用いられる。溶媒は単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

溶媒の種類は特に限定されず、公知の溶媒を用いることができる。例えば、シクロヘキシルベンゼン、ジグリム、トルエン等が挙げられる。

溶媒の添加方法にも制限は無い。反応当初から全量を用いてもよく、反応途中で全量を一括または分割して投入することや、反応系内に連続して供給することもできる。さらに、反応途中で溶媒を気化させ、反応系内から溶媒を除去しながら反応を行うこともできる。

[0217] <原料 L^a 、 $r X_q$ と配位子 L^b との反応条件>

(温度)

反応温度は用いる反応原料等の組み合わせにより異なるが、通常 25°C 以上であり、好ましくは 50°C 以上、より好ましくは 100°C 以上である。また、通常 300°C 以下であり、好ましくは 270°C 以下、より好ましくは 250°C 以下である。これらの温度範囲であることで、錯体の分解などの望まない副反応を抑制しながら、反応を進行させることができる傾向にある。

[0218] (圧力)

反応圧力にはとくに制限は無い。通常大気圧下で実施されるが、反応途中で溶媒を連続的に除去するときの除去効率を上げる場合には減圧下で行うことが出来るし、逆に、溶媒などの揮発を抑えて安定した粘度において効率よく攪拌を行う場合には加圧下で反応させることもできる。

実施例

[0219] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明はその要旨を逸脱しない限り任意に変更して実施できる。式中、Me はメチル基、Et はエチル基、Ph はフェニル基、Ac はアセチル基、Tf はトリフルオロメチルスルホニル基、iPr はイソプロピル基、S-Phos は 2-ジシクロヘキシルホスフィノー 2', 6'-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル、DMSO はジメチルスルホキシド、THF はテトラヒドロフラン、NBS は N-ブロモ

スクシンイミド、DMEはジメチルエーテル、PPAはポリリン酸、CHBはシクロヘキシルベンゼンをそれぞれ意味する。

なお、以下の実施例および比較例において、反応はすべて窒素気流下で行われた。また、液体クロマトグラフィー（LC）の測定条件は以下のとおりである。

装置：株式会社島津製作所製LC-20Aシステム

カラム：GLサイエンス株式会社製イナートシルODS-3（3 μ m、4.6 $\times$ 25cm）、

溶離液組成：アセトニトリル／テトラヒドロフラン

溶離液流速：0.8ml/min

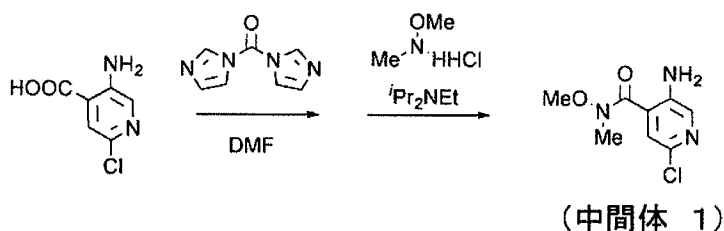
オープン温度：40℃

検出：UV254nm

[0220] [合成例1]

<化合物1の合成>

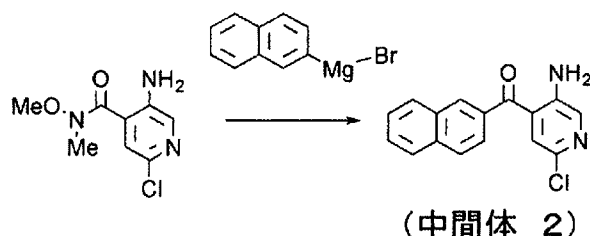
[0221] [化26]



[0222] 300mLのナスフラスコに、5-アミノ-2-クロロ-4-イソニコチン酸（10.1g、コンビブロックス社製OR-6918）と脱水ジメチルホルムアミド（50mL）を入れ、氷水浴（1℃）に浸し、さらにジイミダゾールカルボニル（11.2g）を投入し攪拌した。その15分後、ジメチルホルムアミド（20mL）を加え、ジメチルホルムアミド（20mL）でリンスした後、室温でさらに3時間攪拌した。この混合物を、N，O-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩（8.4g）とジイソプロピルエチルアミン（15mL）のジメチルホルムアミド溶液（20mL）に加え、80℃で3時間攪拌した。その後、減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラ

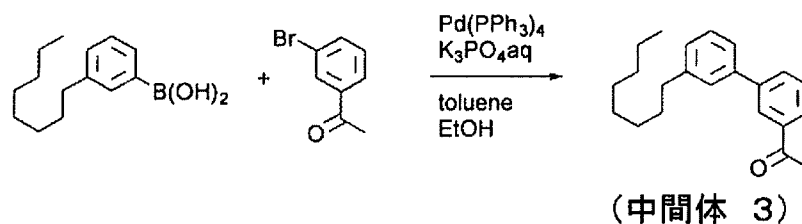
フィー（中性ゲル 550 mL、ジクロロメタン、次いでジクロロメタン／メタノール＝95／5）により精製し、上記式で表される中間体 1 を 9.7 g 得た。

[0223] [化27]



[0224] 500 mL のナスフラスコに、中間体 1（9.7 g）とトルエン（100 mL）を入れ、減圧下で水分を共沸除去した後、脱水テトラヒドロフラン（100 mL）を加え、氷水浴（1℃）に浸した。これに、予め 300 mL の四つ口フラスコに、削り状マグネシウム（2.4 g）を入れ、攪拌しながら 2-ブromoナフタレン（16.7 g）を含む脱水テトラヒドロフラン（50 mL）溶液を 30 分かけて滴下し、その後 90 分間攪拌して、調製したグリニャール試薬液を 5 分間かけて加え、さらに室温下で 90 分間攪拌した。ここに、飽和塩化アンモニウム水溶液（40 mL）を加えた後、ジクロロメタン（500 mL）と水（300 mL）と炭酸ナトリウム（1 g）を加え分液洗浄し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥し、さらに濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ゲル 400 mL、ジクロロメタン、次いでジクロロメタン／メタノール＝95／5）で精製し、上記式で表される中間体 2 を 10.8 g 得た。

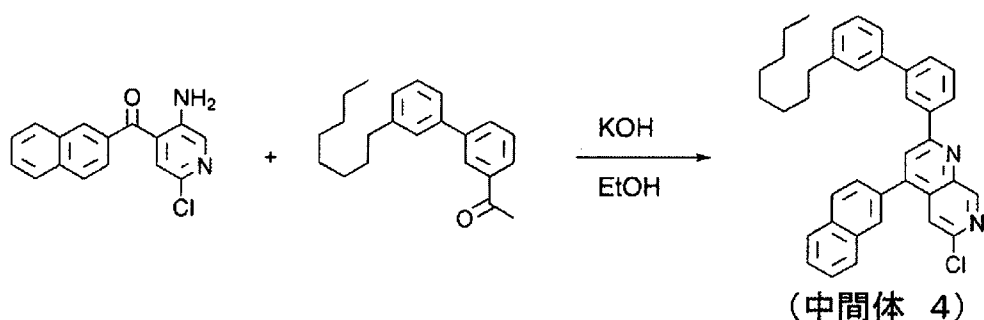
[0225] [化28]



[0226] 1 L のナスフラスコに、3-（n-オクチル）フェニルボロン酸（33.

5 g) と 3-ブロモアセトフェノン (26.3 g) を入れ、さらに窒素バブリングしたトルエン (500 mL)、エタノール (60 mL) および 2 M リン酸三カリウム水溶液 (190 mL) を加え、オイルバス (100℃) 中で 6 時間攪拌し還流した。室温まで冷却後、水相を除去し減圧濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル 600 mL、ジクロロメタン／ヘキサン＝2／8) で精製し、上記式で表される中間体 3 を 35.0 g 得た。

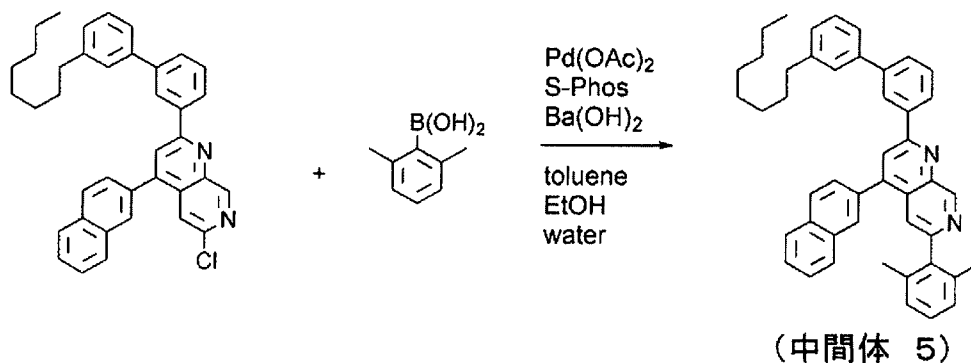
[0227] [化29]



[0228] 1 L ナスフラスコに中間体 2 (10.8 g) と中間体 3 (13.3 g) を入れ、さらに水酸化カリウム (9.8 g) のエタノール (120 mL) 溶液を加えてオイルバス (90℃) で還流しながら 2.5 時間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液 (40 mL) を加え、ジクロロメタン (500 mL) と水 (500 mL) で分液洗浄した。油相を硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル 600 mL、ジクロロメタン／ヘキサン＝9／1、次いで同比＝1／0) で精製し、上記式で表される中間体 4 を 5.9 g 得た。

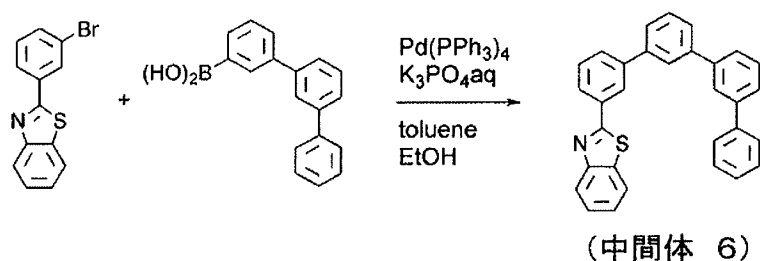
[0229]

[化30]



[0230] 1 L ナスフラスコに、中間体 4 (5.9 g)、2,6-ジメチルフェニルボロン酸 (5.1 g)、リン酸三カリウム (4.6 g)、酢酸パラジウム (0.13 g)、2-ジシクロヘキシルホスフノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (0.46 g、ジョンソン・マッセイ社製 S-Phos) 及びトルエン (250 mL) を入れ、オイルバス 90℃ で 1 時間攪拌し、その後 105℃ で 2.5 時間攪拌した後、水酸化バリウム 8 水和物 (2.6 g) を加えさらに 3.5 時間攪拌した。室温まで冷却後、水 (500 mL) で分液洗浄し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル 300 mL、ジクロロメタン／酢酸エチル = 1／0、次いで同比 = 95／5) で精製し、上記式で表される中間体 5 を 5.5 g 得た。

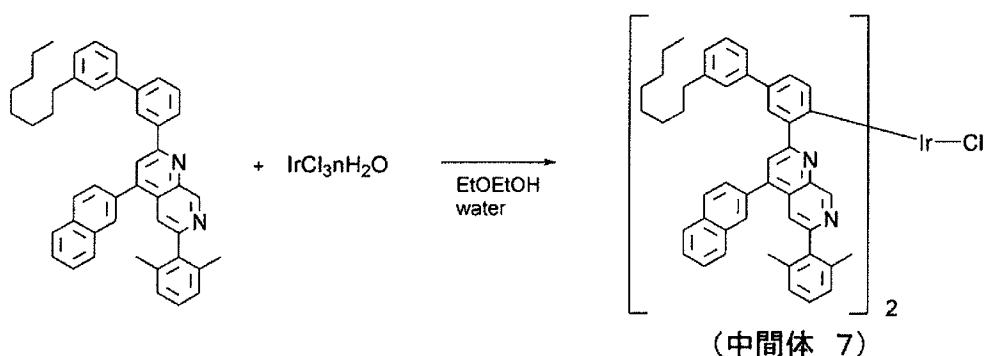
[0231] [化31]



[0232] 1 L ナスフラスコに、2-(3-ブロモフェニル)ベンゾチアゾール (31.7 g)、B-[1,1':3',1''-テルフェニル]-3-イルボロン酸 (33.7 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (2.2 g) を入れ、さらに窒素バブリングしたトルエン (350 mL)

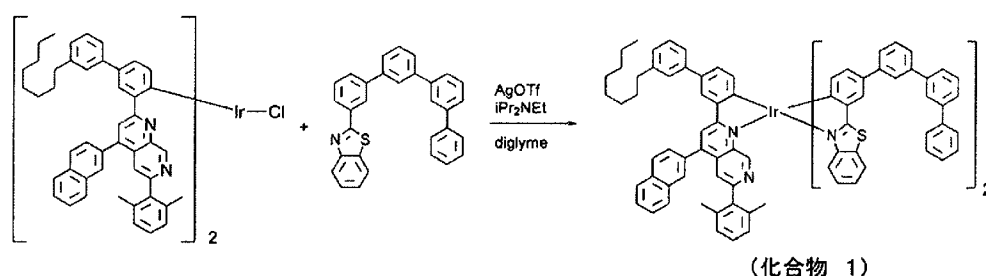
L)、エタノール(100 mL)および2 Mリン酸三カリウム水溶液(200 mL)を加え100℃で4時間攪拌した。室温まで冷却後、水相を除去し溶媒を除去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ゲル600 mL、ジクロロメタン/ヘキサン=3/7、次いで同比=5/5)で精製し、上記式で表される中間体6を45.9 g得た。

[0233] [化32]



[0234] 100 mLナスフラスコに、中間体5(4.3 g)、塩化イリジウムn水和物(1.3 g、イリジウム含量52%)、2-エトキシエタノール(30 mL)および水(10 mL)を加え、160℃のオイルバスで攪拌した。途中、蒸発する溶媒は還流せず留去した。留去した溶媒量は反応終了時45 mLであった。3時間後に2-エトキシエタノール(30 mL)を加えた。合計9.5時間反応させた。反応終了後反応液を水(200 mL)に投入し、ろ取した析出固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ゲル150 mL、ジクロロメタン/酢酸エチル=95/5、次いで同比=3/7)で精製し、上記式で表される中間体7を3.8 g得た。

[0235] [化33]



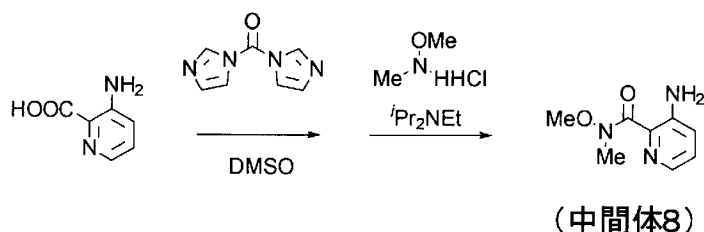
[0236] 100 mL四つ口フラスコに、中間体7(4.8 g)、中間体6(7.0

g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀(2.5g)およびジグリム(40 mL)を入れ、135℃のオイルバスに浸し攪拌した。反応開始から1、2、5、3、6、6.5、7.5及び8.5時間後にジイソプロピルエチルアミン(それぞれ60、140、140、70、70、70及び70 μ L)を入れた。反応を9.5時間で停止させ、冷却後溶媒を減圧除去して得た残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ヘキサン=6/4、次いで同比=5/5、次いで同比=6/4)で精製することにより、上記式で表される化合物1を0.58g得た。

[0237] [合成例2(実施例B1)]

<化合物2の合成>

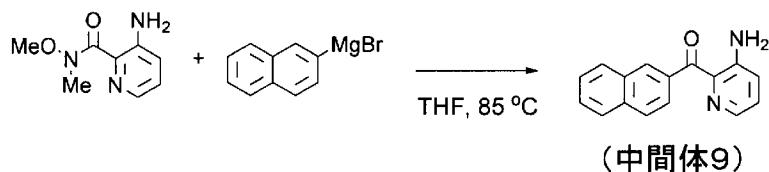
[0238] [化34]



[0239] 300 mLのナスフラスコに、3-アミノ-2-ピリジンカルボン酸(12.6g、フルオロケム社製)と脱水ジメチルスルホキシド(100 mL)を入れ、氷水浴(1℃)に浸し、さらにジイミダゾールカルボニル(16.7g)を投入し攪拌した。その15分後、ジメチルスルホキシド(2 mL)でリンスした後、室温でさらに5時間攪拌した。この混合物に、N,O-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩(13.4g)とジイソプロピルエチルアミン(24 mL)の混合物を加え、室温で6時間攪拌し、その後終夜室温で静置した。その後、減圧濃縮し、残渣を水とジクロロメタンで分液洗浄した。油相を溶媒除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(中性ゲル600 mL、ジクロロメタン、次いでジクロロメタン/メタノール=1000/10)により精製し、上記式で表される中間体8を11.8g得た。

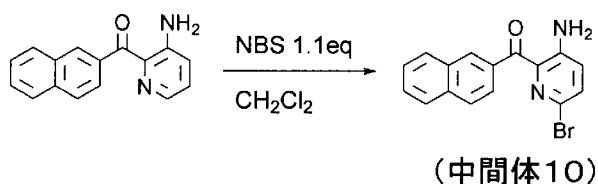
[0240]

[化35]



[0241] 500 mL のナスフラスコに、中間体8 (11.8 g) と脱水テトラヒドロフラン (140 mL) を加え、氷水浴 (1℃) に浸した。これに、予め300 mL の四つ口フラスコに、削り状マグネシウム (4.8 g) を入れ、攪拌しながら2-ブromonaphthalene (40.4 g) を含む脱水テトラヒドロフラン (70 mL) 溶液を50分かけて滴下しその後90分間攪拌して調製したグリニャール試薬液を、5分間かけて加え、さらに脱水テトラヒドロフランを60 mL 加え、室温下で2.5時間攪拌した。ここに、飽和塩化アンモニウム水溶液 (400 mL) を加えた後、ジクロロメタン (200 mL) と水 (300 mL) と炭酸ナトリウム (10 g) を加え分液洗浄し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥し、さらに濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル1500 mL、ジクロロメタン／メタノール=100／1、次いで同比=100／2) で精製し、上記式で表される中間体9を13.1 g 得た。

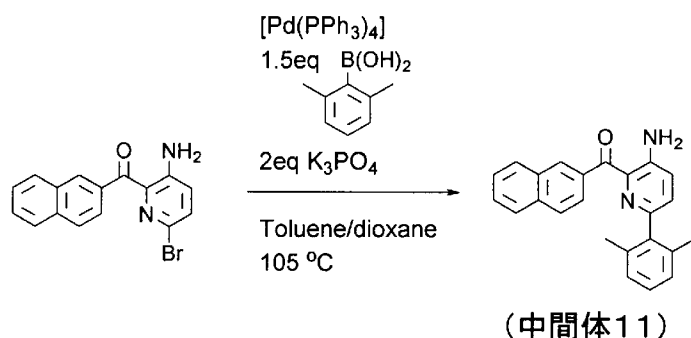
[0242] [化36]



[0243] 1 L ナスフラスコに、中間体9 (13.1 g) とジクロロメタン (200 mL) を入れ、室温でN-ブromosuccinimide (10.4 g) を投入し室温で攪拌した。50分後ジクロロメタン200 mL を追加しさらに40分攪拌した。水500 mL とジクロロメタン500 mL で分液洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒除去した。得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル600 mL、ジクロロメタン／メタノール=1

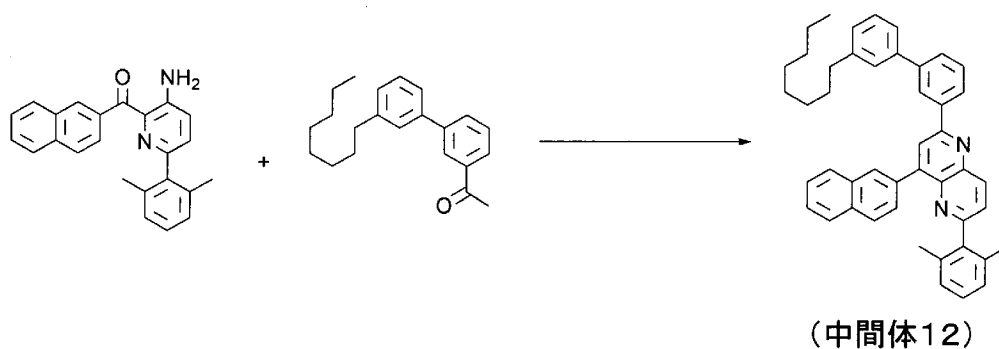
00/1でゲルを積み、ジクロロメタンのみで展開した)で精製し、上記式で表される中間体10を14.7g得た。

[0244] [化37]



[0245] 1 Lナスフラスコに、中間体10 (5.5 g)、2,6-ジメチルフェニルボロン酸 (3.8 g)、2 Mリン酸三カリウム水溶液 (50 mL)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (0.86 g)、ジオキサン (70 mL) 及びトルエン (70 mL) を入れ、オイルバス 105 °C で2.5時間撹拌した。室温まで冷却後、溶媒を減圧除去し、得られた残渣をジクロロメタン (300 mL) と水 (300 mL) で分液洗浄し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル500 mL、ジクロロメタン/メタノール=100/1でゲルを積み、ジクロロメタンのみで展開した)で精製し、上記式で表される中間体11を5.7g得た。

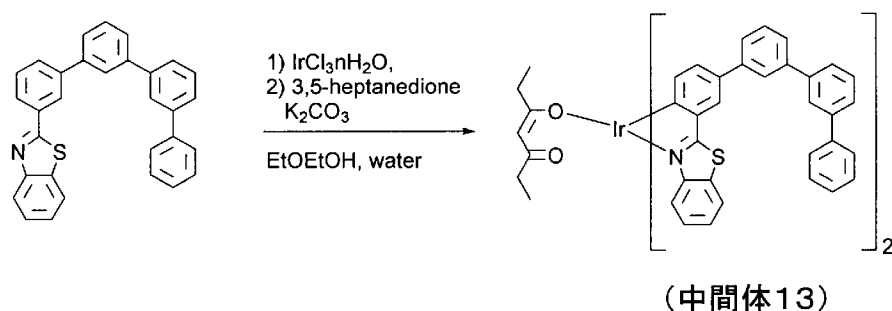
[0246] [化38]



[0247] 1 Lナスフラスコに中間体11 (6.8 g) と中間体3 (7.7 g) を入れ、さらに水酸化カリウム (6.1 g) のエタノール (73 mL) 溶液を加

えてオイルバス（90℃）で還流しながら3時間攪拌し、さらにオイルバスの温度を100℃として7時間攪拌した。その後、溶媒を減圧除去し、残渣をジクロロメタン（1 L）と水（1 L）で分液洗浄した。油相を硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを2回（ゲル500 mL、ジクロロメタンのみで展開したあと、ゲル600 mL、トルエンのみ4 L、次いでジクロロメタンのみ1 L）で精製し、上記式で表される中間体12を6.6 g得た。

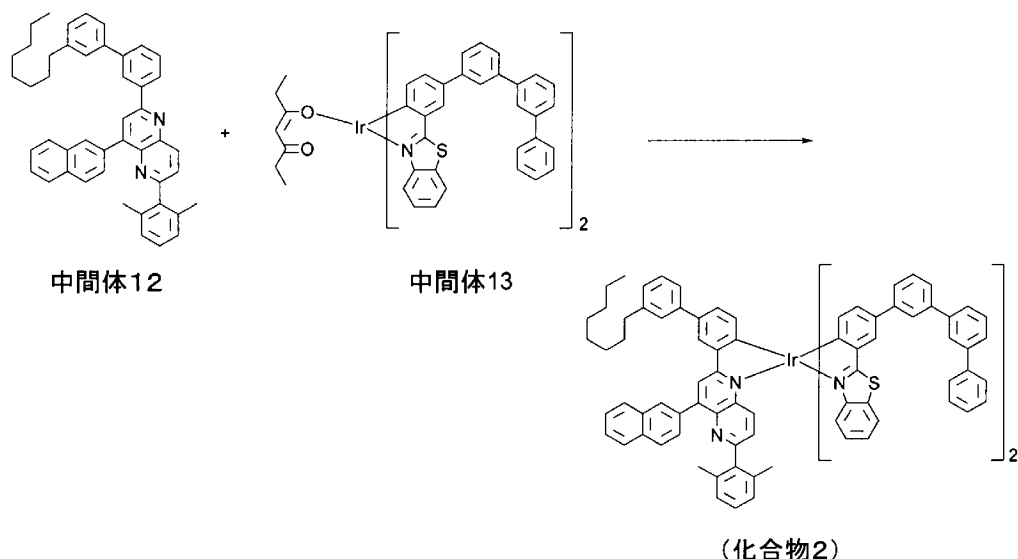
[0248] [化39]



[0249] 1 Lナスフラスコに、中間体6（28.9 g）、塩化イリジウムn水和物（10.7 g、フルヤ金属製、イリジウム含量52%）に、2-エトキシエタノール（0.7 L）および水（60 mL）を加え、9時間還流攪拌した。析出物をろ過して得たケーキの半分量を500 mLのナスフラスコに入れ、3,5-ヘプタンジオン（7.4 g）、炭酸カリウム（10.2 g）および2-エトキシエタノール（250 mL）を加え、8時間還流攪拌した。室温まで冷却後、ろ過した液の溶媒を減圧除去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ゲル500 mL、ジクロロメタンで展開）で精製したところ、上記式で表される中間体13を14.9 g得た。

[0250]

[化40]



[0251] 蒸留された溶媒を抜くための側管付きジムロートを備えた100mLナスフラスコに、中間体12（3.78g）と中間体13（4.49g）とトリフルオロメタンスルホン酸銀（I）（2.17g）とトルエン（4mL）を入れ、225℃のオイルバスで1時間反応させた。反応開始10分で溶媒はすべて留去された。反応開始1.5時間で目的物のLC面積百分率値が2%しか見られなかったので、反応を止め、カラムクロマトグラフィー（ゲル600mL、トルエンのみで展開）で精製し4.46g回収した。

これに再び中間体13（3.57g）とトリフルオロメタンスルホン酸銀（I）（1.40g）およびジグリム（2mL）を加え、オイルバスを220℃として攪拌した。途中、ジイソプロピルエチルアミンを、105分後に300μL、125分後に200μL、165分後に150μLそれぞれ加えたところ、目的物の大幅な収率向上が高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析で観察された。3時間で攪拌を止め、室温まで冷却し、カラムクロマトグラフィー2回（ゲル850mL、ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1、その後ゲル600mL、トルエン／ヘキサン＝1／1で展開）により、上記式で表される化合物2を0.70g得た。

上記反応時間と目的物のLC面積百分率値（%）の関係を以下表1及び図3に示す。

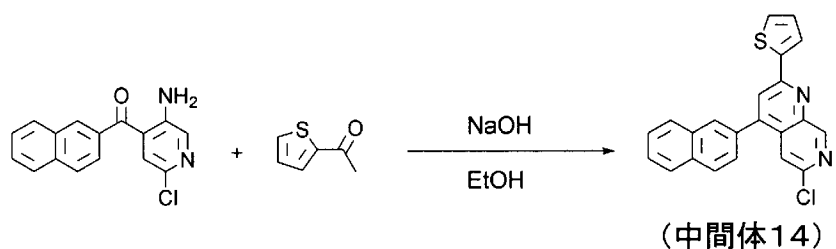
[0252] [表1]

反応時間 (分)	化合物2のLC面積百分率値 (%)
0	3
30	3
60	4
90	4
115	7
150	13
180	21

[0253] [合成例3]

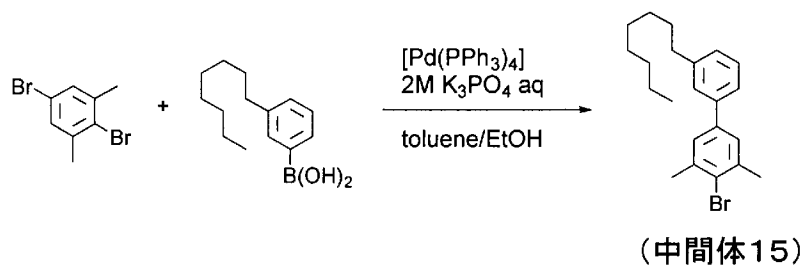
<化合物3および4の合成>

[0254] [化41]



[0255] 1 Lナスフラスコに中間体2 (6.6 g) と2-アセチルチオフエン (3.3 g) を入れ、さらに水酸化ナトリウム (28 g) のエタノール (95 mL) 溶液を加えてオイルバス (80℃) で還流しながら5.5時間攪拌した。その後、水250 mLを加え、析出物をろ過し、水200 mLおよびエタノール20 mLで3回洗浄し乾燥させたところ、上記式で表される中間体14を5.4 g得た。

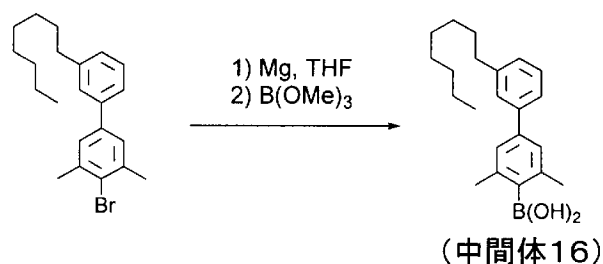
[0256] [化42]



[0257] 1 Lナスフラスコに、2,5-ジブロモ-m-キシレン (14.1 g)、m-n-オクチルフェニルボロン酸 (12.8 g)、2 Mリン酸三カリウム

水溶液（８０ｍＬ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（０．９８ｇ）、エタノール（３０ｍＬ）及びトルエン（９０ｍＬ）を入れ、オイルバス１０５℃で１．５時間撹拌した。室温まで冷却後、水相を除去し、溶媒を減圧除去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ゲル６００ｍＬ、ヘキサンのみで展開）で精製し、上記式で表される中間体１５を１８．５ｇ得た。

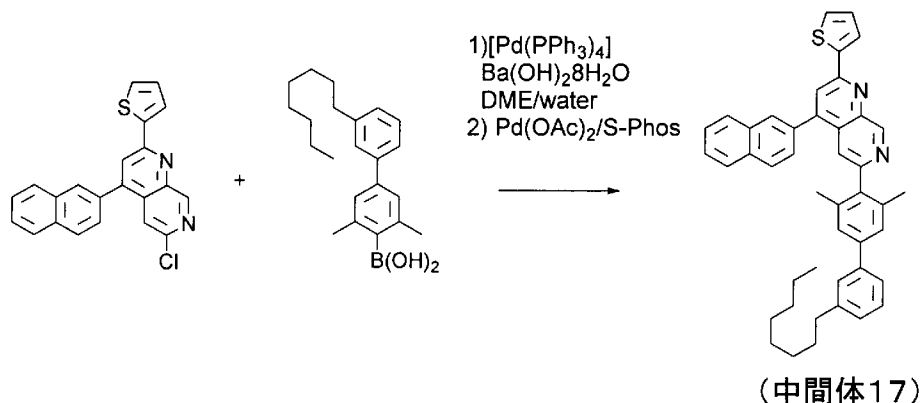
[0258] [化43]



[0259] ３００ｍＬ四つ口フラスコに、削り状マグネシウム（１．４ｇ）と乾燥テトラヒドロフラン（１０ｍＬ）およびヨウ素（１４ｍｇ）を入れ撹拌した。その後、中間体１５（１８．５ｇ）の乾燥テトラヒドロフラン（３０ｍＬ）溶液を５０分かけて室温で滴下した。その後９０分撹拌した。この反応液を、別の１Ｌナスフラスコにほう酸トリメチル（２２ｍＬ）と乾燥テトラヒドロフラン（１８０ｍＬ）を入れて内温を－３０℃としたものに３５分かけて滴下した。その後５０分かけて室温まで昇温したあと、５７℃のオイルバスで２時間撹拌した。その後、３５％塩酸２２ｍＬを水１３０ｍＬで希釈した液を加え、酢酸エチル（１５０ｍＬ１回と１００ｍＬ２回）で抽出し、ブラインで洗浄した。酢酸エチルを減圧除去した残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（４００ｍＬ、酢酸エチル／ヘキサン＝１／９、次いで同比＝１／１、その後メタノールのみ）で精製し、上記式で表される中間体１６を１２．６ｇ得た。

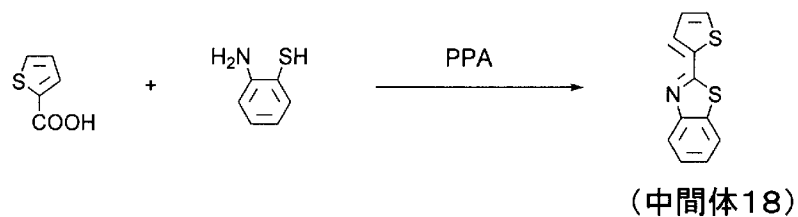
[0260]

[化44]



[0261] 1 L ナスフラスコに、中間体 14 (11.8 g)、中間体 16 (12.6 g)、水酸化バリウム 8 水和物 (17.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (1.6 g)、ジメトキシエタン (270 mL) 及び水 (100 mL) を入れ、オイルバス 90℃ で 2 時間撹拌した。その後、酢酸パラジウム (0.24 g)、2-ジシクロヘキシルホスフィノー 2', 6'-ジメトキシビフェニル (1.2 g) のテトラヒドロフラン (100 mL) 溶液を加え、さらに 2 時間撹拌した。室温まで冷却後、溶媒を減圧除去し、得られた残渣をジクロロメタン (500 mL) と水 (200 mL) で分液洗浄し、油相を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧濃縮して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ゲル 300 mL、ジクロロメタン／酢酸エチル = 1／0、次いで同比 = 9／1) で精製し、上記式で表される中間体 17 を 7.3 g 得た。

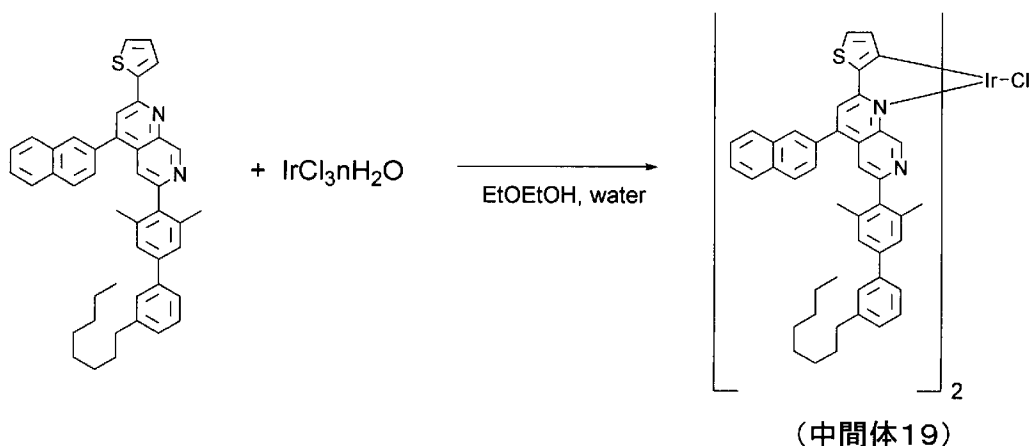
[0262] [化45]



[0263] 500 mL のセパラブルフラスコに、2-チオフェンカルボン酸 (21.9 g)、2-アミノチオフェノール (20.5 g) およびポリリン酸 (41.0 g) を入れ、150℃ のオイルバスに移し、メカニカルスターラーで 8

時間撹拌した。その後水（500 mL）およびジクロロメタン（500 mL）で分液洗浄し、硫酸マグネシウム（50 mL）で油相を乾燥し、溶媒を減圧除去して得た残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ゲル600 mL、ジクロロメタン／ヘキサン＝4／6）で精製し、上記式で表される中間体18を31.5 g得た。

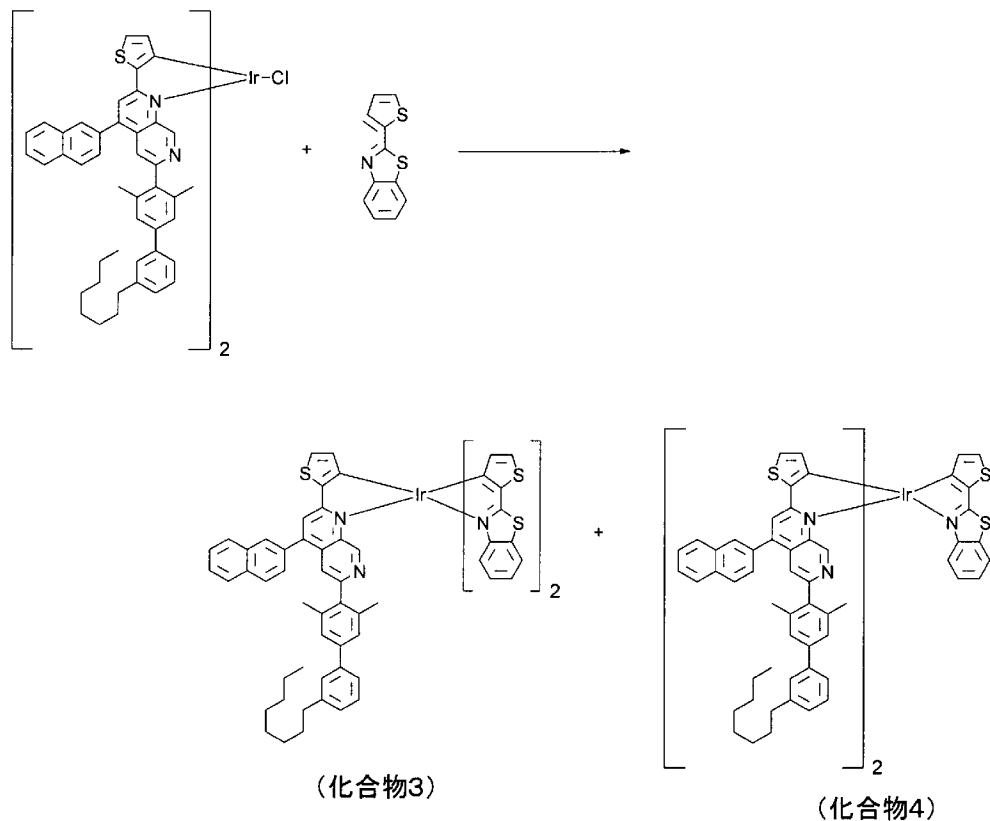
[0264] [化46]



[0265] 100 mLナスフラスコに、中間体17（6.2 g）、塩化イリジウムn水和物（1.7 g、イリジウム含量52%）、2-エトキシエタノール（30 mL）および水（5 mL）を加え、145℃のオイルバスで撹拌した。途中、蒸発する溶媒は還流せず留去した。留去した溶媒量は反応終了時10 mLであった。4.5時間後に2-エトキシエタノール（2 mL）とジイソプロピルエチルアミン（0.86 mL）を加えた。合計8.5時間反応させた。反応終了後反応液を水（150 mL）に投入し、ろ取した析出固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ゲル600 mL、ジクロロメタン／酢酸エチル＝1／0、次いで同比＝1／1）で精製し、上記式で表される中間体19を4.7 g得た。

[0266]

[化47]



[0267] 100 mL 四つ口フラスコに、中間体19 (4.7 g)、中間体18 (3.3 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (2.3 g) およびジグリム (30 mL) を入れ、135℃のオイルバスに浸し攪拌した。反応開始1.5、2.5および3.5時間後にジイソプロピルエチルアミンを(それぞれ550 μ L) 入れた。反応を5.5時間で停止させ、冷却後溶媒を減圧除去して得た残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ゲル500 mL、ジクロロメタン／ヘキサン=1／1)で精製し、上記式で表される化合物3および化合物4の混合物を得た。さらにこれらを逆相ODSシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製することにより、化合物3を0.5 g、化合物4を1.5 gそれぞれ得た。

[0268] [实施例 A 1]

本発明のイリジウム錯体化合物である化合物 1 について、以下の方法で、
発光量子収率、および最大発光波長の測定を行なった。

[0269] <発光量子収率の評価>

化合物 1 を、室温下、2-メチルテトラヒドロフラン (2 Me THF) (アルドリッチ社製、脱水、安定剤非添加) に溶解し、 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の溶液を調製した。この溶液をテフロン (登録商標) コック付きの石英セルに入れ、窒素バブリングを 20 分以上行い、室温で絶対量子収率を測定した。表 2 に結果を示す。

[0270] なお、発光量子収率 (PL 量子収率) の測定には、以下の機器を用いた。

装置：浜松ホトニクス社製 有機 EL 量子収率測定装置 C9920-02

光源：モノクロ光源 L9799-01

検出器：マルチチャンネル検出器 PMA-11

励起光：380 nm

[0271] <最大発光波長の測定>

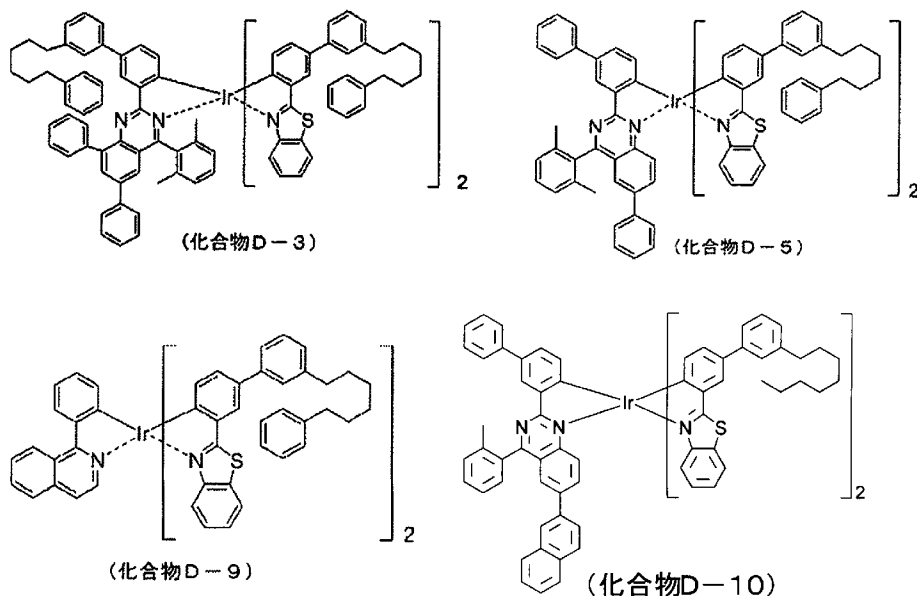
化合物 1 を、常温下で、2-メチルテトラヒドロフランに、濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以下で溶解させた溶液について、分光光度計 (浜松ホトニクス社製 有機 EL 量子収率測定装置 C9920-02) でりん光スペクトルを測定した。得られたりん光スペクトル強度の最大値を示す波長を、最大発光波長とした。

[0272] [実施例 A2～A4、比較例 A1～A3]

実施例 A1 において、化合物 1 に代えて化合物 2～4 または以下に示す化合物 D-3、化合物 D-5、化合物 D-9 または化合物 D-10 を用いた他は同様に溶液を調製し、発光量子収率、および最大発光波長を測定した。結果を表 2 に示す。なお、発光量子収率は、比較例 A1 の値を 1 とした相対値で示した。

[0273]

[化48]



[0274] [表2]

	イリジウム 錯体化合物	PL量子収率測定 2MeTHF中	
		極大波長／nm	量子収率
実施例 A 1	化合物1	650	0.69
実施例 A 2	化合物2	647	0.79
実施例 A 3	化合物3	641	1.03
実施例 A 4	化合物4	641	1.00
比較例 A 1	化合物D-3	618	1.00
比較例 A 2	化合物D-5	630	0.83
比較例 A 3	化合物D-9	612	0.60
比較例 A 4	化合物D-10	649	0.57

[0275] 表2をグラフにしたものを図2に示す。実施例A1の本発明のイリジウム錯体化合物は、最大発光波長が650nmであり、比較例A1～A3に比べ、明らかに長波長であった。また、実施例A1は、図2において、比較例A1と比較例A2のデータを結んだ線の延長線が示す650nmの時（実施例A1の極大波長）の量子効率よりも高い量子収率を示した。本発明の化合物は、比較例A1および比較例A2の最大発光波長と量子収率の直線関係から外れた高い量子収率を示しているものと言える。

[0276] <有機電界発光素子の作製>

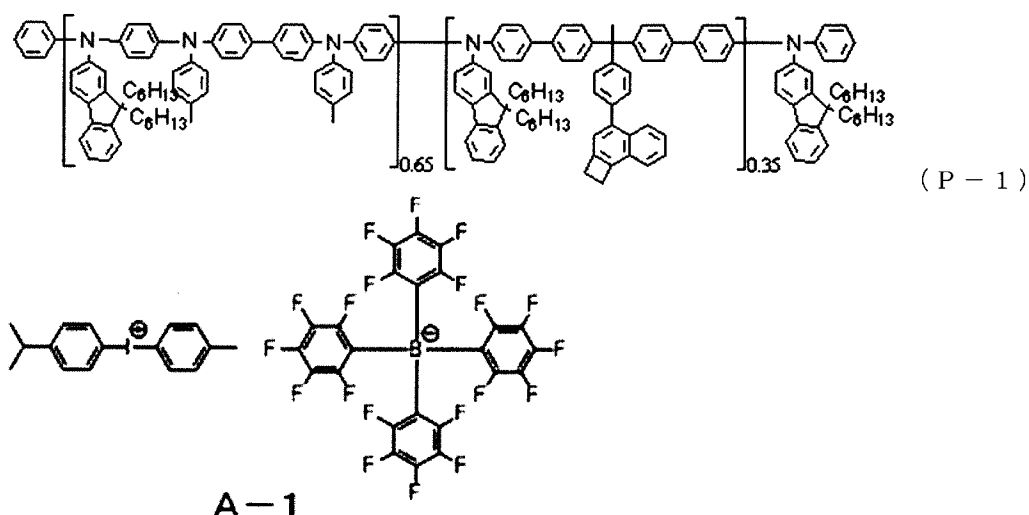
図 1 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ただし、図 1 における正孔阻止層 6 及び電子注入層 8 は形成しなかった。

[0277] [実施例 A 5]

ガラス基板 1 の上に、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 70 nm の厚さに堆積したもの (ジオマテック社製、スパッタ成膜品) を、通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。この ITO は、透明電極 2 として機能する。

[0278] 次に、下の構造式 (P-1) に示すアリールアミンポリマー、構造式 (A-1) に示す 4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートおよび安息香酸ブチルを含有する正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記条件で陽極上にスピコートにより成膜して、膜厚 40 nm の正孔注入層 3 を得た。

[0279] [化 49]



[0280] <正孔注入層形成用塗布液>

溶剤：安息香酸ブチル

塗布液濃度：P-1 2.0 質量%

: A-1 0.4 質量%

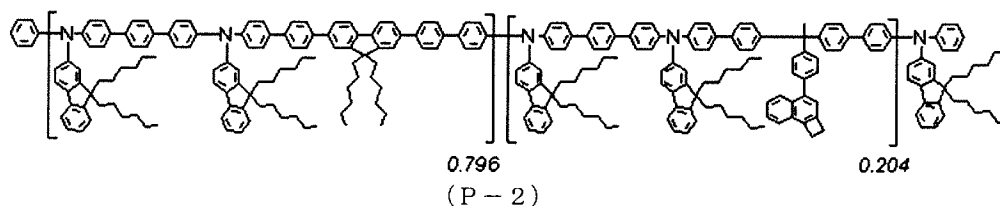
<正孔注入層3の成膜条件>

スピンコート雰囲気: 大気中

加熱条件: 大気中、240℃、1時間

[0281] 次に、下記に示す構造を有する化合物 (P-2) を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件でスピンコートにより成膜して、加熱により重合させることにより膜厚25 nmの正孔輸送層4を形成した。

[0282] [化50]



[0283] <正孔輸送層形成用塗布液>

溶剤: フェニルシクロヘキサン

塗布液濃度: 2.0 質量%

<成膜条件>

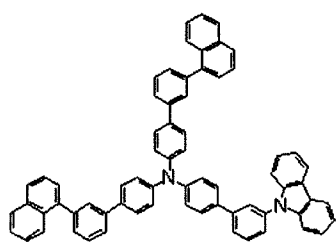
スピンコート雰囲気: 乾燥窒素中

加熱条件: 230℃、30分間 (乾燥窒素下)

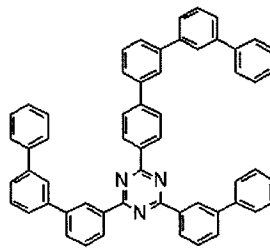
[0284] 次に、発光層を形成するにあたり、電荷輸送材料として、以下に示す、有機化合物 (H-1) 及び有機化合物 (H-2) を用い、発光材料として、イリジウム錯体化合物 (化合物1) を用いて下記に示す組成に従ってイリジウム錯体化合物含有組成物を調製し、以下に示す条件で正孔輸送層上にスピンコートすることにより膜厚84 nmの発光層を得た。

[0285]

[化51]



(H-1)



(H-2)

[0286] <発光層形成用塗布液>

溶剤：フェニルシクロヘキサン 1547重量部

発光層組成：H-1 30重量部

H-2 70重量部

化合物1 20重量部

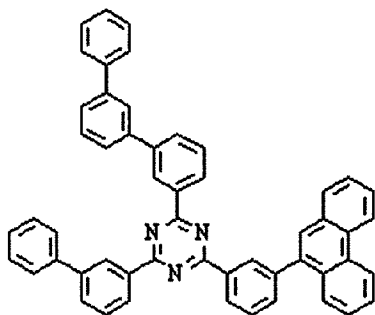
<成膜条件>

スピンコート雰囲気：乾燥窒素中

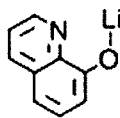
加熱条件：120℃×20分（乾燥窒素下）

[0287] ここで、発光層までを成膜した基板を、真空蒸着装置内に移し、下記に示す構造を有する有機化合物（ET-1）とLi qの2：3混合物を真空蒸着法にて蒸着速度を0.8～1.0 Å／秒の範囲で制御し、発光層5の上に積層させ、膜厚30 nmの電子輸送層7を形成した。正孔阻止層6は形成しなかった。

[0288] [化52]



(ET-1)



(Li q)

[0289] ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を別の蒸着装置に設置し、

陰極蒸着用のマスクとして2 mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプと直交するように素子に密着させた。電子注入層8は形成しなかった。

次に、陰極9としてアルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、膜厚80 nmのアルミニウム層を形成した。以上の2層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

[0290] 引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以下に記載の方法で封止処理を行った。

窒素グローブボックス中で、23 mm×23 mmサイズのガラス板の外周部に、約1 mmの幅で光硬化性樹脂30Y-437（スリーボンド社製）を塗布し、中央部に水分ゲッターシート（ダイニック社製）を設置した。この上に、陰極形成を終了した基板を、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

以上の様にして、2 mm×2 mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。

[0291] [実施例A6]

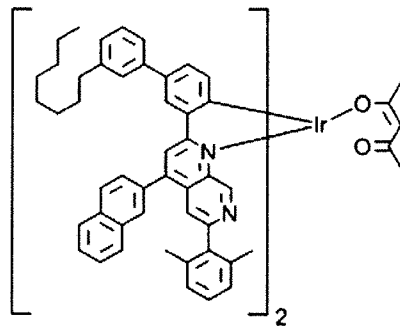
実施例A5において、発光層を形成する際に用いた化合物1を、化合物2に変更した以外は、実施例A3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0292] [比較例A5]

実施例A5において、発光層を形成する際に用いた化合物1を、下記式で表される化合物D-21に変更した以外は、実施例A3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0293]

[化53]

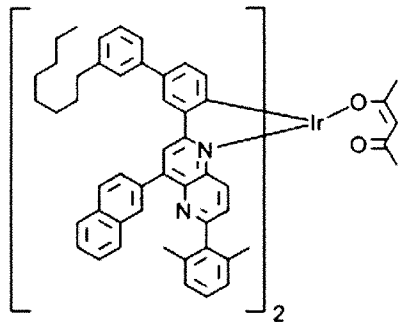


(化合物D-21)

[0294] [比較例A6]

実施例A5において、発光層を形成する際に用いた化合物1を、下記式で表される化合物D-22に変更した以外は、実施例A3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

[0295] [化54]



(化合物D-22)

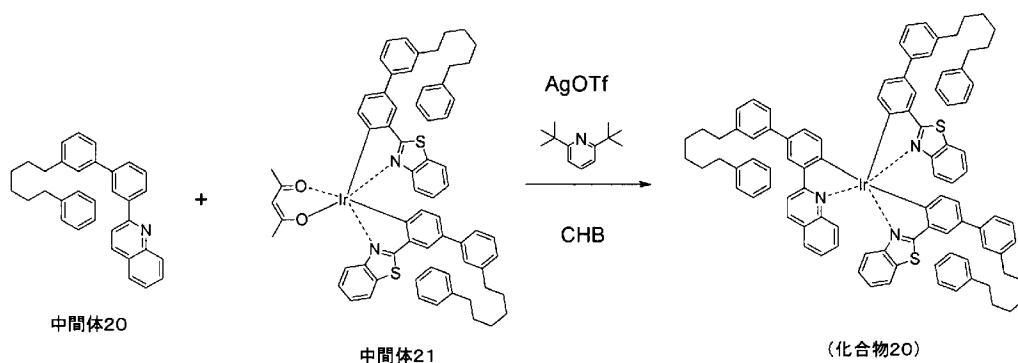
[0296] 素子特性の結果を表3に示す。比較例の化合物はいずれも対応する実施例よりも定電流駆動下における駆動寿命が短い。このことは、比較例の錯体化合物の耐久性の低さを示唆するものである。

[0297] [表3]

	初期特性					素子駆動	
	10mA通電時の			極大波長 [nm]	CIE座標		50mA/cm ² 100時間後のL/L0
	電圧 [V]	効率 L/J [cd/A]	電力効率 [lm/W]		x	y	
実施例A5	4.78	4.23	2.78	642	0.68	0.31	0.87
実施例A6	5.03	6.48	4.04	634	0.67	0.33	0.92
比較例A5	5.13	1.00	0.61	665	0.70	0.29	0.80
比較例A6	5.70	0.47	0.26	657	0.68	0.30	0.81

[0298] [実施例 B 2 - 1]

[0299] [化55]



[0300] 25 mL ナスフラスコに、上記式で表される中間体 20（72 mg）及び中間体 21（192 mg、1 eq）、トリフルオロメタンスルホン酸銀 31 mg（1 eq）並びにシクロヘキシルベンゼン 0.3 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 200℃ で約 5 分間加熱撹拌後、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン 42 mg（1 eq）を加え、オイルバス 200℃ でさらに加熱撹拌することで、上記式で表される化合物 20 を得た。

[0301] [比較例 B 1 および実施例 B 2 - 2]

25 mL ナスフラスコに、中間体 20（72 mg）、中間体 21（192 mg、1 eq）、トリフルオロメタンスルホン酸銀 31 mg（1 eq）およびシクロヘキシルベンゼン 0.3 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 200℃ で約 105 分間加熱撹拌した。ここまです比較例 B 1 とする。

さらにその直後、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン 42 mg（1 eq）を加え、オイルバス 200℃ でさらに 30 分間加熱撹拌した。合計 135 分後に LC 分析を行った。これを実施例 B 2 - 2 とする。

[0302] [比較例 B 2 および実施例 B 2 - 3]

25 mL ナスフラスコに、中間体 20（72 mg）、中間体 21（192 mg、1 eq）、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン 42 mg（1 eq）およびシクロヘキシルベンゼン 0.3 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 200℃ で約 105 分間加熱撹拌した。ここまです比較例 B 2 とする。

その直後、トリフルオロメタンスルホン酸銀 31 mg（1 eq）を加え、

オイルバス 200℃でさらに加熱攪拌した。合計 135 分後に LC 分析を行った。これを実施例 B2-3 とする。

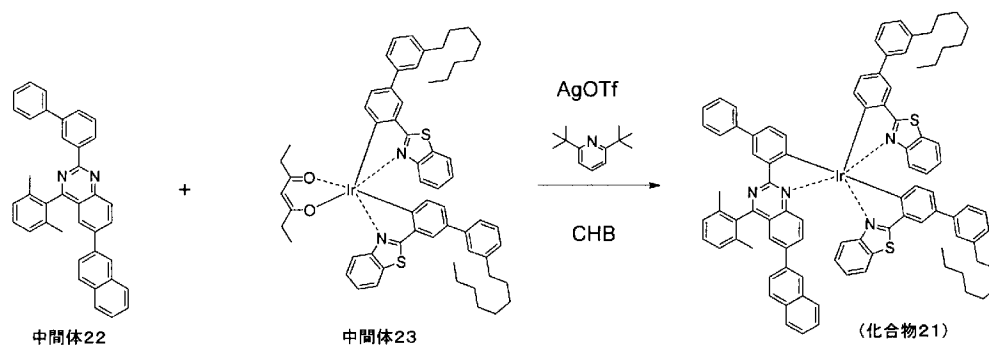
[0303] 実施例 B2-1 ~ B2-3、比較例 B1 および比較例 B2 について、化合物 20 が生成する反応を LC で追跡した。結果を表 4 および図 4 にまとめた。これらの結果は、この反応において銀 (I) 塩と有機塩基が同時に存在させることが収率の向上にきわめて効果的であることを示している。

[0304] [表4]

反応時間 (分)	化合物20の LC 面積百分率値 (%)				
	実施例B2-1	比較例B1	実施例B2-2	比較例B2	実施例B2-3
0	0	0	-	0	-
15	9	7.2	-	0	-
30	12.4	7.9	-	0.03	-
60	15.1	8.7	-	0.018	-
90	15.4	8.7	-	0.095	-
135	-	-	16	-	14.4

[0305] [実施例 B3-1]

[0306] [化56]



[0307] 25 mL ナスフラスコに、上記式で表される中間体 22 (84.5 mg) 及び中間体 23 (184 mg、1 eq)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 32 mg (1 eq) 並びにシクロヘキシルベンゼン 0.3 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 220℃で約 5 分間加熱攪拌後、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン 43 mg (1 eq) を加え、オイルバス 220℃でさらに加熱攪拌し、上記式で表される化合物 21 を得た。

[0308] [比較例 B3 および実施例 B3-2]

25 mL ナスフラスコに、中間体 22 (84.5 mg)、中間体 23 (1

84 mg、1 eq)、2, 6-ジ-tert-ブチルピリジン43 mg (1 eq) およびシクロヘキシルベンゼン0.3 mLを入れ、窒素置換した。オイルバス220℃で約65分間加熱攪拌した。ここまです比較例B3とする。

その直後、トリフルオロメタンスルホン酸銀32 mg (1 eq)を加え、オイルバス220℃でさらに加熱攪拌した。合計95分後と125分後にLC分析を行った。これを実施例B3-2とする。

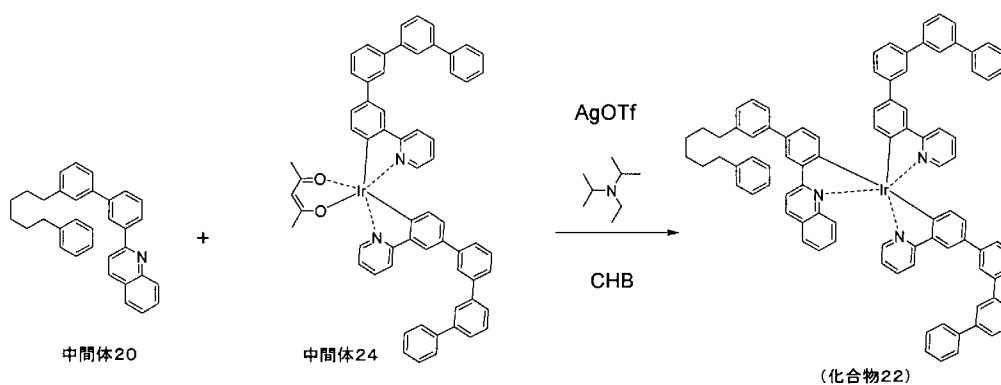
[0309] 実施例B3-1、実施例B3-2および比較例B3について、化合物21が生成する反応をLCで追跡した。結果を表5および図5にまとめた。これらの結果は、この反応において銀(I)塩と有機塩基が同時に存在させることが収率の向上にきわめて効果的であることを示している。

[0310] [表5]

反応時間(分)	化合物21のLC面積百分率値(%)		
	実施例B3-1	比較例B3	実施例B3-2
0	0	0	—
15	18.8	0.055	—
30	18.1	0.101	—
60	18.5	0.15	—
95	—	—	16
125	—	—	21.1

[0311] [実施例B4-1]

[0312] [化57]



[0313] 25 mLナスフラスコに、中間体20 (72 mg)、上記式で表される中間体24 (172 mg、1 eq)、トリフルオロメタンスルホン酸銀32 m

g (1.5 eq) およびシクロヘキシルベンゼン 0.5 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 200℃ で約 5 分間加熱撹拌後、ジイソプロピルエチルアミン 42 mg (1 eq) を加え、オイルバス 220℃ でさらに加熱撹拌し、上記式で表される化合物 22 を得た。

[0314] [比較例 B4 および実施例 B4-2]

25 mL ナスフラスコに、中間体 20 (72 mg)、中間体 24 (172 mg、1 eq)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 32 mg (1.5 eq) およびシクロヘキシルベンゼン 0.5 mL を入れ、窒素置換した。オイルバス 200℃ で約 60 分間加熱撹拌した。ここまです比較例 B4 とする。

さらにその直後、ジイソプロピルエチルアミン 42 mg (1 eq) を加え、オイルバス 220℃ でさらに 30 分間加熱撹拌した。合計 90 分後に LC 分析を行った。これを実施例 B4-2 とする。

[0315] 実施例 B4-1、実施例 B4-2 および比較例 B4 について、化合物 22 が生成する反応を LC で追跡した。結果を表 6 および図 6 にまとめた。これらの結果は、この反応において銀(I)塩と有機塩基が同時に存在させることが収率の向上にきわめて効果的であることを示している。

[0316] [表6]

反応時間(分)	化合物22のLC面積百分率値(%)		
	実施例B4-1	比較例B4	実施例B4-2
0	0	0	-
15	10.5	7.4	-
30	11.6	8.2	-
60	11.3	7.9	-
90	-	-	10.8

[0317] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2016 年 10 月 5 日出願の日本特許出願（特願 2016-197202）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0318] 本発明は、有機電界発光素子をはじめとする有機デバイス用の材料のほか、有機電界発光素子が使用される各種の分野、例えば、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯、照明装置等の分野において、好適に使用することが出来る。

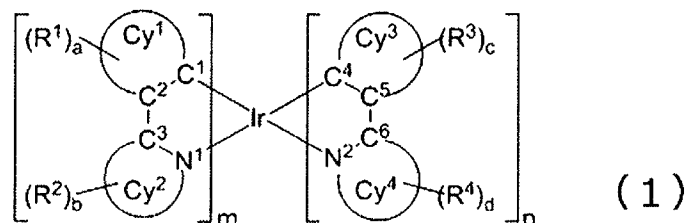
符号の説明

- [0319]
- 1 基板
 - 2 陽極
 - 3 正孔注入層
 - 4 正孔輸送層
 - 5 発光層
 - 6 正孔阻止層
 - 7 電子輸送層
 - 8 電子注入層
 - 9 陰極
 - 10 有機電界発光素子

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるイリジウム錯体化合物。

[化1]



[式（１）において、I rはイリジウム原子を表す。

環C y¹は炭素原子C¹およびC²を含む芳香環または複素芳香環を表し、

環C y²は炭素原子C³および窒素原子N¹を含む下記式（２）～式（５）のいずれか１で表される構造を表し、

環C y³は炭素原子C⁴およびC⁵を含む芳香環または複素芳香環を表し、

環C y⁴は炭素原子C⁶および窒素原子N²を含む複素芳香環を表す。

前記環C y¹～環C y⁴がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

mは１～３の整数であり、nは０～２の整数であり、

m + n = 3である。

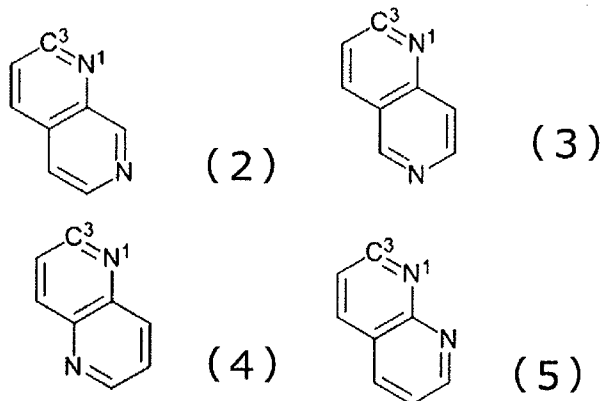
R¹～R⁴はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表す。

R¹～R⁴がそれぞれ複数個存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

a、cおよびdは、それぞれ前記環C y¹、環C y³および環C y⁴に置換しうる基の最大数の整数であり、

bは５である。]

[化2]



[請求項2] 前記式(1)における環C_y¹、環C_y³および環C_y⁴の環を構成する原子数がそれぞれ5以上30以下である、請求項1に記載のイリジウム錯体化合物。

[請求項3] 前記式(1)におけるR¹～R⁴がそれぞれ独立して、水素原子、F、CN、炭素数1以上30以下の、直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基、炭素数5以上60以下の芳香族基、または炭素数5以上60以下の複素芳香族基である、請求項1又は2に記載のイリジウム錯体化合物。

[請求項4] 前記式(1)における環C_y¹および環C_y³が、それぞれ独立して、ベンゼン環またはナフタレン環である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のイリジウム錯体化合物。

[請求項5] 前記式(1)における環C_y⁴がイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環またはナフチリジン環である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のイリジウム錯体化合物。

[請求項6] 常温下、2-メチルテトラヒドロフランに濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以下で溶解させた溶液が示すりん光スペクトルの最大発光波長が

620nm以上である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のイリジウム錯体化合物。

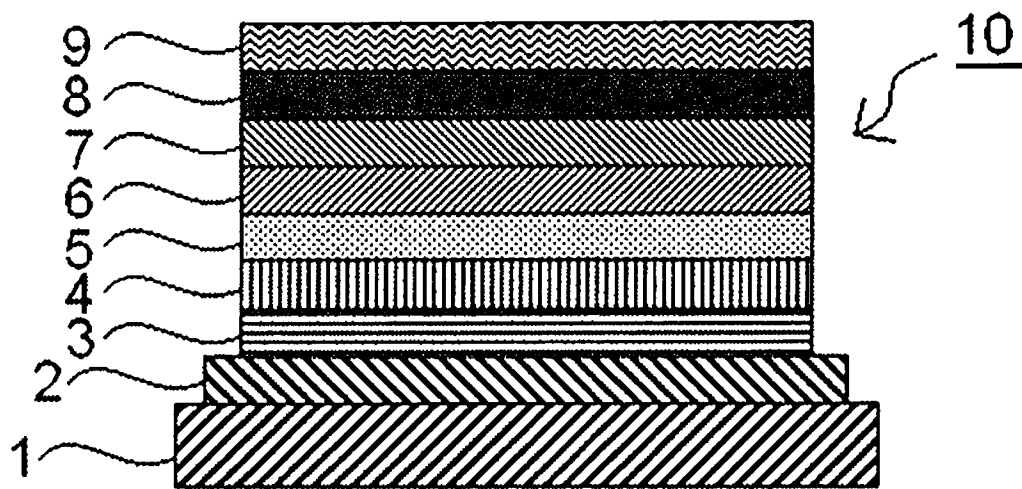
[請求項7] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載のイリジウム錯体化合物および有機溶剤を含有する組成物。

[請求項8] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載のイリジウム錯体化合物を含有する有機電界発光素子。

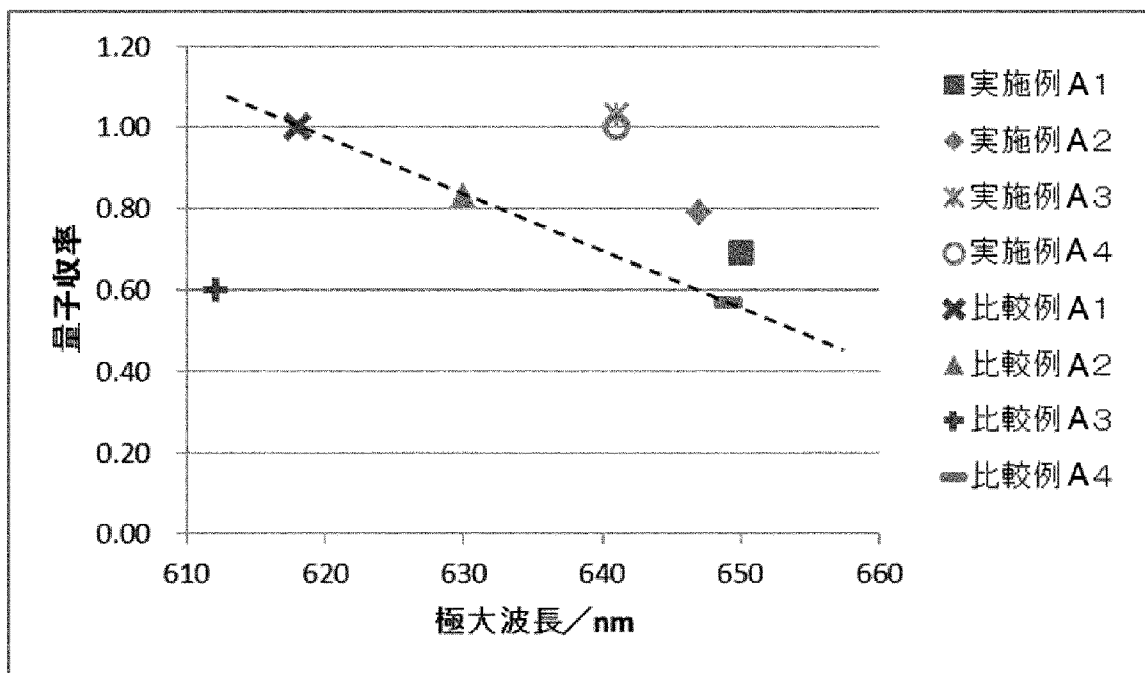
[請求項9] 請求項8に記載の有機電界発光素子を有する表示装置。

[請求項10] 請求項8に記載の有機電界発光素子を有する照明装置。

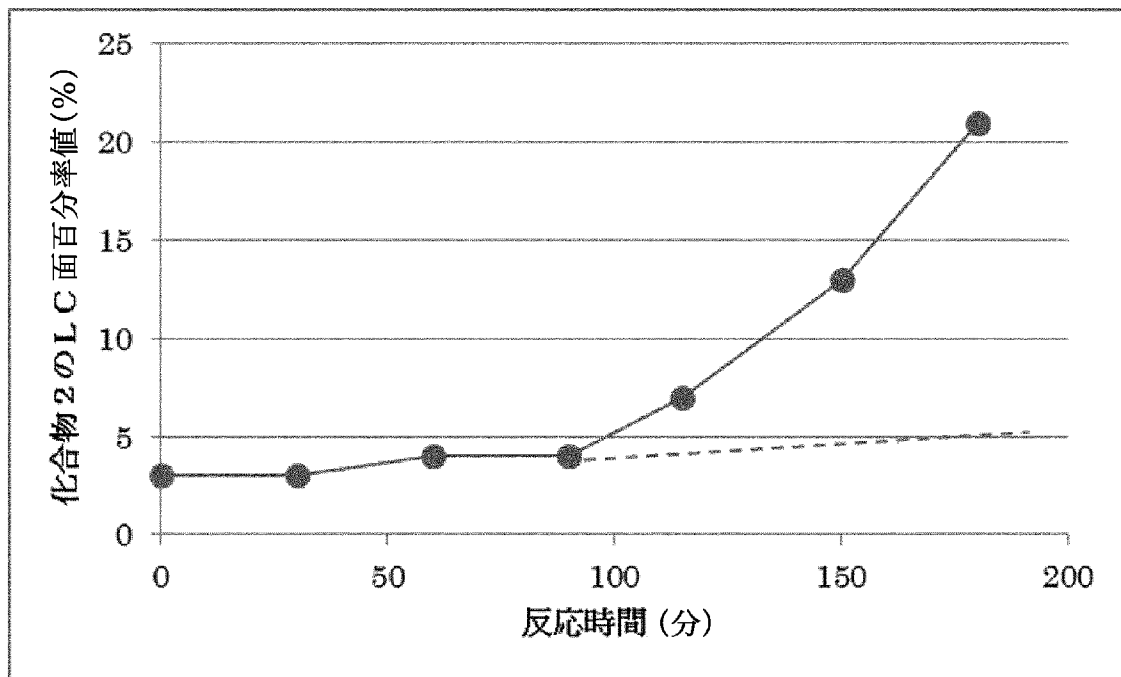
[図1]



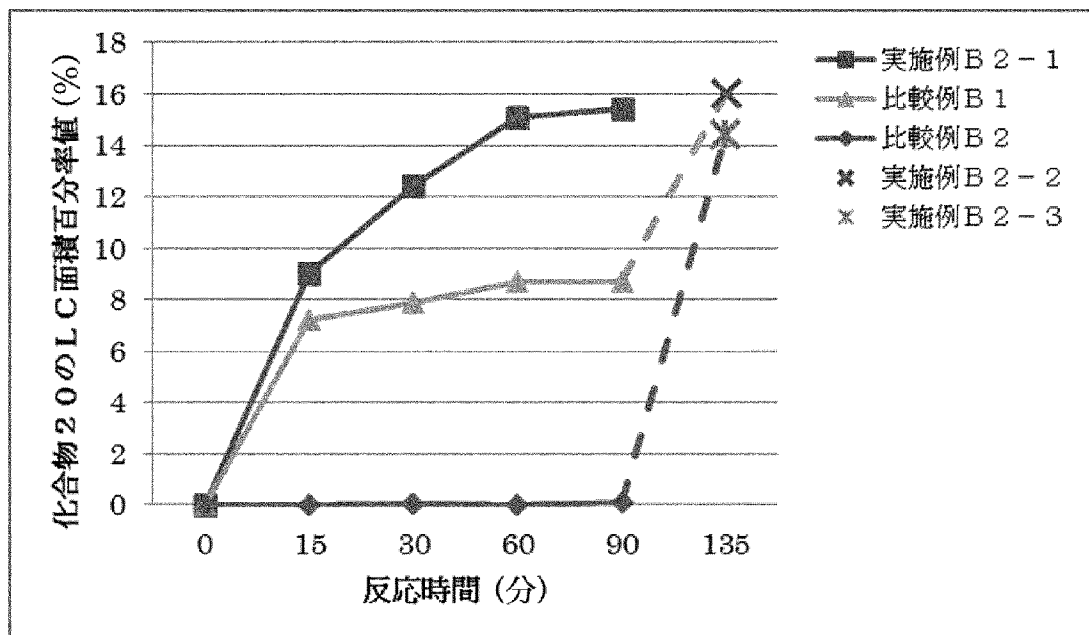
[図2]



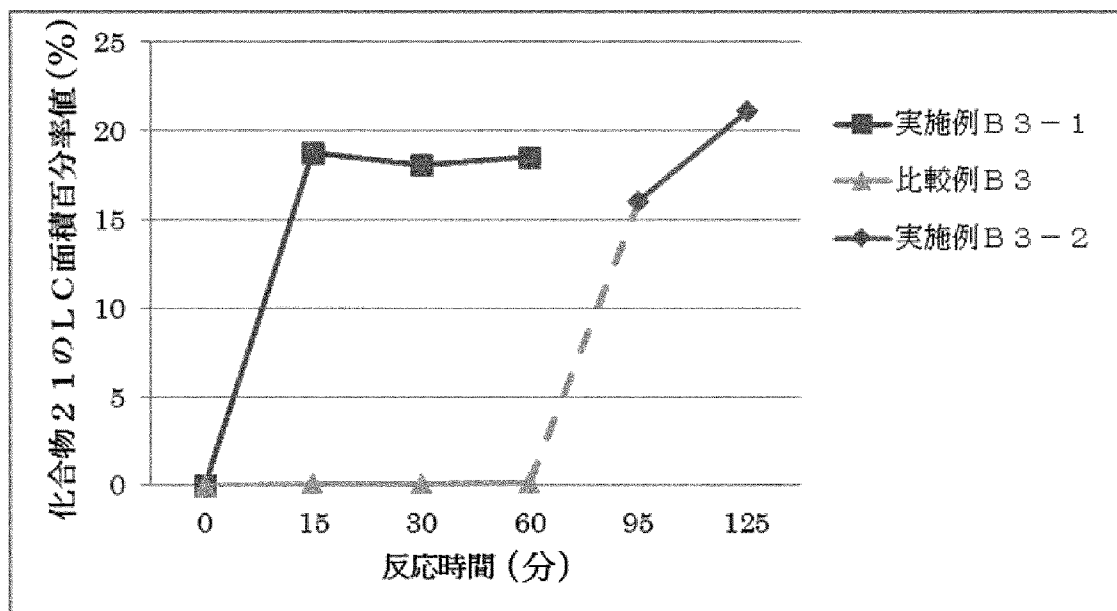
[図3]



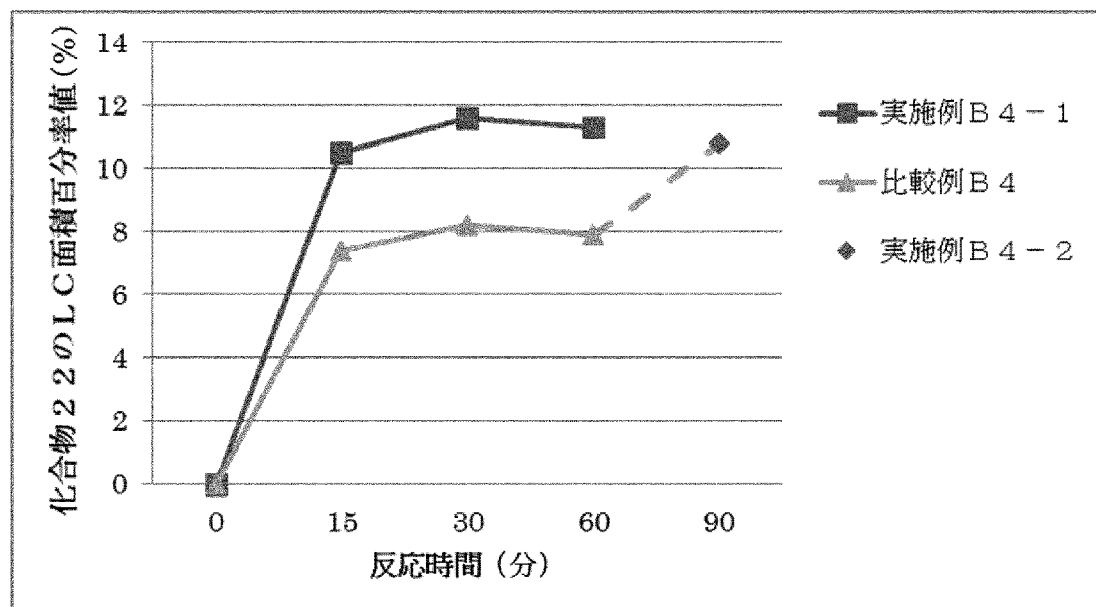
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07F15/00 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i, H01L27/32 (2006.01) i,
H01L51/50 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07F15/00, C09K11/06: H01L27/32, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-120762 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 11 May 2006, claims, paragraphs [0103], [0209], examples, table 2, etc. (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December 2017 (06.12.2017)

Date of mailing of the international search report
19 December 2017 (19.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-530982 A (MERCK PATENT GMBH) 29 October 2015, claims, examples, etc. & JP 2016-523273 A & US 2015/0171348 A1, claims, examples & US 2016/0204358 A1 & WO 2014/023377 A2 & WO 2015/000546 A1 & EP 2882763 A1 & EP 3016959 A1 & TW 201425318 A & CN 104520308 A & KR 10-2015-0039846 A & CN 105377863 A & KR 10-2016-0027161 A	1-10
Y	JP 2016-64998 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 April 2016, claims, examples, etc. (Family: none)	1-10
X	JP 2011-49512 A (FUJIFILM CORP.) 10 March 2011, claims, paragraph [0092], examples, etc. & JP 4474493 B & US 2012/0126692 A1, claims, paragraph [0139], examples & WO 2011/013843 A1 & TW 201107451 A & KR 10-2012-0018231 A	1-10
Y		1-10
A	JP 2013-35822 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INST.) 21 February 2013, claims, examples, etc. & US 2013/0033172 A1, claims, examples & TW 201307364 A & CN 102911212 A	1-10
A	WO 2015/087961 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 18 June 2015, claims, examples, etc. & US 2016/0293866 A1, claims, examples & EP 3081571 A1 & CN 105814069 A & KR 10-2016-0101908 A & TW 201529590 A	1-10
A	JP 2002-105055 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 10 April 2002, claims, examples, etc. (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F15/00, C09K11/06, H01L27/32, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-120762 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2006.05.11, 特許請求の範囲、【0103】、【0209】、実施例、 表2等（ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.12.2017

国際調査報告の発送日

19.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高橋 直子

4H

4507

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-530982 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2015. 10. 29, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 2016-523273 A & US 2015/0171348 A1, Claims, Examples & US 2016/0204358 A1 & WO 2014/023377 A2 & WO 2015/000546 A1 & EP 2882763 A1 & EP 3016959 A1 & TW 201425318 A & CN 104520308 A & KR 10-2015-0039846 A & CN 105377863 A & KR 10-2016-0027161 A	1-10
Y	JP 2016-64998 A (住友化学株式会社) 2016. 04. 28, 特許請求の範囲、 実施例等 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2011-49512 A (富士フイルム株式会社) 2011. 03. 10, 特許請求の	1-10
Y	範囲、【0092】、実施例等 & JP 4474493 B & US 2012/0126692 A1, Claims, 【0139】, Examples & WO 2011/013843 A1 & TW 201107451 A & KR 10-2012-0018231 A	1-10
A	JP 2013-35822 A (財団法人工業技術研究院) 2013. 02. 21, 特許請求 の範囲、実施例等 & US 2013/0033172 A1, Claims, Examples & TW 201307364 A & CN 102911212 A	1-10
A	WO 2015/087961 A1 (三菱化学株式会社) 2015. 06. 18, 請求の範囲、 実施例等 & US 2016/0293866 A1, Claims, Examples & EP 3081571 A1 & CN 105814069 A & KR 10-2016-0101908 A & TW 201529590 A	1-10
A	JP 2002-105055 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 04. 10, 特許 請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-10