(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/024889 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071277

(22) 国際出願日: 2013 年 8 月 6 日(06.08.2013)

(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 2012-176097 2012 年 8 月 8 日(08.08.2012) JP
特願 2012-196543 2012 年 9 月 6 日(06.09.2012) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(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: 石橋 孝一(ISHIBASHI Koichi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 長山 和弘(NAGAYAMA Kazuhiro); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 小松 英司(KOMATSU Hideji); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 飯田 宏一朗(IIDA Koichiro); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒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 栄光特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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)）

WO 2014/024889 A1

(54) **Title**: IRIDIUM COMPLEX COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING IRIDIUM COMPLEX 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、並びに該化合物を含む組成物、有機電界発光素子、表示装置及び照明装置

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: an iridium complex compound which emits red light; a composition which contains the iridium complex compound and a solvent; an organic electroluminescent element which is produced using the compound or the composition and has a long service life and excellent electrical durability; and a display device and a lighting device, each of which uses the organic electroluminescent element. The present invention relates to an iridium complex compound which has a 2-phenyl quinazoline skeleton and a specific substituent.

(57) 要約: 本発明は、赤色に発光するイリジウム錯体化合物、該イリジウム錯体化合物及び溶媒を含む組成物、前記化合物又は該組成物を用いて作製した、駆動寿命が長く電気的耐久性に優れた有機電界発光素子、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２－フェニルキナゾリン骨格及び特定の置換基を有するイリジウム錯体化合物溶媒に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

イリジウム錯体化合物、並びに該化合物を含む組成物、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、赤色に発光する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含む表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、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」と称することもある。）を利用する各種電子デバイスが実用化されつつある。有機ＥＬ素子は、印加電圧が低く消費電力が小さく、面発光であり、三原色発光も可能であることから、照明やディスプレイへの適用が盛んに検討されている。そのためにも発光効率の改善が求められる。

発光効率の改善としては、例えば、ホールと電子の再結合によって生成する一重項励起子と三重項励起子との生成比が１：３であることを利用して、有機ＥＬ素子の発光層に燐光発光材料を利用することが提案されている。燐光発光材料としては、例えば、ビス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ２’）イリジウムアセチルアセトナート（Ｉｒ（ｐｐｙ）$_2$（ａｃａｃ））や、トリス（２－フェニルピリジナト－Ｎ，Ｃ２’）イリジウム（Ｉｒ（ｐｐｙ）$_3$）をはじめとした、オルトメタル化イリジウム錯体化合物が広く知られている。

[0003] このような燐光発光材料を使用して有機ＥＬ素子を形成する方法としては、主に真空蒸着法が利用されている。しかし通常、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故、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、かつ、これら素子から

なる照明やディスプレイのパネルの大型化が極めて難しかった。

[0004] 一方、有機ＥＬ素子は、塗布法により成膜し、層を形成していくことも可能である。塗布法では、真空蒸着法に比べて安定した層を容易に形成できるため、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。

ここで塗布法による成膜のためには、層に含まれる有機材料が有機溶媒に溶解しやすいことが必要である。通常、用いられる有機溶媒としては、例えばトルエンのような低沸点で低粘度の溶媒が使用される。このような溶媒と有機材料とを含む組成物を用いることにより、スピンコート法などにより容易に成膜することができる。また、有機溶媒については、塗布膜の均一性や作業上の安全性の観点から、フェニルシクロヘキサンのような、揮発性が低く、引火点が高い有機溶媒が工業的にはより好ましく使用される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２００６－２９０７８１号公報

特許文献2：国際公開第２００４／０２６８８６号

特許文献3：米国特許出願公開第２００７／０１２２６５５号明細書

特許文献4：中国特許出願公開第１０１８９９２９６号明細書

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，２０１２年，２２号，６８７８－６８８４頁.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来蒸着成膜法に使用されてきた、フェニル（イソ）キノリン系赤色発光燐光材料、例えば特許文献１に記載の化合物Ｉｒ（ｐｉｑ）$_3$やＩｒ（ｐｑ）$_3$及び特許文献２に記載のＩｒ（ＦＭｐｉｑ）$_3$は、有機溶媒に対する溶解度が低く、また、特許文献２に記載のＩｒ（ｎＨｅｘｐｉｑ）$_3$

は、湿式成膜後の化合物の安定性が悪く、湿式成膜法に用いることが難しかった。また、フェニルキナゾリン系赤色発光燐光材料についても開示されているものの、特許文献３、４に記載の化合物は有機溶媒に対する溶解性については言及されておらず、また、非特許文献１に記載の化合物は駆動寿命が短く、電気的耐久性の向上が求められていた。

[0008] 本発明は、上記課題を解決した赤色に発光するイリジウム錯体化合物の提供、駆動寿命が長く電気的耐久性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課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、２－フェニルキナゾリン配位子と特定の置換基を含むイリジウム錯体化合物は赤色に発光し、該イリジウム錯体化合物を用いた有機電界発光素子は、駆動寿命が長くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記［１］～［１４］に存する。

［１］下記式（１）で表されるイリジウム錯体化合物。

[0010] [化1]

$$Ir(L^1)_m(L^2)_n(L^3)_{3-m-n} \quad (1)$$

[0011] ［式（１）において、Ｉｒはイリジウム原子を表す。Ｌ^1～Ｌ^{3}は有機配位子を表し、それぞれＩｒと結合する。ｍは１～３の整数であり、ｎは０～２の整数であり、ｍ＋ｎは３以下である。ただし、Ｌ^1～Ｌ^{3}のうち少なくとも１つは、下記式（２）で表される部分構造を少なくとも１つ含み、かつ、Ｌ^{1}は、下記式（３）で表される配位子を表す。なお、Ｌ^1～Ｌ^{3}のうち少なくとも１つが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。］

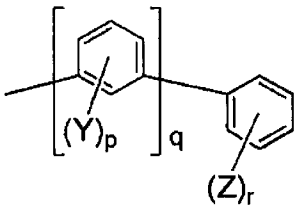
[0012] [化2]

$$Ar^1—X \quad (2)$$

[0013] ［式（２）において、Ａｒ^{1}は炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し

、Ｘは、炭素数５～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数４～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または下記式（２－１）で表される置換基を表す。］

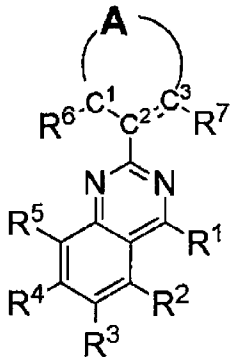
[0014] [化3]



(2-1)

[0015] ［式（２－１）において、Ｙは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｙが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｚは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基を表し、Ｚが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｐは０～４の整数、ｑは２～１０の整数、ｒは０～５の整数を表す。］

[0016] [化4]



(3)

[0017] ［式（３）において、環Ａは、炭素原子Ｃ[1]、Ｃ[2]、及びＣ[3]を含む、６員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。環Ａ上の水素原子は、それ

ぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよい。また、環Ａに結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。

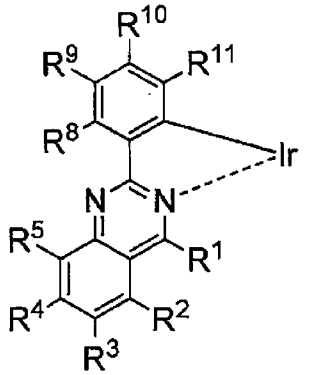
[0018] Ｒ[1]～Ｒ[7]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、式（１）におけるＩｒと、Ｒ[6]またはＲ[7]とが結合を形成する。]

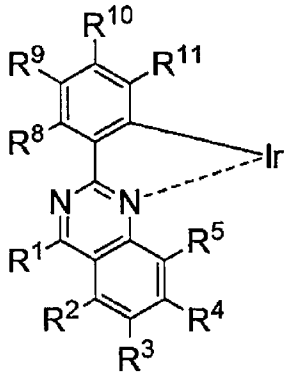
[0019] ［２］前記式（１）におけるＬ[1]とイリジウム原子との結合様式が下記式（３－１）または（３－２）で表される、前項［１］に記載のイリジウム錯体化

合物。

[0020] [化5]



(3-1)



(3-2)

[0021] [式（３－１）及び（３－２）において、Ｒ[1]～Ｒ[5]は前記式（３）におけるＲ[1]～Ｒ[5]とそれぞれ同義である。Ｒ[8]～Ｒ[11]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０

であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、R^8～R^{11}は、隣り合うR^8～R^{11}と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。］

［0022］［３］前記式（１）におけるL^1とイリジウム原子との結合様式が前記式（３－１）で表される、前項［２］に記載のイリジウム錯体化合物。

［４］前記式（１）におけるL^1とイリジウム原子との結合様式が前記式（３－２）で表される、前項［２］に記載のイリジウム錯体化合物。

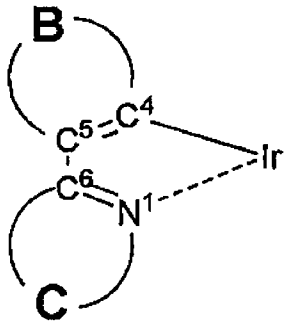
［５］前記式（３）におけるR^1が、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で表される、前項［１］～［４］のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

［６］前記式（３）におけるR^5が、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換

の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で表される、前項［１］～［５］のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

［７］前記式（１）におけるL^2が下記式（４）で表される配位子であり、ｎが１または２である、前項［１］～［６］のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

[0023] [化6]



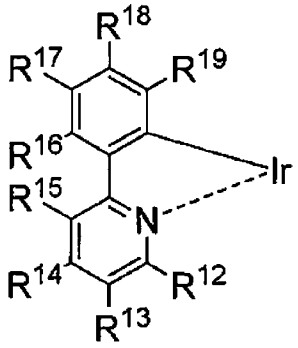
(4)

[0024] ［式（４）において、環Ｂは、炭素原子C^4及びC^5を含む６員環または５員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、環Ｃは、炭素原子C^6及び窒素原子N^1を含む６員環または５員環の芳香族複素環を表す。環Ｂ及び環Ｃ上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよい。また、環Ｂ及び環Ｃにそれぞれ結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。］

［８］前記式（１）におけるL^2が下記式（４－１）で表される配位子である、前項［７］に記載のイリジウム錯体化合物。

[0025]

［化7］



(4-1)

［0026］［式（４－１）において、Ｒ12～Ｒ19は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、Ｒ12～Ｒ15、及び、Ｒ16～Ｒ19は、それぞれ隣り合うＲ12～Ｒ15、及び、Ｒ16～Ｒ19と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。また、Ｒ15とＲ16とが炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル

基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。]

[0027] ［９］前記式（１）におけるL^2が、前記式（２）で表される部分構造を含む、前項［７］または［８］に記載のイリジウム錯体化合物。

［１０］前項［１］～［９］のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物及び溶媒を含む組成物。

［１１］陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも１層の有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層のうち少なくとも１層が、前項［１］～［９］のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子。

［１２］前項［１１］に記載のイリジウム錯体化合物を含む有機層が、前項［１０］に記載の組成物を用いて形成された層である、有機電界発光素子。

［１３］前項［１１］または［１２］に記載の有機電界発光素子を用いた表示装置。

［１４］前項［１１］または［１２］に記載の有機電界発光素子を用いた照明装置。

発明の効果

[0028] 本発明のイリジウム錯体化合物は赤色に発光し、該イリジウム錯体化合物を含む組成物はポットライフが長く、前記錯体化合物又は前記組成物を用いて作製する有機電界発光素子は駆動寿命が長く電気的耐久性が高く有用であり、該有機電界発光素子は表示装置ならびに照明装置として有用である。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]図１は本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 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。

＜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）で表されることを特徴とする。

[0031] [化8]

$$Ir(L^1)_m(L^2)_n(L^3)_{3-m-n} \quad (1)$$

[0032] 式（１）において、Ｉｒはイリジウム原子を表す。Ｌ^1～Ｌ^{3}は有機配位子を表し、それぞれＩｒと結合する。ｍは１～３の整数であり、ｎは０～２の整数であり、ｍ＋ｎは３以下である。ただし、Ｌ^1～Ｌ^{3}のうち少なくとも１つは、下記式（２）で表される部分構造を少なくとも１つ含み、かつ、Ｌ^{1}は、下記式（３）で表される配位子を表す。なお、Ｌ^1～Ｌ^{3}のうち少なくとも１つが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。

式（２）で表される部分構造は、Ｌ^1～Ｌ^{3}いずれの配位子が有していてもよいが、耐久性の観点からＬ^{2}が有していることがより好ましい。すなわちｎが１以上であることが好ましい。

[0033] [化9]

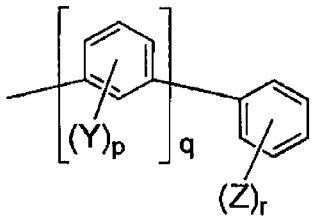
$$Ar^1—X \quad (2)$$

[0034] 式（２）において、Ａｒ^{1}は炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｘは、炭素数５～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数４～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または下記式（２－１）で表される置換基を表す。

なお、本明細書において（ヘテロ）アリール基、（ヘテロ）アラルキル基、（ヘテロ）アリールオキシ基とは、それぞれヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアラルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリールオキシ基を表す。「ヘテロ原子を含んでいてもよ

い」とは、アリール基、アラルキル基又はアリールオキシ基の主骨格を形成する炭素原子のうち１又は２以上の炭素原子がヘテロ原子に置換されていることを表し、ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等が挙げられ、中でも耐久性の観点から窒素原子が好ましい。

[0035] [化10]



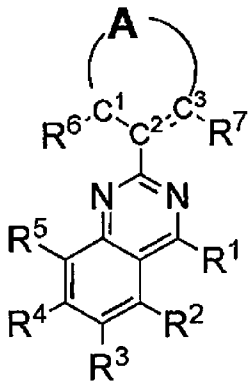
(2-1)

[0036] 式（２－１）において、Ｙは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｙが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｚは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基を表し、Ｚが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｐは０～４の整数、ｑは２～１０の整数、ｒは０～５の整数を表す。

ｐ、ｒは水素原子を置換する置換基の数を表し、合成の簡便性の観点から、それぞれ０または１が好ましく、０がさらに好ましい。ｑは、ｍ－フェニレンの数を表し、有機溶媒に対する溶解性、耐久性の観点から、２～１０が好ましく、２～５がさらに好ましい。

[0037]

[化11]



(3)

[0038] 式（３）において、環Ａは、炭素原子Ｃ[1]、Ｃ[2]、及びＣ[3]を含む、６員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。

６員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環等が挙げられ、耐久性および合成の観点から、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環が好ましく、中でも、ベンゼン環、ピリジン環がより好ましく、ベンゼン環がさらに好ましい。

環Ａ上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよい。

[0039] また、環Ａに結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。

そのような環の具体例としては、フルオレン環、ナフタレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、クリセン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環、テトラヒドロナフタレン環、キノリン環

、キナゾリン環、キノキサリン環、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環等が挙げられ、中でも、フルオレン環、ナフタレン環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザトリフェニレン環が好ましい。

[0040] Ｒ[1]～Ｒ[7]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、式（１）におけるＩｒと、Ｒ[6]またはＲ[7]とが結合を形成する。

[0041] ＜Ａｒ[1]＞

Ａｒ[1]は炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基とは、１個の遊離原子価を有する、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基の両方を意味する。

具体例としては、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、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、

フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、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、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、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、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、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等の基が挙げられる。

量子収率及び耐久性の観点から、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、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、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環が好ましく、中でも、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ピリジン環がさらに好ましい。

[0042] ここで、本発明において、遊離原子価とは、有機化学・生化学命名法（上）（改定第２版、南江堂、１９９２年発行）に記載のとおり、他の遊離原子価と結合を形成できるものを言う。すなわち、例えば、「１個の遊離原子価を有するベンゼン環」はフェニル基のことを言い、「２個の遊離原子価を有するベンゼン環」はフェニレン基のことを言う。

[0043] ＜Ｘ＞

Ｘは、炭素数５～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数４～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または前記式（２－１）で表される置換基を表す。

耐久性の観点から、炭素数５～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、または前記式（２－１）で表される置換基のいずれかであることが好ましく、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、または前記式（２－１）で表される置換基であることがより好ましい。

[0044] 炭素数５～２０のアルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および

分岐のアルキル基、環状のアルキル基などであり、より具体的には、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、イソペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。中でも、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基などの直鎖のアルキル基が好ましい。

[0045] 炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基を構成する水素原子の一部が（ヘテロ）アリール基で置換された基のことを指し、より具体的には、１－フェニル－１－エチル基、クミル基、５－フェニル－１－ペンチル基、６－フェニル－１－ヘキシル基、７－フェニル－１－ヘプチル基、テトラヒドロナフチル基などが挙げられる。中でも、５－フェニル－１－ペンチル基、６－フェニル－１－ヘキシル基、７－フェニル－１－ヘプチル基が好ましい。

[0046] 炭素数４～２０のアルコキシ基の具体例としては、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。中でも、ヘキシルオキシ基が好ましい。

炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、４－メチルフェニルオキシ基等が挙げられる。中でも、フェノキシ基が好ましい。

[0047] ＜Ｙ、Ｚ＞

Ｙは、水素原子の置換基を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｙが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

Ｚは、水素原子の置換基を表し、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基を表し、Ｚが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよ

い。

[0048] Ｙ及びＺにおける炭素数１～２０のアルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基などであり、より具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－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、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ｔ－ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基等の直鎖のアルキル基が好ましい。

[0049] Ｙ及びＺにおける炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基を構成する水素原子の一部が（ヘテロ）アリール基で置換された基のことを指し、より具体的には、１－フェニル－１－エチル基、クミル基、３－フェニル－１－プロピル基、４－フェニル－１－ブチル基、５－フェニル－１－ペンチル基、６－フェニル－１－ヘキシル基、７－フェニル－１－ヘプチル基、４－フェニル－１－シクロヘキシル基、テトラヒドロナフチル基などが挙げられる。中でも、５－フェニル－１－ペンチル基、６－フェニル－１－ヘキシル基、７－フェニル－１－ヘプチル基が好ましい。

[0050] Ｙ及びＺにおける炭素数１～２０のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。中でも、ヘキシルオキシ基が好ましい。

Ｙ及びＺにおける炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、４－メチルフェニルオキシ基等が挙げられる。中でも、フェノキシ基が好ましい。

Ｙにおける炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基の具体例としては、＜Ａｒ[1]＞の項で説明したものと同様である。

[0051] ＜Ｌ[1]＞

本発明のイリジウム錯体化合物は、前記式（１）のＬ[1]として前記式（３）

で表される配位子を含む。

R^1～R^7は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。

耐久性の観点から、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがより好ましく、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがさらに好ましい。

また、R^1については、耐久性の観点から、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがより好ましく、炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがさらに好ましい。さらに、R^5については、立体障害から所望の錯体化合物を得られやすいため、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがより好ましく、炭素数１～２０のアルキル基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることがさらに好ましい。

[0052] 炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオ

キシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基の具体例は、前記＜Ｙ、Ｚ＞の項及び＜Ａｒ[1]＞の項にて説明したものと同様である。

アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルフェニル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ｔ－ブチルジフェニルシリル基等が挙げられ、中でもトリイソプロピルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ｔ－ブチルジフェニルシリル基が好ましい。

[0053] アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基の具体例としては、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられ、中でもトリフェニルシリル基が好ましい。

炭素数２～２０のアルキルカルボニル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、カプロイル基、デカノイル基、シクロヘキシルカルボニル基等が挙げられ、中でもアセチル基、ピバロイル基が好ましい。

[0054] 炭素数７～２０のアリールカルボニル基の具体例としては、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基等が挙げられ、中でもベンゾイル基が好ましい。

炭素数２～２０のアルキルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基等が挙げられ、中でもジメチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基が好ましい。

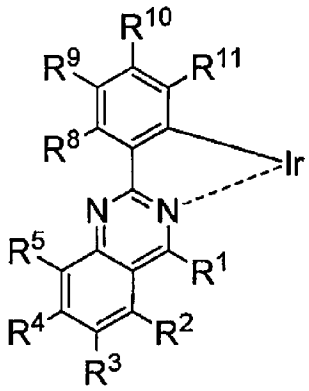
炭素数６～２０のアリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ（４－トリル）アミノ基、ジ（２，６－ジメチルフェニル）アミノ基等が挙げられ、中でもジフェニルアミノ基、ジ（４－トリル）アミノ基が好ましい。

[0055] これらＲ[1]～Ｒ[7]の基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、

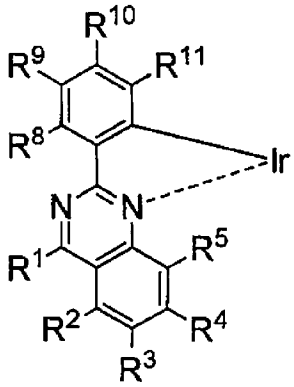
アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0056] 前記式（１）中、式（３）で表されるＬ[1]は、下記式（３－１）または（３－２）で表される、Ｉｒと結合している配位子であることが好ましい。

[0057] [化12]



(3-1)



(3-2)

[0058] Ｒ[1]～Ｒ[5]は前記式（３）におけるＲ[1]～Ｒ[5]とそれぞれ同義である。

Ｒ[8]～Ｒ[11]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリー

ルオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0059] また、R^8～R^{11}は、隣り合うR^8～R^{11}と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。

そのような環の具体例としては、フルオレン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環等が挙げられ、中でも、フルオレン環、ナフタレン環が好ましい。

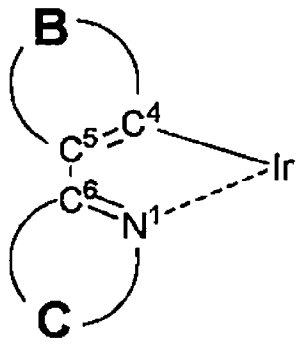
これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0060] ＜Ｌ[2]、Ｌ[3]＞

本発明におけるイリジウム錯体化合物における有機配位子Ｌ[2]、Ｌ[3]に特に制限は無いが、好ましくは１価の２座配位子であり、より好ましくは下記式（４）で表される。

[0061] [化13]



(4)

[0062] 式（４）において、環Ｂは、炭素原子Ｃ[4]及びＣ[5]を含む６員環または５員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、環Ｃは、炭素原子Ｃ[6]及び窒素原子Ｎ[1]を含む６員環または５員環の芳香族複素環を表す。

６員環または５員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環としては、ベンゼン環、ピリジン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環等が挙げられ、中でもベンゼン環、ピリジン環が好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。６員環または５員環の芳香族複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等が挙げられ、中でもピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、オキサゾール環、チアゾール環が好ましく、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環がさらに好ましい。

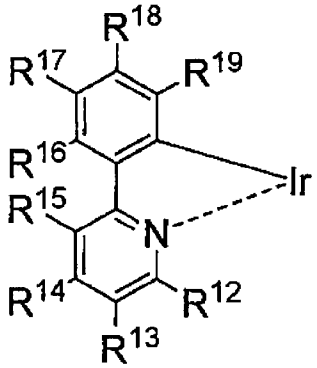
[0063] 環Ｂ及び環Ｃ上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０

のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよく、中でも、フッ素原子、炭素数１～２０のアルキル基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていることが好ましい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0064] また、環Ｂ及び環Ｃにそれぞれ結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。そのような環の具体例としては、フルオレン環、ナフタレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、クリセン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環、テトラヒドロナフタレン環、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、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環等が挙げられる。中でも、フルオレン環、ナフタレン環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザトリフェニレン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環が好ましい。

[0065] また、Ｌ[2]は下記式（４－１）で表される配位子であることが好ましい。

[0066] [化14]



(4-1)

[0067] 式（４－１）において、Ｒ[12]～Ｒ[19]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～

４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数が３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数が３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。

中でも、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基であることが好ましい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0068] これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0069] また、R^{12}～R^{15}、及び、R^{16}～R^{19}は、それぞれ隣り合うR^{12}～R^{15}、及び、R^{16}～R^{19}と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。また、R^{15}とR^{16}とが炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。

そのような環の具体例としては、カルボリン環、ジアザカルバゾール環、キノリン環、イソキノリン環、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環等が挙げられ、中でも、キノリン環、イソキノリン環、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環が好ましい。

[0070] これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のア

ルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。これらの置換基の具体例は、前項までに説明したものと同様である。

[0071] ＜分子量＞

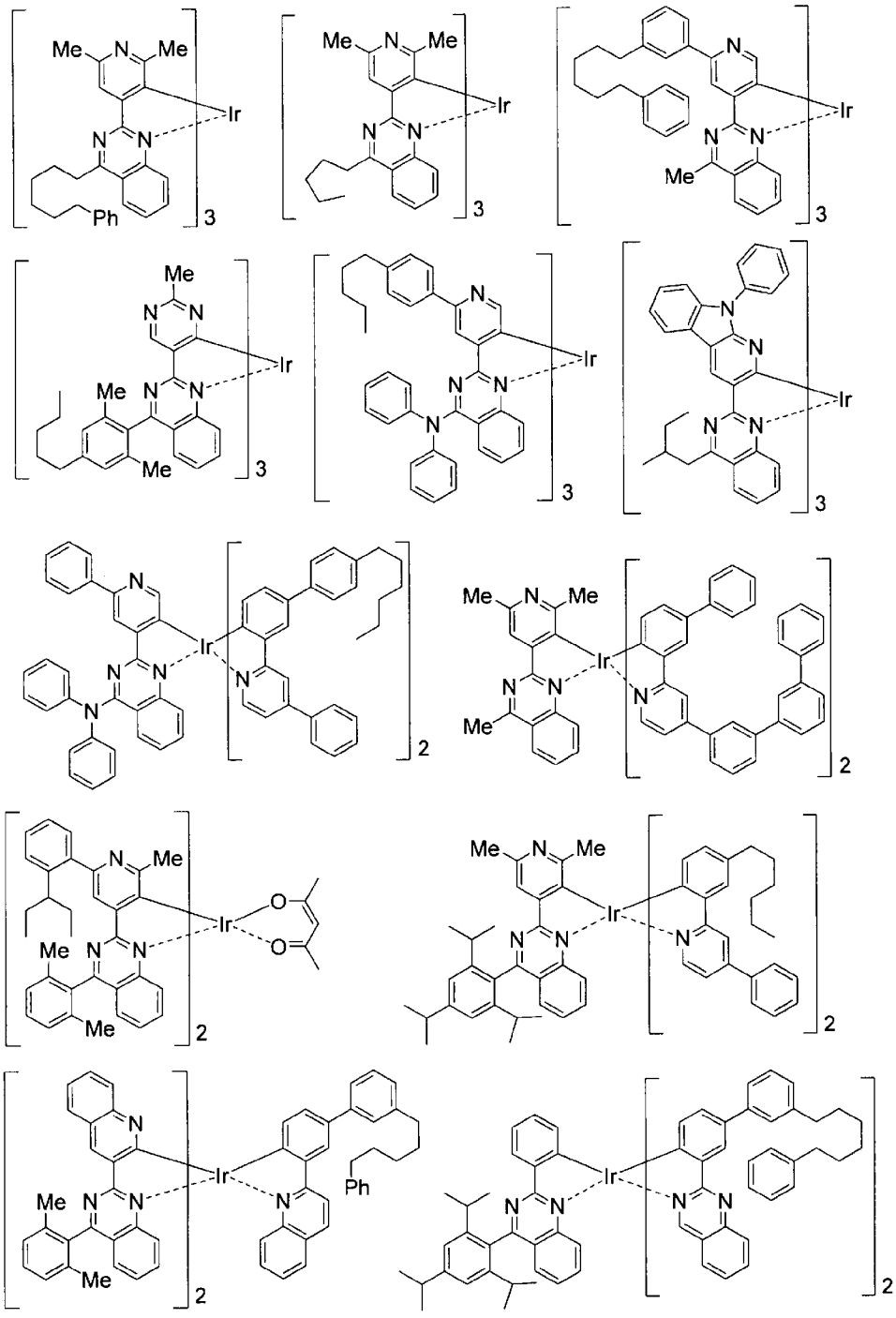
本発明のイリジウム錯体化合物の分子量は、錯体の安定性の高さから、通常６００以上、好ましくは９００以上、通常３０００以下、好ましくは２０００以下であるが、本発明のイリジウム錯体化合物を側鎖に含む高分子化合物にも好適に用いることができる。

[0072] ＜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。なお本明細書において、Ｍｅはメチル基、Ｅｔはエチル基、Ｐｈはフェニル基をそれぞれ表す。

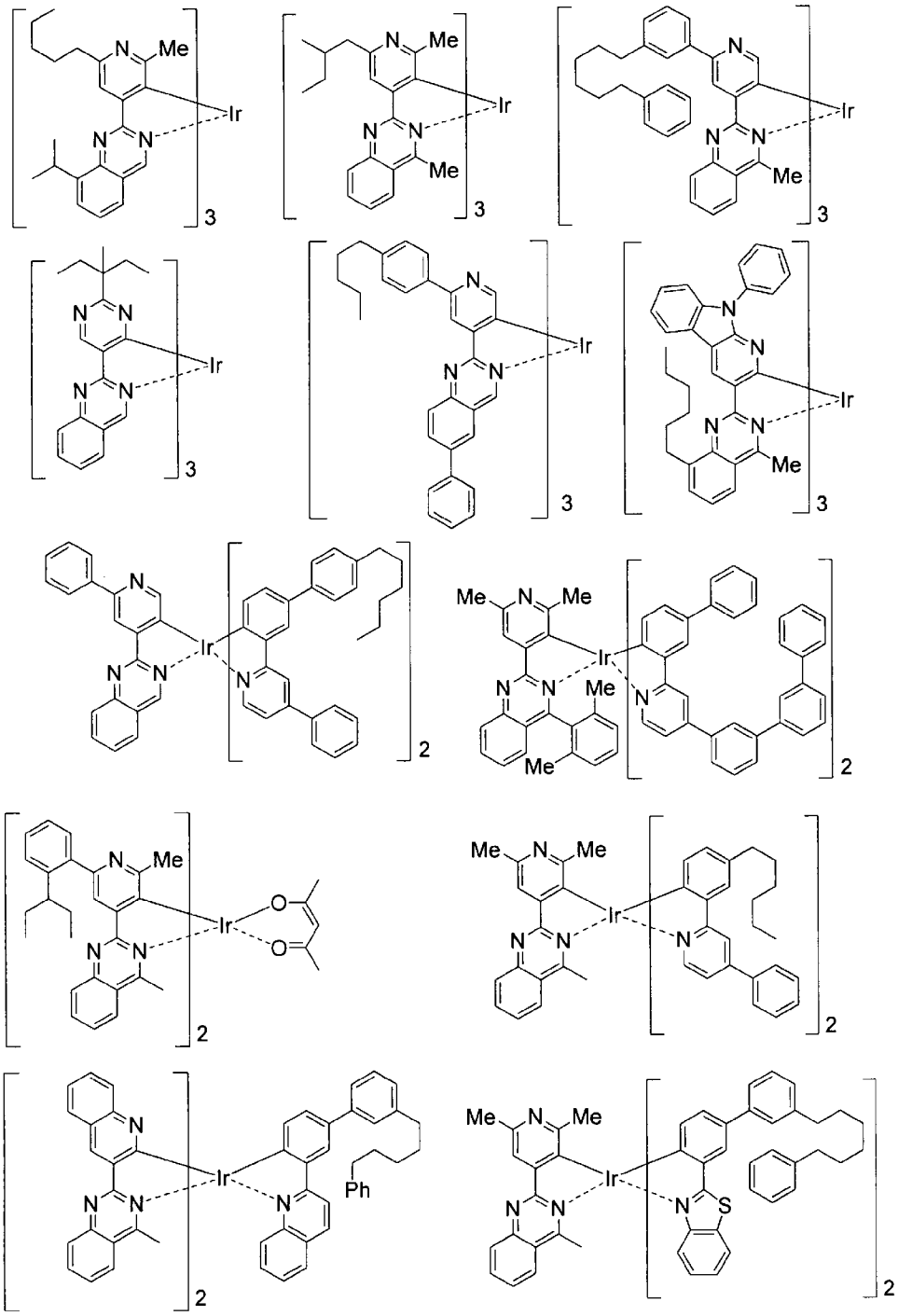
[0073]

[化15]



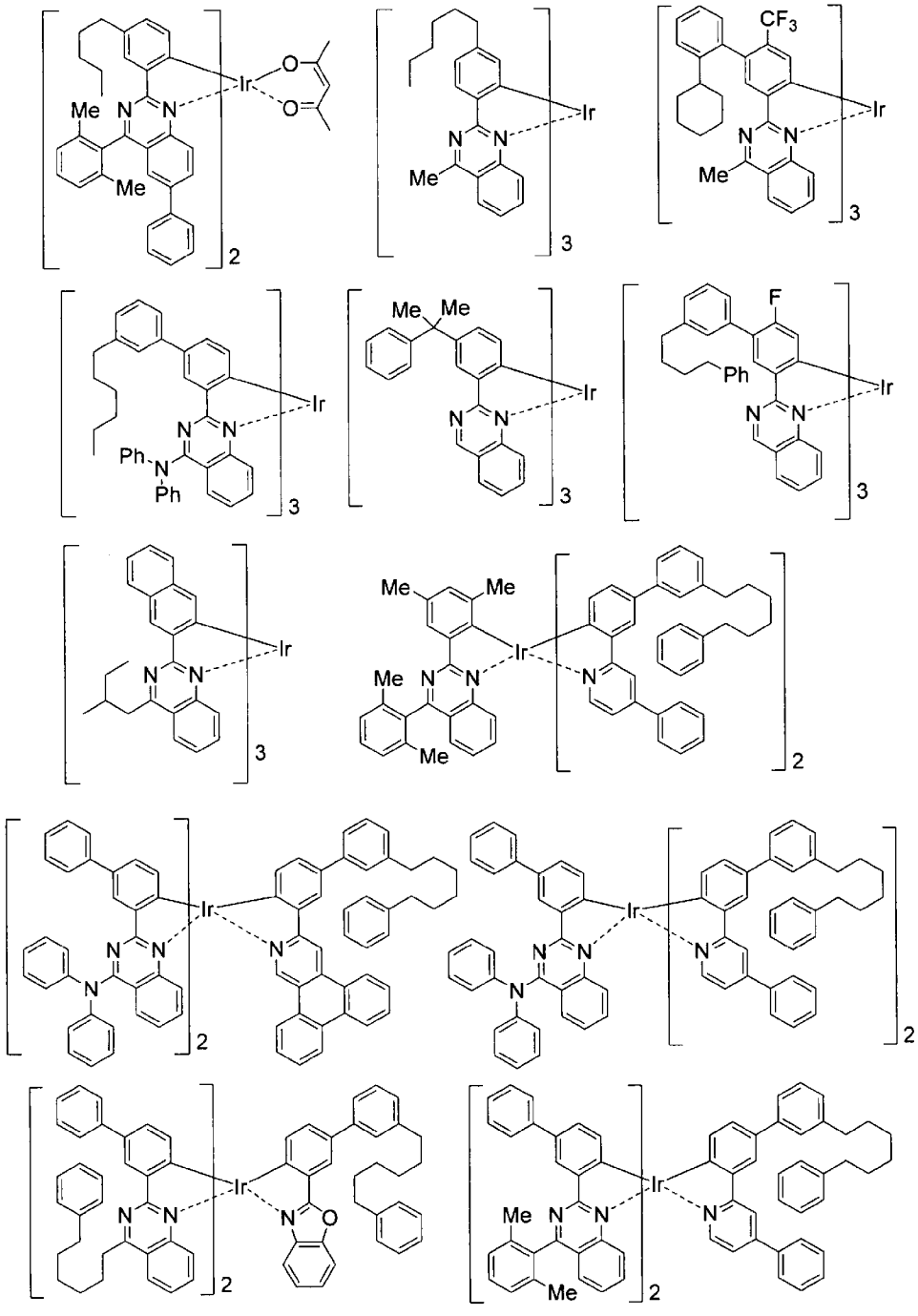
[0074]

[化16]



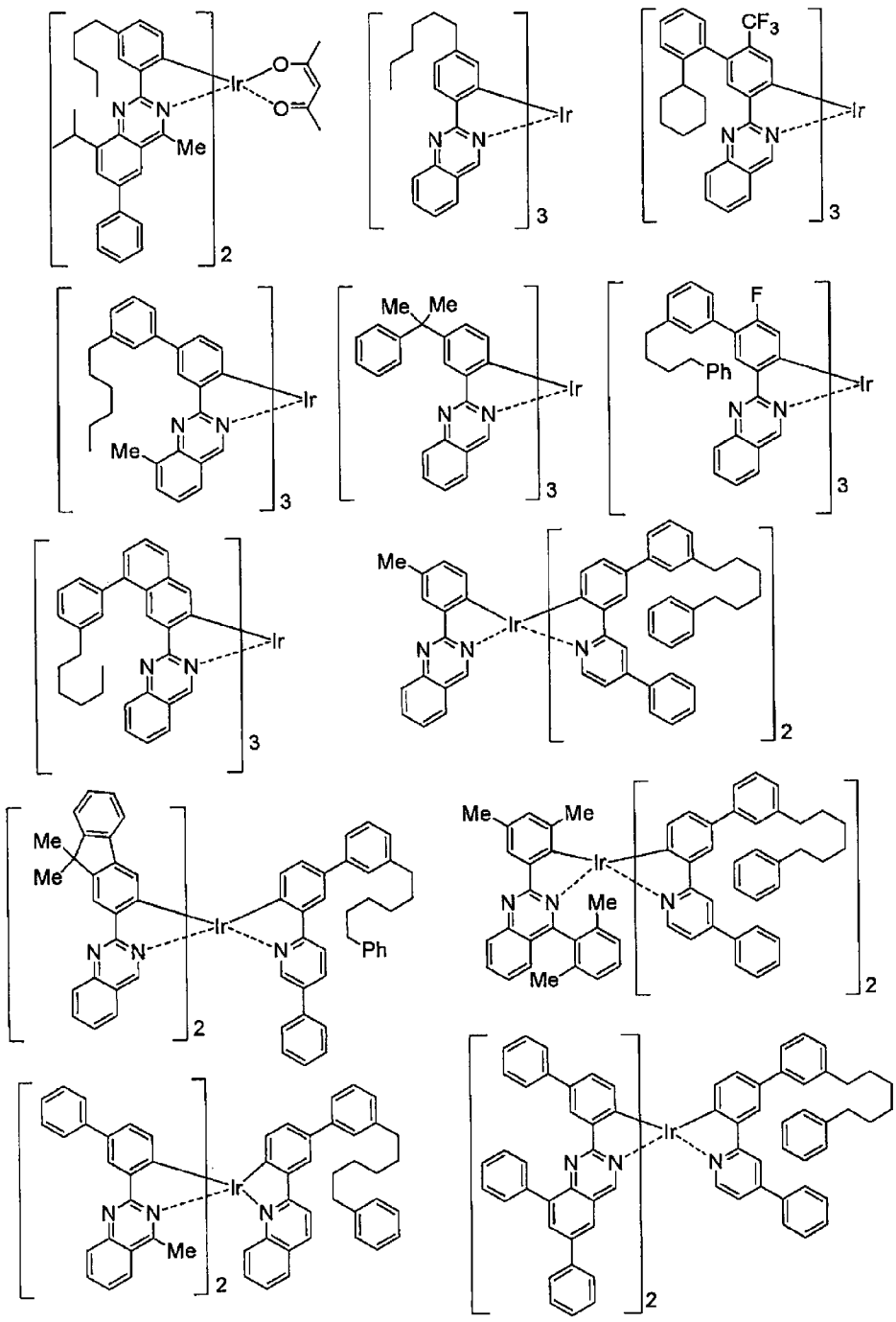
[0075]

[化17]



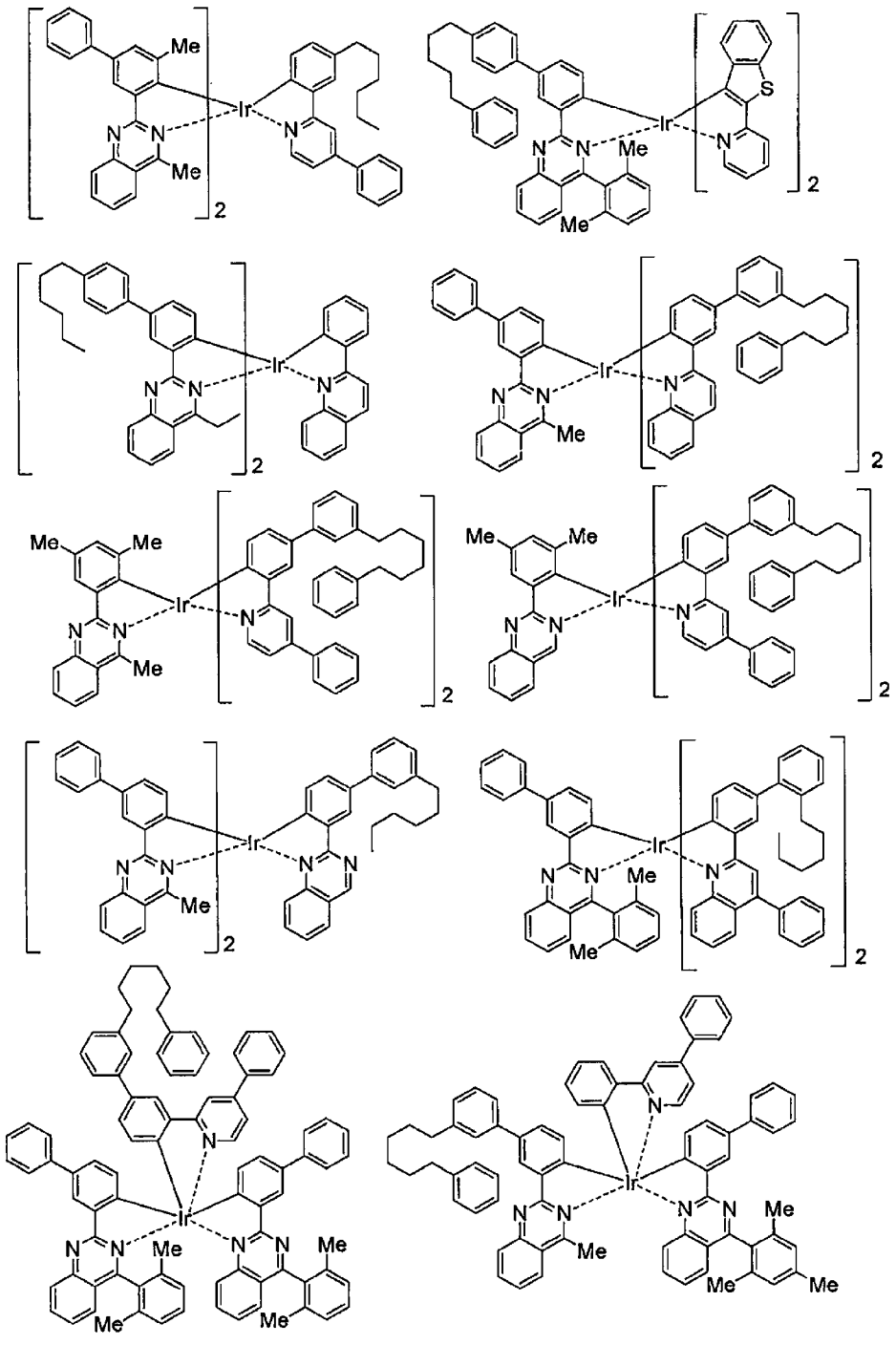
[0076]

[化18]



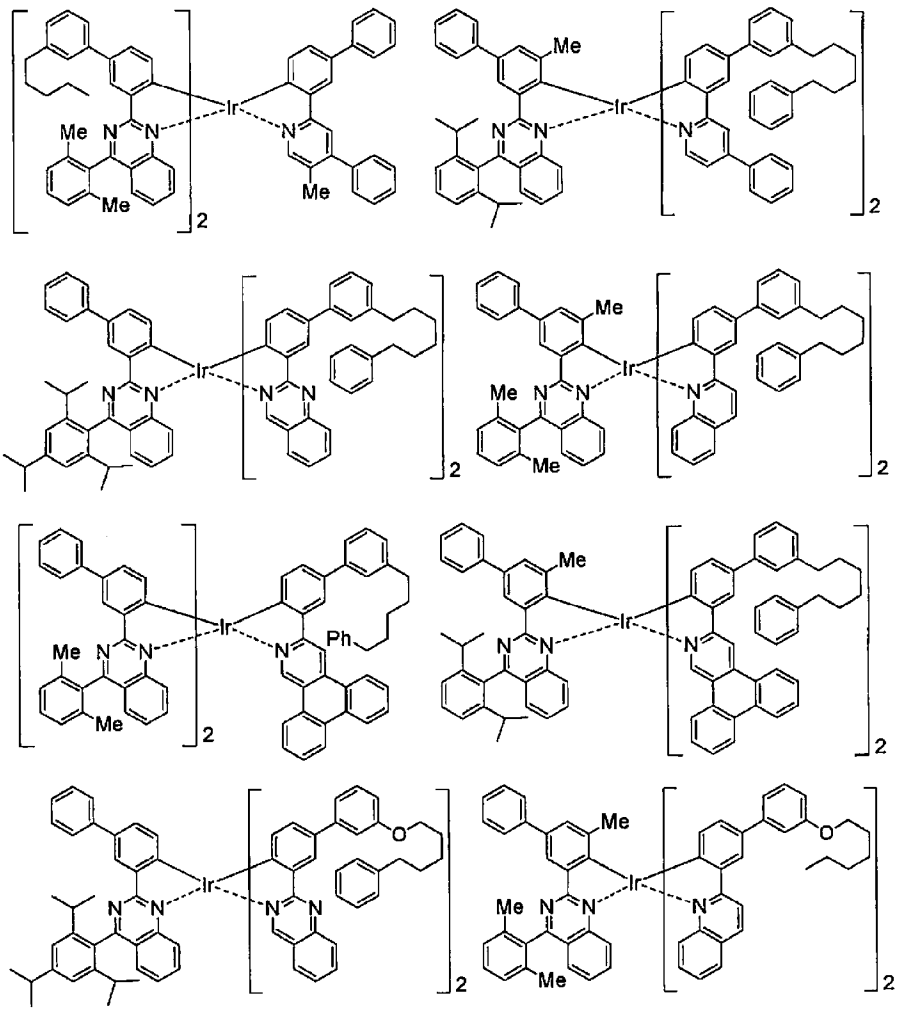
[0077]

[化19]



[0078]

[化20]



[0079] ＜構造上の特徴＞

本発明のイリジウム錯体化合物は、赤色に発光し、この化合物を含む組成物を用いて塗布法により作製した有機電界発光素子は駆動寿命が長く電気的耐久性が高いという効果を奏する。本効果を奏する理由については、構造上の特徴から以下の通りと考えられる。

赤色燐光発光イリジウム錯体化合物として広く研究がおこなわれてきた配位子は、２－フェニルキノリン系、１－フェニルイソキノリン系配位子が挙げられる。２－フェニルキノリン系イリジウム錯体化合物を利用した有機電界発光素子は発光効率が高く駆動寿命が長いものの、その発光色は橙色に近

い赤色であった。一方、１－フェニルイソキノリン系イリジウム錯体化合物を利用した有機電界発光素子は、深い赤色を発光するものの、発光効率が低く駆動寿命が短かった。フェニルイソキノリン系で駆動寿命が短い理由のひとつは、フェニル環上の水素原子とイソキノリン環上の水素原子とが立体障害によりねじれることにより、錯体の安定性が低くなるためであると考えられる。そこで、２－フェニルキノリン系骨格を利用して赤色発光させることができれば、該化合物を利用した有機電界発光素子は駆動寿命が長く電気的耐久性が高くなるものと考えられる。

[0080] また、発光材料の発光色を長波長化させるためには、配位子のＬＵＭＯを下げることが必要である。ＬＵＭＯを下げる方法としては、例えば、キノリン環にさらに窒素原子を導入したキナゾリン環を利用する方法が挙げられる。上記の知見から本発明者らは、上記式（１）に示すような特定の構造をとることで赤色に発光することを見出した。

さらに、有機溶媒への溶解性を高めるには、１）有機溶媒に溶解した際の溶媒和エネルギーを増加させること、および、２）溶液中でとりうるコンホメーションの数を増加させ、結晶化の際の再配列エネルギーを上昇させること、が必要となる。これらの観点から本発明者らが鋭意検討したところ、分子中に前記式（２）で表される部分構造、すなわち、アルキル基、（ヘテロ）アラルキル基、アルコキシ基、（ヘテロ）アリールオキシ基、及びｍ－フェニレン基が２以上連結した基からなる群より選ばれる基を有することで溶解性が向上することが明らかとなった。これらの置換基のいずれかを有することで、溶液中でうける溶媒和エネルギーが増加し、とりうるコンホメーションの数が増加するため、溶解性が向上するものと考えられる。

[0081] 上述の通り、本発明のイリジウム錯体化合物は有機溶媒に対する溶解性が高いため、該化合物と溶媒とを含む組成物は保管安定性が高く、塗布プロセスにおいて好適に用いることができる。また、該化合物の溶解性が高いため、組成物中における発光材料の凝集による発光効率の低下と駆動寿命の低下を防止することができることから本発明のイリジウム錯体化合物を含む有機

電界発光素子は駆動寿命が長く電気的耐久性が高いものと考えられる。

以上より、本発明は赤色に発光し、有機溶媒に対する溶解性が高いイリジウム錯体化合物の提供を可能とし、さらに該化合物を利用した駆動寿命が長く、電気的耐久性が高い有機電界発光素子を提供することを可能とする。

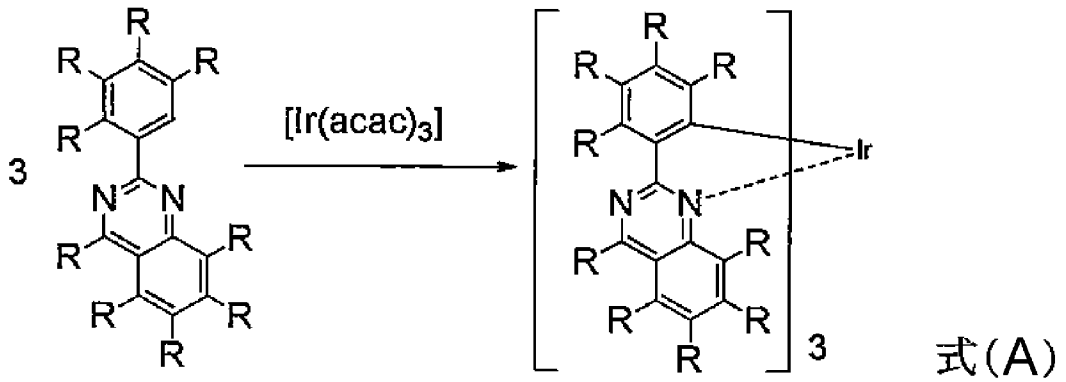
[0082] ＜イリジウム錯体化合物の合成方法＞

本発明のイリジウム錯体化合物は、既知の方法の組み合わせなどにより合成され得る配位子を用い、配位子とＩｒ化合物により合成することができる。

イリジウム錯体化合物の合成方法については、式（Ａ）に示すような一段階でトリス錯体を形成する方法、式（Ｂ）に示すようなＩｒ２核錯体のような中間体を形成させたのちにトリス体を形成させる方法等が例示できるが、これらに限定されるものではない。なお、式（Ａ）及び（Ｂ）において、Ｒは水素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いてもよい。

例えば、典型的な反応としては、式（Ａ）に示すように、配位子３当量とＩｒ（ａｃａｃ）$_3$（イリジウムアセチルアセトナート錯体）１当量の反応により金属錯体を得る方法があげられる。

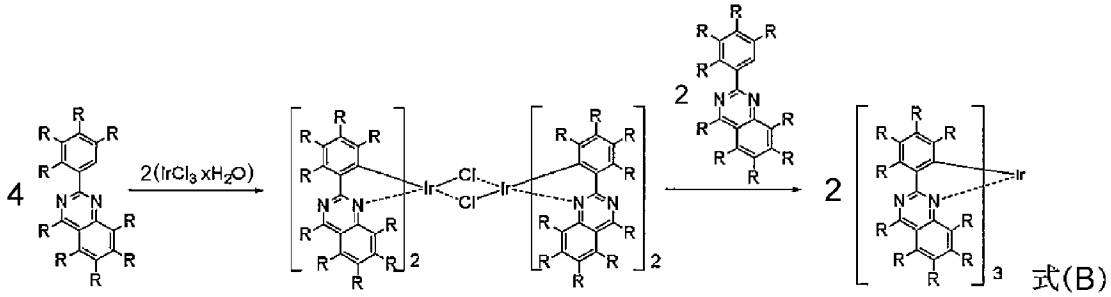
[0083] [化21]



[0084] この際、配位子を過剰量もちいて反応を促進することもできるし、少量用いて選択性を高めても良い。また、配位子を複数種類用い、逐次的に添加し、混合配位子錯体を形成してもよい。

[0085] また、他方の典型的な反応としては、式（Ｂ）に示すように、例えば配位子２当量とＩｒＣｌ$_3$・ｘＨ$_2$Ｏ（イリジウムクロライド・ｘ水和物）１当量の反応によりＩｒ原子２個からなる２核金属錯体などの中間対を得たのち、さらに配位子をＩｒに対し１当量反応させて金属錯体を得る方法が挙げられる。

[0086] [化22]



式(B)

[0087] 反応式（Ａ）と同様に反応の効率および選択性を考慮し、実際の配位子とＩｒ化合物の仕込み比は適当に調整することができる。反応式（Ｂ）の場合、最後に添加する配位子を最初の配位子と異なるものを用いることにより、簡便に混合配位子錯体を形成できる。

[0088] Ｉｒ化合物としては上記のＩｒ（ａｃａｃ）$_3$錯体やＩｒＣｌ$_3$・ｘＨ$_2$Ｏ錯体の他に、Ｉｒシクロオクタジエニル錯体など、適当なＩｒ化合物を用いても良い。炭酸塩などの塩基化合物、Ａｇ塩などのハロゲントラップ剤などを併用して反応を促進させてもよい。

反応温度は５０℃～４００℃程度の温度が好ましく用いられる。より好ましくは９０℃以上の高温が用いられる。反応は無溶媒で行っても良いし、既知の溶媒を用いてもよい。

[0089] ＜イリジウム錯体化合物の用途＞

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

[0090] ＜イリジウム錯体化合物含有組成物＞

本発明のイリジウム錯体化合物は、溶解性に優れることから、溶媒とも

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媒とを含有する組成物（以下、「イリジウム錯体化合物含有組成物」と称することがある。）について説明する。

[0091] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物は、上述の本発明のイリジウム錯体化合物および溶媒を含有する。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、特に有機電界発光素子の有機層を形成するために用いられることが好ましい。該有機層は、特に発光層であることが好ましい。

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

[0092] 該イリジウム錯体化合物含有組成物における本発明のイリジウム錯体化合物の含有量は、通常０．１重量％以上、好ましくは１重量％以上、通常９９．９９重量％以下、好ましくは９９．９重量％以下である。組成物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、該組成物を有機電界発光素子用途に利用した場合に、隣接する層（例えば、正孔輸送層や正孔阻止層）から発光層へ、効率よく正孔や電子の注入が行われ、駆動電圧を低減することができる。尚、本発明のイリジウム錯体化合物はイリジウム錯体化合物含有組成物中に、１種のみ含まれていてもよく、２種以上が組み合わされて含まれていてもよい。

[0093] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物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媒の他、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ドーパント材料とし、他の電荷輸送性化合物をホスト材料として含むことが好ましい。

[0094] 本発明のイリジウム錯体化合物含有組成物に含有される溶媒は、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。

該溶媒は、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、後述する電荷輸送性化合物が良好に溶解する溶媒であれば特に限定されない。好ましい溶媒としては、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。

[0095] これらの溶媒は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。

溶媒の沸点は、通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１５０℃以上、特に好ましくは２００℃以上である。また、通常沸点２７０℃以下、好ましくは２５０℃以下、より好ましくは２３０℃以下である。この範囲を下回ると、湿式成膜時において、組成物からの溶媒蒸発により、成膜安定性が低下する可能性がある。

[0096] 溶媒の含有量は、組成物１００重量部に対して、好ましくは１０重量部以上、より好ましくは５０重量部以上、特に好ましくは８０重量部以上であり、また、好ましくは９９．９５重量部以下、より好ましくは９９．９重量部以下、特に好ましくは９９．８重量部以下である。

通常発光層の厚みは３～２００ｎｍ程度であるが、溶媒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、溶媒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。

[0097] 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。

[0098] 本発明の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、該組成物を１００重量部とすると、通常１重量部以上、また、通常５０重量部以下、好ましくは３０重量部以下である。

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に対して、通常５０重量％以下、特に３０重量％以下で、通常０．０１重量

％以上、特に０．１重量％以上であることが好ましい。

[0099] 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、上記の溶媒の他に、別の溶媒を含有していてもよい。そのような溶媒としては、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。

[0100] ［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。

[0101] 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。

[0102] ［１］基板

基板１は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがある。

このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0103] ［２］陽極

基板１上には陽極２が設けられる。陽極２は発光層側の層（正孔注入層３、正孔輸送層４又は発光層５など）への正孔注入の役割を果たすものである。

この陽極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／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

[0104] 陽極２の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いて陽極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１上に塗布することにより陽極２を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板１上に薄膜を形成したり、基板１上に導電性高分子を塗布して陽極２を形成することもできる（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，６０巻，２７１１頁，１９９２年）。

陽極２は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

[0105] 陽極２の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常６０％以上、好ましくは８０％以上とすることが望ましい。この場合、陽極の厚みは通常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以下程度である。

不透明でよい場合は陽極２の厚みは任意であり、陽極２は基板１と同一でもよい。また、さらには上記の陽極２の上に異なる導電材料を積層すること

も可能である。

陽極に付着した不純物を除去し、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ることを目的に、陽極表面を紫外線（ＵＶ）／オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理したりすることが好ましい。

[0106] ［３］正孔注入層

正孔注入層３は、陽極２から発光層５へ正孔を輸送する層であり、通常、陽極２上に形成される。本発明に係る正孔注入層３の形成方法は真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよく、特に制限はないが、ダークスポット低減の観点から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の膜厚は、通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上、また、通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下の範囲である。

[0107] ＜湿式成膜法による正孔注入層の形成＞

湿式成膜法により正孔注入層３を形成する場合、通常は、正孔注入層３を構成する材料を適切な溶媒（正孔注入層用溶媒）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適切な手法により、正孔注入層３の下層に該当する層（通常は、陽極）上に塗布して成膜し、乾燥することにより正孔注入層３を形成する。

[0108] （正孔輸送性化合物）

正孔注入層形成用組成物は通常、正孔注入層の構成材料として正孔輸送性化合物及び溶媒を含有する。正孔輸送性化合物は、通常、有機電界発光素子の正孔注入層に使用される正孔輸送性を有する化合物であれば、重合体などの高分子化合物であっても、単量体などの低分子化合物であってもよいが、高分子化合物であることが好ましい。

[0109] 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４．５ｅＶ～６．０ｅＶ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、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導

体、ベンジルフェニル誘導体、フルオレン基で３級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、シラナミン誘導体、ホスファミン誘導体、キナクリドン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリキノリン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、カーボン等が挙げられる。

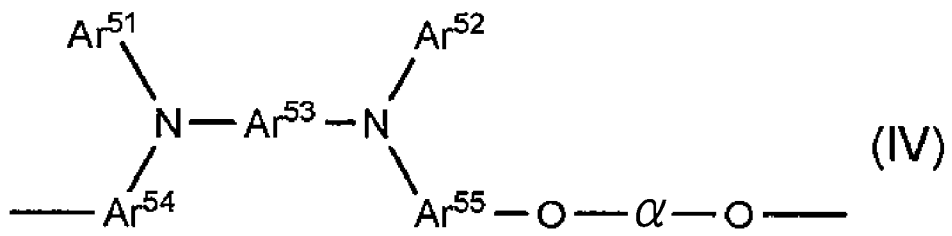
[0110] 尚、本発明において誘導体とは、例えば、芳香族アミン誘導体を例にするならば、芳香族アミンそのもの及び芳香族アミンを主骨格とする化合物を含むものであり、重合体であっても、単量体であってもよい。

正孔注入層３の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか１種を単独で含有していてもよく、２種以上を含有していてもよい。２種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物１種又は２種以上と、その他の正孔輸送性化合物１種又は２種以上とを併用することが好ましい。

[0111] 上記例示した中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。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る均一な発光の点から、重量平均分子量が１０００以上、１０００００以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）がさらに好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記式（ＩＶ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

[0112] [化23]



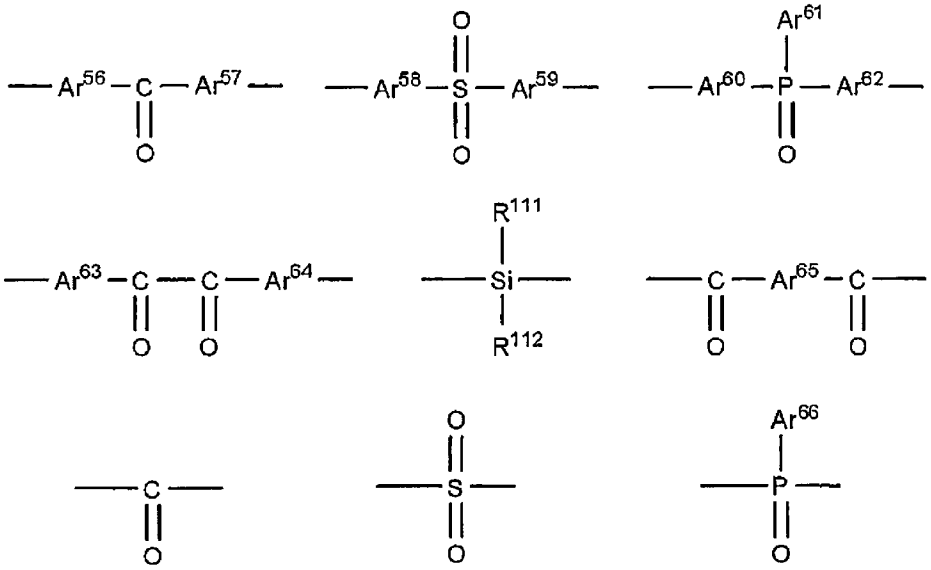
(IV)

[0113] （式（ＩＶ）中、Ａｒ^{51}～Ａｒ^{55}は、各々独立して、置換基を有していても

よい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。αは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、Ａｒ[51]～Ａｒ[55]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。）

[0114] （連結基群）

[0115] [化24]



[0116] （上記各式中、Ａｒ[56]～Ａｒ[66]は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Ｒ[111]及びＲ[112]は、各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。）

[0117] Ａｒ[51]～Ａｒ[66]の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、２個の遊離原子価を有する、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、ピリジン環が好ましく、さらに好ましくは、２個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環である。

[0118] Ａｒ[51]～Ａｒ[66]の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、通常４００以下、中でも２５０以下程度が好ましい。置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基などが好ましい。

Ｒ^{111}及びＲ^{112}が任意の置換基である場合、該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基などが挙げられる。

[0119] また、正孔輸送性化合物としては、ポリチオフェンの誘導体である３，４－ｅｔｈｙｌｅｎｅｄｉｏｘｙｔｈｉｏｐｈｅｎｅ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）を高分子量ポリスチレンスルホン酸中で重合してなる導電性ポリマー（ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ）もまた好ましい。また、このポリマーの末端をメタクリレート等でキャップしたものであってもよい。

さらに、正孔輸送性化合物としては、後述の「正孔輸送層」の項に記載の不溶化基を有する化合物を用いてもよい。不溶化基を有する化合物を用いる場合、成膜方法なども同様である。

[0120] 正孔注入層形成用組成物中の、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通常０．０１重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、さらに好ましくは０．５重量％以上、また、通常７０重量％以下、好ましくは６０重量％以下、さらに好ましくは５０重量％以下である。この濃度が大きすぎると膜厚ムラが生じる可能性があり、また、小さすぎると成膜された正孔注入層に欠陥が生じる可能性がある。

[0121] （電子受容性化合物）

正孔注入層形成用組成物は正孔注入層の構成材料として、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４ｅＶ以上である化合物が好ましく、５ｅＶ以上である化合物がさらに好ましい。

[0122] 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、及び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。さらに具体的には、塩化鉄（ＩＩＩ）（日本国特開平１１－２５１０６７号公報）、ペルオキソ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（日本国特開２００３－３１３６５号公報）等の芳香族ホウ素化合物；有機基の置換したオニウム塩（国際公開第２００５／０８９０２４号）；フラーレン誘導体；ヨウ素；ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、ショウノウスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン等が挙げられる。

[0123] これらの電子受容性化合物は、正孔輸送性化合物を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。

正孔注入層或いは正孔注入層形成用組成物中の電子受容性化合物の正孔輸送性化合物に対する含有量は、通常０．１モル％以上、好ましくは１モル％以上である。但し、通常１００モル％以下、好ましくは４０モル％以下である。

[0124] （溶媒）

湿式成膜法に用いる正孔注入層形成用組成物の溶媒のうち少なくとも１種は、上述の正孔注入層の構成材料を溶解しうる化合物であることが好ましい。また、この溶媒の沸点は通常１１０℃以上、好ましくは１４０℃以上、中でも２００℃以上がより好ましく、通常４００℃以下、中でも３００℃以下であることが好ましい。溶媒の沸点が低すぎると、乾燥速度が速すぎ、膜質が悪化する可能性がある。また、溶媒の沸点が高すぎると乾燥工程の温度を高くする必要があり、他の層や基板に悪影響を与える可能性がある。

[0125] 溶媒としては例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒などが挙げられる。

エーテル系溶媒としては、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；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。

[0126] エステル系溶媒としては、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媒としては、例えば、トルエン、キシレン、フェニルシクロヘキサン、３－イロ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。

アミド系溶媒としては、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。

その他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。これらの溶媒は１種のみを用いてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0127] （成膜方法）

正孔注入層形成用組成物を調製後、この組成物を湿式成膜により、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正孔注入層３を形成することができる。

塗布工程における温度は、組成物中に結晶が生じることによる膜の欠損を防ぐため、１０℃以上が好ましく、５０℃以下が好ましい。

塗布工程における相対湿度は、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０．０１ｐｐｍ以上、通常８０％以下である。

塗布後、通常加熱等により正孔注入層形成用組成物の膜を乾燥させる。加熱工程において使用する加熱手段の例を挙げると、クリーンオーブン、ホットプレートなどが挙げられる。

[0128] 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、正孔注入層形成用組成物に用いた溶媒の沸点以上の温度で加熱することが好ま

しい。また、正孔注入層に用いた溶媒が２種類以上含まれている混合溶媒の場合、少なくとも１種類がその溶媒の沸点以上の温度で加熱されるのが好ましい。溶媒の沸点上昇を考慮すると、加熱工程においては、好ましくは１２０℃以上、好ましくは４１０℃以下で加熱することが好ましい。

[0129] 加熱工程において、加熱温度が正孔注入層形成用組成物の溶媒の沸点以上であり、かつ塗布膜の十分な不溶化が起こらなければ、加熱時間は限定されないが、好ましくは１０秒以上で、通常１８０分以下である。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、短すぎると正孔注入層が不均質になる傾向がある。加熱は２回に分けて行ってもよい。

[0130] ＜真空蒸着法による正孔注入層の形成＞

真空蒸着により正孔注入層３を形成する場合には、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種又は２種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れ（２種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで10^{-4}Ｐａ程度まで排気した後、るつぼを加熱して（２種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（２種以上の材料を用いる場合は各々独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極２上に正孔注入層３を形成させる。なお、２種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層３を形成することもできる。

[0131] 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、通常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０．１Å／秒以上、通常５．０Å／秒以下である。

[0132] ［４］正孔輸送層

正孔輸送層４は、正孔注入層がある場合には正孔注入層３の上に、正孔注入層３が無い場合には陽極２の上に形成することができる。また、本発明の

有機電界発光素子は、正孔輸送層を省いた構成であってもよい。

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く、特に制限はないが、ダークスポット低減の観点から湿式成膜法により形成することが好ましい。

[0133] 正孔輸送層４を形成する材料としては、正孔輸送性が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。また、多くの場合、正孔輸送層４は発光層５に接するため、発光層５からの発光を消光したり、発光層５との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させたりしないことが好ましい。

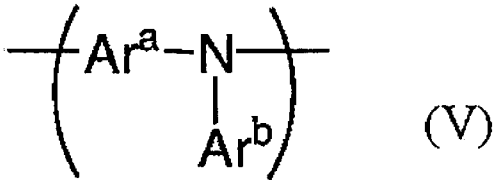
[0134] このような正孔輸送層４の材料としては、従来、正孔輸送層の構成材料として用いられている材料であればよく、例えば、前述の正孔注入層３に使用される正孔輸送性化合物として例示したものが挙げられる。また、アリールアミン誘導体、フルオレン誘導体、スピロ誘導体、カルバゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、シロール誘導体、オリゴチオフェン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが挙げられる。

[0135] また、例えば、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリアリールアミン誘導体、ポリビニルトリフェニルアミン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリアリーレン誘導体、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン誘導体、ポリアリーレンビニレン誘導体、ポリシロキサン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）誘導体等が挙げられる。これらは、交互共重合体、ランダム重合体、ブロック重合体又はグラフト共重合体のいずれであってもよい。また、主鎖に枝分かれがあり末端部が３つ以上ある高分子や、所謂デンドリマーであってもよい。

[0136] 中でも、ポリアリールアミン誘導体やポリアリーレン誘導体が好ましい。

ポリアリールアミン誘導体としては、下記式（Ｖ）で表される繰り返し単位を含む重合体であることが好ましい。特に、下記式（Ｖ）で表される繰り返し単位からなる重合体であることが好ましく、この場合、繰り返し単位それぞれにおいて、Ａｒ^{a}又はＡｒ^{b}が異なっているものであってもよい。

[0137] [化25]



(V)

[0138] （式（Ｖ）中、Ａｒ^{a}及びＡｒ^{b}は、各々独立して、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。）

[0139] 置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、１個または２個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、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、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、１個または２個の遊離原子価を有する、６員環の単環又は２～５縮合環及びこれらの環が２環以上直接結合で連結してなる基が挙げられる。

[0140] 置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、例えば１個または２個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、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、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、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環な

どの、１個または２個の遊離原子価を有する、５又は６員環の単環又は２～４縮合環及びこれらの環が２環以上直接結合で連結してなる基が挙げられる。

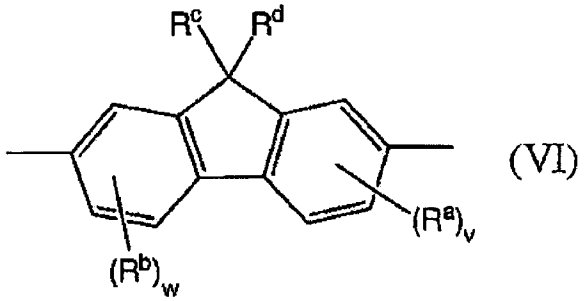
[0141] 有機溶媒に対して溶解性、耐熱性の点から、Ａｒ^{a}及びＡｒ^{b}は、各々独立に、１個または２個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、ピレン環、チオフェン環、ピリジン環、及びフルオレン環からなる群より選ばれる１以上の環やベンゼン環が２環以上連結してなる基（例えば、ビフェニル基（ビフェニレン基）やターフェニル基（ターフェニレン基））が好ましい。

[0142] 中でも、１個または２個の遊離原子価を有する、ベンゼン、ビフェニル及びフルオレンが好ましい。

Ａｒ^{a}及びＡｒ^{b}における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、（ヘテロ）アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アシル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シロキシ基、シアノ基、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基などが挙げられる。

[0143] ポリアリーレン誘導体としては、前記式（Ｖ）におけるＡｒ^{a}やＡｒ^{b}として例示した置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基などのアリーレン基をその繰り返し単位に有する重合体が挙げられる。ポリアリーレン誘導体としては、下記式（ＶＩ）及び／又は下記式（ＶＩＩ）からなる繰り返し単位を有する重合体が好ましい。

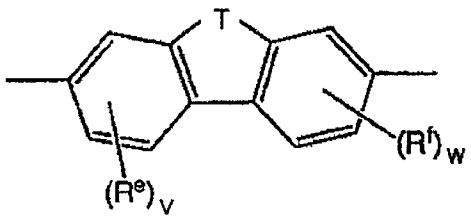
[0144] [化26]



(VI)

[0145] （式（ＶＩ）中、Ｒ^{a}～Ｒ^{d}は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、フェニルアルキル基、フェニルアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシ基を表す。ｖ及びｗは、各々独立に、０～３の整数を表す。ｖ又はｗが２以上の場合、一分子中に含まれる複数のＲ^{a}又はＲ^{b}は同一であっても異なっていてもよく、隣接するＲ^{a}又はＲ^{b}同士で環を形成していてもよい。）

[0146] [化27]



(VII)

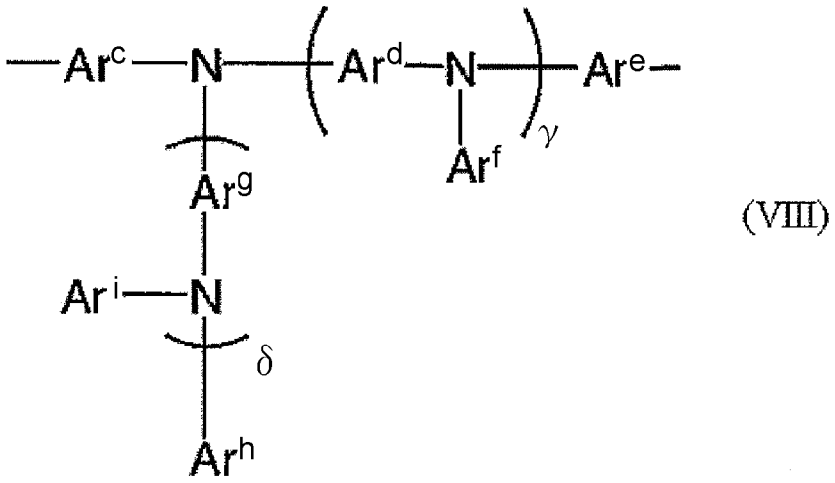
[0147] （式（ＶＩＩ）中、Ｒ^{e}及びＲ^{f}は、各々独立に、上記式（ＶＩ）におけるＲ^{a}～Ｒ^{d}と同義である。ｖ及びｗは、上記式（ＶＩ）におけるｖ及びｗとそれぞれ同義であり、各々独立に、０～３の整数を表す。ｖ又はｗが２以上の場合、一分子中に含まれる複数のＲ^{e}及びＲ^{f}は同一であっても異なっていてもよく、隣接するＲ^{e}又はＲ^{f}同士で環を形成していてもよい。Ｔは、５員環又は６員環を構成する、原子又は原子群を表す。）

[0148] Ｔの具体例としては、－Ｏ－、－ＢＲ－、－ＮＲ－、－ＳｉＲ$_{2}$－、－ＰＲ－、－ＳＲ－、－ＣＲ$_{2}$－又はこれらが結合してなる基などが挙げられる。尚、ここでのＲは、水素原子又は任意の有機基を表す。本発明における有機基とは、少なくとも一つの炭素原子を含む基である。

[0149] また、ポリアリーレン誘導体としては、前記式（ＶＩ）及び／又は前記式（ＶＩＩ）からなる繰り返し単位に加えて、さらに下記式（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0150]

[化28]



(VIII)

[0151] （式（ＶＩＩＩ）中、Ａｒ^{c}～Ａｒ^{i}は、各々独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。γ及びδは、各々独立に０又は１を表す。）

[0152] Ａｒ^{c}～Ａｒ^{i}の具体例としては、前記式（Ｖ）における、Ａｒ^{a}及びＡｒ^{b}と同様である。

上記式（ＶＩ）～（ＶＩＩＩ）の具体例及びポリアリーレン誘導体の具体例等は、日本国特開２００８－９８６１９号公報に記載のものなどが挙げられる。

湿式成膜法で正孔輸送層４を形成する場合は、上記正孔注入層３の形成と同様にして、正孔輸送層形成用組成物を調製した後、湿式成膜し、さらに加熱乾燥させる。

[0153] 正孔輸送層形成用組成物には、上述の正孔輸送性化合物の他、溶媒を含有する。用いる溶媒は上記正孔注入層形成用組成物に用いたものと同様である。また、成膜条件、加熱乾燥条件等も正孔注入層３の形成の場合と同様である。真空蒸着法により正孔輸送層を形成する場合もまた、その成膜条件等は上記正孔注入層３の形成の場合と同様である。正孔輸送層４は、上記正孔輸送性化合物の他、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダー樹脂、塗布性改良剤などを含有していてもよい。

[0154] 正孔輸送層４はまた、不溶化基を有する化合物（以下、「不溶化性化合物

」と称することがある。）を不溶化して形成される層が耐熱性、あるいは成膜性の観点から好ましい。不溶化性化合物は、不溶化基を有する化合物であって、不溶化することにより不溶化ポリマーを形成する。

不溶化基とは、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により反応する基であり、反応後は反応前に比べて有機溶媒や水への溶解性を低下させる効果を有する基である。本発明においては、不溶化基は、脱離基又は架橋性基であることが好ましい。

[0155] 脱離基とは、結合している芳香族炭化水素環から７０℃以上で解離し、さらに溶媒に対して可溶性を示す基をいう。ここで、溶媒に対して可溶性を示すとは、化合物が熱及び／又は活性エネルギー線の照射によって反応する前の状態で、常温でトルエンに０．１重量％以上溶解することをいい、化合物のトルエンへの溶解性は、好ましくは０．５重量％以上、より好ましくは１重量％以上である。

[0156] この脱離基として好ましくは、芳香族炭化水素環側に極性基を形成せずに熱解離する基であり、逆ディールスアルダー反応により熱解離する基であることがより好ましい。またさらに、１００℃以上で熱解離する基であることが好ましく、３００℃以下で熱解離する基であることが好ましい。

また、架橋性基の例を挙げると、オキセタン、エポキシなどの環状エーテル由来の基；ビニル基、トリフルオロビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリロイル、シンナモイル等の不飽和二重結合由来の基；ベンゾシクロブタン由来の基などが挙げられる。

[0157] 不溶化性化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれであってもよい。不溶化性化合物は１種のみを有していてもよく、２種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

不溶化性化合物としては、架橋性基を有する正孔輸送性化合物を用いることが好ましい。正孔輸送性化合物の例を挙げると、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィ

リン誘導体等の含窒素芳香族化合物誘導体；トリフェニルアミン誘導体；シロール誘導体；オリゴチオフェン誘導体；縮合多環芳香族誘導体；金属錯体などが挙げられる。その中でも、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体等の含窒素芳香族誘導体；トリフェニルアミン誘導体；シロール誘導体；縮合多環芳香族誘導体；金属錯体などが好ましく、特に、トリフェニルアミン誘導体がより好ましい。

[0158] 不溶化性化合物を不溶化して正孔輸送層４を形成するには、通常、不溶化性化合物を溶媒に溶解又は分散した正孔輸送層形成用組成物を調製して、湿式成膜により成膜して不溶化させる。

正孔輸送層形成用組成物には、さらに、レベリング剤、消泡剤等の塗布性改良剤；電子受容性化合物；バインダー樹脂などを含有していてもよい。

[0159] 正孔輸送層形成用組成物は、不溶化性化合物を通常０．０１重量％以上、好ましくは０．０５重量％以上、さらに好ましくは０．１重量％以上、通常５０重量％以下、好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１０重量％以下含有する。

このような濃度で不溶化性化合物を含む正孔輸送層形成用組成物を下層（通常は正孔注入層３）上に成膜後、加熱及び／又は光などの活性エネルギー照射により、不溶化性化合物を不溶化させる。

[0160] 成膜時の温度、湿度などの条件は、前記正孔注入層３の湿式成膜時と同様である。成膜後の加熱の手法は特に限定されない。加熱温度条件としては、通常１２０℃以上、好ましくは４００℃以下である。加熱時間としては、通常１分以上、好ましくは２４時間以下である。

加熱手段としては特に限定されないが、成膜された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オーブン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で１２０℃以上、１分間以上加熱する等の条件を用いることができる。

[0161] 光などの電磁エネルギー照射による場合には、超高圧水銀ランプ、高圧水

銀ランプ等を用いて照射する方法、あるいは前述の光源を内蔵するマスクアライナ、コンベア型光照射装置を用いて照射する方法などが挙げられる。

このようにして形成される正孔輸送層４の膜厚は、通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上であり、また通常３００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下である。

[0162] ［５］発光層

正孔輸送層４の上には通常、発光層５が設けられる。発光層５は、電界を与えられた電極間において、陽極２から正孔注入層３を通じて注入された正孔と、陰極９から電子輸送層７を通じて注入された電子との再結合により励起された、主たる発光源となる層である。

発光層５は発光材料（ドーパント）と１種又は２種以上のホスト材料を含むことが好ましい。発光層５は、真空蒸着法で形成してもよいが、本発明の組成物を用い、湿式成膜法によって作製された層であることが特に好ましい。

[0163] ここで、湿式成膜法とは、前述の如く、溶媒を含む組成物を、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、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いう。

なお、発光層５は、本発明の性能を損なわない範囲で、他の材料、成分を含んでいてもよい。一般に有機電界発光素子において、同じ材料を用いた場合、電極間の膜厚が薄い方が、実効電界が大きくなる為に注入される電流が多くなるので、駆動電圧は低下する。その為、電極間の総膜厚は薄い方が有機電界発光素子の駆動電圧は低下するが、あまりに薄いと、ＩＴＯ等の電極に起因する突起により短絡が発生する為、ある程度の膜厚が必要となる。

[0164] 本発明においては、発光層５以外に、正孔注入層３及び後述の電子輸送層７等の有機層を有する場合、発光層５と正孔注入層３や電子輸送層７等の他の有機層とを合わせた総膜厚は通常３０ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上

であり、さらに好ましくは１００ｎｍ以上で、通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下であり、さらに好ましくは３００ｎｍ以下である。また、発光層５以外の正孔注入層３や後述の電子注入層８の導電性が高い場合、発光層５に注入される電荷量が増加する為、例えば正孔注入層３の膜厚を厚くして発光層５の膜厚を薄くし、総膜厚をある程度の厚みに維持したまま駆動電圧を下げることも可能である。

よって、発光層５の膜厚は、通常１０ｎｍ以上、好ましくは２０ｎｍ以上で、通常３００ｎｍ以下、好ましくは２００ｎｍ以下である。なお、本発明の有機電界発光素子が、陽極及び陰極の両極間に、発光層５のみを有する場合の発光層５の膜厚は、通常３０ｎｍ以上、好ましくは５０ｎｍ以上、通常５００ｎｍ以下、好ましくは３００ｎｍ以下である。

[0165] ［６］正孔阻止層

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形成される。特に、発光物質として燐光材料を用いたり、青色発光材料を用いたりする場合、正孔阻止層６を設けることは効果的である。

正孔阻止層６は正孔と電子を発光層５内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。即ち、正孔阻止層６は、発光層５から移動してくる正孔が電子輸送層７に到達するのを阻止することで、発光層５内で電子との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層５内に閉じこめる役割と、電子輸送層７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がある。

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と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。

[0166] このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（２－メチル－８－キノラト）アルミニウム－μ－オキソ－ビス－（

２－メチル－８－キノリラト）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）が挙げられる。

[0167] さらに、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材料として好ましい。正孔阻止層６の膜厚は、通常０．３ｎｍ以上、好ましくは０．５ｎｍ以上で、通常１００ｎｍ以下、好ましくは５０ｎｍ以下である。正孔阻止層６も正孔注入層３と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

[0168] ［７］電子輸送層

電子輸送層７は素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層６と電子注入層８との間に設けられる。電子輸送層７は、電界を与えられた電極間において陰極９から注入された電子を効率よく発光層５の方向に輸送することができる化合物により形成される。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。

[0169] このような条件を満たす材料としては、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（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－又は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５，６４５，９４８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

ーブチルー９，１０－Ｎ，Ｎ’ー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。

[0170] 電子輸送層７の膜厚は、通常下限は１ｎｍ、好ましくは５ｎｍ程度であり、上限は通常３００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍ程度である。

電子輸送層７は、正孔注入層３と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により形成されるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0171] ［８］電子注入層

電子注入層８は陰極９から注入された電子を効率よく発光層５へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行うには、電子注入層８を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましく、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が用いられる。電子注入層８の膜厚は０．１～５ｎｍが好ましい。

[0172] また、陰極９と電子輸送層７との界面にＬｉＦ、MgF_2、Li_2O、Cs_2CO_3等の極薄絶縁膜（０．１～５ｎｍ）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，７０巻，１５２頁，１９９７年；日本国特開平１０－７４５８６号公報；ＩＥＥＥ Ｔｒａｎｓ．Ｅｌｅｃｔｒｏｎ．Ｄｅｖｉｃｅｓ，４４巻，１２４５頁，１９９７年；ＳＩＤ ０４ Ｄｉｇｅｓｔ，１５４頁）。さらに、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プする（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）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上で、通常２００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下である。

[0173] 電子注入層８は、発光層５と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法に

より形成される。真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼ又は金属ボートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで１０$^{-4}$Ｐａ程度にまで排気した後、るつぼ又は金属ボートを加熱して蒸発させ、るつぼ又は金属ボートと向き合って置かれた基板上に電子注入層を形成する。

[0174] アルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発する。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで１０$^{-4}$Ｐａ程度にまで排気した後、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及びディスペンサーと向き合って置かれた基板上に電子注入層を形成する。

このとき、電子注入層８の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。

[0175] ［９］陰極

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として用いられる材料は、前記陽極２に使用される材料を用いることも可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウムー銀合金、マグネシウムーインジウム合金、アルミニウムーリチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極９の膜厚は通常、陽極２と同様である。

低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層してもよく、これにより有機電界発光素子の安定性を増すことができる。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

[0176] ［１０］その他の構成層

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

正孔阻止層６と同様の目的で、正孔輸送層４と発光層５の間に電子阻止層を設けることも効果的である。電子阻止層は、発光層５から移動してくる電子が正孔輸送層４に到達するのを阻止することで、発光層５内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層５内に閉じこめる役割と、正孔輸送層４から注入された正孔を効率よく発光層５の方向に輸送する役割がある。

[0177] 電子阻止層に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ（ＨＯＭＯと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。また、発光層５を湿式成膜法で形成する場合、電子阻止層も湿式成膜法で形成することが、素子製造が容易となるため、好ましい。

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

[0178] なお、図１とは逆の構造、即ち、基板１上に陰極９、電子注入層８、電子輸送層７、正孔阻止層６、発光層５、正孔輸送層４、正孔注入層３、陽極２の順に積層することも可能であり、少なくとも一方が透明性の高い２枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。

さらには、図１に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がＩＴＯ、陰極がＡｌの場合はその２層）の代わりに、例えばV_2O_5等を電荷発生層として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がＸ－Ｙマトリックス状に配置された構造の素子など、いずれにおいても適用することができる。

[0179] ＜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用いたものである。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。

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

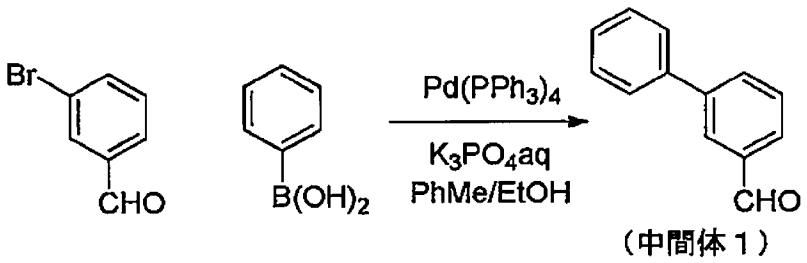
実施例

[0180] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記の実施例における各種の条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限または下限の値と下記実施例の値または実施例同士の値との組合せで規定される範囲であってもよい。

[0181] ＜本発明化合物（Ｄ－１）の合成＞

（中間体１の合成）

[0182] [化29]



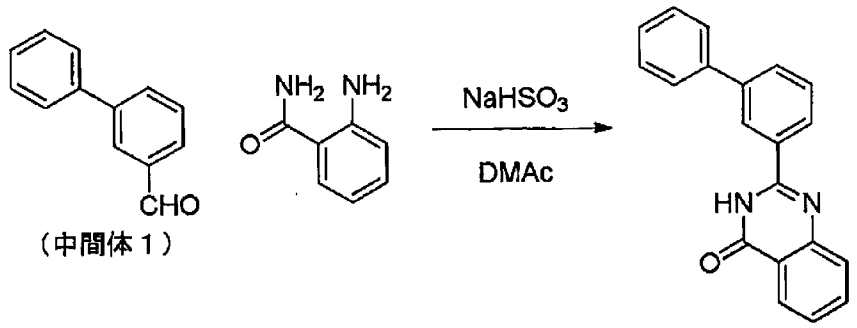
（中間体１）

[0183] ３－ブロモベンズアルデヒド（２５．０ｇ、０．１３５ｍｏｌ）、フェニルボロン酸（１７．４ｇ、０．１４３ｍｏｌ）、トルエン／エタノール混合

溶液（３：１、２８０ｍＬ）、リン酸三カリウム水溶液（２．０Ｍ、１８０ｍＬ）を順に加えた後、窒素バブリングを６０分間おこなった。そこに、Ｐｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（４．１２ｇ、３．３７ｍｍｏｌ）を加えたのち、加熱還流させながら、３時間半、撹拌を行った。室温に戻した後、蒸留水を加え、トルエンを用いて抽出を行った。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体１（２１．０ｇ、収率８５％）を得た。

[0184] （中間体２の合成）

[0185] [化30]



（中間体１）

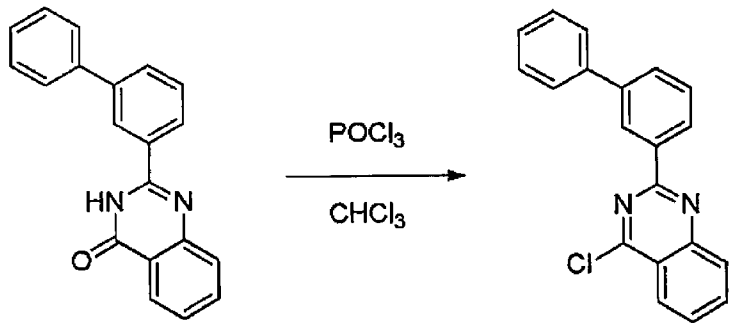
（中間体２）

[0186] 中間体１（２０．９ｇ、０．１１４ｍｏｌ）、２－アミノベンズアミド（１５．６ｇ、０．１１４ｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（１１０ｍＬ）、ＮａＨＳＯ$_3$（２３．９ｇ、０．２３０ｍｏｌ）を順に加え、１２０℃にて１１時間撹拌した。放冷後、反応液を水８００ｍＬに注ぎ、吸引ろ過をおこなった。ろ取物を水、エタノールにて洗浄し、乾燥させることで、中間体２（２９．９ｇ、収率８７％）を得た。

[0187] （中間体３の合成）

[0188]

[化31]

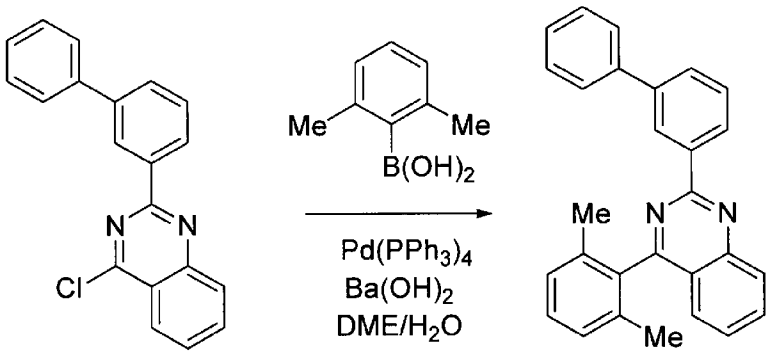


（中間体２） （中間体３）

[0189] 中間体２（１０．９ｇ、３６．５ｍｍｏｌ）、クロロホルム（５０ｍＬ）を順に加えたのち、ＰＯＣｌ３（１６ｍＬ）をゆっくりと滴下した。４時間半還流させたのち室温に戻し、氷水に注いだ。水酸化ナトリウム水溶液を用いて水相をアルカリ性とし、塩化メチレンにて抽出し、有機層をＭｇＳＯ４にて乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体３（１０．８ｇ、ｑｕａｎｔ．）を得た。

[0190] （中間体４の合成）

[0191] [化32]



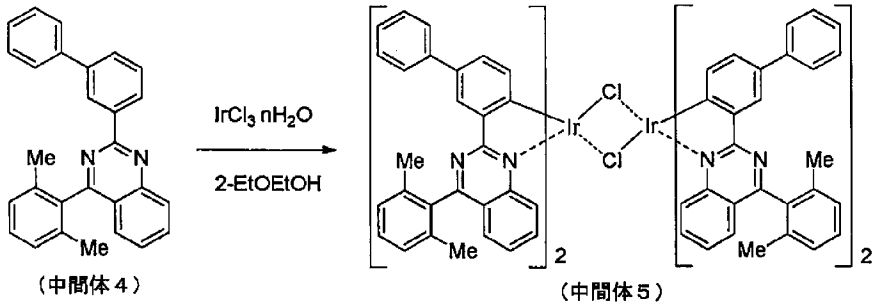
（中間体３） （中間体４）

[0192] 中間体３（１０．２ｇ、３２．２ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルフェニルボロン酸（５．０ｇ、３３．２ｍｍｏｌ）、ジメチルエーテル（ＤＭＥ）（１１０ｍＬ）、蒸留水（１１０ｍＬ）を順に加えたのち、窒素バブリングを３０分間おこなった。Ｐｄ（ＰＰｈ３）４（１．１２ｇ、０．９６９ｍｍｏｌ

）、Ｂａ（ＯＨ）$_2$（２０．４ｇ、６４．６ｍｍｏｌ）を加え、１時間加熱還流した。放冷後、水を加え、塩化メチレンにて抽出し、有機相を$MgSO_4$にて乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体４（７．７５ｇ、収率６２％）を得た。

[0193] （中間体５の合成）

[0194] [化33]

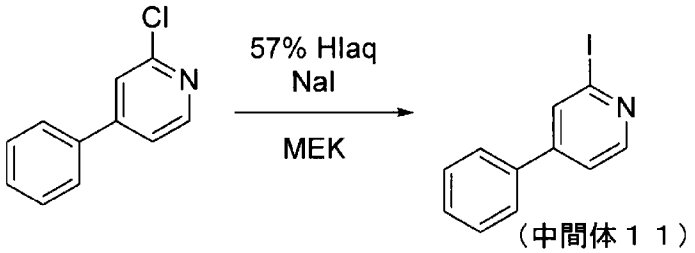


（中間体４） （中間体５）

[0195] 中間体４（５．４ｇ、１４．０ｍｍｏｌ）、$IrCl_3 \cdot nH_2O$（２．４７ｇ、６．６７ｍｍｏｌ）、２－ＥｔＯＥｔＯＨ（５５ｍＬ）、H_2O（１６ｍＬ）を順に加え、窒素バブリングを４５分間おこなった。１１０～１４５℃にて１０時間加熱をおこない、放冷した。反応液中にエタノール、水を加えたのち、吸引濾過した。ろ取物をエタノールにて洗浄し、乾燥することで、中間体５（５．４０ｇ、収率８４％）を得た。

[0196] （中間体１１の合成）

[0197] [化34]



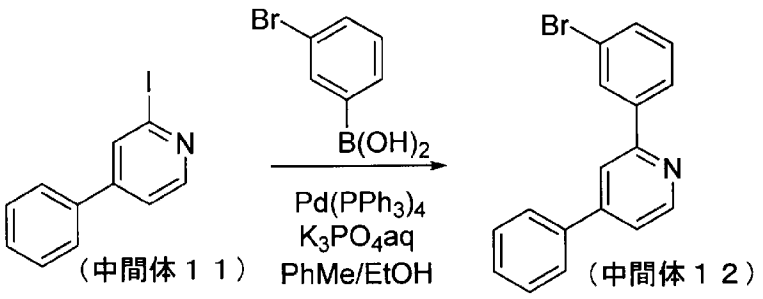
（中間体１１）

[0198] ４－フェニル－２－クロロピリジン（４０ｇ）、ヨウ化ナトリウム（１７７ｇ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）（３５０ｍＬ）溶液を順に加え、２０分間窒素バブリングをおこなった。そこに５７％ヨウ化水素水溶液（４７

．３ｇ）を加え、１７時間加熱還流した。室温に戻したのち、水を加え、塩化メチレンにて抽出した。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、$MgSO_4$にて乾燥し、減圧下溶媒留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製をおこない、中間体１１（５０．８ｇ）を純度８８％にて得た。なお、４－フェニル－２－クロロピリジンは、国際公開第２０１０／０９４２４２号に記載の方法を参考にして合成した。

[0199] （中間体１２の合成）

[0200] [化35]

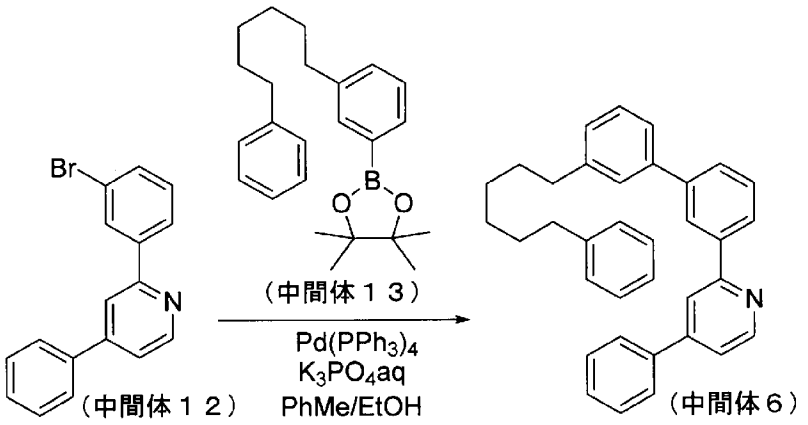


[0201] 中間体１１（純度８８％、５０．８ｇ）、３－ブロモフェニルボロン酸（３３．２ｇ）、トルエン（２３２ｍＬ）、エタノール（１８６ｍＬ）、リン酸三カリウム水溶液（２．０ｍｏｌ／Ｌ、１８６ｍＬ）を順に加えた後、６０℃にて窒素バブリングを３０分間おこなった。そこに、$Pd(PPh_3)_4$（３．８２ｇ）を加えたのち、加熱還流させながら、３時間半、撹拌を行った。室温に戻した後、蒸留水を加え、トルエンを用いて抽出を行った。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体１２（３１．０ｇ、収率６０％）を得た。なお、３－ブロモフェニルボロン酸は、東京化成工業株式会社製のものを使用した。

[0202] （中間体６の合成）

[0203]

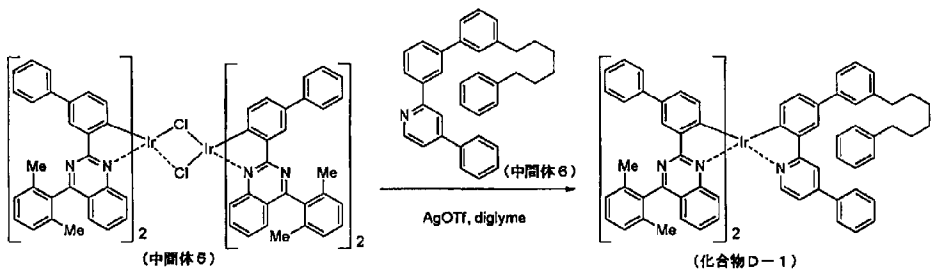
[化36]



[0204] 中間体１２（２５．５ｇ）、中間体１３（３２．９ｇ）、トルエン（１２７ｍＬ）、エタノール（１０２ｍＬ）、リン酸三カリウム水溶液（２．０ｍｏｌ／Ｌ、１０２ｍＬ）を順に加えた後、６０℃にて窒素バブリングを３０分間おこなった。そこに、Ｐｄ（ＰＰｈ$_3$）$_4$（１．８９ｇ）を加えたのち、加熱還流させながら、３時間、撹拌を行った。室温に戻した後、蒸留水を加え、トルエンを用いて抽出を行った。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体６（２１．７ｇ、収率５６％）を得た。なお、中間体１３は、独国特許出願公開第１０２００９０２３１５４号明細書に記載の方法を参考にして合成した。

[0205] （化合物Ｄ－１の合成）

[0206] [化37]



[0207] 中間体５（２．５４ｇ、１．２７ｍｍｏｌ）、中間体６（１．１９ｇ、２．５４ｍｍｏｌ）、ジグリム（４０ｍＬ）を順に加えたのち、窒素バブリン

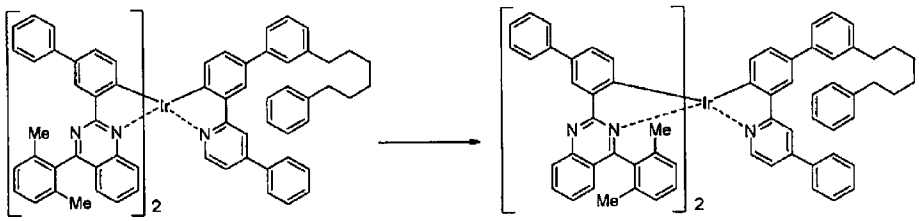
グを４５分間おこなった。そこに銀トリフラート（ＡｇＯＴｆ）（０．７８ｇ、３．０４ｍｍｏｌ）を加え、１５０℃にて１時間加熱撹拌した。室温に戻したのち、活性白土を加え吸引濾過をおこない、ろ液を減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーに処し、化合物Ｄ－１（３５１ｍｇ、収率１０％）を得た。

[0208] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、ｐｐｍ）；８．７２（ｄ，１Ｈ）、８．６７（ｄ，１Ｈ）、８．１３（ｄ，１Ｈ）、８．０４（ｄ，１Ｈ）、７．９６（ｄ，１Ｈ）、７．８０（ｄ，１Ｈ）、７．７０－７．６４（ｍ，６Ｈ）、７．５５－７．０２（ｍ，３５Ｈ）、６．９０（ｔ，２Ｈ）、６．７９（ｄ，１Ｈ）、２．６４－２．５６（ｍ，４Ｈ）、２．１７（ｓ，３Ｈ）、２．１１（ｓ，３Ｈ）、１．９７（ｓ，３Ｈ）、１．８２（ｓ，３Ｈ）、１．６５－１．５９（ｍ，４Ｈ）、１．３８－１．３６（ｍ，４Ｈ）．

[0209] ＜本発明化合物（Ｄ－２）の合成＞

[0210] [化38]



（化合物Ｄ－１） （化合物Ｄ－２）

[0211] 化合物Ｄ－１（２５５ｍｇ）をジエチレングリコールモノエチルエーテルに溶解し、窒素雰囲気下、２００℃にて２時間加熱をおこなった。室温に戻したのち、トルエンを加え、有機相を水、食塩水で洗浄し、ＭｇＳＯ$_4$にて乾燥し、減圧濃縮をおこなった。残渣をカラムクロマトグラフィーに処し、化合物Ｄ－２（４７ｍｇ）を得た。

[0212] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

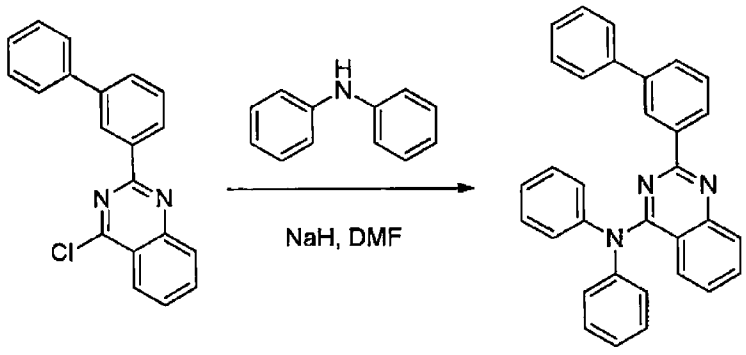
^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、ｐｐｍ）；８．８５（ｄ，１Ｈ）、８．５５（ｄ

，１Ｈ）、８．２５－８．２２（ｍ，２Ｈ）、８．００（ｍ，１Ｈ）、７．９１－７．８７（ｍ，１Ｈ）、７．７８－７．７６（ｍ，２Ｈ）、７．７０－７．６６（ｍ，４Ｈ）、７．５２－６．９６（ｍ，３２Ｈ）、６．８４（ｄ，２Ｈ）、６．６３（ｄ，１Ｈ）、６．４０（ｄ，１Ｈ）、６．２９（ｔ，１Ｈ）、５．７７（ｄ，１Ｈ）、２．５９－２．５５（ｍ，４Ｈ）、２．４１（ｓ，３Ｈ）、２．０３（ｓ，３Ｈ）、１．６０－１．５５（ｍ，４Ｈ）、１．３６－１．３２（ｍ，７Ｈ）、０．８４（ｓ，３Ｈ）．

[0213] ＜本発明化合物（Ｄ－３）の合成＞

（中間体７の合成）

[0214] [化39]

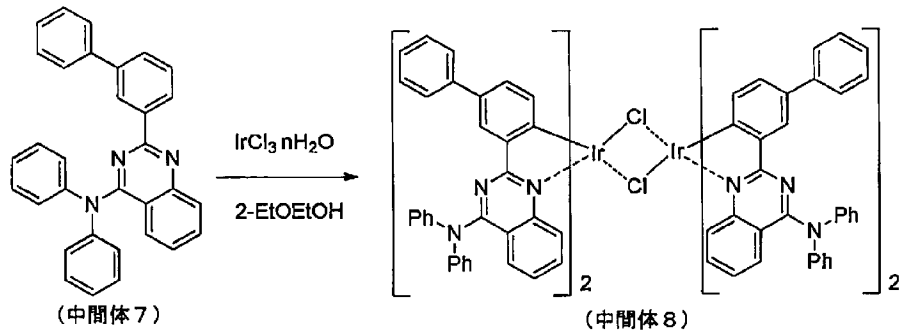


（中間体３） （中間体７）

[0215] 乾燥窒素雰囲気下、乾燥させたフラスコに、ジフェニルアミン（９．４１ｇ、５５．６ｍｍｏｌ）の脱水ＤＭＦ（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド）溶液（５０ｍＬ）を入れたのち、氷浴にて冷却した。水素化ナトリウムの流動パラフィン分散物（５５％、３．６３ｇ、８３．２ｍｍｏｌ）を少しずつ加え、室温にて１時間撹拌した。再び、氷浴を用いて冷却しながら、中間体３（１３．３ｇ、４４．５ｍｍｏｌ）の脱水ＤＭＦ溶液（８０ｍＬ）をゆっくりと滴下したのち、室温にて２４時間撹拌した。氷をゆっくりと加え、発泡しなくなったのを確認後、水とトルエンを加え、有機相を分離した。有機相を飽和食塩水にて３度洗浄し、$MgSO_4$にて乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、中間体７（１４．８ｇ、収率５９％）を得た。

[0216] （中間体８の合成）

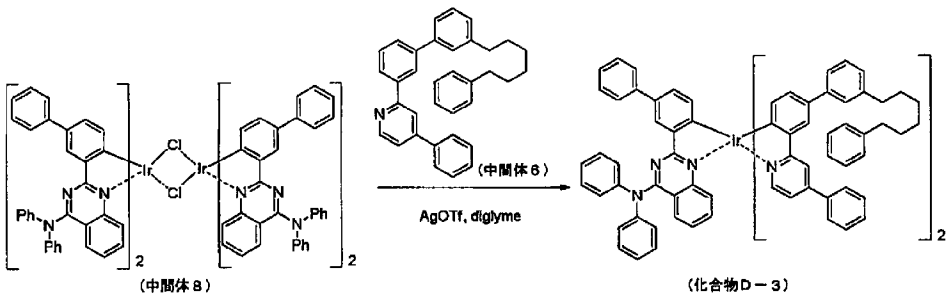
[0217] [化40]



[0218] 中間体７（１２．０ｇ、２６．７ｍｍｏｌ）、ＩｒＣｌ$_3$・ｎＨ$_2$Ｏ（４．７０ｇ、１２．７ｍｍｏｌ）、２－ＥｔＯＥｔＯＨ（１２０ｍＬ）、Ｈ$_2$Ｏ（３６ｍＬ）を順に加え、窒素バブリングを４５分間おこなった。１１０～１４５℃にて２０時間加熱をおこない、放冷した。反応液中に塩化メチレンを加えたのち、有機相を水、食塩水にて洗浄し、減圧濃縮した。残渣にエタノールを加え、析出した結晶を吸引濾過した。ろ取物をエタノールにて洗浄し、乾燥することで、中間体８（９．９３ｇ、収率６５％）を得た。

[0219] （化合物Ｄ－３の合成）

[0220] [化41]



[0221] 中間体８（５．０６ｇ、２．２５ｍｍｏｌ）、中間体６（４．２０ｇ、８．９８ｍｍｏｌ）、ジグリム（７０ｍＬ）を順に加えたのち、窒素バブリングを４５分間おこなった。そこに銀トリフラート（ＡｇＯＴｆ）（１．３９ｇ、５．４１ｍｍｏｌ）を加え、１５０℃にて１時間加熱撹拌した。室温に戻したのち、活性白土を加え吸引濾過をおこない、ろ液を減圧濃縮した。残

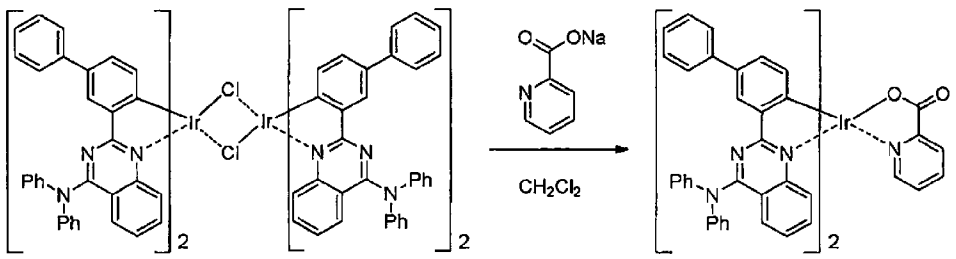
渣をカラムクロマトグラフィーに処し、化合物Ｄ－３（８９５ｍｇ、収率１３％）を得た。

[0222] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$、ｐｐｍ）；８．１９（ｓ，２Ｈ）、７．９９－７．９５（ｍ，４Ｈ）、７．８９（ｄ，１Ｈ）、７．７０－７．６６（ｍ，４Ｈ）、７．５１－７．０５（ｍ，４７Ｈ）、６．９６－６．８２（ｍ，４Ｈ）、２．６５－２．５５（ｍ，８Ｈ）、１．６５－１．５８（ｍ，８Ｈ）、１．３８－１．３６（ｍ，８Ｈ）．

[0223] ＜比較化合物Ｄ－４の合成＞

[0224] [化42]



（中間体８） （化合物Ｄ－４）

[0225] 中間体８（０．５０ｇ、０．４４ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液（５０ｍＬ）に、ピコリン酸ナトリウム（０．１９ｇ、１．３３ｍｍｏｌ）を加え、６時間撹拌した。水を加えたのち、有機相を分離し、ＭｇＳＯ$_4$にて乾燥し、減圧濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーに処し、エタノールにて結晶化させることにより化合物Ｄ－４（０．２０ｇ、収率３７％）を得た。

[0226] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定結果を以下に示す。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）－ｄ$_6$、ｐｐｍ）；８．５３（ｄ，１Ｈ）、８．０４－７．９８（ｍ，２Ｈ）、７．８３－７．８０（ｍ，１Ｈ）、７．７５－７．６９（ｍ，２Ｈ）、７．５９－７．３４（ｍ，３０Ｈ）、７．３０－７．０９（ｍ，８Ｈ）、７．０１－６．９６（ｍ，２Ｈ）、６．７３（ｄ，１Ｈ）、６．３１（ｄ，１Ｈ）．

[0227] ＜溶解性および組成物の保存安定性試験＞

（実施例１）

褐色サンプル瓶に、化合物Ｄ－１を１．５ｍｇ量りとり、フェニルシクロヘキサンを加えて１００ｍｇとし、化合物Ｄ－１を完全に溶解させ、化合物Ｄ－１を含有する組成物（固形分濃度：１．５重量％）を調製した。調製した組成物は室温約１５～２０℃の暗所に置き、固体が析出するまでの時間を測定した。固体の析出は１０倍のルーペを用いて目視にて確認した。結果を表１にまとめた。

[0228] （実施例２～３、比較例１）

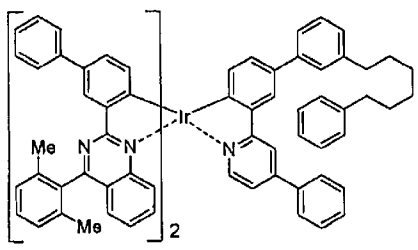
実施例１において、化合物Ｄ－１の代わりに表１に示したイリジウム錯体化合物を用いたほかは実施例１と同様に組成物の調製をおこない、固形分が析出するまでの時間を測定した。結果を表１にまとめた。

（比較例２）

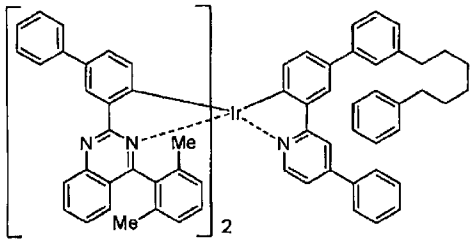
実施例１において、化合物Ｄ－１の代わりにＩｒ（ｐｉｑ）$_3$を用いたほかは実施例１と同様に組成物の調製を試みたが、固形分は完全には溶解しなかった。結果を表１にまとめた。

なお、用いた化合物の構造を下記にまとめて示す。

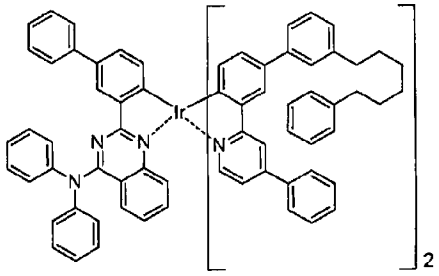
[0229] [化43]



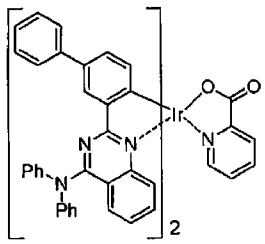
（化合物Ｄ－１）



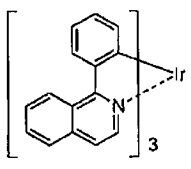
（化合物Ｄ－２）



（化合物Ｄ－３）



（化合物Ｄ－４）



$Ir(piq)_3$

[0230] [表1]

表1

	イリジウム錯体化合物	組成物の固形分濃度	固形分析出までの日数
実施例1	D－1	1．25重量%	＞20日
実施例2	D－2	1．25重量%	＞20日
実施例3	D－3	1．25重量%	＞20日
比較例1	D－4	1．25重量%	1日
比較例2	Ir(piq)$_3$	残留固形分有り	－

[0231] 表1から明らかなように、本発明のイリジウム錯体化合物は有機溶媒に対する溶解性が高く、また、該イリジウム錯体化合物と溶媒とを含有する組成物は保管安定性が高く、有機電界発光素子を塗布法にて作製できることがわかった。

[0232] （実施例4）

有機電界発光素子は以下に示す方法にて作製した。

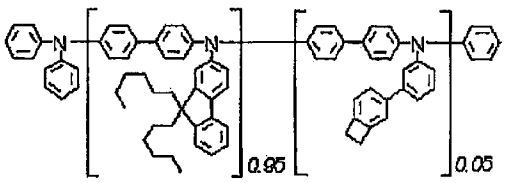
＜有機電界発光素子の作製＞

ガラス基板上に、インジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）透明導電膜を７０ｎｍの厚さに堆積したもの（ジオマテック社製、スパッタ成膜品）を、通常のフォトリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて２ｍｍ幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。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、透明電極として機能する。

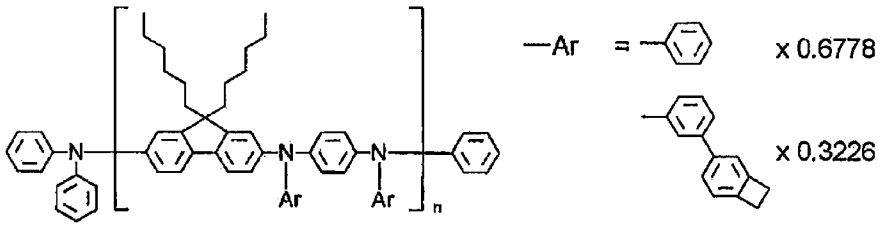
[0233] 次いで、正孔注入層を以下の条件で湿式成膜法によって形成した。正孔注入層の材料として、下記式（ＰＢ－１）の芳香族アミノ基を有する高分子化合物と、下記式（ＰＢ－２）の芳香族アミノ基を有する高分子化合物と、下記に示す構造式の電子受容性化合物（Ａ－１）とを用い、下記の条件でスピンコートし、膜厚４０ｎｍの均一な薄膜を作製した。

[0234]

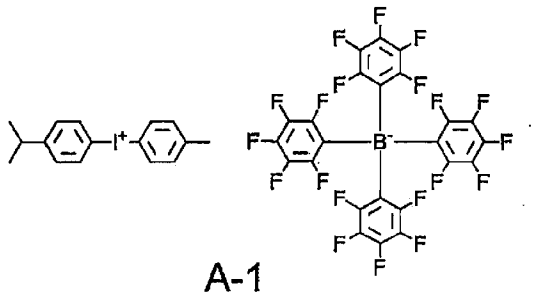
[化44]



PB-1



PB-2



A-1

[0235] ＜正孔注入層用組成物＞

溶媒　　安息香酸エチル

塗布液濃度　ＰＢ－１　０．８７５重量％

ＰＢ－２　２．６２５重量％

Ａ－１　　０．５２５重量％

＜成膜条件＞

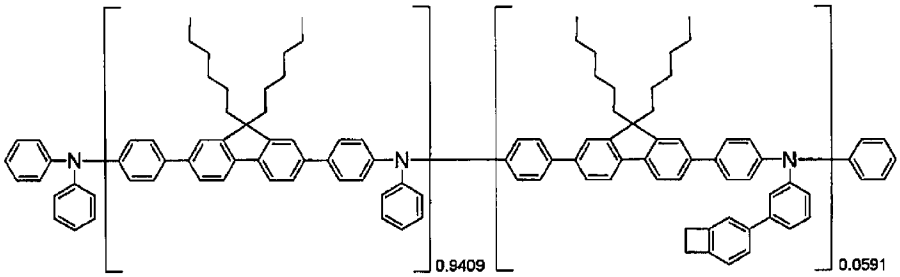
スピンコート雰囲気　大気下　　２３℃

乾燥条件　　２３０℃×６０分

[0236] 続いて、正孔輸送層を以下の条件で湿式製膜法によって形成した。正孔輸送層の材料として、下記に示す構造式の電荷輸送材料（ＰＢ－３）の芳香族アミノ基を有する高分子化合物を用い、溶媒としてフェニルシクロヘキサンを用いて有機電界発光素子用組成物を調製し、この有機電界発光素子用組成

物を用いて下記の条件でスピンコートし、膜厚１５ｎｍの薄膜を作成した。

[0237] [化45]



(PB-3)

[0238] ＜正孔輸送層形成用塗布液＞

溶媒　　フェニルシクロヘキサン

塗布液濃度　１．０重量％

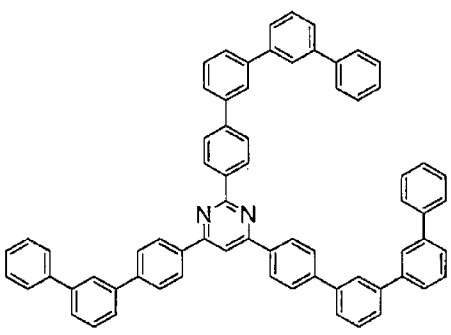
＜成膜条件＞

スピンコート雰囲気　窒素雰囲気下

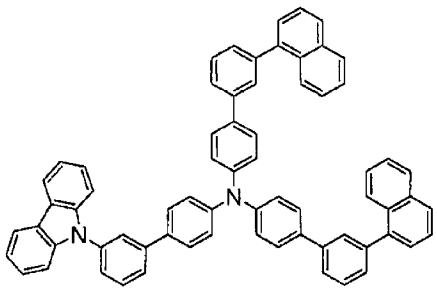
加熱条件　　２３０℃、１時間（窒素雰囲気下）

[0239] 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）、有機化合物（Ｈ－２）及び、発光材料として、前記イリジウム錯体化合物（Ｄ－１）を用いて下記に示す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して膜厚５０ｎｍで発光層を得た。

[0240] [化46]



H-1



H-2

[0241] ＜発光層用組成物＞

溶媒　　キシレン

組成物中濃度　Ｈ－１：　１．０重量％

Ｈ－２：　３．０重量％

Ｄ－１：　０．２８重量％

＜スピンコート条件＞

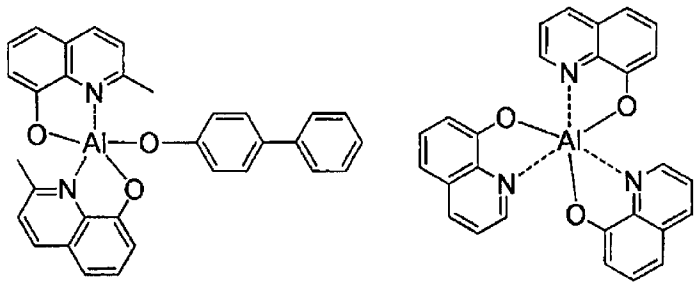
スピンコート雰囲気　乾燥窒素中　３５℃

乾燥条件　　１２０℃×２０分（乾燥窒素下）

[0242] 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、装置内の真空度が２．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した後、下記に示す構造を有する有機化合物（ＢＡｌｑ）を真空蒸着法にて蒸着速度を０．８～１．２Å／秒の範囲で制御し、発光層の上に積層させ、膜厚１０ｎｍの正孔阻止層を得た。

[0243] 引き続き、下記に示す構造を有する有機化合物（Ａｌｑ$_3$）を真空蒸着法にて蒸着速度を０．８～１．２Å／秒の範囲で制御し、正孔阻止層の上に積層させ、膜厚２０ｎｍの電子輸送層を形成した。

[0244] [化47]



[0245] ここで、電子輸送層までの蒸着を行った素子を一度取り出し、別の蒸着装置に設置し、陰極蒸着用のマスクとして２ｍｍ幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極のＩＴＯストライプとは直交するように素子に密着させて、装置内の真空度が２．３×１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気を行った。

電子注入層として、先ずフッ化リチウム（ＬｉＦ）を、モリブデンボート

を用いて、蒸着速度０．１Å／秒、０．５ｎｍの膜厚で電子輸送層７の上に成膜した。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、蒸着速度１．０～４．９Å／秒の範囲で制御し、膜厚８０ｎｍ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。

[0246] 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、２３ｍｍ×２３ｍｍサイズのガラス板の外周部に、約１ｍｍ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。

[0247] 以上の様にして、２ｍｍ×２ｍｍのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子は電圧を印加することにより赤色に発光し、表２に示すような特性を示した。表２には、電流密度２０ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流にて駆動した際に、初期輝度が８０％にまで減衰するまでの時間を相対値で示した。

[0248] （実施例５～６および比較例３）

実施例４において、イリジウム錯体化合物Ｄ－１を表２に示したイリジウム錯体化合物に置き換えたほかは、実施例４と同様に有機電界発光素子を作製した。この素子は電圧を印加することにより赤色に発光し、表２に示す特性を示した。表２には、電流密度２０ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流にて駆動した際に、初期輝度が８０％にまで減衰するまでの時間を相対値で示した。

[0249] （比較例４）

実施例４において、イリジウム錯体化合物Ｄ－１をＩｒ（ｐｉｑ）$_3$に置き換えたほかは、実施例４と同様に有機電界発光素子を作製しようとしたが、発光層用組成物を作製する際に固形分が完全に溶解せず、素子を作製するこ

とができなかった。

[0250] [表2]

表2

	イリジウム錯体化合物	20mA/cm^{2}駆動時の駆動寿命LT_{80} (比較例3を1とする)	発光色
実施例4	D－1	2．6	赤色
実施例5	D－2	1．3	赤色
実施例6	D－3	2．5	赤色
比較例3	D－4	1	赤色

[0251] 表２から明らかなように、本発明のイリジウム錯体化合物を用いて塗布法にて作製した有機電界発光素子は駆動寿命が長く電気的耐久性が高いことがわかった。

[0252] 本発明を詳細にまた特定の実施形態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、２０１２年８月８日出願の日本特許出願（特願２０１２－１７６０９７）及び２０１２年９月６日出願の日本特許出願（特願２０１２－１９６５４３）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。

符号の説明

[0253] 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］

$$Ir(L^1)_m(L^2)_n(L^3)_{3-m-n} \quad (1)$$

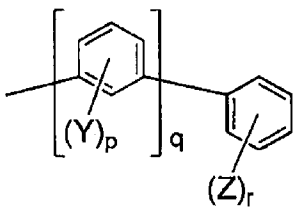
［式（１）において、Ｉｒはイリジウム原子を表す。Ｌ[1]～Ｌ[3]は有機配位子を表し、それぞれＩｒと結合する。ｍは１～３の整数であり、ｎは０～２の整数であり、ｍ＋ｎは３以下である。ただし、Ｌ[1]～Ｌ[3]のうち少なくとも１つは、下記式（２）で表される部分構造を少なくとも１つ含み、かつ、Ｌ[1]は、下記式（３）で表される配位子を表す。なお、Ｌ[1]～Ｌ[3]のうち少なくとも１つが複数存在する場合は、それらは同一でも異なっていてもよい。］

［化2］

$$Ar^1—X \quad (2)$$

［式（２）において、Ａｒ[1]は炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｘは、炭素数５～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数４～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または下記式（２－１）で表される置換基を表す。］

［化3］

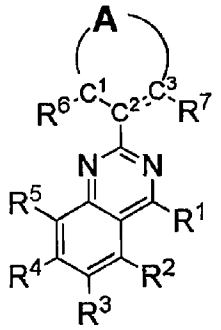


(2-1)

［式（２－１）において、Ｙは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）

アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表し、Ｙが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｚは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基を表し、Ｚが複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。ｐは０～４の整数、ｑは２～１０の整数、ｒは０～５の整数を表す。］

［化4］



(3)

［式（３）において、環Ａは、炭素原子C^1、C^2、及びC^3を含む、６員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。環Ａ上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよい。また、環Ａに結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。

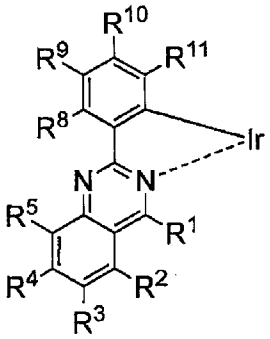
R^1～R^7は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原

子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

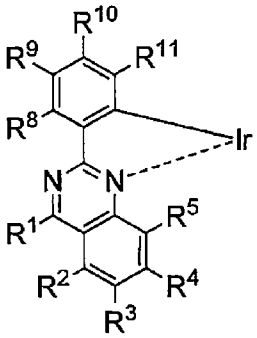
また、式（１）における Ｉｒと、R^6またはR^7とが結合を形成する。］

［請求項2］ 前記式（１）におけるL^1とイリジウム原子との結合様式が下記式（３－１）または（３－２）で表される、請求項１に記載のイリジウム錯体化合物。

[化5]



(3-1)



(3-2)

[式（３－１）及び（３－２）において、Ｒ[1]～Ｒ[5]は前記式（３）におけるＲ[1]～Ｒ[5]とそれぞれ同義である。Ｒ[8]～Ｒ[11]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のア

ルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、R^8～R^{11}は、隣り合うR^8～R^{11}と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。］

［請求項3］ 前記式（１）におけるL^1とイリジウム原子との結合様式が前記式（３－１）で表される、請求項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L^1とイリジウム原子との結合様式が前記式（３－２）で表される、請求項２に記載のイリジウム錯体化合物。

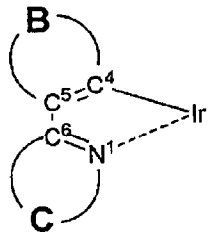
［請求項5］ 前記式（３）におけるR^1が、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で表される、請求項１～４のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

［請求項6］ 前記式（３）におけるR^5が、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数７～４０の（ヘテロ）

アラルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０のアリールアミノ基、または置換若しくは無置換の炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で表される、請求項１～５のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

［請求項7］ 前記式（１）におけるL^2が下記式（４）で表される配位子であり、ｎが１または２である、請求項１～６のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物。

［化6］

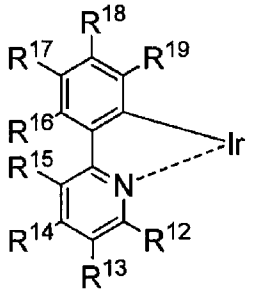


(4)

［式（４）において、環Ｂは、炭素原子C^4及びC^5を含む６員環または５員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、環Ｃは、炭素原子C^6及び窒素原子N^1を含む６員環または５員環の芳香族複素環を表す。環Ｂ及び環Ｃ上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基で置換されていてもよい。また、環Ｂ及び環Ｃにそれぞれ結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。］

［請求項8］ 前記式（１）におけるL^2が下記式（４－１）で表される配位子である、請求項７に記載のイリジウム錯体化合物。

［化7］



(4-1)

［式（４－１）において、R^{12}～R^{19}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、または炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基を表す。これらの基はさらに、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～２０の（ヘテロ）アリールオキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。

また、R^{12}～R^{15}、及び、R^{16}～R^{19}は、それぞれ隣り合うR^{12}～R^{15}、及び、R^{16}～R^{19}と炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。また、R^{15}とR^{16}とが炭素数３～１２のアルキレン基または炭素数３～１２のアルケニレン基で結合して環を形成してもよい。これらの環はさらにフッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数１～２０のアルキ

ル基、炭素数７～４０の（ヘテロ）アラルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アルキル基の炭素数が１～２０であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が６～２０であるアリールシリル基、炭素数２～２０のアルキルカルボニル基、炭素数７～２０のアリールカルボニル基、炭素数２～２０のアルキルアミノ基、炭素数６～２０のアリールアミノ基、及び炭素数３～２０の（ヘテロ）アリール基からなる群より選ばれる少なくとも１の基で置換されていてもよい。］

［請求項9］ 前記式（１）におけるL^2が、前記式（２）で表される部分構造を含む、請求項７または８に記載のイリジウム錯体化合物。

［請求項10］ 請求項１～９のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物及び溶媒を含む組成物。

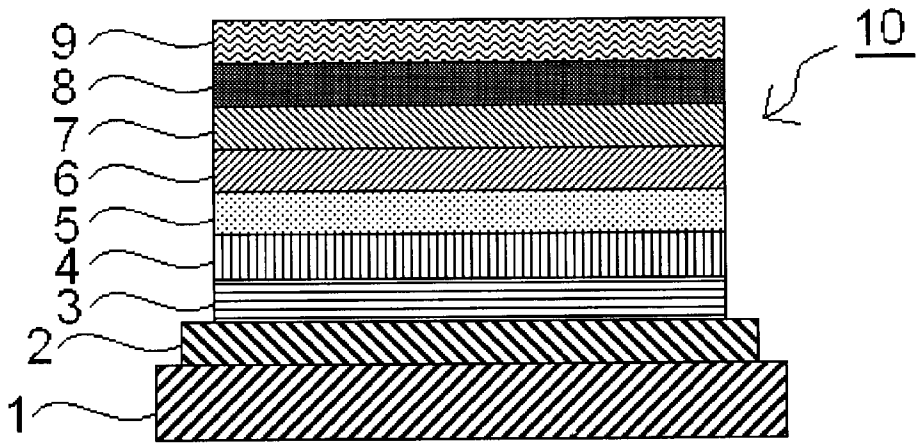
［請求項11］ 陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも１層の有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層のうち少なくとも１層が、請求項１～９のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物を含む有機電界発光素子。

［請求項12］ 請求項１１に記載のイリジウム錯体化合物を含む有機層が、請求項１０に記載の組成物を用いて形成された層である、有機電界発光素子。

［請求項13］ 請求項１１または１２に記載の有機電界発光素子を用いた表示装置。

［請求項14］ 請求項１１または１２に記載の有機電界発光素子を用いた照明装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F15/00(2006.01)i, *C09K11/06*(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)
C07F15/00, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2007/0122655 A1 (J.C.DEATON), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0025] to [0031], [0287] to [0305]; examples 1, 3 & EP 1954782 A1 & WO 2007/064479 A1	1-3,5-14 4
X A	CN 102503986 A (M.QUNBO, et al.), 20 June 2012 (20.06.2012), pages 1 to 2, 7 to 12; examples 3 to 7 (Family: none)	1,2,4-7,9-14 3,8
X A	CN 101899296 A (Z.YUXIANG, et al.), 01 December 2010 (01.12.2010), pages 1, 5 to 10; compounds 1 to 8 (Family: none)	1-3,5-7,9-14 4,8

☒ 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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 October, 2013 (31.10.13)	12 November, 2013 (12.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071277

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/007103 A1 (MERCK PATENT GMBH), 19 January 2012 (19.01.2012), Patentansprueche; pages 53 to 55, Formel 360 to 365, 371, 375, 377; pages 72 to 73, Beispiel 5, T-5 & CN 103002949 A & DE 102010027218 A1 & EP 2593184 A1 & JP 2013-537519 A & KR 10-2013-0036335 A & US 2013/0116755 A1	1-7,9-14 8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７１２７７

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, 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, 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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

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
X	US 2007/0122655 A1 (J.C.DEATON) 2007.05.31,	1-3,5-14
---	claims, [0025]-[0031], [0287]-[0305] EXAMPLE 1,3	---
A	& EP 1954782 A1 & WO 2007/064479 A1	4
X	CN 102503986 A (M.QUNBO, et al.) 2012.06.20,	1,2,4-7,9-14
---	第1-2頁, 第7-12頁 実施例 3-7	---
A	(ファミリーなし)	3,8

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１３	１２．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　４５１２
小久保　敦規
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
X	CN 101899296 A (Z.YUXIANG, et al.) 2010.12.01,	1-3,5-7,9-14
---	第1頁, 第5-10頁 化合物 1-8	---
A	(ファミリーなし)	4,8
X	WO 2012/007103 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2012.01.19,	1-7,9-14
---	Patentansprueche, 第53-55頁 Foumel 360-365,371,375,377,	---
A	第72-73頁 Beispiel 5, T-5	8
	& CN 103002949 A & DE 102010027218 A1 & EP 2593184 A1	
	& JP 2013-537519 A & KR 10-2013-0036335 A & US 2013/0116755 A1	