

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3965319号

(P3965319)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月1日(2007.6.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 F 15/00 (2006.01)

C O 7 F 15/00 F

請求項の数 4 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-111334 (P2002-111334)
 (22) 出願日 平成14年3月8日(2002.3.8)
 (65) 公開番号 特開2002-363552 (P2002-363552A)
 (43) 公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)
 審査請求日 平成17年3月8日(2005.3.8)
 (31) 優先権主張番号 60/274142
 (32) 優先日 平成13年3月8日(2001.3.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502132162
 ザ ユニヴァーシティ オブ ホンコン
 中華人民共和国 香港 ポクフラム ロー
 ド (番地なし)
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 穴戸 嘉一
 (74) 代理人 100096194
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

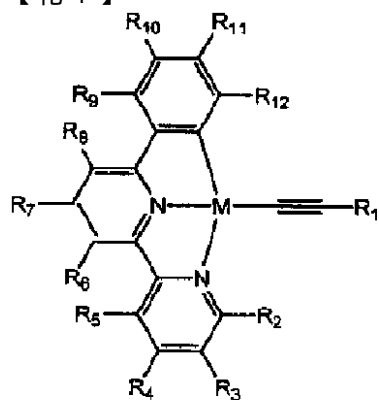
(54) 【発明の名称】 有機金属発光材料

(57) 【特許請求の範囲】

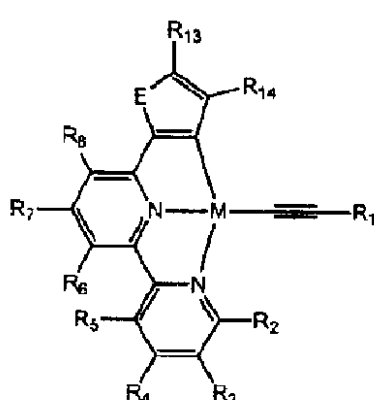
【請求項 1】

式 I 又は II で表される化学構造を有する、有機発光ダイオードでエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

【化 1】



I



II

(ここで、E = 酸素又は硫黄であり；M = 白金であり；R₁ ~ R₁₄は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、アリール及び置換アリールから成る群から選

ばれ、 R_1 は、さらにトリ（アルキル）シリルから選択する事ができる）。

【請求項 2】

昇華又は真空蒸着により薄層として沈着させる事のできる、請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

回転被覆又はその他の方法を使用して有機発光ダイオードに組み立てる事の出来る、請求項 1 又は 2 に記載の発光材料。

【請求項 4】

E が硫黄である、請求項 1 に記載の発光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本願は、2001年3月8日出願の米国特許出願第60/274,142号の優先権を主張するものである。

本発明は、真空蒸着によって薄層として沈着出来る、高効率且つ高輝度有機発光装置（OLED）において電圧燐光エミッターとして作用する事の出来る本来別々の有機金属分子である発光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

タンとその共同研究者達(Tang and coworkers)は、1987年に、初めて高性能の有機発光装置（OLED）について報告した(Tang, C.W., et al., Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))。彼らの発見は、発光層と適当な有機基体の正孔輸送層とを含む多層構造の採用を基礎とするものであった。 Alq_3 （ q = 脱プロトン 8 - ヒドロキシキノリン）が発光材料として選択され、それが、（1）真空蒸着を使用して1000 以下の薄いフィルムを均一に形成出来る事、（2）良好な電荷担体である事及び（3）強力な蛍光を発する事から高性能である事を証明した。それ以来、OLED及びこれらの装置で使用する材料についての研究が隆盛を極めた。実際、光電子関係の世界の殆ど全ての大きな化学会社は、OLEDにおける或程度の利益を証明してきた。明らかに、OLED技術は、スタンフォードリソースの市場報告で指摘されている様に(by David E. Mentley, "The Market Potential for Organic Light-Emitting Diode Displays," Commercial Report, available at <http://www.stanfordresources.com>)、市場の中に直接且つ急速に入り込みつつある。陰極線管（CRT）、液晶ディスプレイ（LCD）及びプラズマディスプレイと言った従来の技術に挑戦するOLEDの魅力は、

20

30

【0003】

- 1) 低い操作電圧、
- 2) 薄い一体構造、
- 3) 光を変調するのではなく発光する、
- 4) 良好な発光効率、
- 5) 全発色の可能性及び
- 6) 高コントラスト及び解像度、

と言った事を含めて、多くの特徴と利点にその根拠を置く。

40

OLEDは、電気刺激によって可視光を発光する事の出来る有機半導体と共に組み込まれる装置である。OLEDの基本的なヘテロ構造は図1で示される。

層は、蒸発、回転キャスト又は化学的セルフアセンブリーで形成されても良い。厚味は、少数の単層（セルフアセンブルされたフィルム）から約1000～2000 の範囲である。その様な装置の構造は、光学発光、即ち、捕捉電荷の放射再結合の原因となる一般的なメカニズムに一般的に依存する有機光電子材料の層の使用を基本とする。DCバイアスの下では、電子は陰極（通常はCa、Al、Mg - Ag）から射出され、正孔が陽極（通常は透明なインジウム錫酸化物（ITO））から有機材料中に射出され、そこで、それらは、適用された場において、電子輸送層（ETL）と正孔輸送層（HTL）を横切って、それらが、好ましくは発光層中の分子と出会って、或条件の下で放射減衰を経て可

50

視光を与える発光励起状態（フレンケル励起子）を形成するまで移動する。電圧発光材料は、多層ヘテロ構造と言われる構造においてE T LとH T Lとの間の別々の発光層中に存在しても良い。幾つかの場合では、又、緩衝層及び／又はその他の機能層も装置の性能改善の為に導入される。或いは、電圧発光エミッターがE T L又はH T Lとして機能するのと同じ材料であるこれらのO L E Dは、単一層ヘテロ構造とも言われる。

【0004】

電荷担体層（H T L又はE T L）中の主成分として存在する発光材料に加えて、その他の有効な発光材料がそれらの層にドーパントとして比較的低濃度で存在して色の調律及び効率改善を行っても良い。ドーパントが存在する場合は、電荷担体層中の主成分材料はホストと呼ばれても良い。理想としては、ホスト及びドーパントとして存在する材料は、ホストからドーパントへのエネルギー移動が高水準であり、高効率で高輝度で、選択されたスペクトル領域の近くに集中した相対的に狭いバンドで発光する様に合わされる。

高発光効率の蛍光エミッターがO L E Dにおけるドーパントとして広く適用されてきているが、燐光エミッターは、この領域では無視されてきた。然しながら、電圧蛍光装置の量子効率、電氣的励起からの電子-正孔再結合に基づく三重励起子（75%）に比べて一重励起子（25%）の低い理論比の為に制限される。これに対して、燐光エミッターが使用される場合は、正孔から燐光エミッターへの潜在的に高いエネルギー／電子移動が、顕著に優れた電圧発光効率をもたらすかも知れない(Baldo, M. A., et al., Nature 395, 151 (1998) and Ma, Y. G., et al., Synth. Met. 94, 245 (1998))。幾つかの燐光O L E D系が作られて、実際に、比較的高効率で高輝度であることが証明されている。

【0005】

三原色、即ち、全色ディスプレイ装置における構成成分層として使用されても良い赤、緑及び青の一つに相当する電圧燐光発光を与える材料を使用して組み立てられる事がO L E Dにとっては望ましい。又、その様な材料は、発光層の厚みを正確に調節する事の出来る、高性能のO L E D製造の一般的な方法である事が立証されている真空蒸着法を使用して、フィルムとして沈着する事の出来るものである事が望ましい。

現に、最高の効率と輝度は、エミッターとしてI r (p p y)₃ (p p y = 脱プロトン2 - フェニルピリジン) を使用する緑色電圧燐光装置で得られている (外部量子効率として 15 . 4 ± 0 . 2 % 、 内部効率として殆ど 100 % 、 最大輝度として 10⁵ C d / m²) (Adachi, C., et al., Appl. Phys. Lett. 77, 904 (2000))。又、電圧燐光ドーパント P t (O E P) (H₂O E P = オクタエチルポルフィリン) をベースとした飽和赤色光を発光するO L E Dは公開され特許にもなっている (Burrows, P., et al., U.S. Pat. No. 6,048,630) が、その最大輝度は約 500 C d / m² に過ぎない。オレンジ色O L E Dにおいてドーパントとして環状金属化白金 (I I) コンプレックス P t (t h p y)₂ (t h p y = 脱プロトン2 - (2 - チオエニル) ピリジン) を、そしてホストとして P V K (ポリ (N - ビニル) カルバゾール) を使用する関連特許がある (Lamansky, S., et al., WO 00/57676)。然しながら、本発明者が使用してみた P t (I I) コンプレックスは、昇華又は真空蒸着には適さず、従って、高い運転電圧となる回転キャスト法が適用され、0 . 11 % の量子効率と 100 C d / m² の輝度が 22 V で得られた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高性能O L E Dにおいて電圧燐光エミッター又はドーパントとして使用される新規な有機金属発光材料に関する。特に、本発明は、発光性化合物、電子輸送化合物及び正孔輸送化合物を含む適当なホスト材料に対して有効な量で添加される時に、近赤色範囲での発光色を調律し且つ装置効率及び輝度を高める燐光エミッターのファミリーの設計、合成、性質及び用途に関する。更に、本発明のこれらの燐光エミッターの熱安定性は昇華を行うのに十分であり、真空蒸着法を使用して装置に容易に導入ができ、従って、真空蒸着された材料で完全に調製された高性能電圧燐光装置が実現される。

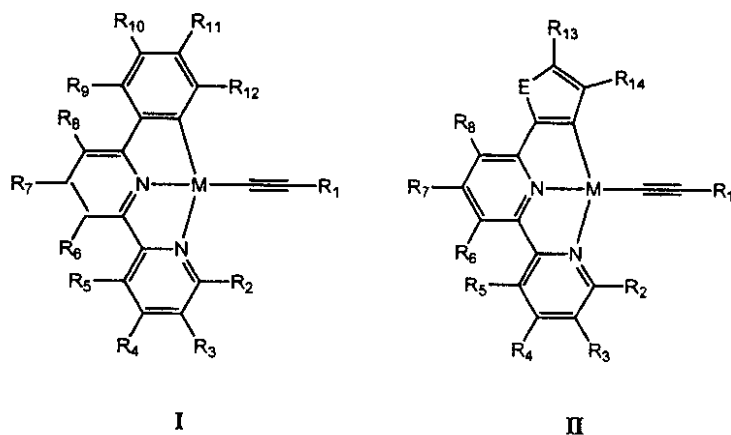
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明で使用する電圧燐光エミッターのファミリーは、式 I 又は II の化学構造を持つ、白金を含むグループ 10 の金属のアセチリド（アルキニル）コンプレックスである。

【0008】

【化2】



10

（ここで、E = グループ 16 の元素（硫黄を含む）；M = グループ 10 の金属（白金を含む）； $R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、 R_1 は、 $(C \equiv C)_n R_{15}$ （ここで、 $(C \equiv C)$ は、炭素 - 炭素三重結合アセチリド基を表し、 n は 1 ~ 10 であり、 R_{15} はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ（アルキル）シリルから選択される）から選択する事ができる）。又、グループ 16 の元素はVIA族元素として知られているものであり、又、グループ 10 の元素はVIII族に属するものである。

20

【0009】

熱質量分析によって証明される様に、これらのコンプレックスの幾つかは、~ 400 まで熱的に安定である。これらのコンプレックスは良好な燐光エミッターであり、光励起により液体溶液中で、及び電気刺激によりOLEDにおいて強力なオレンジ色から赤色の発光（ λ_{max} 550 ~ 630nm）を与える。

30

【発明の実施の形態】

一般に、本発明は、式 I 及び II で定義された電圧燐光エミッターのファミリーの合成及びOLED用途に関する。本願発明の特許請求の範囲は、これら新規なコンプレックスの合成法及び発光材料としてのそれらの使用を含む。これらのOLED用途は、これらのコンプレックスが、真空蒸着、回転キャストイング又はその他の装置製造法によって構成成分として導入されるOLEDを含む。

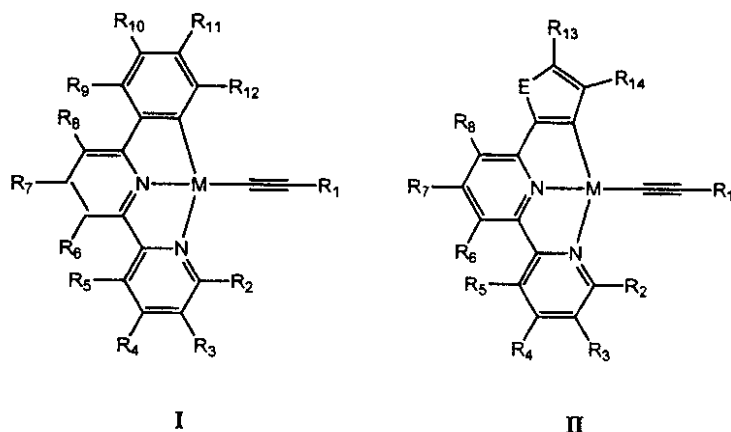
本発明において、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一種以上の金属 - アセチリド（金属 - アルキニル）基を含む。或いは、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一種以上の白金 - アセチリド（白金 - アルキニル）基を含む。一つの実施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一個の炭素原子と二個の窒素原子を使用する三座配位子で配位された白金原子を含む事が出来る。その他の実施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、脱プロトンフェニルカルボニオン(carbonion)と2, 2'-ビピリジンを生じる三座配位子で配位された白金原子を含む。

40

【0010】

例示的实施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、式 I 又は II で表される化学構造を有することが出来る。

【化3】



10

(ここで、E = グループ 16 の元素 (硫黄を含む) ; M = グループ 10 の金属 (白金を含む) ; $R_1 \sim R_{14}$ は、それぞれ独立に、水素 ; ハロゲン ; アルキル ; 置換アルキル ; アリール ; ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、 R_1 は、 $(C \equiv C)_n R_{15}$ (ここで、 $(C \equiv C)$ は、炭素 - 炭素三重結合アセチリド基を表し、 n は 1 ~ 10 であり、 R_{15} はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ (アルキル) シリルから選択される) から選択する事ができる)。一つの実施態様では、発光材料は、昇華又は真空蒸着によって薄層として沈着することが出来る。その他の実施態様では、発光材料は、回転被覆又はその他の方法によって OLED に組み立てることが出来る。

20

【0011】

本発明は、一般に、有機金属発光材料のファミリーの合成と性質並びに高性能 OLED におけるその用途に関する。これら新規なコンプレックスは、次の様な幾つかの化学的且つ構造的特徴を有する。

- 1) 白金を含むグループ 10 の金属の環状金属化ジイミンコンプレックスである、
- 2) 中性分子である、
- 3) 金属の周りの正方形平面配位環境、
- 4) $(C \wedge N \wedge N)$ で定義される三座配位子が三つの配位部位を占有する、そして、
- 5) アセチリド (アルキニル) 基が第四の配位部位を占有する。

30

ジイミンと環状金属化 Pt (II) コンプレックス両方の構造的且つ分光学的特徴を組み合わせた $[(C \wedge N \wedge N) Pt (II)]$ コンプレックスのタイプは報告されている ((a) Lai, S. W., et al., Inorg. Chem. 38, 4046 (1999). (b) Cheung, T. C., et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1645 (1996). (c) Lai, S. W., et al., Organometallics 18, 33 27(1999). (d) Yip, J. H. K., et al., Inorg. Chem. 39, 3537 (2000). (e) Neve, F., et al., Inorg. Chem. 36, 6150 (1997)). これらの結果は、これらのコンプレックスが、固体状態及び液体溶液の両方において良好な室温燐光エミッターである事を証明している。 λ_{max} 530 ~ 800 nm の範囲で生起する相対的に長命な発光は、三重項金属から配位子への電荷移動 (3MLCT) 又は金属 - 金属から配位子への電荷移動 (3MMLCT) の励起状態に対して割り当てられた。

40

【0012】

本発明は、本発明の特に好ましい実施態様について詳述されるが、これらの実施態様は例示的实施例に過ぎず、本発明はそれらに限定されるものではない事が理解される。

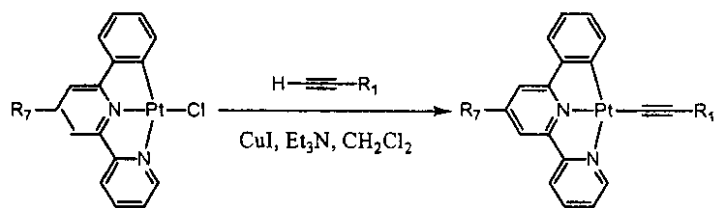
コンプレックスの合成

式 I 又は II で示される、アリール環上に異なる置換体を持つ多数の三座環状金属化 Pt (II) アリールアセチリドを合成した。

【0013】

【化4】

50

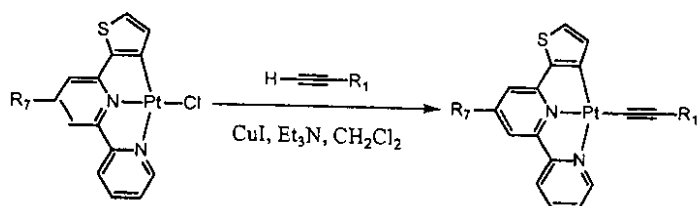


コンプレックス 1 ~ 14

合成方法はスキーム 1 で示される。

【 0 0 1 4 】

【 化 5 】



コンプレックス 15 ~ 16

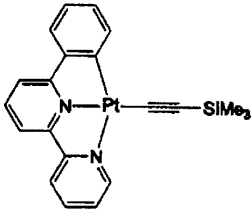
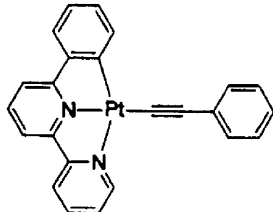
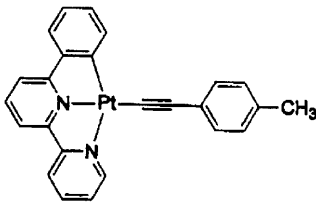
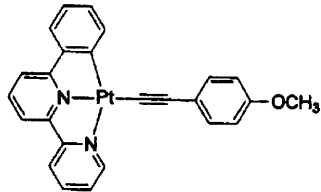
スキーム 1

三座 (C ^ N ^ N) 配位子は、クレンケ法 (Krohnke's method) (Krohnke, F. Synthesis 1 (1976)) によって調製された。様々なアセチレンがソノガシラ法 (Sonogashira's method) (Takahashi, S. et al. Synthesis 627 (1980)) で調製された。Cl - 結合前駆体 [(C ^ N ^ N) Pt Cl] は、コンステイブル条件下で調製された (Constable, e. wt al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2251 (1992) and 443 (1990))。所望のコンプレックスは、Cu (I) - 有機アミン - 触媒反応によって合成された。例えば、脱気したジクロロメタン (30 mL) 溶液中の [(C ^ N ^ N) Pt Cl] (0.33 mmol)、末端のアセチレン (1 mmol) 及び Et₃N (3 mL) の混合物に CuI (5 mg) が添加された。この懸濁液を 12 時間、窒素雰囲気下で、室温で、光の存在無しで攪拌した。得られた混合物を回転蒸発して乾燥させた。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー (中性 Al₂O₃、溶出液としてジクロロメタン) 及び / 又はジクロロメタン / ジエチルエーテルからの再結晶によって精製した。例を表 I に列挙するがそれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

【 表 1 】

表 1

コンプレックス	化学構造	特性データ
1		オレンジ色結晶粉末。FAB MS:524(M ⁺ +H),523(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCL ₃ , 22 °C, TMS): δ =9.02(d,1H,J=5.3Hz),7.94(t,1H,J=7.8 Hz), 7.87(d,1H,J=7.4Hz),7.82(d,1H,J=8.0Hz),7.68(t,1H,J=8.0Hz),7.51(d,1H,J=7.7Hz),7.45(t,1H,J=7.5Hz),7.41(d,1H,J=8.1Hz),7.21(d,1H,J=7.2Hz),7.15(t,1H,J=7.4Hz),7.02(t,1H,J=7.5Hz),0.27(s,9H)。
2		オレンジ色結晶粉末。FAB MS:528(M ⁺ +H),527(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCL ₃ , 22 °C, TMS): δ =9.15(d,1H,J=4.3Hz),7.97(m,2H),7.85(d,1H,J=8.1Hz),7.75(t,1H,J=8.0Hz),7.55(m,3H),7.48(m,2H),7.31(m,3H),7.17(t,2H,J=7.0Hz),7.05(t,1H,J=7.4Hz)。
3		オレンジ色結晶粉末。FAB MS:542(M ⁺ +H),541(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCL ₃ , 22 °C, TMS): δ =9.07(d,1H,J=4.3Hz),7.92(m,2H),7.82(d,1H,J=7.8Hz),7.96(t,1H,J=8.0Hz),7.53(d,1H,J=7.3Hz),7.43(m,4H),7.27(d,1H,J=6.4Hz),7.15(t,1H,J=7.3Hz),7.10(d,2H,J=7.9Hz),7.02(t,1H,J=7.5Hz),2.35(s,3H)。
4		赤色結晶粉末。FAB MS:558(M ⁺ +H),557(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCL ₃ , 22 °C, TMS): δ =9.12(d,1H,J=5.2Hz),7.95(m,2H),7.83(d,1H,J=7.9Hz),7.72(t,1H,J=8.0Hz),7.50(m,3H),7.49(d,2H,J=8.8Hz),7.30(d,1H,J=6.6Hz),7.16(t,1H,J=7.4Hz),7.03(t,2H,J=7.4Hz),6.84(d,2H,J=8.8Hz),3.82(s,3H)。

【表 2】

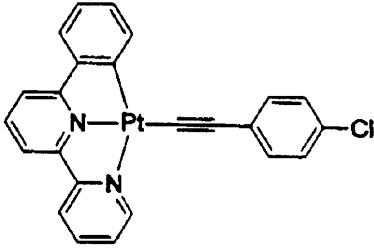
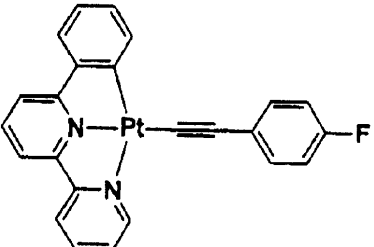
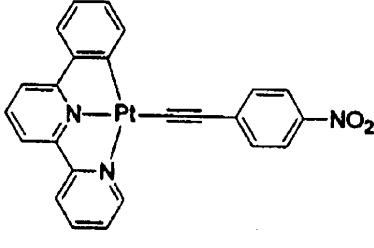
10

20

30

40

表 I の続き

5		オレンジ色結晶粉末。 FAB MS:562(M⁺); ¹H NMR(300MHz, CDCL₃, 22 °C, TMS): δ =9.05(d, 1H, J=5.1Hz), 7.94(t, 1H, J=7.8Hz), 7.87(d, 1H, J=7.5Hz), 7.81(d, 1H, J=7.9Hz), 7.71(t, 1H, J=8.0Hz), 7.52(d, 1H, J=7.7Hz), 7.46(m, 2H), 7.45(d, 1H, J=8.5Hz), 7.27(d, 1H, J=4.2Hz), 7.23(d, 2H, J=8.8Hz), 7.15(t, 1H, J=7.4Hz), 7.03(t, 1H, J=7.4Hz)
6		暗赤色結晶。 FAB MS:546(M⁺+H), 545(M⁺); ¹H NMR(300MHz, CDCL₃, 22 °C, TMS): δ =9.12(d, 1H, J=5.2Hz), 7.97(t, 1H, J=7.9Hz), 7.92(d, 1H, J=7.6Hz), 7.84(d, 1H, J=8.0Hz), 7.74(t, 1H, J=8.0Hz), 7.56-7.47(m, 5H), 7.32(d, 1H, J=7.6Hz), 7.17(t, 1H, J=7.4Hz), 7.05(t, 1H, J=7.5Hz), 6.98(pseudo-t, 2H, J=7.7Hz)
7		オレンジ色結晶粉末。 FAB MS:573(M⁺+H), 572(M⁺); ¹H NMR(300MHz, d₆-DMSO, 22 °C, TMS): δ =8.98(d, 1H, J=4.5Hz), 8.48(d, 1H, J=8.0Hz), 8.32(t, 1H, J=8.0Hz), 8.20(d, 1H, J=7.4Hz), 8.14(d, 2H, J=8.8Hz), 8.11(t, 1H, J=8.0Hz), 7.99(d, 1H, J=7.8Hz), 7.83(t, 1H, J=7.5Hz), 7.68(d, 1H, J=7.3Hz), 7.62(d, 1H, J=7.4Hz), 7.58(d, 2H, J=8.9Hz), 7.11(t, 1H, J=7.3Hz), 7.05(t, 1H, J=7.3Hz)

【表 3】

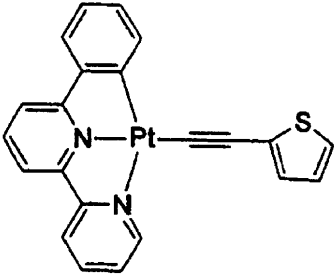
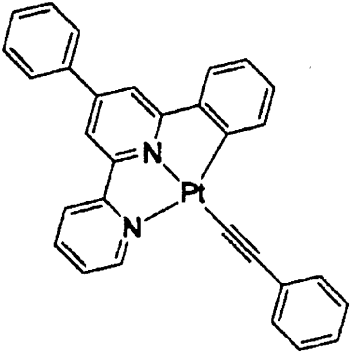
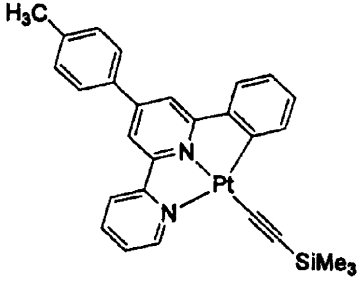
10

20

30

40

表 I の続き

8		褐色結晶 FAB MS:534(M⁺+H),533(M⁺); ¹H NMR(300MHz,d₆-DMSO, 22 °C,TMS): δ =8.94(d,1H,J=5.1Hz),8.46(d ,1H,J=7.9Hz),8.30(t,1H,J=7 .8Hz),8.17(d,1H,J=7.6Hz),8. 08(t,2H,J=7.9Hz),7.96(d,1H ,J=7.9Hz),7.84(t,1H,J=6.4H z),7.66(d,1H,J=6.2Hz),7.59(d,1H,J=7.4Hz),7.21(d,1H,J =4.9Hz),7.10(t,1H,J=7.3Hz) ,7.03(t,1H,J=7.3Hz),6.97- 6.92(m,2H).
9		オレンジ色結晶粉末 FAB MS:604(M⁺+H),603(M⁺); ¹H NMR(300MHz,d₆-DMSO, 22 °C,TMS): δ =8.99(d,1H,J=4.8Hz),8.68(d ,1H,J=8.0Hz),8.50(s,1H),8.3 2(t,1H,J=7.7Hz),8.24(s,1H), 8.08-8.05(m,2H),7.84- 7.78(m,2H),7.70(d,1H,J=7.9 Hz),7.61- 7.55(m,3H),7.36(d,1H,J=7.2 Hz),7.26(t,1H,J=7.6Hz),7.1 7-7.01(m,3H).
10		オレンジ色結晶粉末 FAB MS:614(M⁺+H),613(M⁺); ¹H NMR(300MHz,CDCl₃, 22 °C,TMS): δ =8.90(d,1H,J=5.4Hz),7.99(t, 1H,J=7.5Hz),7.90(d,1H,J=8. 0Hz),7.76(d,1H,J=6.2Hz),7. 60-7.57(m,3H),7.40- 7.31(m,4H),7.26(d,1H,J=6.1 Hz),7.03- 6.98(m,2H),2.48(s,3H),0.33(s,9H).

【表 4】

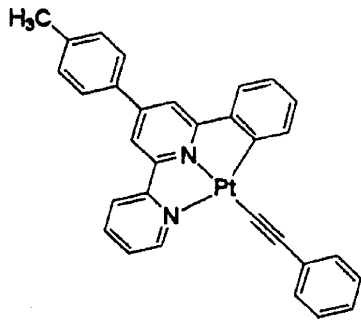
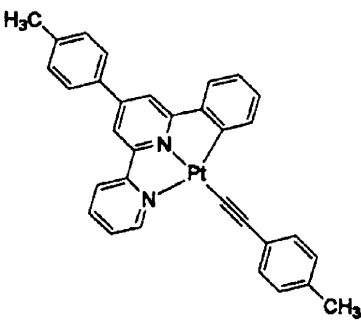
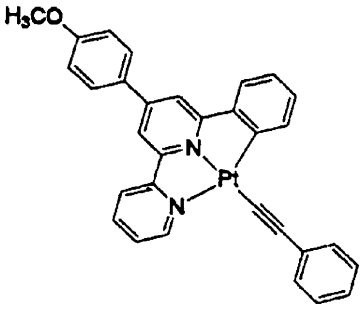
10

20

30

40

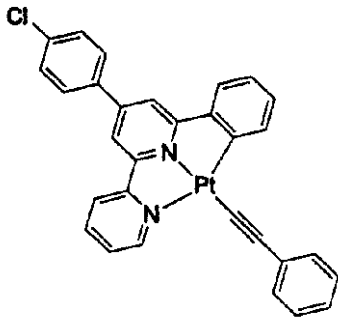
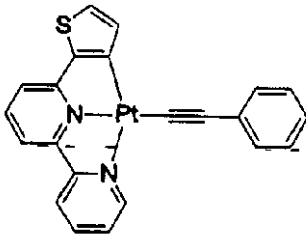
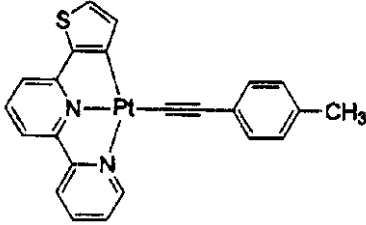
表 1 の続き

1 1		オレンジ色結晶粉末。 FAB MS:618(M⁺+H),617(M⁺); ¹H NMR(300MHz, d₆-DMSO, 22 °C ,TMS): δ =9.04(d,1H,J=5.0Hz),8.69(d,1H,J=7.9Hz),8.24(s,1H),8.50(s,1H),8.34(t,1H,J=7.7Hz),8.24(s,1H),8.01(d,2H,J=7.5Hz),7.84-7.74(m,3H),7.40-7.30(m,4H),7.30(t,2H,J=7.5Hz),7.18-7.06(m,3H),2.40(s,3H)
1 2		赤 色 結 晶 FAB MS:632(M⁺+H),631(M⁺); ¹H NMR(300MHz, d₆-DMSO, 22 °C ,TMS): δ =9.05(d,1H,J=4.9Hz),8.56(d,1H,J=8.0Hz),8.34(s,1H),8.20(t,1H,J=7.9Hz),8.00(s,1H),7.85(d,2H,J=8.1Hz),7.76-7.68(m,2H),7.62(d,1H,J=8.2Hz),7.31(d,2H,J=8.1Hz),7.25(d,2H,J=8.0Hz),7.07-6.97(m,4H),2.39(s,3H),2.28(s,3H)
1 3		オレンジ色結晶粉末。 FAB MS:634(M⁺+H),633(M⁺); ¹H NMR(300MHz, d₆-DMSO, 22 °C ,TMS): δ =9.00(d,1H,J=4.9Hz),8.69(d,1H,J=8.1Hz),8.48(s,1H),8.32(t,1H,J=7.9Hz),8.26(s,1H),8.08(d,2H,J=8.8Hz),8.06-7.81(m,2H),7.72(d,1H,J=7.1Hz),7.35(d,2H,J=7.1Hz),7.26(t,2H,J=7.6Hz),7.16-7.04(m,5H),3.84(s,3H)

【 0 0 1 6 】

【 表 5 】

表 1 の続き

1 4		褐色結晶粉末 FAB MS:638(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ - DMSO, 22 °C, TMS): δ =8.99(broad, 1H), 8.64(d, 1H, J=7.7Hz), 8.47(s, 1H), 8.31(t, 1H, J=7.6Hz), 8.21(s, 1H), 8.0 9(d, 2H, J=8.1Hz), 7.82- 7.68(m, 3H), 7.62(d, 2H, J=8.2 Hz), 7.38(d, 2H, J=7.2Hz), 7.2 8(t, 2H, J=7.3Hz), 7.18(t, 1H, J =7.0Hz), 7.08-7.03(m, 2H).
1 5		褐色針状結晶 FAB MS:534(M ⁺ +H), 533(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ - DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.01(d, 1H, J=5.0Hz), 8.46(d , 1H, J=8.2Hz), 8.35(t, 1H, J=7 .9Hz), 8.02(d, 1H, J=7.6Hz), 7. 96(t, 1H, J=7.8Hz), 7.85(t, 1H, J=6.4Hz), 7.72(d, 1H, J=4.9H z), 7.56(d, 1H, J=7.3Hz), 7.38(d, 2H, J=7.0Hz), 7.29(t, 2H, J= 7.6Hz), 7.17(t, 1H, J=7.3Hz), 7.11(d, 1H, J=4.6Hz).
1 6		褐色針状結晶 FAB MS:548(M ⁺ +H), 547(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ - DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.03(d, 1H, J=5.2Hz), 8.47(d , 1H, J=8.2Hz), 8.34(t, 1H, J=7 .2Hz), 8.02(d, 1H, J=7.9Hz), 7. 96(t, 1H, J=7.7Hz), 7.86(t, 1H, J=6.3Hz), 7.73(d, 1H, J=4.9H z), 7.56(d, 1H, J=7.6Hz), 7.26(d, 2H, J=7.9Hz), 7.13(d, 1H, J =4.6Hz), 7.11(d, 2H, J=7.9Hz) , 2.30(s, 3H).

【 0 0 1 7 】

コンプレックスの熱安定性

理想的には、O L E Dで使用される低分子量成分は昇華する事ができ且つ通常の沈着条件において安定でなければならない。本発明のコンプレックスの多くは～400℃まで熱的に安定であり、420℃以上の温度においてのみ金属白金となって分解する(図2及び3それぞれでのコンプレックス2及び15に対するTGA曲線を参照)。

三座環状金属化配位子を含む本発明に開示のこれらのコンプレックスで観察された熱安定性は、昇華において不安定であるラムスキー等によって開示された二座Pt(t h p y)₂エミッターとは著しい対照をなす。

【 0 0 1 8 】

コンプレックスの分光学的性質

本発明においては、Pt(II)上に集中する正電荷を中和する、(C⁺N⁺N⁺)Pt(

10

20

30

40

50

ⅠⅠ) 部分へのアセチリド基の連結は、これらコンプレックスの安定性を高め、更に、³MLCT発光を深色的に変化させる。式Ⅰ及びⅠⅠで示されるコンプレックスのファミリーは、液体溶液中で強力なオレンジ色から赤色の光発光を表示する。本発明におけるこれらエミッターの特徴的な吸収及び発光バンドの例を表ⅠⅠに纏めた。

表ⅠⅠ

コンプレックス (表Ⅰ参照)	吸収	発光
	MLCTバンド/nm (ϵ /mol dm ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} /nm (τ_0 /μs; Φ_0)
1	427(5490), 450(sh, 4920), 505(sh, 430)	570(0.31;0.041)
2	434(5180), 455(4940), 510(sh, 470)	582(0.39;0.037)
3	440(5090), 465(sh, 4950), 515(sh, 1190)	600(0.17;0.019)
4	440(4200), 460(sh, 4220), 520(sh, 1570)	630
5	432((8670), 455(sh, 8310), 515(sh, 720)	598(0.53;0.076)
6	433(4880), 453(sh, 4760), 515(sh, 640)	585(0.33;0.033)
7	415(sh, 12930), 510(sh, 540)	560(0.93;0.077)
1 5	436(4970), 460(sh, 4490), 515(sh, 460)	615(1.02;0.029), 660 (sh)
1 6	442(5010), 465(sh, 4800), 520(sh, 670)	616(0.91;0.025), 660 (sh)

全てのデータは298 Kで、脱気されたジクロロメタン溶液で集められた点に注意。

【0019】

コンプレックス2及び15に対して例示された吸収及び発光スペクトルは図4と5のそれぞれに示される。昇華に対するその安定性を持つ本発明のコンプレックスの強いオレンジ色から赤色への燐光は、これらの材料が高性能OLEDにおいてエミッター又はドーパントとして使用できる事を意味する。

【0020】

有機発光装置

香港市立大学のリー教授(Prof. S. T. Lee)によって組み立てられた様な本発明のコンプレックスを使用する装置は、図6で示される様な多層ヘテロ構造を有する。

上述の白金コンプレックスを含む全ての有機層はITO基体上に真空蒸着された。NPB(N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-ベンジジン)とAlq₃(q = 8-ヒドロキシキノリニル)は、それぞれ、正孔輸送と電子輸送層として使用された。BCP(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン)は発光帯域内で励起子を拘束する為に使用された。マグネシウム銀合金は陰極と

して使用された。選択された Pt コンプレックスは、燐光エミッターとして導電性ホスト材料 CBP (4 , 4 ' - N , N ' - ジカルバゾール - ビフェニル) 中にドーブされた。最適なドーピング水準は、2、4 及び 6 % で調整され、Pt コンプレックスからの電圧発光が観察された。

本発明を更に例示する為に以下に多数の実施例を列挙する。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

〔実施例 1〕

コンプレックス 2 をエミッターとして使用した。ドーピング水準が 2 % の装置の代表的な電圧発光スペクトル、電流 - 電圧 (I - V) と輝度 - 電圧 (B - V) 曲線、及び発光効率 - 電流密度曲線が図 7 で示される。ターンオン電圧： ~ 5 V ; 最大輝度：12 V で 9600 Cd/m^2 ; 最大効率：25 mA / cm^2 で 4.2 Cd/A 。電圧発光スペクトルにおいて、560 ~ 630 nm のバンド近くに、ホストとドーパントとの間の不十分なエネルギー移動を示す 430 nm のピークが観察された。

10

【 0 0 2 2 】

〔実施例 2〕

4 % のドーピング水準で、エミッターとしてコンプレックス 2 を使用する装置の性能が図 8 に示される。ターンオン電圧： ~ 5 V ; 最大輝度：10 V で 7900 Cd/m^2 ; 最大効率：30 mA / cm^2 で 2.4 Cd/A 。このドーピング水準では、ホストとドーパントとの間のエネルギー移動は飽和されてホストからの発光が回避された。

20

【 0 0 2 3 】

〔実施例 3〕

エミッターとしてコンプレックス 3 が使用された。4 % のドーピング水準の装置の性能は図 9 に示される。室温のジクロロメタン溶液中のこれらのコンプレックスによって示される燐光発光の傾向と一致している深色性の電圧発光が観察された ($\lambda_{\text{max}} 580 \text{ nm}$)。ターンオン電圧： ~ 5 V ; 最大輝度：12 V で 4000 Cd/m^2 ; 最大効率：20 mA / cm^2 で 1.4 Cd/A 。

【 0 0 2 4 】

〔実施例 4〕

エミッターとしてコンプレックス 16 が使用された。4 % のドーピング水準の装置の性能は図 10 に示される。電圧発光は、振電的に構造化された発光スペクトル ($\lambda_{\text{max}} 610 \text{ nm}$ 、 660 nm) を持つ赤色であった。ターンオン電圧： ~ 5 V ; 最大輝度：13 V で 3200 Cd/m^2 ; 最大効率：30 mA / cm^2 で 1.0 Cd/A 。

30

一般的に、本発明の式 I 及び II で示される様な有機金属発光材料は、高効率且つ高輝度のオレンジ色から赤色光の OLED に適用できる新規な電圧燐光エミッターである事が証明された。

ここに開示の本発明の実施態様は、上述の目的を果たすのに十分適しているものであることは明らかであり、多数の変更とその他の実施態様は当業者によって実施されるであろうし、又、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神と範囲内に存在するその様な変更と実施態様の全てを包含するものである。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】OLED の一般的なヘテロ構造を示す。

【図 2】コンプレックス 2 の TGA 曲線を示す。

【図 3】コンプレックス 15 の TGA 曲線を示す。

【図 4】298 K におけるジクロロメタン中のコンプレックス 2 の紫外線吸収力と発光スペクトルを示す。

【図 5】298 K におけるジクロロメタン中のコンプレックス 15 の紫外線吸収力と発光スペクトルを示す。

【図 6】本発明における OLED のヘテロ構造を示す。

【図 7】2 % のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス 2 を使用する装

50

置の電圧発光スペクトル、電流 - 電圧 ($I - V$) と輝度 - 電圧 ($B - V$) 及び発光効率 - 電流密度曲線を示す。

【図 8】4 % のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス 2 を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流 - 電圧 ($I - V$) と輝度 - 電圧 ($B - V$) 及び発光効率 - 電流密度曲線を示す。

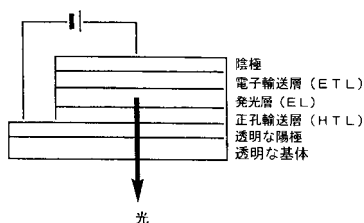
【図 9】4 % のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス 3 を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流 - 電圧 ($I - V$) と輝度 - 電圧 ($B - V$) 及び発光効率 - 電流密度曲線を示す。

【図 10】4 % のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス 16 を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流 - 電圧 ($I - V$) と輝度 - 電圧 ($B - V$) 及び発光効率 - 電流密度曲線を示す。

10

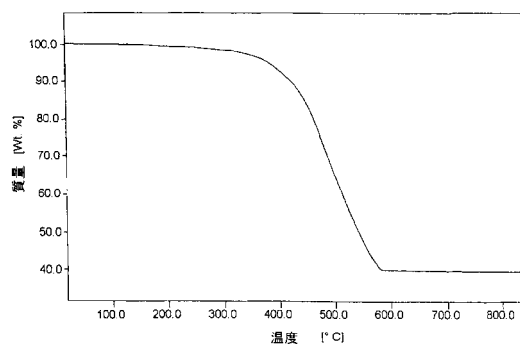
【図 1】

OLED の一般的テヘロ構造



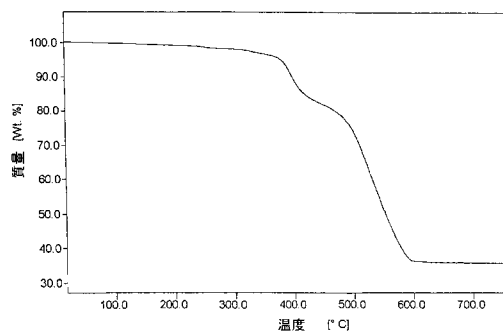
【図 2】

コンプレックス 2 の TGA 曲線



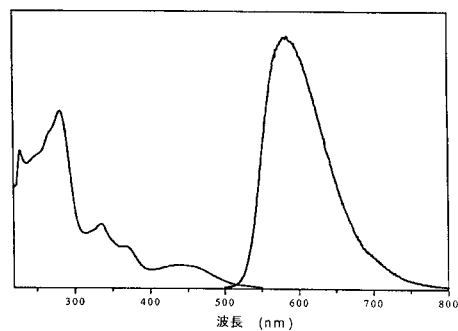
【図 3】

コンプレックス 15 の TGA 曲線



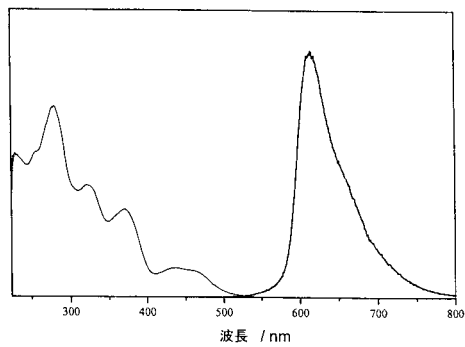
【図 4】

298 K におけるジクロロメタン中の
コンプレックス 2 の紫外線吸収力と発光スペクトル



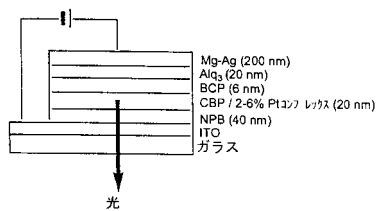
【図 5】

298 Kにおけるジクロロメタン中の
コンプレックス15の紫外線吸収力と発光スペクトル



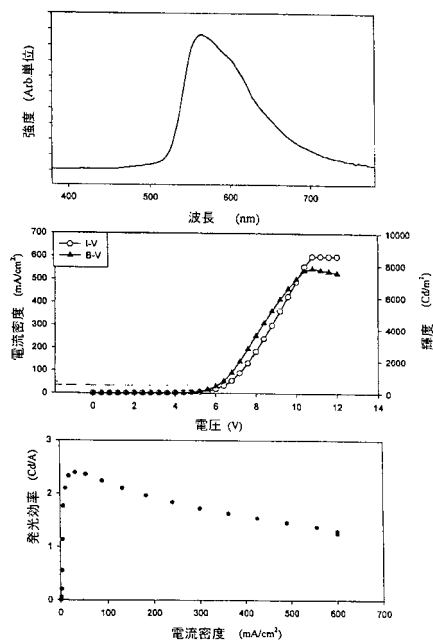
【図 6】

本発明のOLEDのヘテロ構造



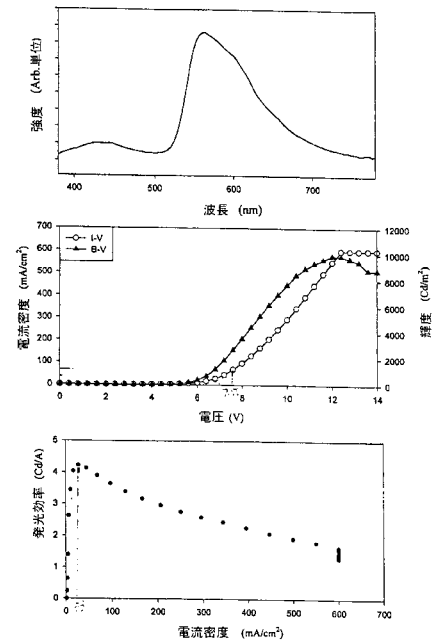
【図 8】

4%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス2を使用する
装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V)
及び発光効率-電流密度曲線



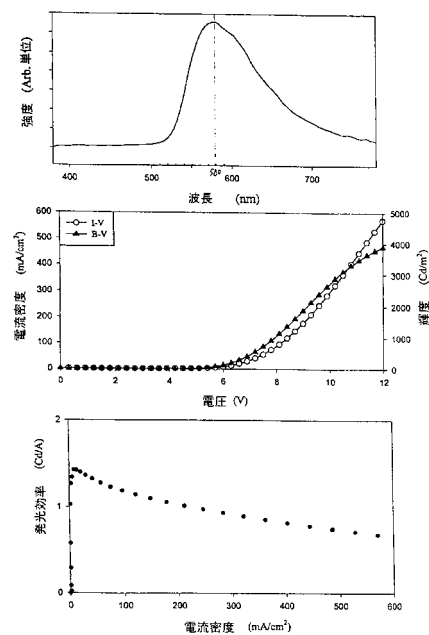
【図 7】

2%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス2を使用する
装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V)
及び発光効率-電流密度曲線



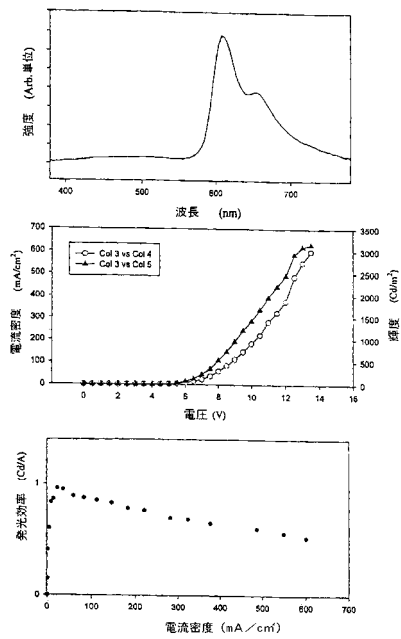
【図 9】

4%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス3を使用する
装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V)
及び発光効率-電流密度曲線



【図 10】

4%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス16を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 ($I-V$) と輝度-電圧 ($B-V$) 及び発光効率-電流密度曲線



フロントページの続き

- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 チーミン チェ
中華人民共和国 香港 パーク ロード 4 パークウェイ コート ブロック エイ フラット
5 5 / エフ
- (72)発明者 ウェイ ル
中華人民共和国 香港 ウェスタン ストリート 41 7 / エフ ルーム ビー
- (72)発明者 マイケル チ - ワン チャン
中華人民共和国 香港 ボクフラム ロード 75 フェアビュー コート 9 ビー

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開2002 - 175884 (JP, A)
特開2001 - 226146 (JP, A)
Inorg. Chem., Vol.39, No.3, p447-457, 2000

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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

专利名称(译)	有机金属发光材料		
公开(公告)号	JP3965319B2	公开(公告)日	2007-08-29
申请号	JP2002111334	申请日	2002-03-08
[标]申请(专利权)人(译)	盐湖城香港		
申请(专利权)人(译)	盐湖城香港		
当前申请(专利权)人(译)	盐湖城香港		
[标]发明人	チーミンチェ ウェイル マイケルチワンチャン		
发明人	チーミン チェ ウェイ ル マイケル チ-ワン チャン		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00 C09K11/07 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C07F15/0086 C09K11/06 C09K2211/10 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/006 H01L51/0071 H01L51/0081 H01L51/0087 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F15/00.F		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD69 3K107/GG04 3K107/GG06 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21		
代理人(译)	中村稔 竹内英人 小川伸男 西岛隆义		
优先权	60/274142 2001-03-08 US		
其他公开文献	JP2002363552A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种可用于有机发光器件 (OLED) 的新型电压发光材料。 解决方案：下列式I和II的新型发光材料： 嵌入图片 (此处，E = 第16族元素 (包括硫)；M =第10族金属 (包括铂)；R 1 至R 14 独立地选自氢;卤素;烷基;取代的烷基;芳基;取代的芳基，其具有选自卤素，低级烷基和感知的供体和受体基团的取代基，R (C≡C) n R 15 (其中 (C≡C) 表示碳 - 碳三键乙炔基其中n为1至10，R 15 选自烷基，芳基，取代的芳基和三 (烷基) 甲硅烷基。

【化 1】

