

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508437

(P2005-508437A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06	C09K 11/06 660	3K007
C07D 215/10	C07D 215/10	4C034
C07D 217/10	C07D 217/10	4C063
C07D 217/16	C07D 217/16	4H050
C07D 401/04	C07D 401/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く		

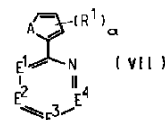
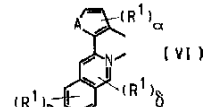
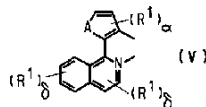
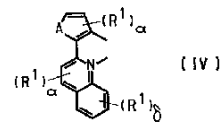
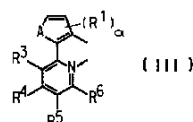
(21) 出願番号	特願2003-542296 (P2003-542296)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年11月4日 (2002.11.4)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月7日 (2004.5.7)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/035429		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/040256		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/347, 911		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年11月7日 (2001.11.7)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(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) 【要約】

本発明は概して、可視スペクトルの赤橙色から赤色領域の発光最大を有するエレクトロルミネセンスIr (III) 錯体、及び前記Ir (III) 錯体で製造されるデバイスに関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I 及び式 I I :



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、 β -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 I I I、式 I V、式 V、式 V I、及び式 V I I、ならびに図 2 の式 V I I I、式 I X 及び式 X から選択され、 10

式 I I I 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 I I I ~ V I I 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、 20

A が S または NR^{11} であり、

式 I I I ~ 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、

α が 0、1 または 2 であり、

式 I V ~ X のいずれかにおいて、出現するごとに、

δ が 0 または 1 ~ 4 の整数であり、

式 V I I 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 1 つの E が N であり、 30

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 $OCF_2 Y$ から選択され、または隣接した一対の 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 $OCF_2 Y$ から選択され、

式 V I I I ~ 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、 $C_n H_{2n+1}$ 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、及び $N(R^{11})_2$ から選択され、または隣接した一対の 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が、

ただし、活性層が、前記少なくとも 1 つの化合物、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。 40

【請求項 2】

570 ~ 700 nm 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】

R^5 が CF_3 であり、及び / または R^8 が OCH_3 及び OH から選択され、及び / または R^9 が t-ブチルであることを特徴とする、請求項 1 に記載の活性層、または請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニ 50

ル] - 4, 4' - ジアミン、1, 1 - ビス [(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン、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) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン、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、 α - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン、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、トリフェニルアミン、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、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、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾル - 9 - イル) シクロブタン、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、ポルフィリン化合物、及びそれらの組合せから選択される正孔輸送層を更に含むことを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載のデバイス。

10

【請求項 5】

トリス (8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール、及びそれらの組合せから選択される電子輸送層を更に含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載のデバイス。

20

【請求項 6】

表 1 に示した錯体 1 - a ~ 1 - m から選択される化合物。

【請求項 7】

式 I 及び式 II から選択される式を有する前記少なくとも 1 つの化合物が、表 1 に示した錯体 1 - a ~ 1 - m から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 3 に記載の活性層、あるいは請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載のデバイス。

【請求項 8】

前記希釈剤が、ポリ (N - ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4, 4' - N, N' - ジカルバゾールビフェニル、及び第三級芳香族アミンから選択されることを特徴とする、請求項 1、3 及び 7 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 ~ 5、及び 7 のいずれか一項に記載のデバイス。

30

【請求項 9】

前記希釈剤が、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から選択される共役ポリマーであることを特徴とする、請求項 1、3 及び 7 ~ 8 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 ~ 5、及び 7 ~ 8 のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

【請求項 10】

前記希釈剤が、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から選択される共役ポリマーであることを特徴とする、請求項 1、3 及び 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の活性層、あるいは請求項 2 ~ 5 及び 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の有機電子デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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】

50

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つの電氣的接触層の間に挟まれる。光が電氣的接触層を通過することができるように、電氣的接触層の少なくとも1つが光透過性である。電氣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氣的接触層を通して発光する。

【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。

10

【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。

20

【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443 861号明細書

【特許文献4】

米国特許第5,552,678号明細書

【特許文献5】

国際公開第00/70655号パンフレット

30

【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.ローセ(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. Waldevogel 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)

40

【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】

50

【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、

10

式中、

Z が、 β -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 ~ VIII 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、

20

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、

α 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、

30

δ 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 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 $OCF_2 Y$ から選択され、または隣接した一対の 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 $OCF_2 Y$ から選択され、

式 VII ~ X のいずれかにおいて、出現するごとに、

40

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、 $C_n H_{2n+1}$ 、 OR^{11} 、 SR^{11} 、及び $N(R^{11})_2$ から選択され、または隣接した一対の 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。

【0008】

別の実施態様において、本発明は、570 ~ 700 nm 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 50

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 (l i g a n d)」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 (c o m p l e x)」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「β - ジカルボニル (β - d i c a r b o n y l)」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「β - エノラート (β - e n o l a t e)」は、2個のカルボニル基の間のCHR基からHが引抜かれたβ - 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 (g r o u p)」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 (f a c i a l)」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 (m e r i d i o n a l)」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 (a d j a c e n t t o)」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 (a d j a c e n t R g r o u p s)」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 (p h o t o a c t i v e)」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、通常の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 (e m i s s i o n m a x i m u m)」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。

10

20

30

【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 (c y c l o m e t a l l a t e d c o m p l e x e s) 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。

40

【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

50

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 N R^{1 1} である場合) 化合物から誘導される。R³ ~ R⁶ 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。α が 0 であり、R³ 及び / または R⁵ がフッ素含有置換基であるのが好ましい。C F₃ が最も好ましい。A が N R^{1 1} であるとき、R^{1 1} が C H₃ であるのが好ましい。

【0013】

図 1 に示した、式 I V 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 V I 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。α が 0 であることが好ましい。A が N R^{1 1} であるとき、R^{1 1} が C H₃ であることが好ましい。

【0014】

図 1 に示した、式 V I I 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 個以上の窒素有する類似体から誘導される。D、F、C_n (H + F)_{2n+1}、O C_n (H + F)_{2n+1}、及び O C F₂ Y、最も好ましくは C F₃ 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。α が 0 であるのが好ましい。A が N R^{1 1} であるとき、R^{1 1} が C H₃ であるのが好ましい。

【0015】

図 2 に示した、式 V I I I 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 I X 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。R⁷ ~ R^{1 0} 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。R⁸ 及び / または R^{1 0} が非結合 π 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。R⁹ 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。

【0016】

親配位子化合物 H L 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。

【0017】

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、β - ジカルボニル (β - 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)、ピリジんカルボン酸 (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。

【0018】

β - エノラート配位子は概して、図 3 に示した式 X I 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}、- C₆ H₅、- C₄ H₃ S、及び - C₄ H₃ O 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。

【0019】

適した β - 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。 β - エノラートの形態の略語を以下、括弧内に記載する。

【 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]

【 0 0 2 1 】

β - ジカルボニル親化合物 H Z 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、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CFHC}(\text{O})\text{CF}_3$ の親化合物は、ベ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 (a n y h y d r o u s c o n d i t i o n s) 下で貯蔵及び反応させられるのがよい。

【 0 0 2 2 】

ヒドロキシキノリン親化合物 H Z 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 [M e - 8 h q]

1 0 - ヒドロキシベンゾキノリネート [1 0 - 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 】

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^{1-4} が、出現するごとに、同一または異なってもよく、 $\text{C}_n(\text{H} + \text{F})_{2n+1}$ 及び $\text{C}_6(\text{H} + \text{F})_5$ から選択され、

R^{1-5} が、出現するごとに、同一または異なってもよく、H 及び $\text{C}_n(\text{H} + \text{F})_{2n+1}$ から選択され、

λ が 2 または 3 である。

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

3 - (ジフェニルホスフィノ) - 1 - オキシプロパン [d p p O]

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 [t f m d p e O]

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。

【 0 0 2 6 】

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

10

20

30

40

50

オロ酢酸銀、 AgOCCOCF_3 、の2当量の存在下で、溶剤を用いずに、配位子親化合物HL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II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、 α 及び δ 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	$\text{R}^5 = \text{CF}_3$	-
1-b	I	V	S	無し	-
1-c	I	IX	-	$\text{R}^9 = \text{t-ブチル}$	-
1-d	I	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OCH}_3$	-
1-e	I	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OH}$	-
1-f	I	VIII	-	$\text{R}^9 = \text{t-ブチル}$	-
1-g	II	III	N-CH_3	$\text{R}^5 = \text{CF}_3$	acac
1-h	II	V	S	無し	acac
1-i	II	IX	-	無し	acac
1-j	II	IX	-	$\text{R}^9 = \text{t-ブチル}$	acac
1-k	II	IX	-	$\text{R}^8 = \text{OCH}_3$	acac
1-l	II	VIII	-	$\text{R}^9 = \text{t-ブチル}$	acac
1-m	II	IX	-	$\text{R}^7 = \text{R}^8 = \text{R}^9 = \text{R}^{10} = \text{D}$	acac

10

20

30

【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、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。

40

【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

50

ジスター、及び光電管、及び光電池などがあり、これらの用語は、マークス、ジョン (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。

10

【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。

20

【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。

30

【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、11 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。

40

【0036】

アノード層 110 は通常、物理蒸着またはスパッタリング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着及び抵抗蒸着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、

50

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) ビフェニル] - 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' - ビフェニル) - 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。

【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 (Alq₃) 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 - ビフェニリル) - 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 - ビフェニリル) - 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。

【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の電氣的接触層の材料は、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。

【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、Alq₃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、Alq₃層中にあるのもよい。そのとき、発光はAlq₃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。

【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。

【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】

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てるものであり、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】

(実施例1)

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、N₂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CH₂Cl₂/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 R f = 0.5)、白い結晶固体の生成物(収量 = 5.2 g、73%の単離収量)を生じた。¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 7.73 - 7.57 (2 H, m)、7.55 (1 H, d, J = 8.5 Hz)、7.34 (1 H, d, J = 4.8 Hz)、6.88 (1 H, d, J = 4.8 Hz) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ = -62.78 ppm。

【0048】

(実施例2)

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}₂]₂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(555 mg、2.42 mmol)、三塩化イリジウム(ストレムケミカルズ(Strem Chemicals)、401 mg、1.13 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、10 mL)及び水(1 mL)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575 mg(37%)を生じた。¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 9.30 (4 H, d, J = 1.5 Hz)、7.80 (4 H, dd, J = 2.0 Hz及び8.5 Hz)、7.59 (4 H, d, J = 8.5 Hz)、7.21 (8 H, d, J = 4.8 Hz)、5.81 (d, 4 H, J = 4.9 Hz)。¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ = -62.07 ppm。

【0050】

(実施例3)

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}₃]、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}₂]₂(100 mg、0.073 mmol)、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(201 mg、0.88 mmol)、及びトリフルオロ酢酸銀(アルドリッチ、40 mg、0.18 mmol)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%)。¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 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)。¹⁹F NMR (CDCl₃, 296 K, 282 MHz) δ = -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】

(実施例4)

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)(

10

20

30

40

50

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、 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3×75 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、まず、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。 1H NMR ($CDCl_3$, 296 K, 300 MHz): $\delta = 8.58$ (1H, d, $J = 5.70$ Hz)、8.15 (1H, d, $J = 8.5$ Hz)、7.83 (1H, d, $J = 8.5$ Hz)、7.5 - 7.7 (7H, m)、1.38 (9H, s) ppm。

10

【0055】

(実施例5)

この実施例は、ジクロロ架橋ダイマー、 $IrCl\{1-(4-t-Bu-フェニル)-イソキノリン\}_2$ 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)、 $IrCl_3 \cdot (H_2O)_3$ (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、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。 1H NMR (CD_2Cl_2 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 9.37$ (4H, d, $J = 6.5$ Hz)、8.95 (4H, d, $J = 8.2$ Hz)、8.07 (4H, d, $J = 8.5$ Hz)、7.90 (4H, dd, $J = 1.4$ 及び8.2 Hz)、7.7 - 7.9 (8H, m)、6.94 (4H, dd, $J = 2.0$ と8.4 Hz)、6.86 (4H, d, $J = 6.4$ Hz)、5.92 (4H, d, $J = 2.0$ Hz)、0.81 (36H, s) ppm。

20

30

【0057】

(実施例6)

この実施例は、ビス環金属イリジウム錯体、 $[Ir(acac)\{1-(4-t-Bu-フェニル)-イソキノリン\}_2]$ 、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 $[IrCl\{1-(4-t-Bu-フェニル)-イソキノリン\}_2]_2$ (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 CH_2Cl_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、 1H 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。 1H NMR ($CDCl_3$, 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。

40

50

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

(実施例 7)

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。

【 0 0 6 1 】

ペルジューテロ - ベンゼンボロン酸、ジメチルエステル： - 7 8 の乾燥ジエチルエーテル (5 0 m L) に溶かしたブロモベンゼン - d 5 (アルドリッチケミカルカンパニー、1 0 . 0 g、6 1 . 7 m m o l) の溶液に、窒素下、n - B u L i (アルドリッチ、ヘキサン中に 1 . 6 M、3 8 . 6 m L) 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、N₂ 下、- 7 8 のトリメチルボレート (アルドリッチ、5 0 m L、4 9 4 m m o l) 及び乾燥ジエチルエーテル (2 0 0 m L) 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、1 5 時間、攪拌し、その後、氷冷 2 M の H C l (5 0 m L) 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 (5 2 % の収量) を生じた。¹ H N M R (C D C l₃, 2 9 6 K, 3 0 0 M H z) δ 3 . 7 3 (b r s) p p m。

10

【 0 0 6 2 】

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 . 0 0 g、3 0 . 6 m m o l)、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 . 8 7 g、3 1 . 4 m m o l)、炭酸カリウム (E M サイエンス、8 . 4 g、6 1 . 2 m m o l)、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、7 0 7 m g、0 . 6 1 1 m m o l)、ジメトキシメタン (アルドリッチ、1 0 0 m L) 及び水 (1 0 0 m L) を窒素下で配合し、混合物を 1 5 時間、還流させた。この後に、有機層を分離し、水性層を 3 × 5 0 m L 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 1 0 0 % 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 (9 5 : 5、生成物 R f = 0 . 6)。生成物分画を混合し、乾燥状態まで蒸発させ、白い固体の所望の生成物 4 . 5 g (7 0 %) を生じた。¹ H N M R (C D C l₃, 2 9 6 K, 3 0 0 M H z) : δ = 8 . 6 0 (1 H, d, J = 5 . 7 H z)、8 . 1 0 (1 H, d, J = 8 . 5 H z)、7 . 8 8 (1 H, d, J = 8 . 4 H z)、7 . 6 7 (2 H, m)、7 . 5 3 (1 H, m) p p m。

20

30

【 0 0 6 3 】

(実施例 8)

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

【 0 0 6 4 】

実施例 7 の 1 - (ペルジューテロフェニル) - イソキノリン (3 . 0 0 g、1 4 . 3 m m o l)、I r C l₃ (H₂ O)₃ (ストレムケミカルズ社) 2 . 4 2 g、6 . 8 0 m m o l)、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、4 5 m L)、及び水 (5 m L) を窒素下で 1 5 時間、還流しながら攪拌し、その後に、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 . 1 2 g (4 8 %)。

40

【 0 0 6 5 】

(実施例 9)

この実施例は、ビス環金属イリジウム錯体、I r (a c a c) { 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。

50

エニル) - イソキノリン} ₂、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 { 1 - (ペルジューテロフェニル) - イソキノリン } ₂] ₂ (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 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で取り、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に通した。第 1 の赤色の分画 (R_f = 1.0) を採取し、乾燥状態で蒸発させ、赤橙色の固体の所望の生成物を生じた。収量 = 230 (70%)。¹H NMR (CDCl₃, 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】

(実施例 10)

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、10⁻⁶ トールの範囲であった。蒸着チャンバーは、真空を解除することを必要とせずに 5 つの異なったフィルムを蒸着することができた。

【0069】

約 1000 - 2000 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、封入せずに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

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

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/m² 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 S M U 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 を使い、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は、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 ²	ピーク効率、 Cd/A	近似ピーク波長、 nm
1	25 V で 200 Cd/m ²	1.5	570
2	22 V で 100 Cd/m ²	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

10

20

30

【 0 0 7 6 】

(実施例 1 1)

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OLEDの形成について説明する。得られたブレンドは、OLED中の活性赤色発光層として用いられる。イリジウム錯体、[Ir(acac){1-(4-t-Bu-フェニル)-イソキノリン}₂]₂、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、好ましくはジブromo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。

40

【 0 0 7 7 】

このOLED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(Applied Films))をパターン化し(デバイス作用面積=全3cm²)、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、300Wのプラズマ炉内

50

に置いた。次に、ポリ(エチレンジオキシチオフエン)-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90nmにスピンコートした。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、 $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4-\text{t-Bu}-\text{フェニル})-\text{イソキノリン}\}_2]$ ($1.6\mu\text{mol}$)の溶液、及び無水トルエン(7.5mL)を基材上に70nmの厚さにスピンコートする。次に、基材を高真空室に移し、そこにおいて、Ba(3.5nm)、その後、Al(400nm)を 2.0×10^{-6} トルで熱蒸着させる。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)ケースレイソース-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 3cm^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。

20

【図3】本発明において有用な β -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。

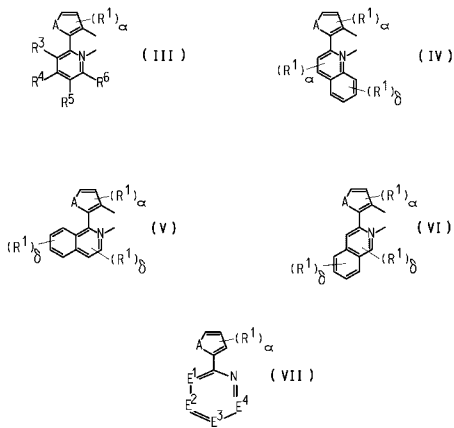
【図4】本発明において有用な親配位子化合物HLの合成の反応式(1)を示す。

【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。

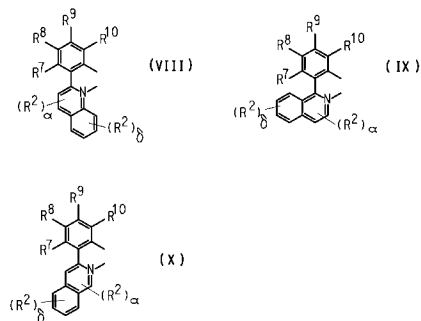
【図6】発光デバイス(LED)の略図である。

【図7】LED試験装置の略図である。

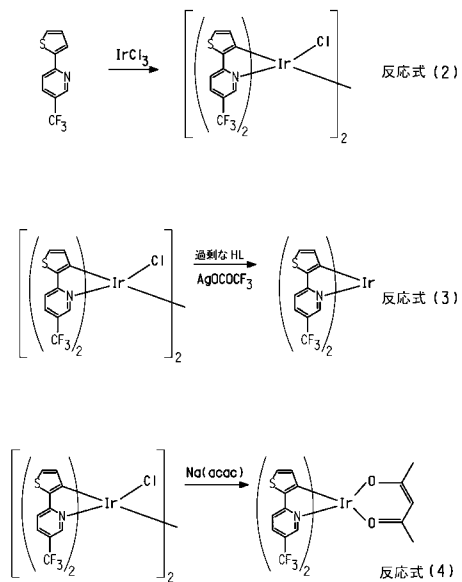
【図 1】



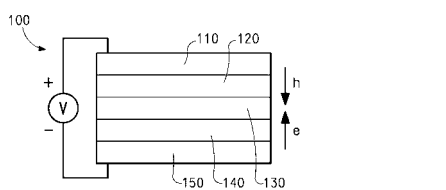
【図 2】



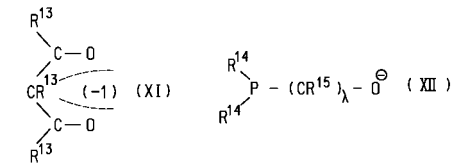
【図 5】



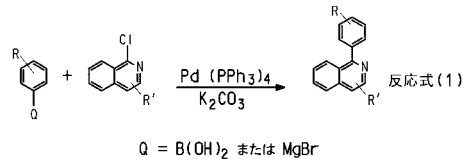
【図 6】



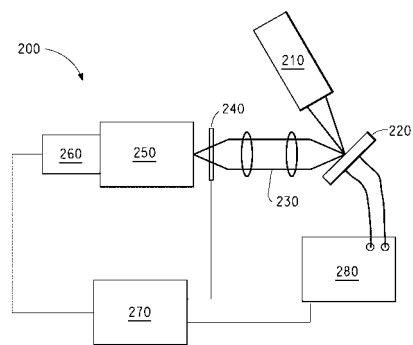
【図 3】



【図 4】



【図 7】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040256 A2(51) International Patent Classification: **C09K 11/06**

(21) International Application Number: PCT/US02/35429

(22) International Filing Date:
4 November 2002 (04.11.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/347,911 7 November 2001 (07.11.2001) US(71) Applicant (for all designated States except US): **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **LECLOUX, Daniel, David** [US/US]; 513 Calhoun Road, Wilmington, DE 19809 (US); **PETROV, Viacheslav, A.** [RU/US]; 2 Cappa Court, Hockessin, DE 19707 (US); **WANG, Ying** [US/US]; 4010 Greenmount Road, Wilmington, DE 19810 (US).(74) Agent: **WANG, Chen**; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE Delaware 19805 (US).

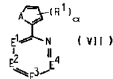
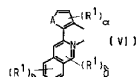
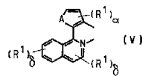
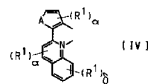
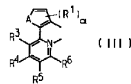
(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report

[Continued on next page]

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT IRIIDIUM COMPOUNDS HAVING RED-ORANGE OR RED EMISSION AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS



(57) Abstract: The present invention is generally directed to electroluminescent Ir(III) complexes which have emission maxima in the red-orange to red region of the visible spectrum, and devices that are made with the Ir(III) complexes.

WO 03/040256 A2

WO 03/040256 A2

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

TITLE

ELECTROLUMINESCENT IRIIDIUM COMPOUNDS HAVING RED-ORANGE OR RED EMISSION AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS

5 BACKGROUND OF THE INVENTIONField of the Invention

This invention relates to electroluminescent complexes of iridium(III) which have emission spectra in the red-orange and red region of the visible spectrum. It also relates to electronic devices in which the active layer includes an electroluminescent Ir(III) complex.

10 Description of the Related Art

Organic electronic devices that emit light, such as light-emitting diodes that make up displays, are present in many different kinds of electronic equipment. In all such devices, an organic active layer is sandwiched between two electrical contact layers. At least one of the electrical contact layers is light-transmitting so that light can pass through the electrical contact layer. The organic active layer emits light through the light-transmitting electrical contact layer upon application of electricity across the electrical contact layers.

20 It is well known to use organic electroluminescent compounds as the active component in light-emitting diodes. Simple organic molecules such as anthracene, thiazazole derivatives, and coumarin derivatives are known to show electroluminescence. Semiconductive conjugated polymers have also been used as electroluminescent components, as has been disclosed in, for example, Friend et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent 5,408,109, and Nakano et al., Published European Patent Application 443 861. Complexes of 8-hydroxyquinolate with trivalent metal ions, particularly aluminum, have been extensively used as electroluminescent components, as has been disclosed in, for example, Tang et al., U.S. Patent 5,552,678.

30 Electroluminescent devices with an active layer of polymer doped with organometallic complexes of iridium have been described by Burrows and Thompson in published PCT applications WO 00/70655 and WO 01/41512. Most of these complexes have emission spectra with peaks in the green or blue-green region.

35 There is a continuing need for efficient electroluminescent compounds which emit light in the red region of the visible spectrum (625 - 700 nm)

WO 03/040256

PCT/US02/35429

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to a metal complex having a formula selected from Formula I and Formula II:



Where:

- 10 Z is selected from β -dienolates, aminocarboxylates, iminocarboxylates, salicylates, hydroxyquinolates, and diarylphosphinoalkoxides; and L is selected from Formula III, Formula IV, Formula V, Formula VI, and Formula VII in Figure 1, and Formula VIII, Formula IX and Formula X in Figure 2, where:
- 15 in Formula III:
 R^3 through R^6 are the same or different and at least one of R^3 through R^6 is selected from D, F, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, and OCF_2Y ; at each occurrence in any of Formulae III through VII:
 R^1 is the same or different at each occurrence and is selected from D, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, OR^{11} , SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and OCF_2Y , or adjacent pairs of R^1 can be joined to form a five- or six-membered ring;
 Y is H, Cl, or Br; and
 A is S or NR^{11} ;
- 25 at each occurrence in any of Formulae III through X:
 R^{11} is the same or different at each occurrence and is H or $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; n is an integer from 1 through 12; and α is 0, 1 or 2;
- at each occurrence in any of Formulae IV through X:
 30 δ is 0 or an integer from 1 through 4;
- in Formula VII:
 E^1 through E^4 are the same or different and are N or CR^{12} , with the proviso that at least one E is N; and
 R^{12} is the same or different at each occurrence and is selected from
 35 H, D, SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and OCF_2Y , or adjacent pairs of R^{12} can be joined to form a five- or six-membered ring, with the proviso that at least one of R^{12} is selected from D, F, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and OCF_2Y ;

WO 03/040256

PCT/US02/35429

at each occurrence in any of Formulae VIII through X:

R^2 and R^7 through R^{10} are the same or different at each occurrence and are selected from H, D, C_nH_{2n+1} , OR^{11} , SR^{11} , and $N(R^{11})_2$, or adjacent pairs of R groups can be joined to form a five- or six-membered ring.

5

In another embodiment, the present invention is directed to an organic electronic device having at least one active layer comprising a light-emitting layer having an emission maximum in the range of from 570 to 700 nm, wherein at least 20% by weight of the active layer comprises the above metal complex, or combinations of the above metal complexes.

As used herein, the term "compound" is intended to mean an electrically uncharged substance made up of molecules that further consist of atoms, wherein the atoms cannot be separated by physical means. The term "ligand" is intended to mean a molecule, ion, or atom that is attached to the coordination sphere of a metallic ion. The letter "L" is used to designate a ligand having a nominal (-1) charge formed from the neutral parent compound, "HL", by the loss of a hydrogen ion. The letter "Z" is used to designate a bidentate ligand having a nominal (-1) charge formed from the neutral parent compound, "HZ", by the loss of a hydrogen ion. The term "complex", when used as a noun, is intended to mean a compound having at least one metallic ion and at least one ligand. The term " β -dicarbonyl" is intended to mean a neutral compound in which two ketone groups are present, separated by a CHR group. The term " β -enolate" is intended to mean the anionic form of the β -dicarbonyl in which the H from the CHR group between the two carbonyl groups has been abstracted. The term "group" is intended to mean a part of a compound, such a substituent in an organic compound or a ligand in a complex. The term "facial" is intended to mean one isomer of a complex, Ma_3b_3 , having octahedral geometry, in which the three "a" groups are all adjacent, i.e. at the corners of one face of the octahedron. The term "meridional" is intended to mean one isomer of a complex, Ma_3b_3 , having octahedral geometry, in which the three "a" groups occupy three positions such that two are trans to each other. The phrase "adjacent to," when used to refer to layers in a device, does not necessarily mean that one layer is immediately next to another layer. On the other hand, the phrase "adjacent R groups," is used to refer to R groups that are next to each other in a chemical formula (i.e., R groups that are on atoms joined by a

20

25

30

35

WO 03/040256

PCT/US02/35429

- bond). The term "photoactive" refers to any material that exhibits electroluminescence and/or photosensitivity. In addition, the IUPAC numbering system is used throughout, where the groups from the Periodic Table are numbered from left to right as 1 through 18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000). In the Formulae and Equations, the letters A, E, L, R, Q, Y and Z are used to designate atoms or groups which are defined within. All other letters are used to designate conventional atomic symbols. The term "(H+F)" is intended to mean all combinations of hydrogen and fluorine, including completely hydrogenated, partially fluorinated or perfluorinated substituents. By "emission maximum" is meant the wavelength, in nanometers, at which the maximum intensity of electroluminescence is obtained. Electroluminescence is generally measured in a diode structure, in which the material to be tested is sandwiched between two electrical contact layers and a voltage is applied. The light intensity and wavelength can be measured, for example, by a photodiode and a spectrograph, respectively.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

- Figure 1 shows Formulae III through VII for the ligand L useful in the metal complex of the invention.
- Figure 2 shows Formulae VIII through X for the ligand L useful in the metal complex of the invention.
- Figure 3 shows Formula XI for the β -enolate ligand and Formula XII for the phosphino alkoxide ligand, useful in the invention.
- Figure 4 shows Equation (1) for synthesis of the parent ligand compounds, HL, useful in the invention.
- Figure 5 shows Equations (2) through (4) for forming the complexes useful in the invention.
- Figure 6 is a schematic diagram of a light-emitting device (LED).
- Figure 7 is a schematic diagram of an LED testing apparatus.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

- The metal complexes of the invention have one of Formulae I and II, given above, and are referred to as cyclometallated complexes. The iridium in Formulae I and II is in the +3 oxidation state and is hexacoordinate. In Formula I, the complex is a tris-cyclometallated complex with no additional ligands. The tris complexes may exhibit a facial or a meridional geometry, but most often the facial isomer is formed. In Formula II, the complex is a bis-cyclometallated complex with an additional monoanionic bidentate ligand, Z. These cyclometallated iridium

WO 03/040256

PCT/US02/35429

complexes are neutral and non-ionic, and can be sublimed intact. Thin films of these materials obtained via vacuum deposition exhibit good to excellent electroluminescent properties.

The complexes of the invention have emission spectra with maxima in the range of 570 to 700 nm, which is in the red-orange to red region of the visible spectrum. The preferred red emission is at 620 nm and above.

Ligand L having Formula III, shown in Figure 1, is derived from a thienyl-pyridine (when A is S) or pyrrolyl-pyridine (when A is NR¹¹) compound in which there is at least one fluorine-containing substituent on the pyridine ring. The R³ through R⁶ groups may be chosen from conventional substituents for organic compounds, such as alkyl, alkoxy, halogen, nitro, and cyano groups, as well as deuterio, fluoro, fluorinated alkyl and fluorinated alkoxy groups. The groups can be partially or fully fluorinated (perfluorinated). It is preferred that α is 0, and that R³ and/or R⁶ is a fluorine-containing substituent. Most preferred is CF₃. When A is NR¹¹, it is preferred that R¹¹ is CH₃.

Ligand L having Formula IV, shown in Figure 1, is derived from a thienyl- or a pyrrolyl-quinoline compound. Ligand L having Formula V or Formula VI, shown in Figure 1, is derived from a thienyl- or a pyrrolyl-isoquinoline compound. It is preferred that α is 0. When A is NR¹¹, it is preferred that R¹¹ is CH₃.

Ligand L having Formula VII, shown in Figure 1, is derived from a thienyl- or a pyrrolyl-diazine compound, or the analog with 3 or more nitrogens. There is at least one substituent on the 6-membered ring that is selected from D, F, C_n(H+F)_{2n+1}, OC_n(H+F)_{2n+1}, and OCF₂Y, most preferably CF₃. It is preferred that α is 0. When A is NR¹¹, it is preferred that R¹¹ is CH₃.

Ligand L having Formula VIII, shown in Figure 2, is derived from a phenyl-quinoline compound. Ligand L having Formulae IX or X, shown in Figure 2, is derived from a phenyl-isoquinoline compound. The R⁷ through R¹⁰ groups may be chosen from conventional substituents for organic compounds, such as alkyl, alkoxy, halogen, nitro, and cyano groups, as well as deuterium. It is preferred that the R⁸ and/or R¹⁰ is a substituent bonded through a heteroatom having non-bonding pi electrons, most preferably oxygen. It is preferred that the R⁹ substituent is an alkyl, preferably a tertiary alkyl.

The parent ligand compounds, HL, can generally be prepared by standard palladium-catalyzed Suzuki or Kumada cross-coupling of the

WO 03/040256

PCT/US02/35429

corresponding heterocyclic aryl chloride with an organoboronic acid or organomagnesium reagent, as described in, for example, O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel *Synlett*, 1999, 45-48. This reaction is illustrated for a phenyl-isoquinoline, where R and R' represent substituents, in Equation (1) in Figure 4.

The Z ligand is a monoanionic bidentate ligand. In general these ligands have N, O, P, or S as coordinating atoms and form 5- or 6-membered rings when coordinated to the iridium. Suitable coordinating groups include amino, imino, amido, alkoxide, carboxylate, phosphino, thiolate, and the like. Examples of suitable parent compounds for these ligands include β -dicarbonyls (β -enolate ligands), and their N and S analogs; amino carboxylic acids (aminocarboxylate ligands); pyridine carboxylic acids (iminocarboxylate ligands); salicylic acid derivatives (salicylate ligands); hydroxyquinolines (hydroxyquinolate ligands) and their S analogs; and diarylphosphinoalkanol (diarylphosphinoalkoxide ligands).

The β -enolate ligands generally have Formula XI shown in Figure 3, where R¹³ is the same or different at each occurrence. The R¹³ groups can be hydrogen, halogen, substituted or unsubstituted alkyl, aryl, alkylaryl or heterocyclic groups. Adjacent R¹³ groups can be joined to form five- and six-membered rings, which can be substituted. Preferred R¹³ groups are selected from H, F, C_n(H+F)_{2n+1}, -C₆H₅, -C₄H₃S, and -C₄H₃O, where n is an integer from 1 to 12, preferably from 1 to 6.

Examples of suitable β -enolate ligands, Z, include the compounds listed below. The abbreviation for the β -enolate form is given below in brackets.

2,4-pentanedionate [acac]
 1,3-diphenyl-1,3-propanedionate [DI]
 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate [TMH]
 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionate [TTFA]
 7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-4,6-octanedionate [FOD]
 1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-2,4-pentanedionate [F7acac]
 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate [F6acac]
 1-phenyl-3-methyl-4-*i*-butyryl-pyrazolinonate [FMBP]

The β -dicarbonyl parent compounds, HZ, are generally available commercially. The parent compound of F7acac, 1,1,1,3,5,5,5-heptafluoro-2,4-pentanedione, CF₃C(O)CFHC(O)CF₃, can be prepared using a two-step synthesis, based on the reaction of perfluoropentene-2 with

WO 03/040256

PCT/US02/35429

ammonia, followed by a hydrolysis step. This compound should be stored and reacted under anhydrous conditions as it is susceptible to hydrolysis.

The hydroxyquinoline parent compounds, HZ, can be substituted with groups such as alkyl or alkoxy groups which may be partially or fully fluorinated. In general, these compounds are commercially available.

Examples of suitable hydroxyquinolinolate ligands, Z, include:

8-hydroxyquinolinolate [8hq]

2-methyl-8-hydroxyquinolinolate [Me-8hq]

10-hydroxybenzoquinolinolate [10-hbq]

- 10 The parent hydroxyquinoline compounds are generally available commercially.

The phosphino alkoxide parent compounds, HZ, generally have Formula XII, shown in Figure 3, where

- 15 R^{14} can be the same or different at each occurrence and is selected from $C_n(H+F)_{2n+1}$ and $C_6(H+F)_5$,

R^{15} can be the same or different at each occurrence and is selected from H and $C_n(H+F)_{2n+1}$, and

λ is 2 or 3.

- 20 Examples of suitable phosphino alkoxide ligands listed below. The abbreviation for these ligands is given below in brackets.

3-(diphenylphosphino)-1-oxypropane [dppO]

1,1-bis(trifluoromethyl)-2-(diphenylphosphino)-ethoxide [tfmdpeO]

The parent phosphino alkanol compounds are generally available commercially.

- 25 Complexes of Formulae I and II are generally prepared from the metal chloride salt by first forming the bridged chloride dimer. This reaction is illustrated for a thienyl-pyridine ligand in Equation (2) shown in Figure 5. Complexes of Formula I are then formed by adding an excess of the ligand parent compound HL, without a solvent, in the presence of 2
- 30 equivalents of silver trifluoroacetate, $AgOCOCF_3$, per dimer. This reaction is illustrated in Equation (3) in Figure 5. Complexes of Formula II are formed by adding the sodium salt of the Z ligand to the bridged chloride dimer. This reaction is illustrated in Equation (4) in Figure 5.

- 35 Examples of metal complexes of the invention are given in Table 1 below. At each occurrence, α and δ are zero.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

Table 1.

Complex	Complex Formula	Ligand Formula	A	R substituents	Z
1-a	I	III	S	$R^5 = CF_3$	-
1-b	I	V	S	none	-
1-c	I	IX	-	$R^9 = t\text{-butyl}$	-
1-d	I	IX	-	$R^8 = OCH_3$	-
1-e	I	IX	-	$R^8 = OH$	-
1-f	I	VIII	-	$R^9 = t\text{-butyl}$	-
1-g	II	III	N-CH ₃	$R^5 = CF_3$	acac
1-h	II	V	S	none	acac
1-i	II	IX	-	none	acac
1-j	II	IX	-	$R^9 = t\text{-butyl}$	acac
1-k	II	IX	-	$R^8 = OCH_3$	acac
1-l	II	VIII	-	$R^9 = t\text{-butyl}$	acac
1-m	II	IX	-	$R^7 = R^8 = R^9 = R^{10} = D$	acac

The complexes in Table 1 have electroluminescent emission maxima from about 570 nm, for compound 1-a, to about 670 nm, for compound 1-k.

Electronic Device

The present invention also relates to an electronic device comprising at least one photoactive layer positioned between two electrical contact layers, wherein the at least one photoactive layer of the device includes the complex of the invention. As shown in Figure 6, a typical device 100 has an anode layer 110 and a cathode layer 150 and layers 120, 130 and optionally 140 between the anode 110 and cathode 150. Layers 120, 130, and 140 are collectively referred to as the active layers. Adjacent to the anode is a hole injection/transport layer 120. Adjacent to the cathode is an optional layer 140 comprising an electron transport material. Between the hole injection/transport layer 120 and the cathode (or optional electron transport layer) is the photoactive layer 130. Layers 120, 130, and 140 are individually and collectively referred to as the active layers.

Depending upon the application of the device 100, the photoactive layer 130 can be a light-emitting layer that is activated by an applied

WO 03/040256

PCT/US02/35429

voltage (such as in a light-emitting diode or light-emitting electrochemical cell), a layer of material that responds to radiant energy and generates a signal with or without an applied bias voltage (such as in a photodetector). Examples of photodetectors include photoconductive cells, photoresistors, 5 photoswitches, phototransistors, and phototubes, and photovoltaic cells, as these terms are describe in Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966).

The complexes of the invention are particularly useful as the photoactive material in layer 130, or as electron transport material in layer 10 140. When used in layer 130, it has been found that the complexes of the invention do not need to be in a solid matrix diluent in order to be effective. A layer that is greater than 20% by weight metal complex, based on the total weight of the layer, up to 100% metal complex, can be used as the emitting layer. Additional materials can be present in the emitting layer 15 with the metal complex. For example, a fluorescent dye may be present to alter the color of emission. A diluent may also be added. Preferably, the diluent facilitates charge transport in the layer. The diluent can be a polymeric material, such as poly(N-vinyl carbazole) and polysilane. It can also be a small molecule, such as 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl or tertiary aromatic amines. When a diluent is used, the metal complex is generally 20 present in a small amount, usually less than 20% by weight, preferably less than 10% by weight, based on the total weight of the layer.

One type of diluent which is useful with the iridium metal complexes of the invention, is a conjugated polymer in which the triplet excited state 25 of the polymer is at a higher energy level than the triplet excited state of the iridium complex. Examples of suitable conjugated polymers include polyarylenevinylenes, polyfluorenes, polyoxadiazoles, polyanilines, polythiophenes, polypyridines, polyphenylenes, copolymers thereof, and combinations thereof. The conjugated polymer can be a copolymer 30 having non-conjugated portions of, for example, acrylic, methacrylic, or vinyl, monomeric units. Particularly useful are homopolymers and copolymers of fluorene and substituted fluorenes.

In some cases the metal complexes of the invention may be present in more than one isomeric form, or mixtures of different complexes 35 may be present. It will be understood that in the above discussion of OLEDs, the term "the metal complex" is intended to encompass mixtures of complexes and/or isomers.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

The device generally also includes a support (not shown) which can be adjacent to the anode or the cathode. Most frequently, the support is adjacent the anode. The support can be flexible or rigid, organic or inorganic. Generally, glass or flexible organic films are used as a support.

5 The anode 110 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting positive charge carriers. The anode is preferably made of materials containing a metal, mixed metal, alloy, metal oxide or mixed-metal oxide. Suitable metals include the Group 11 metals, the metals in Groups 4, 5, and 6, and the Group 8-10 transition metals. If the anode is
10 to be light-transmitting, mixed-metal oxides of Groups 12, 13 and 14 metals, such as indium-tin-oxide, are generally used. The anode 110 may also comprise an organic material such as polyaniline as described in "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers," *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992).

15 The anode layer 110 is usually applied by a physical vapor deposition process or spin-cast process. The term "physical vapor deposition" refers to various deposition approaches carried out in vacuo. Thus, for example, physical vapor deposition includes all forms of sputtering, including ion beam sputtering, as well as all forms of vapor
20 deposition such as e-beam evaporation and resistance evaporation. A specific form of physical vapor deposition which is useful is rf magnetron sputtering.

There is generally a hole transport layer 120 adjacent the anode.

Examples of hole transport materials for layer 120 have been summarized
25 for example, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang. Both hole transporting molecules and polymers can be used. Commonly used hole transporting molecules, in addition to TPD and MPMP mentioned above, are:
30 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane (TAPC); N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine (ETPD); tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine (PDA); a-phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene (TPS);
p-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH); triphenylamine (TPA); 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl]
35 pyrazoline (PPR or DEASP); 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane (DCZB); N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB); and porphyrinic compounds, such as copper phthalocyanine. Commonly used hole transporting polymers are polyvinylcarbazole,

WO 03/040256

PCT/US02/35429

(phenylmethyl)polysilane; poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT); and polyaniline. It is also possible to obtain hole transporting polymers by doping hole transporting molecules such as those mentioned above into polymers such as polystyrene and polycarbonate.

- 5 Optional layer 140 can function both to facilitate electron transport, and also serve as a buffer layer or anti-quenching layer to prevent quenching reactions at layer interfaces. Preferably, this layer promotes electron mobility and reduces quenching reactions. Examples of electron transport materials for optional layer 140 include metal chelated oxinoid
- 10 compounds, such as tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃); phenanthroline-based compounds, such as 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), and azole compounds such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) and 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-
- 15 triazole (TAZ).

- The cathode 150 is an electrode that is particularly efficient for injecting or collecting electrons or negative charge carriers. The cathode can be any metal or nonmetal having a lower work function than the first electrical contact layer (in this case, an anode). Materials for the second
- 20 electrical contact layer can be selected from alkali metals of Group 1 (e.g., Li, Cs), the Group 2 (alkaline earth) metals, the Group 12 metals, the lanthanides, and the actinides. Materials such as aluminum, indium, calcium, barium, samarium and magnesium, as well as combinations, can be used.

- 25 It is known to have other layers in organic electronic devices. For example, there can be a layer (not shown) between the conductive polymer layer 120 and the active layer 130 to facilitate positive charge transport and/or band-gap matching of the layers, or to function as a protective layer. Similarly, there can be additional layers (not shown)
- 30 between the active layer 130 and the cathode layer 150 to facilitate negative charge transport and/or band-gap matching between the layers, or to function as a protective layer. Layers that are known in the art can be used. In addition, any of the above-described layers can be made of two or more layers. Alternatively, some or all of inorganic anode layer
- 35 110, the conductive polymer layer 120, the active layer 130, and cathode layer 150, may be surface treated to increase charge carrier transport efficiency. The choice of materials for each of the component layers is

WO 03/040256

PCT/US02/35429

preferably determined by balancing the goals of providing a device with high device efficiency.

It is understood that each functional layer may be made up of more than one layer.

- 5 The device can be prepared by sequentially vapor depositing the individual layers on a suitable substrate. Substrates such as glass and polymeric films can be used. Conventional vapor deposition techniques can be used, such as thermal evaporation, chemical vapor deposition, and the like. Alternatively, the organic layers can be coated from solutions or
- 10 dispersions in suitable solvents, using any conventional coating technique. In general, the different layers will have the following range of thicknesses: anode 110, 500-5000Å, preferably 1000-2000Å; hole transport layer 120, 50-2500Å, preferably 200-2000Å; light-emitting layer 130, 10-1000 Å, preferably 100-800Å; optional electron transport layer 140, 50-1000Å,
- 15 preferably 100-800Å; cathode 150, 200-10,000Å, preferably 300-5000Å. The location of the electron-hole recombination zone in the device, and thus the emission spectrum of the device, is affected by the relative thickness of each layer. For examples, when an emitter, such as Alq₃ is used as the electron transport layer, the electron-hole recombination zone
- 20 can be in the Alq₃ layer. The emission would then be that of Alq₃, and not the desired sharp lanthanide emission. Thus the thickness of the electron-transport layer must be chosen so that the electron-hole recombination zone is in the light-emitting layer. The desired ratio of layer thicknesses will depend on the exact nature of the materials used.

- 25 It is understood that the efficiency of the devices of the invention made with metal complexes, can be further improved by optimizing the other layers in the device. For example, more efficient cathodes such as Ca, Ba, Mg/Ag, or LiF/Al can be used. Shaped substrates and novel hole transport materials that result in a reduction in operating voltage or
- 30 increase quantum efficiency are also applicable. Additional layers can also be added to tailor the energy levels of the various layers and facilitate electroluminescence.

- The iridium complexes of the invention often are phosphorescent and photoluminescent and may be useful in other applications. For
- 35 example, organometallic complexes of iridium have been used as oxygen sensitive indicators, as phosphorescent indicators in bioassays, and as catalysts. The bis cyclometallated complexes can be used to synthesize

WO 03/040256

PCT/US02/35429

tris cyclometalated complexes where the third ligand is the same or different.

EXAMPLES

The following examples illustrate certain features and advantages of the present invention. They are intended to be illustrative of the invention, but not limiting. All percentages are mole percents, unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

This example illustrates the preparation of a ligand parent compound (HL), 2-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine.

2-thienylboronic acid (Lancaster Synthesis, Inc., 1.00 g, 7.81 mmol), 2-chloro-5-trifluoromethylpyridine (Aldrich Chemical Co., 1.417 g, 7.81 mmol), tetrakis(triphenyl)phosphine palladium(0) (Aldrich, 451 mg, 0.391 mmol), potassium carbonate (EM Science, 3.24 g, 23.4 mmol), water (20 mL), and dimethoxyethane (Aldrich, 20 mL) were allowed to stir at reflux for 20 hours under N₂, after which time the mixture was cooled to room temperature and the organic and aqueous layers were separated. The aqueous layer was extracted with 3 X 50 mL of diethyl ether, and the combined organic fractions were dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was evaporated to dryness. The crude product was purified by silica gel flash chromatography with CH₂Cl₂/hexanes (1:1) as the eluent (product R_f = 0.5), to afford the product as a white crystalline solid (yield = 5.2 g, 73% isolated yield). ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 7.73-7.57 (2H, m), 7.55 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.34 (1H, d, J = 4.8 Hz), 6.88 (1H, d, J = 4.8 Hz) ppm. ¹⁹F NMR (CDCl₃, 296K, 282 MHz) δ = -62.78 ppm.

EXAMPLE 2

This example illustrates the preparation of the intermediate dichloro bridged dimer, [IrCl{2-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine}2]₂.

2-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine from Example 1 (555 mg, 2.42 mmol), iridium trichloride (Strem Chemicals, 401 mg, 1.13 mmol), 2-ethoxyethanol (Aldrich Chemical Co., 10 mL) and water (1 mL) were allowed to reflux under nitrogen for 15 hours, after which time the reaction was allowed to cool to room temperature. The resulting precipitated product was collected by filtration, washed with hexanes, and dried in vacuo, to afford 575 mg (37%) of the product as a red-orange solid. ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 9.30 (4H, d, J = 1.5 Hz), 7.80 (4H, dd, J = 2.0 Hz and 8.5 Hz), 7.59 (4H, d, J = 8.5 Hz), 7.21 (8H, d, J = 4.8 Hz), 5.81 (d, 4H, J = 4.9 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃, 296K, 282 MHz) δ = -62.07

WO 03/040256

PCT/US02/35429

ppm.

EXAMPLE 3

This example illustrates the preparation of a tris-cyclometallated iridium complex, $[\text{Ir}\{2\text{-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine}\}_3]$, compound 1-a from Table 1.

$[\text{IrCl}\{2\text{-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine}\}_2]$ from Example 2 (100 mg, 0.073 mmol), 2-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine from Example 1 (201 mg, 0.88 mmol), and silver trifluoroacetate (Aldrich, 40 mg, 0.18 mmol) were combined and allowed to stir at 170-180 °C under nitrogen for 10 min. Then the mixture was allowed to cool to room temperature and it was redissolved in a minimum amount dichloromethane. The solution was passed through a silica gel column with dichloromethane/hexanes (1:1) as the eluting solvent. The first red-orange fraction to come down the column (product $R_f = 0.5$) was collected and evaporated to dryness. The residue was suspended in hexanes, and the precipitated product was filtered and washed with excess hexanes to remove any residual 2-(2-thienyl)-5-(trifluoromethyl)pyridine, to afford the product as a red-orange solid. Isolated yield ≈ 50 mg (39%). ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): $\delta = 7.73\text{--}7.57$ (6H, m), 7.55 (3H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.34 (3H, d, $J = 4.8$ Hz), 6.88 (3H, d, $J = 4.8$ Hz). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 296K, 282 MHz) $\delta = -62.78$.

Compounds 1-b through 1-f in Table 1 were made using a similar procedure.

EXAMPLE 4

This example illustrates the preparation of the ligand parent compound, 1-(4-tert-butylphenyl)-isoquinoline.

4-tert-butylphenylboronic acid (Aldrich Chemical Co., 5.00 g, 30.56 mmol), 1-chloroisoquinoline (Aldrich Chemical Co., 5.44 g, 30.56 mmol), tetrakis(triphenyl)phosphine palladium(0) (Aldrich, 800 mg, 0.69 mmol), potassium carbonate (EM Science, 12.5 g, 23.4 mmol), water (50 mL), and dimethoxyethane (Aldrich, 75 mL) were allowed to stir at reflux for 20 h under N_2 , after which time the mixture was cooled to room temperature and the organic and aqueous layers were separated. The aqueous layer was extracted with 3 X 75 mL of diethyl ether, and the combined organic fractions were dried with sodium sulfate, filtered, and the filtrate was evaporated to dryness. The crude material was chromatographed on a silica gel column, first by eluting the catalyst byproduct with 4:1 hexanes/dichloromethane, and finally the product was eluted with

WO 03/040256

PCT/US02/35429

dichloromethane/MeOH (9.5:0.5, product R_f = 0.7). The pure product fractions were collected and dried in vacuo, to afford 4.5 g (56% isolated yield) of a light yellow solid, >95% pure NMR spectroscopy. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): δ = 8.58 (1H, d, J = 5.70 Hz), 8.15 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.83 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.5-7.7 (7H, m), 1.38 (9H, s) ppm.

EXAMPLE 5

This example illustrates the preparation of the dichloro bridged dimer, $\text{IrCl}\{1-(4\text{-t-Bu-phenyl})\text{-isoquinoline}\}_2$.
 1-(4-t-Bu-phenyl)-isoquinoline from Example 4 (1.00 g, 3.82 mmol), $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Strem Chemicals, 633 mg, 1.79 mmol), and 2-ethoxyethanol (Aldrich Chemical Co., 40 mL) were allowed to stir at reflux for 15 h, after which time the mixture was poured into an equal volume of water. The resulting orange precipitate was isolated by filtration, washed with water, and allowed to dry in vacuo. Then the solid was re-dissolved in dichloromethane and passed through a silica gel pad. The red eluted dichloromethane solution was evaporated to dryness, and the resulting solid was suspended in hexanes. The solid was isolated by filtration to afford 650 mg (49%) of a red-orange solid, >95% pure by NMR spectroscopy. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 296 K, 300 MHz): δ = 9.37 (4H, d, J = 6.5 Hz), 8.95 (4H, d, J = 8.2 Hz), 8.07 (4H, d, J = 8.5 Hz), 7.90 (4H, dd, J = 1.4 and 8.2 Hz), 7.7-7.9 (8H, m), 6.94 (4H, dd, J = 2.0 and 8.4 Hz), 6.86 (4H, d, J = 6.4 Hz), 5.92 (4 H, d, J = 2.0 Hz), 0.81 (36H, s) ppm.

EXAMPLE 6

This example illustrates the preparation of a bis cyclometallated iridium complex, $[\text{Ir}(\text{acac})\{1-(4\text{-t-Bu-phenyl})\text{-isoquinoline}\}_2]$, compound 1-j, from Table 1.
 $[\text{IrCl}\{1-(4\text{-t-Bu-phenyl})\text{-isoquinoline}\}_2]$ from Example 5 (200 mg, 0.135 mmol), sodium acetylacetonate (Aldrich, 80 mg, 0.656 mmol), and 2-ethoxyethanol (Aldrich, 5 mL) were allowed to stir at 120 °C for 10 min, then the volatile components were removed in vacuo. The residue was redissolved in dichloromethane and passed through a pad of silica gel on a sintered glass funnel with CH_2Cl_2 as the eluting solvent. The red-luminescent filtrate was evaporated to dryness to afford 190 mg (87% isolated yield) of the desired product, >95% by ^1H NMR. ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz): δ = 8.94 (2H, dd, J = 2.1 and 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 and 9.6 Hz), 7.6-7.8 (4H, m), 7.55 (2H, d, J = 6.4 Hz), 6.99 (2H, d, J = 2.1 and 8.5 Hz), 6.21 (2H, d, J = 2.0 Hz), 5.35 (1H, s), 1.84 (6H, s), 0.95 (18H, s) ppm.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

Compounds 1-g through 1-i and 1-k through 1-l in Table 1 were made using a similar procedure.

EXAMPLE 7

- This example illustrates the preparation of the ligand parent compound, 1-(perdeuterophenyl)-isoquinoline.
- Perdeutero-benzeneboronic acid, dimethylester: To a solution of bromobenzene-d₅ (Aldrich Chemical Co., 10.0 g, 61.7 mmol) in dry diethyl ether (50 mL) at -78 °C under nitrogen was added n-BuLi (Aldrich, 1.6 M in hexanes, 38.6 mL) slowly over two minutes. The stirred mixture was allowed to warm to room temperature for 2 hours, and then it was transferred to another flask which contained a stirred solution of trimethylborate (Aldrich, 50 mL, 494 mmol) and dry diethylether (200 mL) at -78 °C under N₂. The resulting mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 15 hours, after which time ice-cold 2 M HCl (50 mL) was added to quench the reaction mixture. The organic phase was separated, dried with sodium sulfate, filtered, and evaporated to dryness, to afford 4.9 g (52% yield) of the desired product as a white solid. ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz) δ 3.73 (br s) ppm.
- 1-(perdeuterophenyl)-isoquinoline: 1-Chloroisoquinoline (Aldrich Chemical Co., 5.00 g, 30.6 mmol), perdeutero-benzeneboronic acid, dimethyl ester from the synthesis above (4.87 g, 31.4 mmol), potassium carbonate (EM Science, 8.4 g, 61.2 mmol), tetrakis(triphenyl)phosphine palladium(0) (Aldrich, 707 mg, 0.611 mmol), dimethoxymethane (Aldrich, 100 mL) and water (100 mL) were combined under nitrogen, and the mixture was allowed to reflux for 15 hours. After this time, the organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted with 3 x 50 mL of diethyl ether. The combined organic components were dried with sodium sulfate, filtered, and evaporated to dryness. The resulting crude product was purified by silica gel chromatography. The phosphine catalyst was first eluted with 4:1 dichloromethane/hexanes, and then the desired product was eluted with 100% dichloromethane and then dichloromethane/methanol (95:5, product R_f = 0.6). The product fractions were combined and evaporated to dryness, to afford 4.5 g (70%) of the desired product as a white solid. ¹H NMR (CDCl₃, 296 K, 300 MHz): δ = 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.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

EXAMPLE 8

This example illustrates the preparation of the dichloro bridged dimer, $[\text{IrCl}(\text{1-(perdeuterophenyl)-isoquinoline})_2]_2$.

- 1-(Perdeuterophenyl)-isoquinoline from Example 7 (3.00g, 14.3 mmol), $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Strem Chemicals, Inc.) 2.42 g, 6.80 mmol), 2-ethoxyethanol (Aldrich Chemical Co., 45 mL), and water (5 mL) were allowed to stir at reflux for 15 hours under nitrogen, after which time the resulting precipitated product was isolated via filtration. It was then washed with excess methanol, then diethyl ether, and finally dried in vacuo, to afford the desired product as a red-orange solid. Yield = 2.12 g (48%).

EXAMPLE 9

This example illustrates the preparation of a bis cyclometallated iridium complex, $\text{Ir}(\text{acac})\{\text{1-(perdeuterophenyl)-isoquinoline}\}_2$, compound 1-m, from Table 1.

- $[\text{IrCl}(\text{1-(perdeuterophenyl)-isoquinoline})_2]_2$ from Example 8 (300 mg, 0.232 mmol), acetylacetone, sodium salt (Aldrich Chemical Co., 71 mg, 0.581 mmol), and 2-ethoxyethanol (Aldrich, 15 mL) were allowed to stir at 120° C for 45 min, after which time the volatile components were removed in vacuo. The resulting residue was taken up in dichloromethane and passed through a silica gel pad with dichloromethane as the eluting solvent. The first red fraction ($R_f = 1.0$) was collected and evaporated to dryness, to afford the desired product as a red-orange solid. Yield = 230 (70%). ^1H NMR (CDCl_3 , 296 K, 300 MHz) δ = 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. Additional signals observed that are due to small amounts of H/D exchange that occurred in the cyclometallation reaction: 8.24 (0.5 H, m), 6.96 (0.20 H, d, J = 9.8 Hz).

EXAMPLE 10

- This example illustrates the formation of OLEDs using the iridium complexes of the invention.

- Thin film OLED devices including a hole transport layer (HT layer), electroluminescent layer (EL layer) and at least one electron transport layer (ET layer) were fabricated by the thermal evaporation technique. An Edward Auto 306 evaporator with oil diffusion pump was used. The base vacuum for all of the thin film deposition was in the range of 10^{-6} torr. The deposition chamber was capable of depositing five different films without the need to break up the vacuum.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

An indium tin oxide (ITO) coated glass substrate was used, having an ITO layer of about 1000-2000 Å. The substrate was first patterned by etching away the unwanted ITO area with 1N HCl solution, to form a first electrode pattern. Polyimide tape was used as the mask. The patterned ITO substrates were then cleaned ultrasonically in aqueous detergent solution. The substrates were then rinsed with distilled water, followed by isopropanol, and then degreased in toluene vapor for ~3 hours. Alternatively, patterned ITO from Thin Film Devices, Inc was used. These ITO's are based on Corning 1737 glass coated with 1400Å ITO coating, with sheet resistance of 30 ohms/square and 80% light transmission.

The cleaned, patterned ITO substrate was then loaded into the vacuum chamber and the chamber was pumped down to 10^{-6} torr. The substrate was then further cleaned using an oxygen plasma for about 5-10 minutes. After cleaning, multiple layers of thin films were then deposited sequentially onto the substrate by thermal evaporation. Finally, patterned metal electrodes of Al were deposited through a mask. The thickness of the film was measured during deposition using a quartz crystal monitor (Sycon STC-200). All film thicknesses reported in the Examples are nominal, calculated assuming the density of the material deposited to be one. The completed OLED device was then taken out of the vacuum chamber and characterized immediately without encapsulation.

A summary of the device layers and thicknesses are given in Table 2. In all cases the anode was ITO as discussed above, and the cathode was Al having a thickness in the range of 700-760 Å.

Table 2.

Sample	HT layer Thickness, Å	EL layer thickness, Å	ET layer thickness, Å	Cathode thickness, Å
1	MPMP 504	Compound 1-a 411	DPA 418	Al 737
2	MPMP 513	Compound 1-i 420	DPA 412	Al 737
3	MPMP 513	Compound 1-j 414	DPA 400	Al 721
4	MPMP 530	Compound 1-k 407	DPA 407	Al 732

WO 03/040256

PCT/US02/35429

Sample	HT layer Thickness, Å	EL layer thickness, Å	ET layer thickness, Å	Cathode thickness, Å
5	MPMP 533	Compound 1-l 411	DPA 414	Al 727
6	MPMP 563	Compound 1-f 305	DPA 408	Al 725
7	MPMP 538	Compound 1-h 409	DPA 418	Al 734
8	MPMP 526	Compound 1-c 428	DPA 402	Al 728
9	MPMP 530	Compound 1-m 404	DPA 415	Al 725

DPA = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

ET = electron transport

EL = electroluminescence

HT = hole transport

5 MPMP = bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane

The OLED samples were characterized by measuring their (1) current-voltage (I-V) curves, (2) electroluminescence radiance versus voltage, and (3) electroluminescence spectra versus voltage. The apparatus used, 200, is shown in Figure 7. The I-V curves of an OLED sample, 220, were measured with a Keithley Source-Measurement Unit Model 237, 280. The electroluminescence radiance (in the unit of Cd/m²) vs. voltage was measured with a Minolta LS-110 luminescence meter, 210, while the voltage was scanned using the Keithley SMU. The electroluminescence spectrum was obtained by collecting light using a pair of lenses, 230, through an electronic shutter, 240, dispersed through a spectrograph, 250, and then measured with a diode array detector, 260. All three measurements were performed at the same time and controlled by a computer, 270. The efficiency of the device at certain voltage is determined by dividing the electroluminescence radiance of the LED by the current density needed to run the device. The unit is in Cd/A.

The results are given in Table 3 below.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

Table 3. Electroluminescent Properties of Iridium Compounds

Sample	Peak Radiance, Cd/m ²	Peak efficiency, Cd/A	Approximate Peak Wavelengths, nm
1	200 Cd/m ² at 25 V	1.5	570
2	100 Cd/m ² at 22 V	0.65	620
3	200 at 22 V	1.2	625
4	1 at 21 V	0.04	>670
5	400 at 22 V	1.6	605 and 640
6	5 at 20 V	0.3	585
7	7 at 23 V	0.06	620
8	2.5 at 23 V	0.3	625
9	350 at 19 V	0.6	625

5

Example 11

This example illustrates the formation of OLED's using a red-emissive material of the invention as a dopant in a poly(fluorene) polymer matrix. The resulting blend will be used as the active red-emissive layer in an OLED. The iridium complex, [Ir(acac){1-(4-t-Bu-phenyl)-isoquinoline}₂], compound 1-j, from Table 1, will be prepared as described in Example 6. The polyfluorene polymer will be prepared as described in Yamamoto, Progress in Polymer Science, Vol. 17, p 1153 (1992), where the dihalo, preferably dibromo, derivatives of the monomeric units are reacted with a stoichiometric amount of a zerovalent nickel compound, such as bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0).

10

15

WO 03/040256

PCT/US02/35429

The organic film components in this OLED example will all be solution processed. Device assembly will be as follows: ITO/glass substrate (Applied Films) will be patterned (device active area = entire 3 cm²) and cleaned as described in Example 10. The substrate will then be

5 further cleaned by placing in a 300 W plasma oven for 15 min. A poly(ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT-PSSA, Bayer Corp.) buffer layer (i.e. hole transport/injection layer) will then be spin-coated to a thickness of 90 nm. The film will be dried on a hotplate at 200 °C for 3 min. The substrate will be then transferred to a nitrogen-filled

10 glovebox, at which point a solution of poly(fluorene) polymer, [Ir(acac){1-(4-t-Bu-phenyl)-isoquinoline}₂] (1.6 μmol), and anhydrous toluene (7.5 mL) will be spin coated on the substrate to a thickness of 70 nm. The substrate will be then transferred to a high vacuum chamber, where Ba (3.5 nm) followed by Al (400 nm) will be thermally deposited at 2.0×10^{-6} torr. The

15 resulting OLED device will then be sealed from air by gluing a glass slide on top of the cathode with the use of a UV-curable epoxy resin.

The device will be fully characterized by acquiring current-voltage, luminance-voltage, luminance-current, efficiency-voltage, and efficiency-current profiles. This will be accomplished with the use of a computer-driven (Labview software) Keithley Source-Measurement Unit and a

20 photodiode, the latter which integrated light output over the entire 3 cm² device active area.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

What is claimed is:

1. An active layer comprising at least one compound having a
5 formula selected from Formula I and Formula II:



10

where:

Z is selected from β -dienolates, aminocarboxylates, iminocarboxylates, salicylates, hydroxyquinolates, and diarylphosphinoalkoxides; and L is selected from Formula III, Formula IV, Formula V, Formula VI, and

- 15 Formula VII in Figure 1, and Formula VIII, Formula IX and Formula X in Figure 2, where:

in Formula III:

R^3 through R^6 are the same or different and at least one of R^3 through R^6 is selected from D, F, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, and OCF_2Y ;

- 20 at each occurrence in any of Formulae III through VII:

R^1 is the same or different at each occurrence and is selected from D, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, OR^{11} , SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and OCF_2Y , or adjacent pairs of R^1 can be joined to form a five- or six-membered ring;

- 25 Y is H, Cl, or Br; and

A is S or NR^{11} ;

at each occurrence in any of Formulae III through X:

R^{11} is the same or different at each occurrence and is H or $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; n is an integer from 1 through 12; and

- 30 α is 0, 1 or 2;

at each occurrence in any of Formulae IV through X:

δ is 0 or an integer from 1 through 4;

in Formula VII:

E^1 through E^4 are the same or different and are N or CR^{12} , with the proviso that at least one E is N; and

- 35 R^{12} is the same or different at each occurrence and is selected from H, D, SR^{11} , $\text{N}(\text{R}^{11})_2$, F, $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, $\text{OC}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, and OCF_2Y , or adjacent pairs of R^{12} can be joined to form a five- or six-

WO 03/040256

PCT/US02/35429

- membered ring, with the proviso that at least one of R^{12} is selected from D, F, $C_n(H+F)_{2n+1}$, $OC_n(H+F)_{2n+1}$, and OCF_2Y ; at each occurrence in any of Formulae VIII through X;
- 5 R^2 and R^7 through R^{10} are the same or different at each occurrence and are selected from H, D, C_nH_{2n+1} , OR^{11} , SR^{11} , and $N(R^{11})_2$, or adjacent pairs of R groups can be joined to form a five- or six-membered ring;
- provided that, where the active layer contains less than 20% by weight of the at least one compound, a diluent is present.
- 10 2. An organic electronic device comprising the active layer of Claim 1, wherein the active layer comprises a light-emitting material with an emission maximum in the range of from 570 to 700 nm.
- 15 3. The active layer of Claim 1 or the device of Claim 2, wherein R^5 is CF_3 and/or R^8 is selected from OCH_3 and OH and/or R^9 is t-butyl.
- 20 4. The device of one or both of Claims 2-3, further comprising a hole transport layer selected from N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine; 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane; N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine; tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine; α -phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene; p-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone; triphenylamine;
- 25 bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane; 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline; 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane; N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine; porphyrinic compounds; and combinations thereof.
- 30 5. The device of any one or more of Claims 2-4, further comprising an electron transport layer selected from tris(8-hydroxyquinolato)aluminum; 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole; and combinations thereof.
- 35

WO 03/040256

PCT/US02/35429

6. A compound selected from complex 1-a through 1-m, as shown in Table 1.
7. The active layer of any one or both of Claims 1 and 3, or the device of any one or more of Claim 2-5, wherein the at least one compound having a formula selected from Formula I and Formula II is selected from complex 1-a through 1-m, as shown in Table 1.
8. The active layer of any one or more of Claims 1, 3 and 7 or the device of any one or more of Claim 2-5, and 7, wherein the diluent is selected from poly(N-vinyl carbazole); polysilane; 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl; and tertiary aromatic amines.
9. The active layer of any one or more of Claims 1, 3, and 7-8 or the device of any one or more of Claims 2-5, and 7-8, wherein the diluent is a conjugated polymer selected from polyarylenevinylenes, polyfluorenes, polyoxadiazoles, polyanilines, polythiophenes, polypyridines, polyphenylenes, copolymers thereof, and combinations thereof.
10. The active layer of any one or more of Claim 1, 3 and 7-9 or the device of any one or more of Claim 2-5, and 7-9 wherein the diluent is a conjugated polymer selected from polyarylenevinylenes, polyfluorenes, polyoxadiazoles, polyanilines, polythiophenes, polypyridines, polyphenylenes, copolymers thereof, and combinations thereof.

WO 03/040256

PCT/US02/35429

1/5

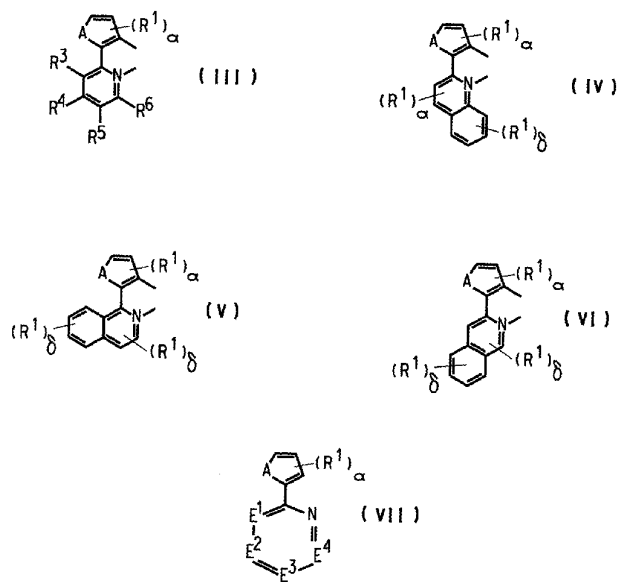


FIG. 1

WO 03/040256

PCT/US02/35429

2/5

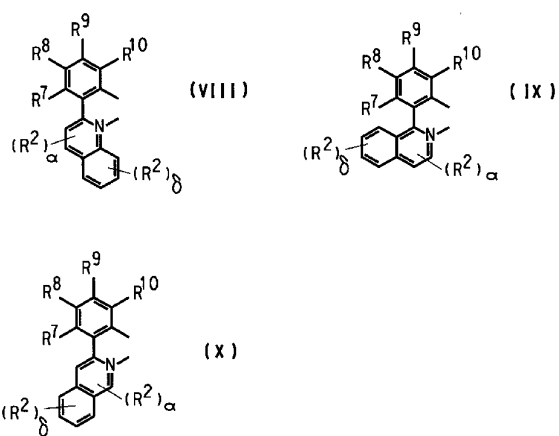


FIG. 2

WO 03/040256

PCT/US02/35429

3/5

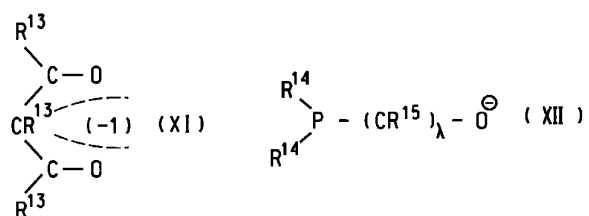


FIG. 3

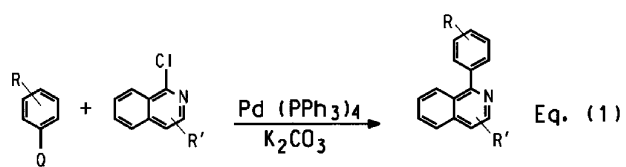
Q = B(OH)₂ or MgBr

FIG. 4

WO 03/040256

PCT/US02/35429

4/5

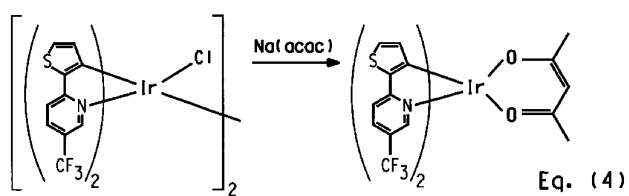
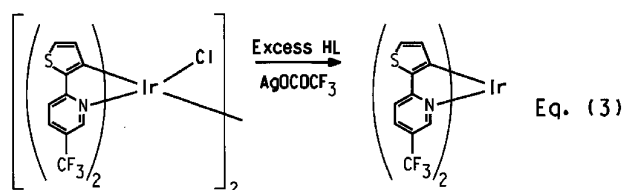
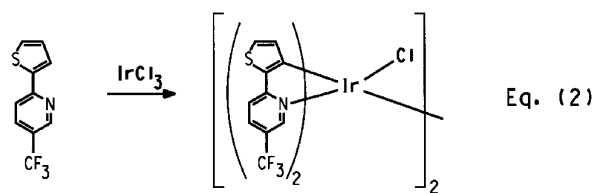


FIG. 5

WO 03/040256

PCT/US02/35429

5/5

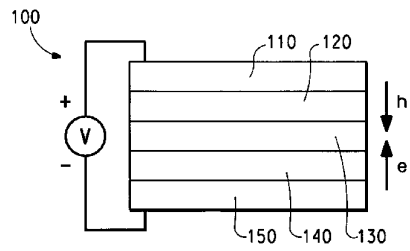


FIG. 6

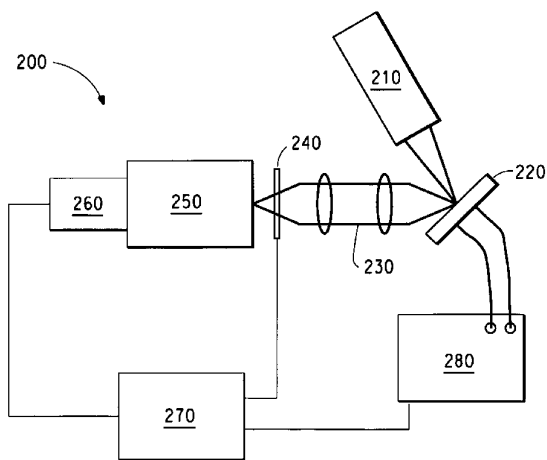


FIG. 7

【国際公開パンフレット（コレクション）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040256 A3

(51) International Patent Classification: C09K 11/06, 1105B 33/14, 1101L 51/20

(74) Agent: WANG, Chen; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE Delaware 19805 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/35429

(22) International Filing Date: 4 November 2002 (04.11.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/347,911 7 November 2001 (07.11.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LECLOUX, Daniel, David [US/US]; 513 Calhoun Road, Wilmington, DE 19809 (US); PETROV, Viacheslav, A. [RU/US]; 2 Crippa Court, Hockessin, DE 19707 (US); WANG, Ying [US/US]; 4010 Greenmount Road, Wilmington, DE 19810 (US).

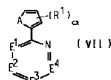
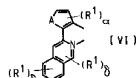
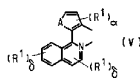
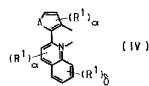
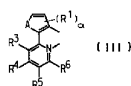
(81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT TRIDIUM COMPOUNDS HAVING RED-ORANGE OR RED EMISSION AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS



(57) Abstract: The present invention is generally directed to electroluminescent Ir(III) complexes which have emission maxima in the red-orange to red region of the visible spectrum, and devices that are made with the Ir(III) complexes.

WO 03/040256 A3

WO 03/040256 A3

(88) Date of publication of the international search report:
18 September 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/35429
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20		
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) IPC 7 C09K H05B H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LAMANSKY SERGEY ET AL: "Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization and use in organic light emitting diodes" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US vol. 123, no. 18, 9 May 2001 (2001-05-09), pages 4304-4312, XP002955894 ISSN: 0002-7863 the whole document --- --/--	1,2,5,8
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in 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 document 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 April 2003		22.04.03
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/35429
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LAMANSKY S ET AL: "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 40, no. 7, 2001, pages 1704-1711, XP002196399 ISSN: 0020-1669 figure 1; table 2	1,2
X	WO 01 41512 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 7 June 2001 (2001-06-07) cited in the application	1,2,4,5, 8
Y	figure 21	9,10
Y	DJUROVICH P I ET AL: "IR(III) CYCLOMETALATED COMPLEXES AS EFFICIENT PHOSPHORESCENT EMITTERS IN POLYMER BLEND AND ORGANIC LEDS" POLYMER PREPRINTS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, no. 1, March 2000 (2000-03), pages 770-771, XP001052648 ISSN: 0032-3934 the whole document	9,10
X	US 2001/019782 A1 (KIMURA KEIZO ET AL) 6 September 2001 (2001-09-06) the whole document	1,2,4-6, 8
P,X	WO 02 44189 A (IGAWA SATOSHI ;CANON KK (JP); FURUGORI MANABU (JP); KAMATANI JUN (J)) 6 June 2002 (2002-06-06) the whole document	1,2,4,5
P,X	WO 02 02714 A (PETROV VIACHESLAV A ;DU PONT (US); WANG YING (US); GRUSHIN VLADIMIR) 10 January 2002 (2002-01-10) page 7, line 5; claim 1	1,2,4-10
P,X	EP 1 191 612 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) page 17, line 30 -page 18, line 10; claims 1-16; table 1	1,2,4,5, 8
A	WO 00 70655 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US)) 23 November 2000 (2000-11-23) cited in the application page 14, line 15 -page 15, line 10	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/35429
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	☐	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	☐	Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3.	☐	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:		
see additional sheet		
1.	☒	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2.	☐	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	☐	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	☐	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest		☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
		☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02 85429

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula III as disclosed in claim 1.

1.1. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula VIII as disclosed in claim 1.

1.2. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-c, table 1.

1.3. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-d, table 1.

1.4. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-e, table 1.

1.5. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-i, table 1.

1.6. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-j, table 1.

1.7. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-k, table 1.

1.8. Claim : 6 (part)

A compound of formula 1-m, table 1.

2. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula IV as disclosed in claim 1.

3. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising

International Application No. PCT/US 02 85429

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula V as disclosed in claim 1.

4. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula VI as disclosed in claim 1.

5. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula VII as disclosed in claim 1.

6. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula IX as disclosed in claim 1.

7. Claims: 1 (part) - 10 (part)

An active layer or an electroluminescent device comprising at least one compound selected from IrL3 and IrL2Z with L corresponding to Formula X as disclosed in claim 1.

Please note that all inventions mentioned under item 1, although not necessarily linked by a common inventive concept, could be searched without effort justifying an additional fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/35429

1 617 65 02/5542

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0141512	A	07-06-2001	AU	1807201 A	12-06-2001
			EP	1252803 A1	30-10-2002
			WO	0141512 A1	07-06-2001
			US	2003017361 A1	23-01-2003
			US	2002034656 A1	21-03-2002
US 2001019782	A1	06-09-2001	JP	2001345183 A	14-12-2001
			JP	2001247859 A	14-09-2001
WO 0244189	A	06-06-2002	AU	2256502 A	11-06-2002
			AU	2256602 A	11-06-2002
			WO	0245466 A1	06-06-2002
			WO	0244189 A1	06-06-2002
			US	2003059646 A1	27-03-2003
WO 0202714	A	10-01-2002	AU	7155001 A	14-01-2002
			EP	1295514 A2	26-03-2003
			WO	0202714 A2	10-01-2002
			US	2002190250 A1	19-12-2002
			US	2002121638 A1	05-09-2002
EP 1191612	A	27-03-2002	EP	1191612 A2	27-03-2002
			US	2002063516 A1	30-05-2002
WO 0070655	A	23-11-2000	AU	5004700 A	05-12-2000
			BR	0010424 A	13-02-2002
			WO	0070655 A2	23-11-2000
			US	2003017361 A1	23-01-2003
			US	2002034656 A1	21-03-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 409/04	C 0 7 D 409/04	
C 0 7 F 15/00	C 0 7 F 15/00	E
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B
// C 0 7 M 5:00	C 0 7 M 5:00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N,O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダニエル デビッド レクロア
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン カルホーン ロード 5 1 3
 (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 1 9 7 0 7 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 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 4 0
 1 0

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03
 4C034 AH03
 4C063 AA01 BB01 CC12 CC92 DD04 DD12 EE10
 4H050 AA01 AA03 AB92

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	JP2005508437A	公开(公告)日	2005-03-31
申请号	JP2003542296	申请日	2002-11-04
[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		
[标]发明人	ダニエルデビッドレクロア ヴィアチェ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 ヴィアチェスラフ エイ.ペトロフ ワン イン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D215/10 C07D217/10 C07D217/16 C07D401/04 C07D409/04 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14 C07M5/00		
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 C07D215/10 C07D217/10 C07D217/16 C07D401/04 C07D409/04 C07F15/00.E H05B33/14.B C07M5/00		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 4C034/AH03 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC12 4C063/CC92 4C063/DD04 4C063/DD12 4C063/EE10 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92		
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	JP3981079B2 JP2005508437A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及在可见光谱的红橙色至红色区域具有发射最大值的电致发光Ir (III) 络合物，以及由所述Ir (III) 络合物制成的器件。

