

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4971034号  
(P4971034)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO9K</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K	11/06	660
<b>CO7F</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7F	15/00	CSPE
<b>HO1L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B	33/14	B

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-141160 (P2007-141160)	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成19年5月28日 (2007.5.28)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(62) 分割の表示	特願2003-542296 (P2003-542296)		アンド・カンパニー
原出願日	平成14年11月4日 (2002.11.4)		E. I. DU PONT DE NEMO
(65) 公開番号	特開2007-270155 (P2007-270155A)		URS AND COMPANY
(43) 公開日	平成19年10月18日 (2007.10.18)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
審査請求日	平成19年6月19日 (2007.6.19)		ントン、マーケット・ストリート 100
(31) 優先権主張番号	60/347,911	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成13年11月7日 (2001.11.7)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤橙色または赤色発光を有するエレクトロルミネセンスイリジウム化合物及びかかる化合物で製造されたデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I 及び式 II :

$$IrL_3 \quad (I)$$
$$IrL_2Z \quad (II)$$

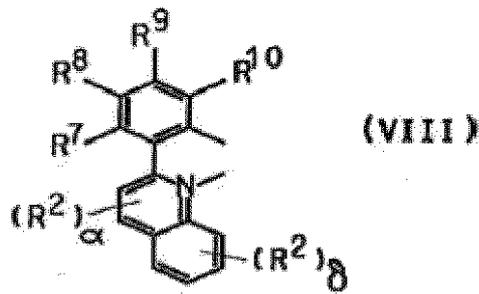
から選択される式を有する少なくとも1つの化合物を含む活性層であって、

式中、

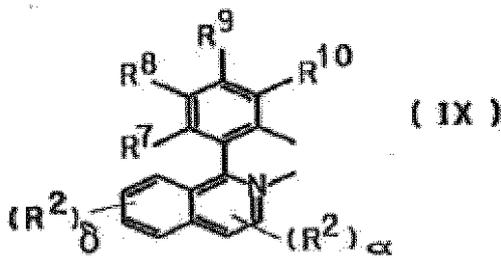
Zが、 - ジエノレート、アミノカルボキシレート、イミノカルボキシレート、サリチレート、ヒドロキシキノレート、及びジアリールホスフィノアルコキシドから選択され、

Lが、下記の式 V I I I および式 I X から選択され、

## 【化 1】



10



20

式VIII~IXのいずれかにおいて、出現するごとに、  
 $R^{11}$ が、出現するごとに、同一または異なっており、Hまたは $C_nH_{2n+1}$ であり、  
 $n$ が1~12の整数であり、  
 $\alpha$ が0、1または2であり、  
 $\delta$ が0または1~4の整数であり、  
 $R^2$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 $R^2$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ の  
 少なくとも1つが、D、t-ブチル、OR<sup>11</sup>、SR<sup>11</sup>、及びN(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>から選択され、  
 ただし、活性層が、前記少なくとも1つの化合物が20重量%未満を含有する場合、希  
 釈剤が存在していることを特徴とする活性層。

30

## 【請求項2】

前記活性層が、570~700nmの範囲の発光最大を有する発光材料を含むことを特  
 徴とする、請求項1に記載の活性層を含む有機電子デバイス。

## 【請求項3】

以下の錯体から選択される化合物。



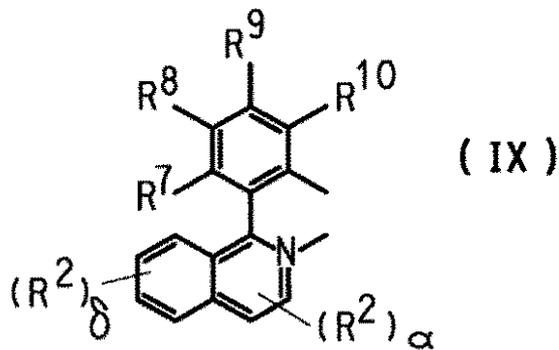
式中、

Zが、2,4-ペンタンジオネートであり、

Lが、下記の式IXであり、

40

【化2】



10

式IXにおいて、  
 $\delta$  が0であり、  
 $\alpha$  が0であり、  
 $R^7 \sim R^{10}$  が、いずれも、Dである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

この発明は、可視スペクトルの赤橙色及び赤色領域の発光スペクトルを有するイリジウム(III)のエレクトロルミネセンス錯体に関する。それはまた、活性層がエレクトロルミネセンスIr(III)錯体を含有する電子デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなど、発光する有機電子デバイスが、多くの異なった種類の電子機器内に存在している。全てのかかるデバイスにおいて、有機活性層が、2つの電気的接触層の間に挟まれる。光が電気的接触層を通過することができるように、電気的接触層の少なくとも1つが光透過性である。電気的接触層の両端に電気を印可した時に、有機活性層が光透過性電気的接触層を通して発光する。

30

【0003】

発光ダイオード中の活性成分として有機エレクトロルミネセンス化合物を使用することが周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体、及びクマリン誘導体などの単純な有機分子がエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。例えば、フレンド(Friend)らの米国特許公報(特許文献1)、ヘーガー(Heeger)らの米国特許公報(特許文献2)、及びナカノ(Nakano)らの(特許文献3)に開示されているように、半導性共役ポリマーもまた、エレクトロルミネセンス成分として用いられている。8-ヒドロキシキノレートと三価金属イオン、特にアルミニウムとの錯体が、エレクトロルミネセンス成分として広く用いられており、例えば、タン(Tang)らの米国特許公報(特許文献4)に記載されている。

40

【0004】

イリジウムの有機金属錯体をドーブされたポリマーの活性層を有するエレクトロルミネセンスデバイスが、バロウズ(Burrows)及びトンプソン(Thompson)の(特許文献5)及び(特許文献6)に記載されている。これらの錯体の大部分が、緑または青緑色の領域にピークのある発光スペクトルを有する。

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献2】米国特許第5,408,109号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第443861号明細書

【特許文献4】米国特許第5,552,678号明細書

50

【特許文献5】国際公開第00/70655号パンフレット

【特許文献6】国際公開第01/41512号パンフレット

【非特許文献1】O. ローゼ (O. Lohse)、P. テベニン (P. Thevenin)、E. ウォールドボーゲルシンレット (E. Waldvogel Synlett)、1999年、45-48

【非特許文献2】「可溶性導電性ポリマーから製造された軟質発光ダイオード (Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers)」、ネイチャー (Nature) Vol. 357、477-479ページ (1992年6月11日)

【非特許文献3】「カークオスマー化学技術百科辞典 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)」、第4版、Vol. 18、837-860ページ、1996年、Y. ワング (Y. Wang) 著

【非特許文献4】ヤマモト (Yamamoto) 著、「ポリマー科学の進歩 (Progress in Polymer Science)」、Vol. 17、1153ページ (1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

可視スペクトルの赤色領域 (625 - 700 nm) で発光する効率的なエレクトロルミネセンス化合物が以前から必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、式 I 及び式 II :



から選択される式を有する金属錯体を目的とし、  
式中、

Zが、-ジエノレート、アミノカルボキシレート、イミノカルボキシレート、サリチレート、ヒドロキシキノレート、及びジアリールホスフィノアルコキシドから選択され、

Lが、図1の式 III、式 IV、式 V、式 VI、及び式 VII、ならびに図2の式 VIII、式 IX 及び式 X から選択され、

式 III において、

$R^3 \sim R^6$  が同一または異なっており、 $R^3 \sim R^6$  の少なくとも1つが、D、F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 、及び  $OCF_2 Y$  から選択され、

式 III ~ VII のいずれかにおいて、出現するごとに、

$R^1$  が、出現するごとに、同一または異なっており、D、 $C_n H_{2n+1}$ 、 $OR^{11}$ 、 $SR^{11}$ 、 $N(R^{11})_2$ 、F、 $C_n (H+F)_{2n+1}$ 、 $OC_n (H+F)_{2n+1}$ 、及び  $OCF_2 Y$  から選択されるか、または隣接する一対の  $R^1$  が結合して5または6員環を形成することができ、

YがH、Cl、またはBrであり、

AがSまたは  $NR^{11}$  であり、

式 III ~ X のいずれかにおいて、出現するごとに、

$R^{11}$  が、出現するごとに、同一または異なっており、Hまたは  $C_n H_{2n+1}$  であり、

nが1~12の整数であり、

が0、1または2であり、

式 IV ~ X のいずれかにおいて、出現するごとに、

が0または1~4の整数であり、

式 VII において、

$E^1 \sim E^4$  が同一または異なっており、Nまたは  $CR^{12}$  であるが、ただし、少なくとも

10

20

30

40

50

も1つのEがNであり、

$R^{12}$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 $H$ 、 $D$ 、 $SR^{11}$ 、 $N(R^{11})_2$ 、 $F$ 、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、及び $OCF_2Y$ から選択され、または隣接した一对の $R^{12}$ が結合して5または6員環を形成するが、ただし、 $R^{12}$ の少なくとも1つが、 $D$ 、 $F$ 、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $OC_n(H+F)_{2n+1}$ 、及び $OCF_2Y$ から選択され、

式VIIII~Xのいずれかにおいて、出現するごとに、

$R^2$ 及び $R^7 \sim R^{10}$ が、出現するごとに、同一または異なっており、 $H$ 、 $D$ 、 $C_nH_{2n+1}$ 、 $OR^{11}$ 、 $SR^{11}$ 、及び $N(R^{11})_2$ から選択され、または隣接した一对のR基が結合して5または6員環を形成することができる。

10

#### 【0008】

別の実施態様において、本発明は、570~700nmの範囲の発光最大を有する発光層を含む少なくとも1つの活性層を有する有機電子デバイスを目的とし、そこにおいて、活性層の少なくとも20重量%が、上記の金属錯体、または上記の金属錯体の組合せを含む。

#### 【0009】

本明細書中で用いた用語「化合物 (compound)」は、物理的な手段によって分離できない原子からなる分子で構成された電氣的に帯電していない物質を意味することを意図する。用語「配位子 (ligand)」は、金属イオンの配位圏に結合している分子、イオン、または原子を意味することを意図する。アルファベット「L」は、水素イオンを失うことによって中性親化合物「HL」から形成された公称(-1)電荷を有する配位子を示すために用いられる。アルファベット「Z」は、水素イオンを失うことによって中性親化合物「HZ」から形成された公称(-1)電荷を有する二座配位子を示すために用いられる。用語「錯体 (complex)」は、名詞として用いられるとき、少なくとも1つの金属イオン及び少なくとも1つの配位子を有する化合物を意味することを意図する。用語「-ジカルボニル (-dicarbonyl)」は、2個のケトン基が、CHR基によって隔てられて存在している中性化合物を意味することを意図する。用語「-エノラート (-enolate)」は、2個のカルボニル基の間のCHR基からHが引抜かれた-ジカルボニルのアニオンの形を意味することを意図する。用語「基 (group)」は、有機化合物中の置換基または錯体中の配位子など、化合物の一部を意味することを意図する。用語「面の (facial)」は、3個の「a」基がすべて隣接している、すなわち、八面体の1つの面の角にある八面体の幾何学的形状を有する、錯体 $Ma_3b_3$ の1つの異性体を意味することを意図する。用語「メリジナル (meridional)」は、3個の「a」基が、2個が互いにトランス位であるように3位置を占める八面体の幾何学的形状を有する、錯体 $Ma_3b_3$ の1つの異性体を意味することを意図する。語句「に隣接する (adjacent to)」は、デバイス中の層を指すために用いるとき、1つの層が別の層のすぐ隣りにあることを必ずしも意味しない。他方、語句「隣接するR基 (adjacent R groups)」は、化学式中で隣り同士であるR基 (すなわち、結合によって連結した原子上にあるR基) を指すために用いられる。用語「光活性 (photoactive)」は、エレクトロルミネセンス及び/または感光性を示すいずれかの材料を指す。更に、IUPAC命名法が全体にわたって用いられ、周期表の族が、左から右に1から18の番号を付けられる (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第81版, 2000年)。化学式及び反応式において、アルファベットA、E、L、R、Q、Y及びZは、そこに記載される原子または基を示すために用いられる。他のすべてのアルファベットは、通常原子記号を示すために用いられる。用語「(H+F)」は、完全水素化、部分フッ素化、または過フッ素化置換基を含めて、水素とフッ素のすべての組合せを意味することを意図する。「発光最大 (emission maximum)」は、エレクトロルミネセンスの最大強度が得られる、ナノメートル単位の波長を意味する。エレクトロルミネセンスは概してダイオード構造体において測定され、そこにおいて、試験される材料が2つの電氣的接触層の

20

30

40

50

間に挟まれ、電圧が印加される。光の強さ及び波長はそれぞれ、例えば、フォトダイオード及びスペクトログラフによって測定することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の金属錯体は、上に記載した、式I及びIIを有し、環金属錯体(cyclometallated complexes)と称される。式I及びIIのイリジウムが+3の酸化数であり、六配位である。式Iにおいて、錯体は付加的な配位子がないトリス環金属錯体である。トリス錯体は、面またはメリジオナル幾何学を示す場合があるが、非常にしばしば、面型異性体が形成される。式IIにおいて、錯体は、付加的なモノアニオン二座配位子Zを有するビス環金属錯体である。これらの環金属イリジウム錯体は中性、非イオン性であり、そのまま昇華することができる。真空蒸着によって得られたこれらの材料の薄フィルムは、良~すぐれたエレクトロルミネセンスの性質を示す。

10

【0011】

本発明の錯体は、可視スペクトルの赤橙色~赤色領域である、570~700nmの範囲で最大値を有する発光スペクトルを有する。好ましい赤色発光は620nm以上である。

【0012】

図1に示した、式IIIを有する配位子Lは、ピリジン環上に少なくとも1個のフッ素含有置換基が存在する、チエニル-ピリジン(AがSである場合)またはピロリル-ピリジン(AがNR<sup>11</sup>である場合)化合物から誘導される。R<sup>3</sup>~R<sup>6</sup>基が、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ基、並びにジューテロ、フルオロ、フッ素化アルキル及びフッ素化アルコキシ基など、有機化合物の通常の置換基から選択されてもよい。上記の基は、部分フッ素化または完全フッ素化(過フッ素化)されてもよい。gが0であり、R<sup>3</sup>及び/またはR<sup>5</sup>がフッ素含有置換基であるのが好ましい。CF<sub>3</sub>が最も好ましい。AがNR<sup>11</sup>であるとき、R<sup>11</sup>がCH<sub>3</sub>であるのが好ましい。

20

【0013】

図1に示した、式IVを有する配位子Lが、チエニルまたはピロリル-キノリン化合物から誘導される。図1に示した、式Vまたは式VIを有する配位子Lが、チエニルまたはピロリル-イソキノリン化合物から誘導される。gが0であることが好ましい。AがNR<sup>11</sup>であるとき、R<sup>11</sup>がCH<sub>3</sub>であることが好ましい。

30

【0014】

図1に示した、式VIIを有する配位子Lがチエニルまたはピロリル-ジアジン化合物、または3個以上の窒素を有する類似体から誘導される。D、F、C<sub>n</sub>(H+F)<sub>2n+1</sub>、OC<sub>n</sub>(H+F)<sub>2n+1</sub>、及びOCF<sub>2</sub>Y、最も好ましくはCF<sub>3</sub>から選択される6員環上の少なくとも1個の置換基がある。gが0であるのが好ましい。AがNR<sup>11</sup>であるとき、R<sup>11</sup>がCH<sub>3</sub>であるのが好ましい。

【0015】

図2に示した、式VIIIを有する配位子Lが、フェニル-キノリン化合物から誘導される。図2に示した、式IXまたはXを有する配位子Lが、フェニル-イソキノリン化合物から誘導される。R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>基が、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、及びシアノ基、並びにジューテリウム(deuterium)など、有機化合物の通常の置換基から選択されてもよい。R<sup>8</sup>及び/またはR<sup>10</sup>が非結合電子を有するヘテロ原子、最も好ましくは酸素を介して結合した置換基であるのが好ましい。R<sup>9</sup>置換基がアルキル、好ましくは第三級アルキルであるのが好ましい。

40

【0016】

親配位子化合物HLは概して、例えば、(非特許文献1)に記載されているように、相応する複素環アリールクロリドの、有機ボロン酸または有機マグネシウム試薬との標準的な、パラジウム触媒によるスズキ(Suzuki)またはクマダ(Kumada)クロスカップリングによって調製されてもよい。この反応は、図4の反応式(1)において、フェニル-イソキノリンについて説明し、式中、R及びR'が置換基を示す。

50

## 【 0 0 1 7 】

Z配位子がモノアニオン二座配位子である。概して、これらの配位子は配位原子としてN、O、P、またはSを有し、イリジウムに配位した時に5または6員環を形成する。適した配位基には、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどがある。これらの配位子の適した親化合物の例には、 $\beta$ -ジカルボニル( $\beta$ -エノラート配位子)及びそれらのN及びS類似体、アミノカルボン酸(アミノカルボキシレート配位子)、ピリジンカルボン酸(イミノカルボキシレート配位子)、サリチル酸誘導体(サリチレート配位子)、ヒドロキシキノリン(ヒドロキシキノリネート配位子)及びそれらのS類似体、及びジアリールホスフィノアルカノール(ジアリールホスフィノアルコキシド配位子)などがある。

10

## 【 0 0 1 8 】

$\beta$ -エノラート配位子は概して、図3に示した式XIを有し、式中、 $R^{1,3}$ が、出現するごとに、同一または異なっている。 $R^{1,3}$ 基が、水素、ハロゲン、置換または非置換アルキル、アリール、アルキルアリールまたは複素環基であってもよい。隣接する $R^{1,3}$ 基が結合して5及び6員環を形成することができるが、それらは、置換されてもよい。好ましい $R^{1,3}$ 基が、H、F、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_4H_3S$ 、及び $-C_4H_3O$ から選択され、式中、nが1~12、好ましくは1~6の整数である。

## 【 0 0 1 9 】

適した $\beta$ -エノラート配位子Zの例には、以下に記載した化合物がある。 $\beta$ -エノラートの形態の略語を以下、括弧内に記載する。

20

## 【 0 0 2 0 】

2, 4 - ペンタンジオネート [ a c a c ]  
 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオネート [ D I ]  
 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート [ T M H ]  
 4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - ( 2 - チエニル ) - 1, 3 - ブタンジオネート [ T T F A ]  
 7, 7 - ジメチル - 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 4, 6 - オクタンジオネート [ F O D ]  
 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート [ F 7 a c a c ]  
 1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート [ F 6 a c a c ]  
 1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - i - ブチリル - ピラゾリノネート [ F M B P ]

30

## 【 0 0 2 1 】

$\beta$ -ジカルボニル親化合物HZが概して市販されている。 $F_7 a c a c$ 、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン、 $CF_3C(O)CFHC(O)CF_3$ の親化合物は、ペルフルオロペンテン - 2とアンモニアとを反応させ、その後、加水分解工程を行うことによる2段法合成を用いて調製されてもよい。この化合物は、加水分解しやすいので無水条件( *anhydrous conditions* )下で貯蔵及び反応させられるのがよい。

40

## 【 0 0 2 2 】

ヒドロキシキノリン親化合物HZが、部分的または完全にフッ素化されてもよいアルキルまたはアルコキシ基などの基で置換されてもよい。概して、これらの化合物は市販されている。適したヒドロキシキノリネート配位子Zの例には、

8 - ヒドロキシキノリネート [ 8 h q ]  
 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリネート [ Me - 8 h q ]  
 10 - ヒドロキシベンゾキノリネート [ 10 - h b q ]

などがある。

親ヒドロキシキノリン化合物は概して市販されている。

## 【 0 0 2 3 】

50

ホスフィノアルコキシド親化合物 H Z は概して、図 3 に示した、式 X I I を有し、式中

$R^{14}$  が、出現するごとに、同一または異なっていてもよく、 $C_n(H+F)_{2n+1}$  及び  $C_6(H+F)_5$  から選択され、

$R^{15}$  が、出現するごとに、同一または異なっていてもよく、H 及び  $C_n(H+F)_{2n+1}$  から選択され、

が 2 または 3 である。

【0024】

適したホスフィノアルコキシド配位子の例を以下に記載した。これらの配位子の略語を以下、括弧内に示す。

【0025】

3 - (ジフェニルホスフィノ) - 1 - オキシプロパン [dppO]

1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド [tfmdpeO]

親ホスフィノアルカノール化合物は概して市販されている。

【0026】

式 I 及び I I は概して、先ず、架橋した塩化物ダイマーを形成することによって金属塩化物塩から調製される。この反応は、図 5 に示した反応式 (2) のチエニル - ピリジン配位子について示される。次に、式 I の錯体を形成するために、ダイマー 1 個当たりトリフルオロ酢酸銀、 $AgOCOCF_3$ 、の 2 当量の存在下で、溶剤を用いずに、配位子親化合物 H L の過剰量を添加する。この反応を図 5 の反応式 (3) に示す。式 I I の錯体を形成するために Z 配位子のナトリウム塩を、架橋した塩化物ダイマーに添加する。この反応を図 5 の反応式 (4) に示す。

【0027】

本発明の金属錯体の例を以下の表 1 に示す。出現するごとに、及び がゼロである。

【0028】

【表 1】

表 1

錯体	錯体の式	配位子の式	A	R 置換基	Z
1-a	I	III	S	$R^5 = CF_3$	-
1-b	I	V	S	無し	-
1-c	I	IX	-	$R^9 = t\text{-ブチル}$	-
1-d	I	IX	-	$R^8 = OCH_3$	-
1-e	I	IX	-	$R^8 = OH$	-
1-f	I	VIII	-	$R^9 = t\text{-ブチル}$	-
1-g	II	III	N- $CH_3$	$R^5 = CF_3$	acac
1-h	II	V	S	無し	acac
1-i	II	IX	-	無し	acac
1-j	II	IX	-	$R^9 = t\text{-ブチル}$	acac
1-k	II	IX	-	$R^8 = OCH_3$	acac
1-l	II	VIII	-	$R^9 = t\text{-ブチル}$	acac
1-m	II	IX	-	$R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = D$	acac

10

20

30

40

50

## 【0029】

表1の錯体は、化合物1-aの、約570nmから、化合物1-kの、約670nmまでエレクトロルミネセンス発光最大を有する。

## 【0030】

(電子デバイス)

本発明はまた、2つの電氣的接触層の間に配置された少なくとも1つの光活性層を含む電子デバイスに関するものであり、そこにおいて、前記デバイスの少なくとも1つの光活性層が、本発明の錯体を含有する。図6に示すように、代表的なデバイス100が、アノード層110及びカソード層150、及びアノード110とカソード150との間の層120、130、及び任意に140を有する。層120、130、及び140が一括して、10  
活性層と称される。正孔注入/輸送層120がアノードに隣接している。電子輸送材料を含む任意の層140がカソードに隣接している。正孔注入/輸送層120とカソード(または任意の電子輸送層)との間に光活性層130がある。層120、130、及び140が個々に、及び一括して活性層と称される。

## 【0031】

デバイス100の適用に依存して、光活性層130は、印加電圧によって活性化される発光層(発光ダイオードまたは発光電気化学電池など)、放射エネルギーに応答して印加バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を生成する材料の層(光検出器など)であってもよい。光検出器の例には、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトランジスタ、及び光電管、及び光電池などがあり、これらの用語は、マーカス、ジョン(20  
Markus、John)編、Electronics and Nucleonics Dictionary、470及び476(マグロー-ヒル社(McGraw-Hill, Inc.)、1966年)に記載されている。

## 【0032】

本発明の錯体は層130中の光活性材料として、または層140中の電子輸送材料として特に有用である。層130中で用いられるとき、本発明の錯体は、有効であるために固体質希釈剤(solid matrix diluent)中にある必要がないことがわかった。層の全重量に対して、20重量%より多い金属錯体、100重量%までの金属錯体である層を、発光層として用いることができる。付加的な材料が、金属錯体を有する発光層中に存在してもよい。例えば、蛍光染料が、発光色を変えるために、存在していてもよい。希釈剤もまた、添加してもよい。好ましくは、希釈剤は、層中の電荷輸送を容易にする。希釈剤は、ポリ(N-ビニルカルバゾール)及びポリシランなど、ポリマー材料であってもよい。それはまた、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルまたは第三級芳香族アミンなどの小分子であってもよい。希釈剤が用いられるとき、金属錯体は概して、少量で存在しており、層の全重量に対して、通常20重量%より少なく、好ましくは10重量%より少ない。

## 【0033】

本発明のイリジウム金属錯体と共に使用するのに有用である希釈剤の1つのタイプは、ポリマーの三重項励起状態がイリジウム錯体の三重項励起状態より高いエネルギー準位にある共役ポリマーである。適した共役ポリマーの例には、ポリアリーレンビニレン、ポリフルオレン、ポリオキサジアゾール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリピリジン、ポリフェニレン、それらのコポリマー、及びそれらの組合せなどがある。共役ポリマーは、例えば、アクリル、メタクリル、またはビニル、モノマー単位の非共役部分を有するコポリマーであってもよい。フルオレン及び置換フルオレンのホモポリマー及びコポリマーが特に有用である。

## 【0034】

いくつかの場合には、本発明の金属錯体は1つより多い異性の形で存在してもよく、または異なった錯体の混合物が存在していてもよい。OLEDの上記の考察において、用語「金属錯体」は、錯体及び/または異性体の混合物を包含することを意図することは、理解されよう。

## 【0035】

又、デバイスは概して、アノードまたはカソードに隣接していてもよい支持体（図示しない）を備える。非常にしばしば、支持体はアノードに隣接している。支持体は軟質または硬質であってもよく、有機または無機系であってもよい。概して、ガラスまたは軟質有機フィルムが支持体として用いられる。アノード110は、正の電荷キャリアを注入または集めるために特に効率的な電極である。アノードは好ましくは、金属、混合金属、合金、金属酸化物または混合金属酸化物を含有する材料から製造される。適した金属には、1族の金属、4、5、及び6族の金属、及び8-10族の遷移金属がある。アノードが光透過性である場合、インジウムスズ酸化物など、12、13及び14族の金属の混合金属酸化物が概して用いられる。アノード110はまた、（非特許文献2）に記載されているようなポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。

10

## 【0036】

アノード層110は通常、物理蒸着またはスピンキャスト方法によって適用される。用語「物理蒸着」は、真空中で行われる様々な蒸着方法を指す。従って、物理蒸着には、イオンビームスパッタリングなどのスパッタリングの全ての形、並びに電子ビーム蒸発及び抵抗蒸発などの蒸着の全ての形を含める。有用な物理蒸着の特定の形は、rfマグネトロンスパッタリングである。

## 【0037】

正孔輸送層120は概して、アノードに隣接している。層120の正孔輸送材料の例は、例えば、（非特許文献3）に要約されている。正孔輸送分子及びポリマーの両方を用いることができる。上に記載したTPD及びMPMPの他に、一般に用いられる正孔輸送分子は、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ピフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、a-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾル-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジアミン(TTB)、及び銅フタロシアニンなどのポルフィリン化合物である。一般に用いられる正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、及びポリアニリンである。又、ポリスチレン及びポリカーボネートなどのポリマー中に上に記載したような正孔輸送分子をドーピングすることによって正孔輸送ポリマーを得ることが可能である。

20

30

## 【0038】

任意の層140が電子輸送を容易にするように機能できると共に、バッファ層または、層の境界面の急冷反応を妨ぐ急冷防止層として役立つことができる。好ましくは、この層は電子移動度を助長し、急冷反応を低減させる。任意の層140の電子輸送材料の例には、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)などの金属キレートオキシノイド化合物、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DDPA)または4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DPA)などの、フェナントロリンベースの化合物、及び2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)及び3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(TAZ)などのアゾール化合物などがある。

40

## 【0039】

カソード150は、電子または負の電荷キャリアを注入または集めるのに特に効率的な電極である。カソードは、第1の電氣的接触層（この場合、アノード）より低い自由エネ

50

ルギーを有するいずれの金属または非金属であってもよい。第2の電気的接触層の材料は、1族のアルカリ金属（例えば、Li、Cs）、2族（アルカリ土類）金属、12族の金属、ランタニド、及びアクチニドから選択されてもよい。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムなどの材料、並びに組合せを用いることができる。

#### 【0040】

有機電子デバイス中に他の層を有することが周知である。例えば、層の正の電荷輸送及び/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、導電性ポリマー層120と活性層130との間に層があってもよい（図示しない）。同様に、負の電荷輸送及び/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、活性層130とカソード層150との間に付加的な層があってもよい（図示しない）。本技術分野に周知である層を用いることができる。更に、上に記載された層のいずれも、2つ以上の層から作製されてもよい。あるいは、無機アノード層110、導電性ポリマー層120、活性層130、及びカソード層150のいくつかまたはすべてを表面処理して、電荷キャリア輸送効率を増大させることができる。成分層のそれぞれの材料の選択は、高いデバイス効率を有するデバイスを提供する目標との兼ね合いを検討することによって決めるのが好ましい。

10

#### 【0041】

各機能層が、1つより多い層で構成されてもよいことが理解される。

#### 【0042】

単一層を適した基材上に順次に蒸着することによって前記デバイスを製造することができる。ガラス及びポリマーのフィルムなどの基材を用いることができる。熱的蒸発、化学蒸着などの従来の蒸着技術を使用することができる。あるいは、有機層を、いずれかの従来のコーティング技術を用いて、適した溶剤に溶かした溶液または分散系から被覆することができる。概して、異なった層が、以下の範囲の厚さを有する。アノード110、500-5000、好ましくは1000-2000、正孔輸送層120、50-2500、好ましくは200-2000、発光層130、10-1000、好ましくは100-800、任意の電子輸送層140、50-1000、好ましくは100-800、カソード150、200-10,000、好ましくは300-5000。デバイス中の電子・正孔再結合領域の位置及び従ってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的な厚さによって影響される。例えば、Alq<sub>3</sub>などのエミッタが電子輸送層として用いられるとき、電子・正孔再結合領域が、Alq<sub>3</sub>層中にあってもよい。そのとき、発光はAlq<sub>3</sub>の発光であり、所望の鮮明なランタニドの発光ではない。従って、電子輸送層の厚さは、電子・正孔再結合領域が発光層中にあるように選択されなくてはならない。層の厚さの所望の比は、用いた材料の厳密な性質に依存する。

20

30

#### 【0043】

金属錯体で製造された本発明のデバイスの効率を、デバイス中の他の層を最適にすることによって更に改良できることが理解される。例えば、Ca、Ba、Mg/Ag、またはLiF/Alなど、より効率的なカソードを用いることができる。動作電圧の低下または量子収量の増大をもたらす造形基材及び新規な正孔輸送材料もまた、適用可能である。又、付加的な層を加えて、様々な層のエネルギー準位を調整し、エレクトロルミネセンスを容易にすることができる。

40

#### 【0044】

本発明のイリジウム錯体はしばしば燐光性及び光ルミネセンスであり、他の適用に有用である場合がある。例えば、イリジウムの有機金属錯体が、酸素感受性指示薬、バイオアッセイ中の燐光指示薬、及び触媒として用いられている。ビス環金属錯体を用いて、トリス環金属錯体を合成することができ、そこにおいて、第3の配位子が同一であるか、または異なっている。

#### 【実施例】

#### 【0045】

50

以下の実施例は、本発明の特定の特徴及び利点を示す。それらは、本発明の説明に役立つものであり、制限することを意図するものではない。特に指示しない限り、すべてのパーセンテージはモルパーセントである。

## 【0046】

(表1の「錯体1-a」の調整例(第1工程))

この実施例は、配位子親化合物(HL)、2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジンの調製について説明する。

## 【0047】

2-チエニルボロン酸(ランカスターシンセシス社(Lancaster Synthesis, Inc.))、1.00g、7.81mmol)、2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン(アルドリッチケミカルカンパニー(Aldrich Chemical Co.))、1.417g、7.81mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(アルドリッチ、451mg、0.391mmol)、炭酸カリウム(EMサイエンス(EM Science))、3.24g、23.4mmol)、水(20mL)、及びジメトキシエタン(アルドリッチ、20mL)を、N<sub>2</sub>下で20時間、還流しながら攪拌し、その後混合物を室温まで冷却し、有機及び水性層を分離した。水性層を3×50mLのジエチルエーテルで抽出し、混合有機分画を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾液を乾燥状態まで蒸発させた。未精製の生成物を、溶離剤としてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ヘキサン(1:1)を用いてシリカゲルフラッシュクロマトグラフィーによって精製し(生成物Rf=0.5)、白い結晶固体の生成物(収量=5.2g、73%の単離収量)を生じた。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 296K, 300MHz): δ=7.73-7.57(2H, m)、7.55(1H, d, J=8.5Hz)、7.34(1H, d, J=4.8Hz)、6.88(1H, d, J=4.8Hz) ppm。<sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>, 296K, 282MHz) δ=-62.78 ppm。

## 【0048】

(表1の「錯体1-a」の調整例(第2工程))

この実施例は、中間ジクロロ架橋ダイマー、[IrCl{2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジン}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の調製について説明する。

## 【0049】

実施例1からの2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジン(555mg、2.42mmol)、三塩化イリジウム(ストレムケミカルズ(Strem Chemicals))、401mg、1.13mmol)、2-エトキシエタノール(アルドリッチケミカルカンパニー、10mL)及び水(1mL)を15時間、窒素下で還流させ、その後、反応物を室温に冷却させた。得られた沈殿生成物を濾過によって採取し、ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥させ、赤橙色の固体の生成物575mg(37%)を生じた。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 296K, 300MHz): δ=9.30(4H, d, J=1.5Hz)、7.80(4H, dd, J=2.0Hz及び8.5Hz)、7.59(4H, d, J=8.5Hz)、7.21(8H, d, J=4.8Hz)、5.81(d, 4H, J=4.9Hz)。<sup>19</sup>F NMR(CDCl<sub>3</sub>, 296K, 282MHz) δ=-62.07 ppm。

## 【0050】

(表1の「錯体1-a」の調整例(第3工程))

この実施例は、トリス環金属イリジウム錯体、[Ir{2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジン}<sub>3</sub>]<sub>3</sub>、表1の化合物1-aの調製について説明する。

## 【0051】

実施例2の[IrCl{2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジン}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(100mg、0.073mmol)、実施例1の2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジン(201mg、0.88mmol)、及びトリフルオロ酢酸銀(アルドリッチ、40mg、0.18mmol)を配合し、10分間、窒素下、170-180℃で攪拌した。次に、混合物を室温に冷却させ、それを最小量のジクロロメ

10

20

30

40

50

タン中に再溶解した。溶液を、溶離液としてジクロロメタン/ヘキサン(1:1)を用いてシリカゲルカラムを通過させた。カラム下に来る第1の赤橙色の分画(生成物 $R_f = 0.5$ )を集め、乾燥状態まで蒸発させた。残留物をヘキサン中で懸濁させ、沈殿した生成物を濾過し、過剰なヘキサンで洗浄し、いずれの残留2-(2-チエニル)-5-(トリフルオロメチル)ピリジンをも除去し、赤橙色の固体の生成物を生じた。単離収量 = 50 mg (39%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 296 K, 300 MHz):  $\delta = 7.73 - 7.57$  (6 H, m)、 $7.55$  (3 H, d,  $J = 8.5$  Hz)、 $7.34$  (3 H, d,  $J = 4.8$  Hz)、 $6.88$  (3 H, d,  $J = 4.8$  Hz)。 $^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 296 K, 282 MHz)  $\delta = -62.78$ 。

【0052】

表1の化合物1-b~1-fを、同様な手順を用いて調製した。

【0053】

(表1の「錯体1-j」の調整例(第1工程))

この実施例は、配位子親化合物、1-(4-t-ブチルフェニル)-イソキノリンの調製について説明する。

【0054】

4-t-ブチルフェニルボロン酸(アルドリッチケミカルカンパニー、5.00 g、30.56 mmol)、1-クロロイソキノリン(アルドリッチケミカルカンパニー、5.44 g、30.56 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(アルドリッチ、800 mg、0.69 mmol)、炭酸カリウム(EMサイエンス、12.5 g、23.4 mmol)、水(50 mL)、及びジメトキシエタン(アルドリッチ、75 mL)を、 $\text{N}_2$ 下で20時間、還流しながら攪拌し、その後、混合物を室温に冷却し、有機及び水性層を分離した。水性層を $3 \times 75$  mLのジエチルエーテルで抽出し、混合有機分画を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、濾液を乾燥状態まで蒸発させた。未精製の材料をシリカゲルカラムでクロマトグラフ分析するために、先ず、4:1のヘキサン/ジクロロメタンで触媒副生成物を溶出し、最後に、生成物をジクロロメタン/MeOHで溶出した(9.5:0.5、生成物 $R_f = 0.7$ )。高純度の生成物分画を採取し、真空中で乾燥させ、NMR分光分析法によって>95%の高純度の、薄黄色の固体4.5 g(56%の単離収量)を生じた。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 296 K, 300 MHz):  $\delta = 8.58$  (1 H, d,  $J = 5.70$  Hz)、 $8.15$  (1 H, d,  $J = 8.5$  Hz)、 $7.83$  (1 H, d,  $J = 8.5$  Hz)、 $7.5 - 7.7$  (7 H, m)、 $1.38$  (9 H, s) ppm。

【0055】

(表1の「錯体1-j」の調整例(第2工程))

この実施例は、ジクロロ架橋ダイマー、 $\text{IrCl}\{1-(4-t-\text{Bu}-\text{フェニル})-\text{イソキノリン}\}_2$ の調製について説明する。

【0056】

実施例4の1-(4-t-Bu-フェニル)-イソキノリン(1.00 g、3.82 mmol)、 $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (ストレムケミカルズ、633 mg、1.79 mmol)、及び2-エトキシエタノール(アルドリッチケミカルカンパニー、40 mL)を15時間、還流しながら攪拌し、その後に、混合物を等量の水中に流し込んだ。得られた橙色の沈殿物を濾過によって単離し、水で洗浄し、真空中で乾燥させた。次に、固体をジクロロメタン中に再溶解し、シリカゲルパッド中に通した。赤色の溶出ジクロロメタン溶液を乾燥状態まで蒸発させ、得られた固体をヘキサン中で懸濁させた。固体を濾過によって単離し、NMR分光分析法によって>95%の高純度の、赤橙色の固体650 mg(49%)を生じた。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 296 K, 300 MHz):  $\delta = 9.37$  (4 H, d,  $J = 6.5$  Hz)、 $8.95$  (4 H, d,  $J = 8.2$  Hz)、 $8.07$  (4 H, d,  $J = 8.5$  Hz)、 $7.90$  (4 H, dd,  $J = 1.4$  及び  $8.2$  Hz)、 $7.7 - 7.9$  (8 H, m)、 $6.94$  (4 H, dd,  $J = 2.0$  と  $8.4$  Hz)、 $6.86$  (4 H, d,  $J = 6.4$  Hz)、 $5.92$  (4 H, d,  $J = 2.0$  Hz)、 $0.81$  (3

10

20

30

40

50

6 H, s) ppm.

【0057】

(表1の「錯体1-j」の調整例(第3工程))

この実施例は、ビス環金属イリジウム錯体、 $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4\text{-t-Bu-フェニル})\text{-イソキノリン}\}_2]$ 、表1の化合物1-jの調製について説明する。

【0058】

実施例5の $[\text{IrCl}\{1-(4\text{-t-Bu-フェニル})\text{-イソキノリン}\}_2]$  (200 mg、0.135 mmol)、ナトリウムアセチルアセトネート(アルドリッチ、80 mg、0.656 mmol)、及び2-エトキシエタノール(アルドリッチ、5 mL)を10分間、120 で攪拌し、次いで、揮発成分を真空中で除去した。残留物をジクロロメタン中に再溶解し、溶離液として $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を用いて焼結ガラス漏斗でシリカゲルのパッド中に通した。赤色発光性濾液を乾燥状態まで蒸発させ、 $^1\text{H NMR}$ によって>95%の、所望の生成物190 mg(87%の単離収量)を生じた。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 296 K, 300 MHz):  $\delta$  = 8.94(2H, dd,  $J$  = 2.1及び8.2 Hz)、8.49(2H, d,  $J$  = 6.4 Hz)、8.11(2H, d,  $J$  = 8.50 Hz)、7.98(2H, d,  $J$  = 3.9及び9.6 Hz)、7.6-7.8(4H, m)、7.55(2H, d,  $J$  = 6.4 Hz)、6.99(2H, d,  $J$  = 2.1及び8.5 Hz)、6.21(2H, d,  $J$  = 2.0 Hz)、5.35(1H, s)、1.84(6H, s)、0.95(18H, s) ppm.

【0059】

表1の化合物1-g~1-i及び1-k~1-lを、同様な手順を用いて調製した。

【0060】

(表1の「錯体1-m」の調整例(第1工程))

この実施例は、配位子親化合物、1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリンの調製について説明する。

【0061】

ペルジューテロ-ベンゼンボロン酸、ジメチルエステル: -78 の乾燥ジエチルエーテル(50 mL)に溶かしたプロモベンゼン-d5(アルドリッチケミカルカンパニー、10.0 g、61.7 mmol)の溶液に、窒素下、n-BuLi(アルドリッチ、ヘキサン中に1.6 M、38.6 mL)をゆっくりと2分かけて添加した。攪拌した混合物を2時間、室温に昇温させ、次いで、それを、 $\text{N}_2$ 下、-78 のトリメチルボレート(アルドリッチ、50 mL、494 mmol)及び乾燥ジエチルエーテル(200 mL)の攪拌溶液を保有する別のフラスコに移した。得られた混合物を室温に昇温させ、15時間、攪拌し、その後、氷冷2MのHCl(50 mL)を添加し、反応混合物を急冷した。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、乾燥状態まで蒸発させ、白い固体の所望の生成物4.9 g(52%の収量)を生じた。 $^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 296 K, 300 MHz)  $\delta$  3.73(br s) ppm.

【0062】

1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリン: 1-クロロイソキノリン(アルドリッチケミカルカンパニー、5.00 g、30.6 mmol)、ペルジューテロベンゼンボロン酸、上記の合成からのジメチルエステル(4.87 g、31.4 mmol)、炭酸カリウム(EMサイエンス、8.4 g、61.2 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(アルドリッチ、707 mg、0.611 mmol)、ジメトキシメタン(アルドリッチ、100 mL)及び水(100 mL)を窒素下で配合し、混合物を15時間、還流させた。この後に、有機層を分離し、水性層を3×50 mLのジエチルエーテルで抽出した。混合有機成分を硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、乾燥状態まで蒸発させた。得られた未精製生成物をシリカゲル・クロマトグラフィーによって精製した。まず、ホスフィン触媒を4:1のジクロロメタン/ヘキサンで溶出し、次いで、所望の生成物を100%のジクロロメタンで、次いで、ジクロロメタン/メタノールで溶出した(95:5、生成物Rf=0.6)。生成物分画を混合し、乾燥状態まで蒸発させ、白い

10

20

30

40

50

固体の所望の生成物 4.5 g (70%) を生じた。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 296 K, 300 MHz): = 8.60 (1H, d, J = 5.7 Hz)、8.10 (1H, d, J = 8.5 Hz)、7.88 (1H, d, J = 8.4 Hz)、7.67 (2H, m)、7.53 (1H, m) ppm。

【0063】

(表1の「錯体 1 - m」の調整例(第2工程))

この実施例は、ジクロロ架橋ダイマー、[IrCl<sub>3</sub>{1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリン}]<sub>2</sub> の調製について説明する。

【0064】

実施例7の1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリン(3.00 g、14.3 mmol)、IrCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(ストレムケミカルズ社)2.42 g、6.80 mmol)、2-エトキシエタノール(アルドリッチケミカルカンパニー、45 mL)、及び水(5 mL)を窒素下で15時間、還流しながら攪拌し、その後、得られた沈殿生成物を濾過によって単離した。次に、それを過剰なメタノール、次いでジエチルエーテルで洗浄し、最後に真空中で乾燥させ、赤橙色の固体の所望の生成物を生じた。収量 = 2.12 g (48%)。

【0065】

(表1の「錯体 1 - m」の調整例(第3工程))

この実施例は、ビス環金属イリジウム錯体、Ir(acac)<sub>3</sub>{1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリン}]<sub>2</sub>、表1の化合物 1 - m の調製について説明する。

【0066】

実施例8の[IrCl<sub>3</sub>{1-(ペルジューテロフェニル)-イソキノリン}]<sub>2</sub>(300 mg、0.232 mmol)、アセチルアセトン、ナトリウム塩(アルドリッチケミカルカンパニー、71 mg、0.581 mmol)、及び2-エトキシエタノール(アルドリッチ、15 mL)を45分間、120 °Cで攪拌し、その後、揮発成分を真空中で除去した。得られた残留物をジクロロメタン中に取り、溶離液としてジクロロメタンを有するシリカゲルパッド中を通した。第1の赤色の分画(R<sub>f</sub> = 1.0)を採取し、乾燥状態まで蒸発させ、赤橙色の固体の所望の生成物を生じた。収量 = 230 (70%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 296 K, 300 MHz) (= 8.99 (1H, m)、8.45 (1H, d, J = 6.4 Hz)、7.98 (1H, m)、7.75 (2H, m)、7.55 (1H, d, J = 6.3 Hz)、5.29 (1H, s)、1.79 (6H, s) ppm。環金属化反応(cyclometallation reaction)において生じる少量のH/D交換による付加的な信号が観察された: 8.24 (0.5H, m)、6.96 (0.20H, d, J = 9.8 Hz)。

【0067】

(OLEDの形成例(1))

この実施例は、本発明のイリジウム錯体を使用するOLEDの形成について説明する。

【0068】

正孔輸送層(HT層)、エレクトロルミネセンスの層(EL層)及び少なくとも1つの電子輸送層(ET層)を備える薄フィルムOLEDデバイスを熱的蒸発技術によって製造した。油拡散ポンプを有するエドワードオート(Edward Auto)306蒸発器を使用した。薄フィルム蒸着のすべての基礎真空は、10<sup>-6</sup>トールの範囲であった。蒸着チャンパーは、真空を解除することを必要とせずに5つの異なるフィルムを蒸着することができた。

【0069】

約1000 - 2000 ÅのITO層を有するインジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス基材を使用した。最初に、基材をパターン化するために不要なITO領域を1N HCl溶液でエッチングして除去し、第1の電極パターンを形成した。ポリイミドテープをマスクとして用いた。次に、パターン化ITO基材を洗剤水溶液中で超音波洗浄した。次いで、基材を蒸留水で、その後でイソプロパノールですすぎ洗いし、次に約3時間、トルエ

10

20

30

40

50

ンの蒸気中で脱脂した。あるいは、シンフィルムデバイス社 (Thin Film Devices, Inc) 製のパターン化ITOを用いた。これらのITOは、30オーム/平方のシート抵抗及び80%の光透過性を有する、1400 ITOコーティングで被覆されたコーニング1737をベースとしている。

【0070】

次に、洗浄されたパターン化ITO基材を真空室中に入れ、真空室を $10^{-6}$ トールまで下げた。次に、基材を約5 - 10分間、酸素プラズマを用いて更に清浄にした。洗浄した後に、次いで、薄フィルムの多層を熱的蒸発によって基材上に順次に蒸着した。最後に、Alのパターン化金属電極を、マスクによって蒸着した。フィルムの厚さを、水晶モニタ(サイコン(Sycon) STC-200)を用いて、蒸着する間に測定した。実施例に記載したすべてのフィルム厚さは公称であり、蒸着された材料の密度が同一であると考えて計算されている。次に、完成OLEDデバイスを真空室から取り出し、封入せずすぐに特性決定した。

【0071】

デバイス層及び厚さをまとめて表2に示す。全ての場合において、アノードは、上に記載したようにITOであり、700 - 760 の範囲の厚さを有するカソードはAlであった。

【0072】

【表 2】

表 2

試料	HT 層の 厚さ、Å	EL 層の 厚さ、Å	ET 層の 厚さ、Å	カソードの 厚さ、Å
1	MPMP 504	化合物 1-A 411	DPA 418	Al 737
2	MPMP 513	化合物 1-i 420	DPA 412	Al 737
3	MPMP 513	化合物 1-j 414	DPA 400	Al 721
4	MPMP 530	化合物 1-k 407	DPA 407	Al 732
5	MPMP 533	化合物 1-l 411	DPA 414	Al 727
6	MPMP 563	化合物 1-f 305	DPA 408	Al 725
7	MPMP 538	化合物 1-h 409	DPA 418	Al 734
8	MPMP 526	化合物 1-c 428	DPA 402	Al 728
9	MPMP 530	化合物 1-m 404	DPA 415	Al 725

DPA = 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

ET = 電子輸送

EL = エレクトロルミネセンス

HT = 正孔輸送

MPMP = ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン

## 【0073】

OLED 試料を特性決定するために、それらの(1)電流-電圧(I-V)曲線、(2)エレクトロルミネセンス放射輝度(electroluminescence radiance)対電圧、及び(3)エレクトロルミネセンススペクトル対電圧を測定した。用いた装置200を図7に示す。OLED試料220のI-V曲線を、ケイスレイソース-測定装置モデル(Keithley Source-Measurement Unit Model)237、280で測定した。エレクトロルミネセンス放射輝度(Cd/m<sup>2</sup>の単位)対電圧を、ミノルタLS-110ルミネセンスメーター210で測定し、他方、電圧をケイスレイSMUを用いて調べた。エレクトロルミネセンススペクトルを得るために、1対のレンズ230を用い、電子シャッター240によって光を集め、スペクトログラフ250によって分散させ、次いで、ダイオードアレイ検出器260で測定した。すべての3つの測定を同時に行い、コンピュータ270によって制御した。特定の電圧におけるデバイスの効率、LEDのエレクトロルミネセンス放射輝度をデバイスを作動させるために必要な電流密度で割ることによって、求められる。単位はCd/Aである。

【 0 0 7 4 】

結果を以下の表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 3 】

表 3  
イリジウム化合物のエレクトロルミネセンス性質

試料	ピーク放射輝度、 Cd/m <sup>2</sup>	ピーク効率、 Cd/A	近似ピーク波長、 nm
1	25 V で 200 Cd/m <sup>2</sup>	1.5	570
2	22 V で 100 Cd/m <sup>2</sup>	0.65	620
3	22 V で 200	1.2	625
4	21 V で 1	0.04	>670
5	22 V で 400	1.6	605 及び 640
6	20 V で 5	0.3	585
7	23 V で 7	0.06	620
8	23 V で 2.5	0.3	625
9	19 V で 350	0.6	625

【 0 0 7 6 】

( O L E D の形成例 ( 2 ) )

この実施例は、ポリ(フルオレン)ポリマー母材中のドーパントとして本発明の赤色発光材料を使用する O L E D の形成について説明する。得られたブレンドは、O L E D 中の活性赤色発光層として用いられる。イリジウム錯体、[ I r ( a c a c ) { 1 - ( 4 - t - B u - フェニル ) - イソキノリン } <sub>2</sub> ]、表 1 の 1 - j 化合物を、実施例 6 に記載したように調製する。ポリフルオレンポリマーは、(非特許文献 4)に記載されているように調製され、そこにおいて、モノマー単位のジハロ、好ましくはジプロモ誘導体が、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)などのゼロ価ニッケル化合物の化学量論量と反応させられる。

【 0 0 7 7 】

この O L E D の実施例の有機フィルム成分はすべて、溶液処理される。デバイス集成体は、以下の通りである。ITO/ガラス基材(アプライドフィルム(A p p l i e d F i l m s))をパターン化し(デバイス作用面積 = 全 3 c m <sup>2</sup>)、実施例 10 に記載したように洗浄した。次いで、基材を更に洗浄するために、15 分間、300 W のプラズマ炉内に置いた。次に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン) - ポリ(スチレンスルホン酸(

styrenesulfonic acid)) (PEDOT-PSSA、バイヤーコーポレーション (Bayer Corp.) ) バッファ層 (すなわち、正孔輸送/注入層) を、厚さ 90 nm にスピコートした。フィルムを 3 分間、200 のホットプレート上で乾燥させる。次に、基材を、窒素充填グローブボックスに移し、その時点で、ポリ (フルオレン) ポリマー、 $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4-t\text{-Bu-フェニル})\text{-イソキノリン}\}_2]$  (1.6  $\mu\text{mol}$ ) の溶液、及び無水トルエン (7.5 mL) を基材上に 70 nm の厚さにスピコートする。次に、基材を高真空室に移し、そこにおいて、Ba (3.5 nm)、その後、Al (400 nm) を  $2.0 \times 10^{-6}$  トールで熱蒸着させる。次に、得られた OLED デバイスを空気から封止するために、紫外線硬化性エポキシ樹脂を使用してカソード上にガラススライドを接着する。

10

## 【0078】

デバイスを十分に特性決定するために、電流 - 電圧、輝度 - 電圧、輝度 - 電流、効率 - 電圧、及び効率 - 電圧のプロファイルを獲得する。これは、コンピュータ駆動 (ラブビュー (Labview) ソフトウェア) ケイスレイソース - 測定装置及びフォトダイオードを用いて実施され、後者は、全  $3 \text{ cm}^2$  のデバイス作用面積にわたって光出力を積分した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0079】

【図1】本発明の金属錯体中で有用な配位子 L の式 III ~ VII を示す。

【図2】本発明の金属錯体中で有用な配位子 L の式 VIII ~ X を示す。

【図3】本発明において有用な - エノラート配位子の式 XI 及びホスフィノアルコキシド配位子の式 XII を示す。

20

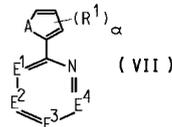
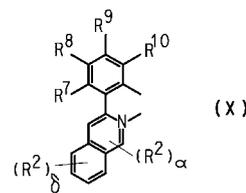
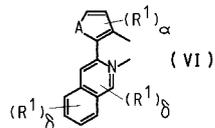
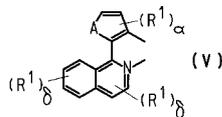
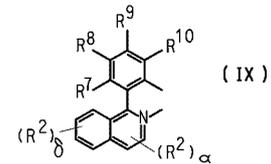
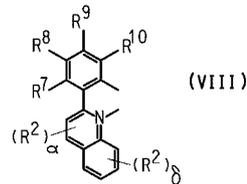
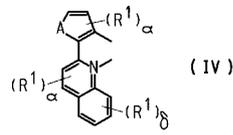
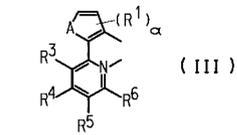
【図4】本発明において有用な親配位子化合物 HL の合成の反応式 (1) を示す。

【図5】本発明において有用な錯体を形成するための反応式 (2) ~ (4) を示す。

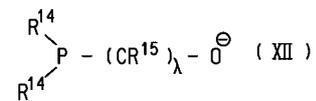
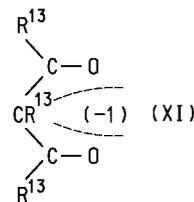
【図6】発光デバイス (LED) の略図である。

【図7】LED 試験装置の略図である。

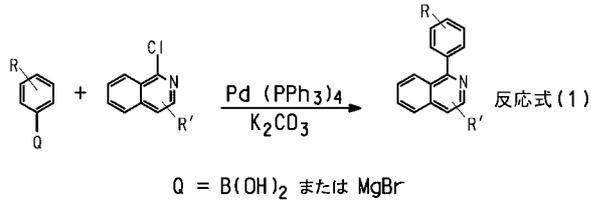
## 【図1】



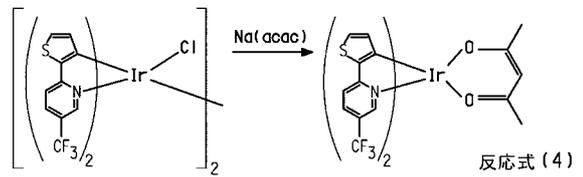
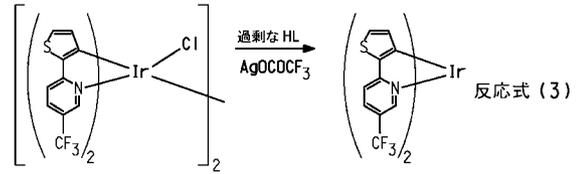
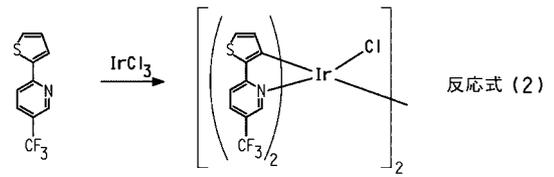
## 【図3】



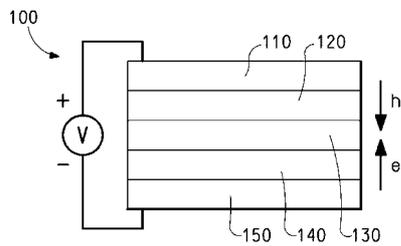
【 図 4 】



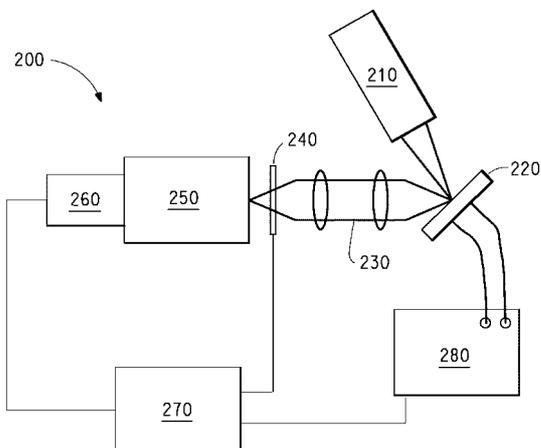
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ダニエル デビッド レクロア  
アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン カルホーン ロード 513
- (72)発明者 ヴィアチェスラフ エイ.ペトロフ  
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホケッシン カッパ コート 2
- (72)発明者 ワン イン  
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 40  
10

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特開2001-192651(JP,A)  
特開2001-247859(JP,A)  
特開2001-345183(JP,A)  
特開2003-068467(JP,A)  
特開2002-319491(JP,A)  
特開2003-059667(JP,A)  
国際公開第02/064700(WO,A1)  
特表2005-506361(JP,A)  
Sergey Lamansky, et. al., Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization and Use in Organic Light Emitting Diodes, J. Am. Chem. Soc., 米国, 2001年 5月 9日, Vol 123, 4304-4312

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06  
C07F 15/00  
H01L 51/50  
CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	具有红橙色或红色光发射的电致发光铱化合物和用这些化合物制成的装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP4971034B2</a>	公开(公告)日	2012-07-11
申请号	JP2007141160	申请日	2007-05-28
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
当前申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	ダニエルデビッドレクロア ヴィアチエスラフエイペトロフ ワンイン		
发明人	ダニエル デビッド レクロア ヴィアチエスラフ エイ.ペトロフ ワン イン		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 C07D215/10 C07D217/10 C07D217/16 C07D401/04 C07D409/04 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0085 C07D409/04 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0042 H01L51/0059 H01L51/0086 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 C07F15/00.CSPE H05B33/14.B C07F15/00.ECS.P		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/FF13 3K107/FF14 4H050/AA01 4H050/AB92 4H050/WB11		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	60/347911 2001-11-07 US		
其他公开文献	JP2007270155A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种在可见光谱的红橙色至红色区域内具有最大发射的电致发光复合物。ŽSOLUTION：至少一种选自式I的化合物：IrL 3和式II：IrL 2 Z，其中配体L是图2中的式VIII，IX或X，被选为电致发光复合物。Ž

