

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5705218号
(P5705218)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int. Cl.		F I			
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14		B
C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00		E
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	660	

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-518837 (P2012-518837)	(73) 特許権者	512288684
(86) (22) 出願日	平成22年5月5日(2010.5.5)		オスラム ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2012-531473 (P2012-531473A)		OSRAM GmbH
(43) 公表日	平成24年12月10日(2012.12.10)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン マルセル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2010/056111		ープロイアーシュトラッセ 6
(87) 国際公開番号	W02011/000616		Marcel-Breuer-Stras
(87) 国際公開日	平成23年1月6日(2011.1.6)		se 6, D-80807 Muench
審査請求日	平成24年3月2日(2012.3.2)		en, Germany
(31) 優先権主張番号	102009031683.3	(74) 復代理人	100188569
(32) 優先日	平成21年7月3日(2009.7.3)		弁理士 樋口 ゆう
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光を発する金属錯体化合物、その製造方法及び放射線を発するデバイス

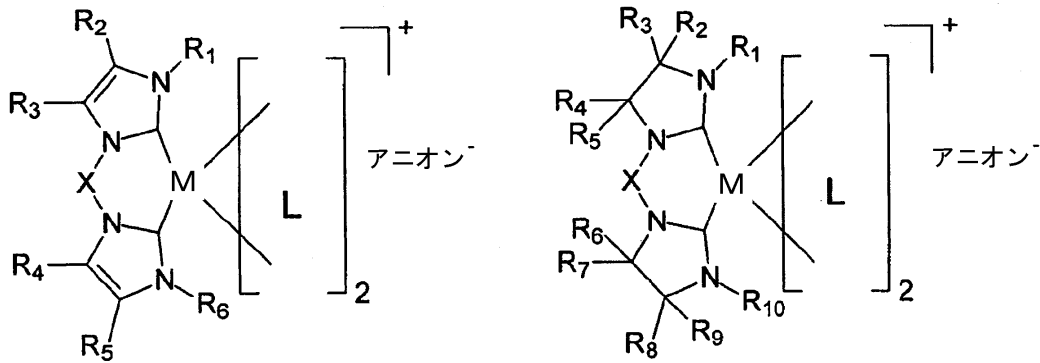
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、前記基板上の第1の電極層と、前記第1の電極層上の少なくとも1つの有機発光層と、前記有機発光層上の第2の電極層を有する有機発光電気化学セルであって、前記有機発光層が、絶縁体又は電解質特性を有するイオン伝導体であるマトリックスと燐光を発する金属錯体化合物からなり、前記金属錯体化合物が、少なくとも1つの金属中心原子M及び前記金属中心原子に配位する少なくとも1つの配位子を有し、前記1つの配位子は二座であり、2つの中性の配位箇所を有し、前記金属原子に直接配位している少なくとも1つのカルベン単位を有し、前記金属錯体化合物が、

次の構造式

【化1】



10

[M = Ir, Re, Os, Au, Hg, Ru, Rh, Pd, Ag, Cu]

R₁ ~ R₁₀は、相互に無関係に、-H、分枝したアルキル基、非分枝のアルキル基、縮合した環状のアルキル基、環状のアルキル基、完全に又は部分的に置換された非分枝のアルキル基、完全に又は部分的に置換された分枝したアルキル基、完全に又は部分的に置換された縮合した環状のアルキル基、完全に又は部分的に置換された環状のアルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、カーボネート、芳香族基、完全に又は部分的に置換された芳香族基、ヘテロ芳香族基、縮合した芳香族基、完全に又は部分的に置換された縮合した芳香族基、複素環基、完全に又は部分的に置換された複素環基、縮合した複素環基、ハロゲン、擬ハロゲン、

20

- Xは、CH₂であり、

- Lは、2-フェニルピリジン、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、フェナントリジン及び2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジンを含む群から選択されており、

Lと金属中心原子Mの原子価の組み合わせは全原子価について1価のカチオンを生じる]の少なくとも1つを有する、
前記有機発光電気化学セル。

【請求項2】

前記発光を発する金属錯体化合物がマトリックス材料中に埋め込まれている、請求項1記載の有機発光電気化学セル。

30

【請求項3】

電圧を印加する場合に、緑色、青緑色、明るい青色、深い青色、青色を有する群から選択される有色の光を発する、請求項1又は2記載の有機発光電気化学セル。

【請求項4】

前記基板及び前記第1の電極層は透明である、請求項1から3のいずれか1項記載の有機発光電気化学セル。

【請求項5】

前記基板及び前記第1の電極層及び第2の電極層は透明である、請求項1から4のいずれか1項記載の有機発光電気化学セル。

40

【請求項6】

アニオンが、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオン、硫酸アニオン、リン酸アニオン、炭酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、トシレートアニオン、ビス(トリフルオロメチルスルホン)イミドアニオン、テトラフェニルボラートアニオン、ヘキサフルオロホスファートアニオン、テトラフルオロボラートアニオン、ヘキサフルオロアンチモナートアニオンから選択される、請求項1から5のいずれか1項記載の有機発光電気化学セル。

【請求項7】

前記マトリックスがイオン液体である請求項1から6のいずれか1項記載の有機発光電

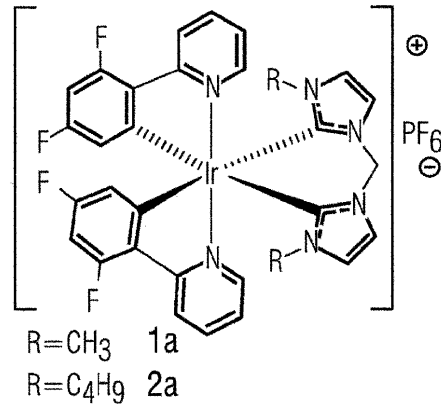
50

気化学セル。

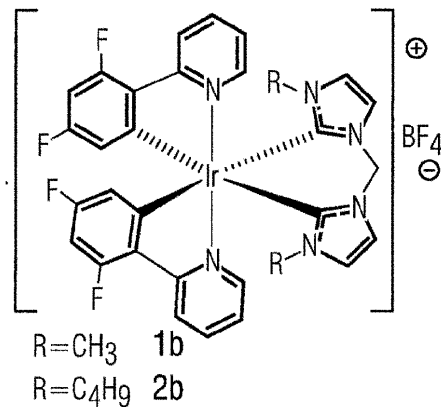
【請求項 8】

前記金属錯体化合物が、少なくとも 1 の以下の構造式

【化 2】



10



20

30

を有する、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の有機発光電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光を発する金属錯体化合物、その製造方法及び放射線を発するデバイス、特に有機発光電気化学セル (organic light emitting electrochemical cell OLEEC) に関する。

【0002】

周知でかつ既に多方面で議論された OLED とは反対に、OLEEC は特に本質的に簡単な構造を特徴としている、それというのもこの場合に大抵は湿式化学法により塗布することができる有機活性層が必要であるためである。

【0003】

有機発光ダイオード (OLED) の場合には、特にいわゆる低分子を用いて構成された OLED の場合には、いわゆる多層構造が実現される、それというのも、光を発する層に加えて更に、電荷キャリアの伝達の改善のために電極間に効率を高める層、例えばホール注入層及び電子注入層も配置されるためである。しばしば、この場合に高活性材料が使用されるため、発光素子の寿命にとって特に封入が重要となる、それというのもこの高活性材料は補助層によって分解から保護されているためである。

40

50

【0004】

O L E E Cの場合にはO L E Dの反応性電極は使用しなくてもよいため、全体の封入の問題はO L E E Cの場合には、O L E Dの場合のようにそれほど困難ではない。従って、このO L E E CはO L E Dの将来的な代替物であるとみなされている。

【0005】

全く一般的に、有機エレクトロルミネッセンス素子は、2つの電極の間に存在する少なくとも1つの有機相を有する。これら電極に電圧が印加されると、電子がカソードから有機発光層の最低空軌道中へ注入され、アノードに移動する。これに対して、ホールはアノードから、この有機層の最高被占軌道中へ注入され、相応してカソードに移動する。移動するホールと移動する電子とが有機発光層内で発光材料に出会い、励起子を生じ、この励起子は発光しながら分解する。この光は、主にエレクトロルミネッセンス素子から発せられるため、少なくとも1つの電極は透明でなければならず、たいていの場合に、これは、アノードとして使用される酸化インジウムスズからなる1つの電極である。このITO層は、通常ではガラス支持体上に堆積される。

10

【0006】

しかしながら、この発光層に対して適した材料に関する十分な選択肢がなく、特に青色/緑色に発光する材料に関しては欠けている。

【0007】

従って、本発明の課題は、発光素子中で一般に使用される他に、O L E E Cセル中でのi T M Cとして使用するために適している材料種を提供すること、並びにこの合成を提示することであり、更に、本発明の課題は、O L E E Cセルのような発光素子中で前記材料を使用するための例を提示することである。

20

【0008】

本発明の主題及び上記課題の解決策は、特許請求の範囲、明細書及び図面により開示されている。

【0009】

従って、本発明の課題は、燐光を発する金属錯化合物であり、前記金属錯化合物は少なくとも1つの金属中心原子Mと、前記金属中心原子に配位する少なくとも1つの配位子とを有し、この1つの配位子は二座であり、2つの中性の配位箇所を有し、前記金属原子に直接配位している少なくとも1つのカルベン単位を有している。更に、本発明の主題は、基板と、前記基板上の第1の電極層と、前記第1の電極層上の少なくとも1つの有機発光層と、前記有機発光層上の第2の電極層を有し、前記有機発光層は本発明による燐光を発する金属錯化合物を有する、放射線を発する素子である。最後に、本発明の主題は、次の方法工程：

30

A) 中心原子に配位した交換配位子、つまり容易に離脱することができ、従って良好に置換することができる配位子を有する金属中心原子を有する有機金属錯化合物を準備する工程、

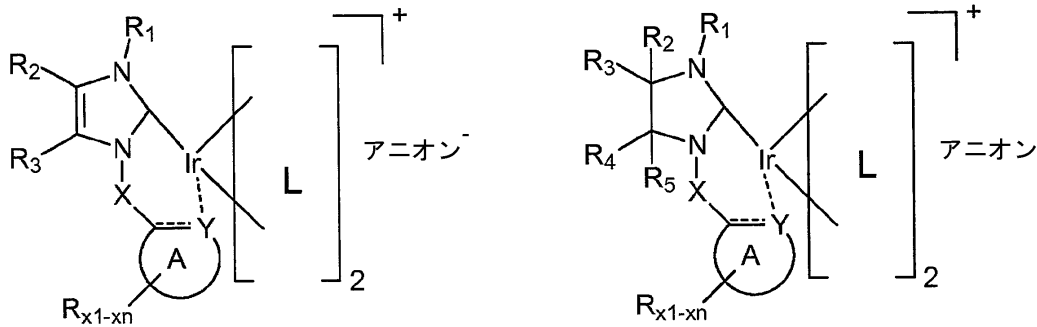
B) 金属錯化合物を形成させるために、前記中心原子化合物と、第1の溶剤中に溶解したカルベン単位を有する中性の配位子とを混合し、前記交換配位子を、中心原子に二座で配位しかつ1つのカルベン単位を有する前記配位者に置き換える工程を有する燐光を発する金属錯化合物の製造方法である。

40

【0010】

特に、この燐光を発する金属錯化合物は、次の一般構造Iの金属錯体の材料種である：

【化1】



10

【0011】

構造 I : 大括弧により表されるこの 2 つの付加的配位子 L は、例えば、WO2005097942A1, WO2006013738A1, WO2006098120A1, WO2006008976A1, WO2005097943A1, (Konica Minolta) 又は、US 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828 (UDC) に記載されているような典型的なシクロメタル化配位子から選択される。これらの配位子は、全て N ^ C 単位を介してイリジウムと結合されている。例：2 - フェニルピリジン又は 2 - フェニルイミダゾール及び類縁の構造、例えばベンズイミダゾール又はフェナントリジン。特に、2 - フェニルイミダゾール誘導体は、発光を青緑色 ~ 青色のスペクトル領域へシフトさせることについて公知である。

20

【0012】

他の有利な実施態様によると、両方の公知の配位子 L は、例えば更にもう 1 つのカルベン官能性を提供することができ、この配位子は深い青色の発光源として利用される。この配位子 L の例は、刊行物 WO200519373 又は EP1692244B1 に記載されている。

【0013】

可能な配位子 L の他の例は、刊行物 EP1904508A2, WO2007004113A2, WO2007004113R4A3 から公知であり、この場合、これらの配位子 L は、相応する供与基、例えばジメチルアミノを有する少なくとも 1 つのフェニルピリジン配位子を有する荷電された金属錯体の範囲内にも示される。これらの化合物は、この錯体の高められた LUMO 水準を示し、この場合、HOMO 軌道の水準を低下させるために、受容基、例えば 2, 4 - ジフルオロがフェニル環中へ導入される。この配位子及びこの置換基のバリエーションにより、発光色は全可視スペクトルにわたって変化させることができることが示される。

30

【0014】

構造 I による金属錯体は、2 つの配位子 L に対してさらに、有利に二座の、中性であり少なくとも 1 つのカルベン配位子を含有する配位子を有する。従って一般式 I の構造が生じる。

【0015】

この材料種の実施態様によると、括弧により表される 2 つの、既に文献公知の配位子 L は有利に、次の文献から選択されるシクロメタル化配位子である：WO2005097942A1, WO2006013738A1, WO2006098120A1, WO2006008976A1, WO2005097943A1, WO2006008976A1 (コニカミノルタ) 又は、US 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828, WO2007095118A2, US20070190359A1 (UDC), EP1486552B1。

40

【0016】

一般には、全ての基 R = 相互に無関係に - H、分枝したアルキル基、非分枝のアルキル基、縮合したアルキル基、環形成したアルキル基、完全に又は部分的に置換された非分枝の、分枝した、縮合した及び / 又は環状のアルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、カーボネート、芳香族基、完全に又は部分的に置換された芳香族基、ヘテロ芳香族基、縮合した芳香族基、完全に又は部分的に置換された縮合した芳香族基、ヘテロサイクレン、完全に又は部分的に置換されたヘテロサイクレン、縮合したヘテロサイクレン、ハロゲン、擬ハロゲンである。

50

【0017】

全ての置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 は、相互に無関係に、上記基から相互に選択することができ、有利に、 $C_1 \sim C_{20}$ の、縮合された、例えばデカヒドロナフチルの、アダマンチルの、環式の、シクロヘキシルの又は完全に又は部分的に置換されたアルキル基、有利に $C_1 \sim C_{20}$ である。これらの鎖又は基は、多様な末端基を有することができ、例えば荷電された末端基、 SO_x^- 、 NR^+ 等を有することができる。

【0018】

これらのアルキル基は、また、エーテル、エトキシ、メトキシ等、エステル、アミド、カーボネート等又はハロゲン、有利にフルオロを有することができる。 R_1 、 R_2 及び R_3 は、しかしながら、アルキル基に限定すべきではなく、同様に置換された又は非置換の芳香族系、例えばフェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントリル、ベンジル等を有することもできる。最も重要な代表物のリストは、次の表1に見ることができる。

【0019】

【表1】

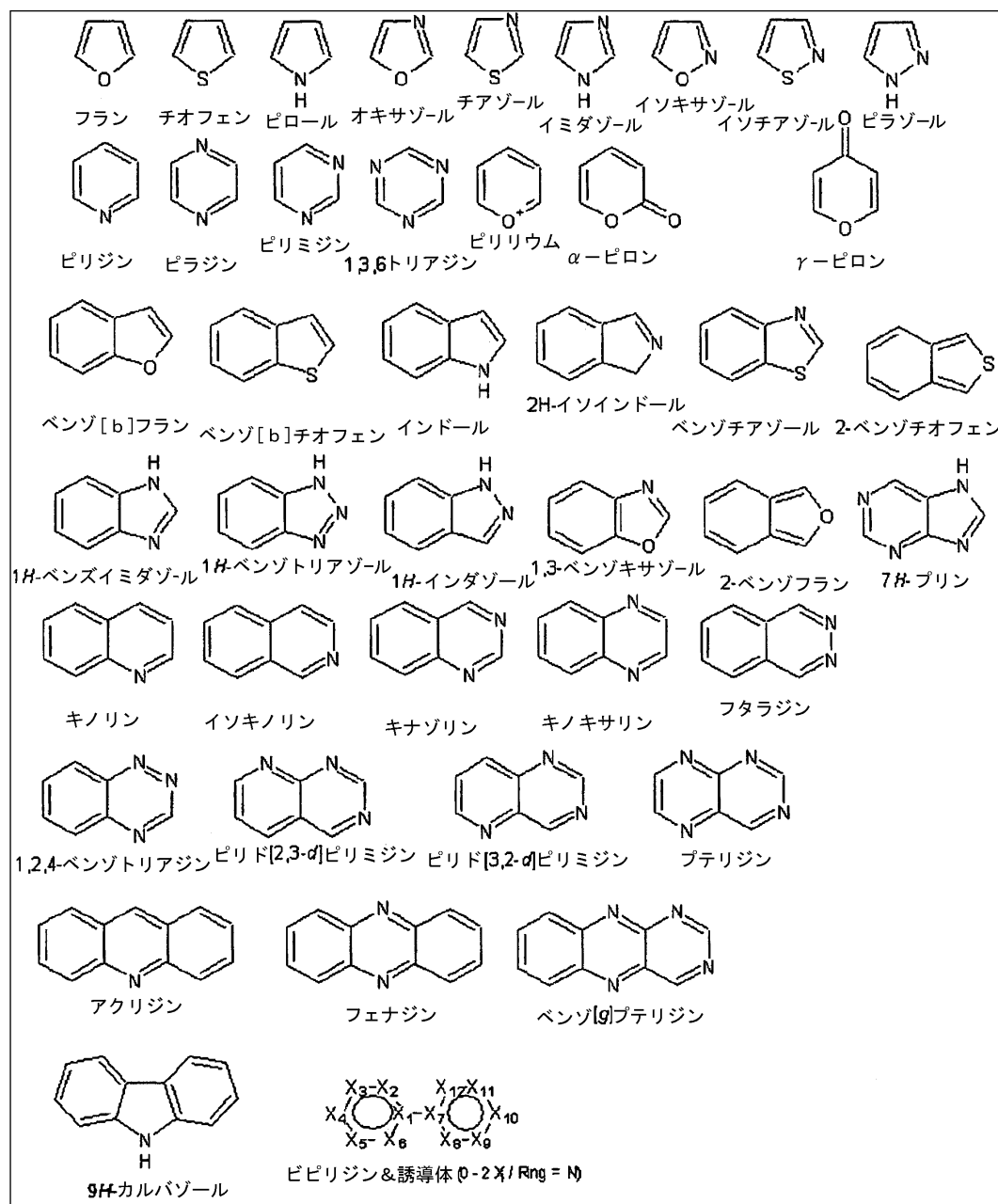


表1：基 R_{x1-xn} 、又は R_1 、 R_2 、 R_3 として挙げられる置換された又は非置換のヘテロサイクレンの選択肢。簡素化のために、基本単位だけが示されている。これらの誘導体も本

10

20

30

40

50

発明に含まれる。この配位子の結合は、母体のそれぞれの結合可能な箇所に行うことができる。

【0020】

R_1 、 R_2 及び R_3 は、相互に無関係にそれぞれ相互に架橋されていてもよい。例えば、構造I中で R_2 及び R_3 が架橋されかつ芳香族基を形成する場合、ベンズイミダゾール誘導体が生じる。カルベン単位を形成するこのベンズイミダゾール母体は、上記のように同様に置換されていてもよい。

【0021】

架橋Xの有利なバリエーションは、 $(-CR_{b1}R_{b2}-)_n$ 、 $(-SiR_{b1}R_{b2}-)_n$ 及び、 $-N-R_{b1}$ 、 $P-R_{b1}$ 又はO、S、Seである。この架橋の長さnは、0~10の範囲内、有利に0及び1であることができる。この長さは、イリジウムとの結合関係が配位であり、従ってエネルギー的に十分であるために利用される。この架橋基は、 R_{x1-xn} 、 R_1 、 R_2 、 R_3 と同様に、上記のリストから選択することができる。

10

【0022】

この環Aは、有利に、しかしながらこれに限定されるものではないが、配位箇所Yが中心原子のイリジウムと配位して相互作用することができる限界条件で、表1に示した一連の芳香族基からの置換された又は非置換の芳香族基である。Yは、この場合、有利に、シクロメタル化の意味範囲で、Cではなく、N、P、O又はSである。この芳香族基は、この場合、有利に5員又は6員である。この芳香族基には、他の芳香族基が縮合されていてもよい。特にN及びPの場合には、環系Aは付属させる必要はない。ここでは、 PR_1R_2 又は NR_1R_2 自体で十分である。

20

【0023】

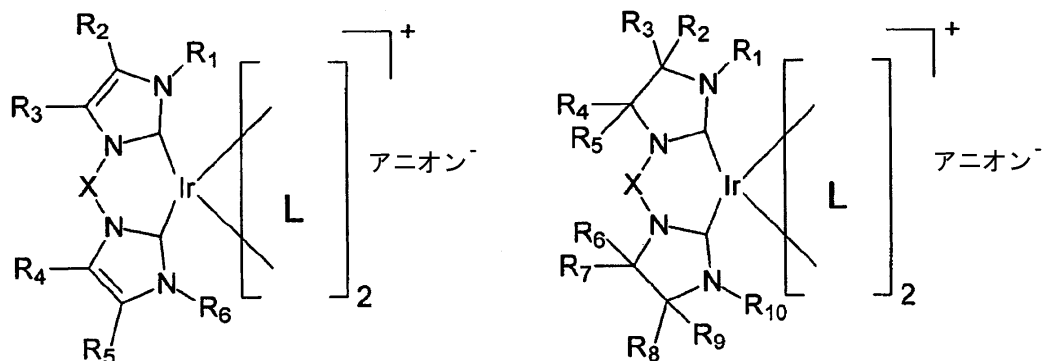
この材料種のもう一つの実施態様によると、 R_1 及び/又は R_2 は、他の金属錯体の他の基 R_1 及び/又は R_2 と結合されている。この結合基は、この場合、下記する実施例から導き出すことができる。より高い官能性の結合員が選択される場合には、より高度に架橋した錯体からポリマーの錯体まで達する。他の側では、公知の配位子Lの一つを介して、配位子と中心原子とを有する1つ以上の他の錯体への架橋を形成することができる。この側を介しても、オリゴマー及びポリマーの化合物に達することも可能である。

【0024】

環/芳香族基Aが他方でカルベンである場合に、 $n=1$ 及び $X=(-CR_{b1}R_{b2}-)$ との関連で大抵は、 $Y=C$ が生じる。この場合には、次の一般式(構造II)が生じる。

30

【化2】



40

II

【0025】

構造II：二座配位子の形で2つのカルベン単位を有する本発明によるOLEECエミッタの有利な実施態様についての一般式。

【0026】

基 $R_1 \sim R_{10}$ については構造Iで表した構造の場合と同様の条件が通用し、全ての置換基Rは、相互に無関係に、H、メチル、エチル又は一般に線状の又は分枝状の、縮合した

50

(デカヒドロナフチル -、アダマンチル -)、環状(シクロヘキシル -)又は全部又は一部が置換されたアルキル基($C_1 \sim C_{20}$)であることができる。これらのアルキル基は、エーテル(エトキシ -、メトキシ -等)、エステル -、アミド -、カーボネート等又はハロゲン、有利にFであることができる。Rは、アルキルタイプの基に限定されるものではなく、置換された又は非置換の芳香族系、ヘテロサイクレン、例えばフェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントリル等及びベンジルなどを有することができる。

【0027】

表1中では、簡素化のために、基本的な構造だけが示された。置換基は、この場合、全ての位置で考えられる結合価で生じることができる。

【0028】

同様に、基Rは有機金属の性質であることができ、例えばフェロセニル - 又はフタラシアニル - であることができる。

【0029】

限定されるものではないが、次のものから選択されるアニオンが有利である：フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオン、硫酸アニオン、リン酸アニオン、炭酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、トシレートアニオン、ビス(トリフルオロメチルスルホン)イミドアニオン、テトラフェニルボラートアニオン、 $B_9C_2H_{11}^{2-}$; ヘキサフルオロホスファートアニオン、テトラフルオロボラートアニオン、ヘキサフルオロアンチモナートアニオン。

【0030】

有利に、M = イリジウムである。しかしながら、Re、Ru、Rh、Os、Pd、Au、Hg、Ag及びCuのような金属も可能である。対応する錯体の化学量論は、それぞれの中心原子の配位圏に応じて変化する、それというのも、特に、全ての金属がイリジウムと同様に八面体型錯体を形成するわけではないためである。

【0031】

従って、M = Irの場合について、単に正の電荷のイオン性の遷移金属錯体が得られる(カチオン)。このカチオンの電荷は、アニオンによって補償される。

【0032】

この材料種のもう一つの実施態様によると、 R_1 及び/又は R_2 は、他の金属錯体の他の基 R_1 及び/又は R_2 と結合されている。この結合基は、この場合、下記の実施例から導き出すことができる。より高い官能性の結合員が選択される場合には、より高度に架橋した錯体からポリマーの錯体まで達する。他の側では、公知の配位子Lの一つを介しても、配位子と中心原子とを有する1つ以上の他の錯体への架橋を形成することができる。この側を介しても、オリゴマー及びポリマーの化合物に達することも可能である。

【0033】

上記の材料は、発光素子中でエミッタ材料として使用され、この発光素子は有利な実施態様の場合にいわゆる発光電気化学セルであり、OLEEC(Organic Light Emitting Electrochemical Cell)といわれる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】OLEECの構造を図式的に示す。

【図2】2つのカチオン性の、青色に発光するヘテロレプティックの、イリジウム $3+$ をベースとし、2つのジフルオロフェニルピリジン並びに1つのメチル($1a + 1b$)又はn-ブチル($2a + 2b$)置換されたビスイミダゾリウム塩を有する金属錯体を示す図。

【図3】カチオン性の、青色に発光する、ヘテロレプティックの、Ir(III)をベースとする、2つのジフルオロフェニルピリジン配位子及びメチル($1a + b$)又はn-ブチル($2a + b$)置換されたビスイミダゾリウム塩状のカルベンリガンドを有する金属錯体の合成及び特性決定を示す図。

【図4】30%の確率水準での熱振動楕円体による化合物2aのORTEP図を示す。

【図5】所属する結晶学的データを示す。

10

20

30

40

50

【図6】オングストロームで示す選択された結合長さ及びその角度を示す。

【図7】室温でのDCM溶液中での吸収スペクトルを示す。

【図8】77Kでの錯体1a、1b、2a及び2bの発光スペクトルを示す。

【図9】5%の濃度でのPMMA膜中での上記錯体の発光スペクトルを示す。

【図10】NEAT膜中での錯体の発光スペクトルを示す。

【図11】上記錯体の光物理学的及び電子化学的データを示す。

【図12】錯体2a、2b(PF₆及びBF₄)のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図13】カルベン型のOLEECの場合の電圧を関数とした光度を示す。

【図14】図13からのOLEECの場合の電流密度を示す。

【図15】長期間安定性を示す。

10

【図16】相応するエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。

【0035】

図1は、OLEECの構造を図式的に示す。

【0036】

OLEEC7は、原理的にOLEDよりも簡単な構造であり、たいいていの場合には、有機層3を2つの電極2と4の間へ簡単に導入し、引き続き封止5により実現可能である。電圧の印加の際に、光6が発せられる。OLEECの有利に1つの活性の発光層3は、発光する化学種が埋め込まれているマトリックスからなる。このマトリックスは絶縁体からなるか又は電解質特性を有するイオン伝導体又は不活性マトリックス(絶縁体)である材料からなることができる。この1種以上の発光する化学種は、1種以上のイオン性遷移金属錯体(ionic transition metal complexes、省略して: iTMC)、例えばポリマーマトリックス中のルテニウム-トリス-ビピリジン-ヘキサフルオロホスフェート[Ru(bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂である。

20

【0037】

透明な基板1上に、下側電極2、例えばアノードが存在する。その上に、本来の活性発光層3が存在し、その上に第2の電極4が存在する。性能の改善及び加工の改善のために、活性層3を形成するエミッタ材料(iTMC)(燐光性の金属錯体化合物をいう)を、マトリックス材料と一緒に溶剤中に溶かす。これに限定されるものではないが、有利に次の溶剤が使用される: アセトニトリル、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、エチレングリコールジエチルエーテル、ブトキシエタノール、クロロベンゼン、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート、他の有機及び無機の並びに極性又は無極性の溶剤混合物が本発明の範囲内でも使用可能である。iTMCとの関係で使用される可溶性のマトリックス材料は、例えばポリマー、オリゴマー及びイオン液体である。

30

【0038】

ポリマーのマトリックス材料(高分子量)の例は、他の多くのものと並んで次のものである: ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルカルバゾール(PVK)。「電気的絶縁性」材料の他に、ポリマーのホール輸送材料を使用することもできる。典型的な代表物は次のものである: PEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン))、ポリ(N,N'-ビス((4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジン(PTPD))、ポリアニリン(PANI)及びポリ(3-ヘキシルチオフェン(P3HT))。これらの材料から、「絶縁性」であるが、例えば溶解を媒介する単位を含有することができる任意のコポリマー及び/又はブロックコポリマーを使用することができる。これについての例は、ポリスチレン、ABS、エチレン単位、ビニル単位等である。

40

【0039】

低い分子量を有する材料、いわゆる低分子を、同様に使用することもできる。

【0040】

次に、低分子量を有するホール輸送材料の多様な例を列挙する。

【0041】

N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-ジ

50

メチル - フルオレン

N, N - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニル - フルオレン

N, N - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジフェニル - フルオレン

N, N - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - 2, 2 - ジメチルベンジジン

N, N - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン

2, 2, 7, 7 - テトラキス - (N, N - ジフェニルアミノ) - 9, 9 - スピロビフルオレン 10

N, N - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - ベンジジン

N, N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - ベンジジン

N, N - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N - ビス (フェニル) - ベンジジン

N, N - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N - ビス (フェニル) - 9, 9 - ジメチル - フルオレン

N, N - ビス (ナフタレン - 1 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - 9, 9 - スピロビフルオレン

ジ - [4 - (N, N - ジトリル - アミノ) - フェニル] シクロヘキサン

2, 2, 7, 7 - テトラ (N, N - ジ - トリル) アミノ - スピロ - ビフルオレン 20

9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス - ビフェニル - 4 - イル - アミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン

2, 2, 7, 7 - テトラキス - [N - ナフタレニル (フェニル) - アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン

2, 7 - ビス [N, N - ビス (9, 9 - スピロ - ビフルオレン - 2 - イル) - アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン

2, 2 - ビス [N, N - ビス (ビフェニル - 4 - イル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン

N, N - ビス (フェナントレン - 9 - イル) - N, N - ビス (フェニル) - ベンジジン 30

N, N, N, N - テトラ - ナフタレン - 2 - イル - ベンジジン

2, 2 - ビス (N, N - ジ - フェニル - アミノ) - 9, 9 - スピロビフルオレン

9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス - ナフタレン - 2 - イル - アミノ) フェニル] - 9 H - フルオレン

9, 9 - ビス [4 - (N, N - ビス - ナフタレン - 2 - イル - N, N - ビス - フェニル - アミノ) - フェニル] - 9 H - フルオレン

酸化チタンフタロシアニン

銅フタロシアニン

2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノ - キノジメタン

4, 4, 4 - トリス (N - 3 - メチルフェニル - N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン 40

4, 4, 4 - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン

4, 4, 4 - トリス (N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ) トリフェニルアミン

4, 4, 4 - トリス (N, N - ジフェニル - アミノ) トリフェニルアミン

ピラジノ [2, 3 - f] [1, 10] フェナントロリン - 2, 3 - ジカルボニトリル

N, N, N, N - テトラキス (4 - メトキシフェニル) ベンジジン

2, 7 - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシ - フェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロビフルオレン 50

2, 2 - ビス [N, N - ビス (4 - メトキシ - フェニル) アミノ] - 9, 9 - スピロ
ピフルオレン

N, N - ビス (ナフタレン - 2 - イル) - N, N - ジフェニルベンゼン - 1, 4 -
ジアミン

N, N - ジ - フェニル - N, N - ジ - [4 - (N, N - ジ - トリル - アミノ) フェ
ニル] ベンジジン

N, N - ジ - フェニル - N, N - ジ - [4 - (N, N - ジ - フェニル - アミノ) フ
ェニル] ベンジジン。

【 0 0 4 2 】

次に、同様に O L E E C 素子中でマトリックスとして使用されるイオン液体の選択肢を
列挙する：

- 1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - ブチル - 1 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカ
フルオロオクチル) イミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - メチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカ
フルオロオクチル) イミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム ヘキサフルオロホスファート
- 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- 1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホナート
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホナート
- 1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホナート
- 1 - エチル - 3 - メチル - イミダゾリウム ビス (ペンタフルオロエチルスルホニル)
イミド
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミ
ド
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム メタンスルホナート
- テトラブチルアンモニウム ビス - トリフルオロメタンスルホンイミダート
- テトラブチルアンモニウム メタンスルホナート
- テトラブチルアンモニウム ノナフルオロブタンスルホナート
- テトラブチルアンモニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホナート
- テトラヘキシルアンモニウム テトラフルオロボラート
- テトラブチルアンモニウム トリフルオロメタンスルホナート
- テトラブチルアンモニウム ベンゾアート
- テトラブチルアンモニウム クロリド
- テトラブチルアンモニウム プロミド
- 1 - ベンジル - 3 - メチルイミダゾリウム テトラフルオロボラート
- トリヘキシルテトラデシルホスホニウム ヘキサフルオロホスファート
- テトラブチルホスホニウム メタンスルホナート
- テトラブチルホスホニウム テトラフルオロボラート
- テトラブチルホスホニウム プロミド
- 1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド
- 1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム ヘキサフルオロホスファート

10

20

30

40

50

1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム テトラフルオロボラート
 テトラフェニルホウ酸ナトリウム
 テトラブチルアンモニウム テトラフェニルボラート
 テトラキス(1 - イミダゾリル)ホウ酸ナトリウム
 テトラフェニルホウ酸セシウム。

【0043】

本発明による i T M C の合成のためのいくつかの実施例

実施例 1 :

図 2 中に示した 2 つのカチオン性の、青色に発光するヘテロレプティックの、イリジウム $3+$ をベースとし、2 つのジフルオロフェニルピリジン並びに 1 つのメチル(1 a + 1 b) 又は n - ブチル(2 a + 2 b) 置換されたビスイミダゾリウム塩を有する金属錯体を合成した。

10

【0044】

図 3 は、カチオン性の、青色に発光する、ヘテロレプティックの、Ir(III) をベースとする、2 つのジフルオロフェニルピリジン配位子及びメチル(1 a + b) 又は n - ブチル(2 a + b) 置換されたビスイミダゾリウム塩状のカルベンリガンドを有する金属錯体の合成及び特性決定を示す。

【0045】

材料合成(図 3) :

メチル及び n - ブチル置換されたビスイミダゾリウム塩(L 1 及び L 2) は、THF 中の 1 - メチルイミダゾリウム、1 - n - ブチルイミダゾリウム及びジヨードメタンの反応から得られる[1]。イリジウム錯体[(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ は、IrCl₃ · nH₂O 及び 4, 6 - ジフルオロフェニルピリジンから 2 - エトキシエタノール中で文献[2]に従って合成した。この溶剤を、標準手順の後に乾燥した。全ての他の試薬を、(文中には明確に記載がない場合でも)、変更せずに製造元の素の状態で使用した。

20

【0046】

1, 1 - ジメチル - 3, 3 - メチレン - ジイミダゾリウム ジョージド(L 1) の合成 :

1 - メチルイミダゾール(12 mmol、1.0 g、0.97 mL) 及びジヨードメタン(6 mmol、1.61 g、0.5 mL) を、テトラヒドロフラン 2 mL 中に耐圧管中で溶かした。この反応混合物を 110 °C で 1 時間、白色沈殿物が形成されるまで撹拌した。この固体を濾別し、テトラヒドロフラン(5 mL) 及びトルエン(5 mL) で清浄化した。引き続きこの生成物を真空中で乾燥し、白色粉末(2.31 g、5.2 mL 89%) として得られた。

30

【0047】

スペクトル: ¹H NMR(300 MHz、DMSO) : 9.40(s, 1H)、7.99(t, J = 1.8, 1H)、7.81(t, J = 1.8, 1H)、6.67(s, 1H)、3.90(s, 3H)。

【0048】

1, 1 - ジ - n - ブチル - 3, 3 - メチレン - ジイミダゾリウム ジョージド(L 2) の合成 :

40

1 - n - ブチルイミダゾール(7.6 mmol、0.945 g、1.0 mL) 及びジヨードメタン(3.8 mmol、1.013 g、0.30 mL) をテトラヒドロフラン 2 mL 中に閉鎖した管中で溶かした。この反応混合物を、白色の沈殿物が形成されるまで 110 °C で 3 時間撹拌した。この固体を濾別し、テトラヒドロフラン(5 mL) 及びトルエン(5 mL) で清浄化した。引き続きこの生成物を真空中で乾燥し、白色粉末(3.22 g、6.2 mL 82%) として得られた。

【0049】

スペクトル: ¹H NMR(300 MHz、DMSO) : 9.47(s, 1H)、8.01(t, J = 1.7, 1H)、7.92(t, J = 1.8, 1H)、6.64(s,

50

1 H)、4.23 (t, J = 7.2, 2 H)、2.00 - 1.66 (m, 2 H)、1.29 (dq, J = 7.3, 14.6, 2 H)、0.90 (t, J = 7.3, 3 H)。

【0050】

錯体 1 a ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2]イリジウム(III) [1,1-ジメチル-3,3-メチレン-ジイミダゾリン-2,2-ジイリデン]ヘキサフルオロホスファートの合成:

1,1-ジメチル-3,3-メチレン-ジイミダゾリウム ジョージド(0.036 g、0.83 mmol)、Ag₂O(0.04 g、0.17 mmol)及びジクロロ-架橋されたシクロメタル化イリジウム錯体[(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂(0.05 g、0.04 mmol)の2-エトキシエタノール(10 mL)中の混合物を、還流下で暗所で12時間加熱した。室温に冷却した後にこの溶液をガラスフリットで濾過し、沈殿を引き起こすためにNH₄PF₆(10当量)(H₂O 20 mL中)を供給した。黄色の沈殿物を濾別し、H₂Oで清浄化し、真空中で乾燥させた。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂:MeCN=9:1)で精製し、最終生成物として黄色の錯体 1 a(0.052 g、0.058 mmol、収率72%)が得られた。

10

【0051】

スペクトル: 1H NMR(300 MHz、アセトン): 8.55 (dd, J = 0.8, 5.9, 1 H)、8.41 (d, J = 8.6, 1 H)、8.10 (ddd, J = 0.5, 4.5, 8.3, 1 H)、7.56 (d, J = 1.9, 1 H)、7.30 (ddd, J = 1.4, 5.9, 7.3, 1 H)、7.25 (d, J = 1.9, 1 H)、6.58 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1 H)、6.39 (s, 1 H)、5.92 (dd, J = 2.4, 8.5, 1 H)、3.01 (s, 3 H)。高分解能質量スペクトルは749.1613 u([M-PF₆]⁺)であった。元素分析、C₃₁H₂₄F₁₀IrN₆Pの計算値: C, 41.66; H, 2.71; N, 9.40。

20

実測値: C, 41.53; H, 2.84; N, 9.46%。

【0052】

錯体 1 b ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2]イリジウム(III) [1,1-ジメチル-3,3-メチレン-ジイミダゾリン-2,2-ジイリデン]テトラフルオロボラートの合成:

1,1-ジメチル-3,3-メチレン-ジイミダゾリウム ジョージド(0.36 g、8.3 mmol)、Ag₂O(0.4 g、1.7 mmol)及びジクロロ-架橋されたシクロメタル化イリジウム錯体[(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂(0.5 g、0.4 mmol)の2-エトキシエタノール(10 mL)中の混合物を、還流下で暗所で12時間加熱した。室温に冷却した後にこの溶液をガラスフリットで濾過し、沈殿を引き起こすためにNH₄PF₆(10当量)(H₂O 20 mL中)を供給した。黄色の沈殿物を濾別し、H₂Oで清浄化し、真空条件下で乾燥させた。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂:MeCN=9:1)で精製し、最終生成物として黄色がかつた錯体 1 b(0.46 g、0.56 mmol、収率68%)が得られた。

30

【0053】

スペクトル: 1H NMR(300 MHz、アセトン): 8.60 - 8.51 (m, 1 H)、8.46 - 8.35 (m, 1 H)、8.16 - 8.03 (m, 1 H)、7.58 (d, J = 2.0, 1 H)、7.31 (ddd, J = 1.4, 5.9, 7.4, 1 H)、7.23 (d, J = 2.0, 1 H)、6.57 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1 H)、6.38 (s, 1 H)、5.92 (dd, J = 2.4, 8.5, 1 H)、3.00 (s, 3 H)。高分解能質量スペクトルは749.1635 u([M-BF₄]⁺)であった。元素分析、C₃₁H₂₄BF₈IrN₆の計算値: C, 44.56; H, 2.90; N, 10.06。

40

実測値: C, 44.09; H, 2.92; N, 9.84%。

【0054】

錯体 2 a ビス[2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N,C2]イリジ

50

ウム (III) [1,1 - ジ - n - ブチル - 3,3 - メチレン - ジイミダゾリン - 2,2 - ジイリデン] ヘキサフルオロホスファートの合成:

1,1 - ジメチル - 3,3 - メチレン - ジイミダゾリウム ジョージド (0.045 g、0.087 mmol)、Ag₂O (0.04 g、0.17 mmol) 及びジクロロ - 架橋されたシクロメタル化イリジウム錯体 [(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ (0.05 g、0.04 mmol) の 2 - エトキシエタノール (10 mL) 中の混合物を、還流下で暗所で 12 時間加熱した。室温に冷却した後にこの溶液をガラスフリットで濾過し、沈殿を引き起こすために NH₄PF₆ (10 当量) (H₂O 20 mL 中) を供給した。黄色の沈殿物を濾別し、H₂O で清浄化し、真空条件下で乾燥させた。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂:MeCN = 9:1) で分離し、最終生成物として黄色がかった錯体 2a (0.056 g、0.057 mmol、収率 79%) が得られた。

【0055】

スペクトル: ¹H NMR (300 MHz、アセトン) 8.51 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H)、8.48 - 8.40 (m, 1H)、8.11 (ddd, J = 0.9, 7.5, 8.3, 1H)、7.61 (d, J = 2.0, 1H)、7.39 - 7.29 (m, 2H)、6.60 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H)、6.35 (s, 1H)、5.87 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H)、3.59 - 3.33 (m, 2H)、1.29 - 1.09 (m, 1H)、0.94 - 0.74 (m, 2H)、0.65 (t, J = 7.2, 3H)、0.52 - 0.30 (m, 1H)。高分解能質量スペクトルは 833.2576 u ([M - PF₆]⁺) であった。元素分析、C₃₇H₃₆F₁₀IrN₆P の計算値: C, 45.44; H, 3.71; N, 8.59。実測値: C, 44.04; H, 3.62; N, 8.41%。

【0056】

錯体 2b ビス[2 - (4,6 - ジフルオロフェニル)ピリジナト - N, C2]イリジウム (III) [1,1 - ジ - n - ブチル - 3,3 - メチレン - ジイミダゾリン - 2,2 - ジイリデン] テトラフルオロボラートの合成:

1,1 - ジメチル - 3,3 - メチレン - ジイミダゾリウム ジョージド (0.045 g、0.087 mmol)、Ag₂O (0.04 g、0.17 mmol) 及びジクロロ - 架橋されたシクロメタル化イリジウム錯体 [(dfppy)₂Ir(μ-Cl)]₂ (0.05 g、0.04 mmol) の 2 - エトキシエタノール (10 mL) 中の混合物を、還流下で暗所で 12 時間加熱した。室温に冷却した後にこの溶液をガラスフリットで濾過し、沈殿を引き起こすために NH₄PF₆ (10 当量) (H₂O 20 mL 中) を供給した。黄色の沈殿物を濾別し、H₂O で清浄化し、真空条件下で乾燥させた。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂:MeCN = 9:1) で精製し、最終生成物として黄色がかった錯体 2b (0.055 g、0.059 mmol、収率 74%) が得られた。

【0057】

スペクトル: ¹H NMR (300 MHz、アセトン) 8.52 (dd, J = 0.8, 5.9, 1H)、8.43 (d, J = 8.7, 1H)、8.11 (dd, J = 7.7, 8.5, 1H)、7.64 (d, J = 2.0, 1H)、7.39 - 7.26 (m, 2H)、6.60 (ddd, J = 2.4, 9.2, 12.9, 1H)、6.34 (s, 1H)、5.87 (dd, J = 2.4, 8.5, 1H)、3.58 - 3.35 (m, 2H)、1.19 (td, J = 5.8, 10.9, 1H)、0.96 - 0.72 (m, 2H)、0.65 (t, J = 7.2, 3H)、0.53 - 0.27 (m, 1H)。

【0058】

高分解能質量スペクトルは 833.2558 u ([M - BF₄]⁺) であった。元素分析、C₃₇H₃₆BF₈IrN₆ の計算値: C, 48.32; H, 3.95; N, 9.14。実測値: C, 48.01; H, 4.03; N, 9.05%。

【0059】

10

20

30

40

50

X線特性決定(図4)

図4は、30%の確率水準での熱振動楕円体による化合物2aのORTEP図を示す。見やすくするために、アセトニトリル溶剤分子、対イオン及び水素原子は省略した。

【0060】

図5は、これに所属する結晶学的データを示す。

【0061】

図6は、オングストロームで示す選択された結合長さ及びその角度を示す。

【0062】

図7は、室温でのDCM溶液中での吸収スペクトルを示す。

【0063】

図8は、77Kでの錯体1a、1b、2a及び2bの発光スペクトルを示す。

【0064】

図9は、5%の濃度でのPMA膜中での上記錯体の発光スペクトルを示す。

【0065】

図10は、NEAT膜中での錯体の発光スペクトルを示す。

【0066】

図11は、上記錯体の光物理学的及び電子化学的データを示す。

【0067】

図12は、錯体2a、2b(PF₆及びBF₄)のサイクリックボルタモグラムを示す。

【0068】

図13は、カルベン型のOLEECの場合の電圧を関数とした光度を示す。

【0069】

図14は、図13からのOLEECの場合の電流密度を示す。

【0070】

図15は、長期間安定性を示す。

【0071】

図16は、相応するエレクトロルミネッセンススペクトルを示す。

【0072】

X線回折法(ORTEPダイヤグラム)を用いて調査することができる錯体2aの結晶構造を得るために、錯体のアセトニトリル溶液中のジエチルエーテルをゆっくりと蒸発させた。図4に記載されているように、2aは、Ir原子を中心としてシクロメタル化したdfppy配位子及び1,1'-ジ-n-ブチル-3,3'-メチレン-ジイミダゾール配位子を有する、ねじれた八面体形状を特徴とする。これらのdfppy配位子は、相互に階段状の配置を取り、ここでは、窒素原子N(21)及びN(41)は、Ir-N(21)=2.055(1)及びIr-N(41)=2.072(1)の距離でトランス位にある。

【0073】

これらの置換されたフェニル基は、Ir-C(32)=2.054(1)及びIrC(52)=2.054(1)の距離で相互にシス配置で配置されている。

【0074】

光物理学的特性決定

図7~10には、CH₂Cl₂中に溶かした錯体1~2のUV/Vis吸収スペクトル及び発光スペクトルが示されている。

【0075】

一般に、300nmの波長領域についての主要な吸収帯は、これらの配位子のスピン許容の^{*}遷移に分類される。1~2についての約300~360nmの間の無構造の帯は、フッ素で置換されたフェニルとピリジンとの配位子間^{*}遷移(英語:LLCT:ligand ligand Charge transfer)と、Ir(d)金属とピリジル配位子との遷移(英語:MLCT: Metal ligand Charge transfer)とのオーバーラップに起因することができる。これらの錯体1~2は、脱気したCH₂Cl₂溶液中で約452nmにピーク波

10

20

30

40

50

長を有する青色波長領域で発光する。これらの錯体のPLスペクトルは、ほとんど相違していない。全ての錯体は、室温での振電構造発光スペクトルを示し、これは、発光する励起状態が主に 3MLCT 又は 3LLCT の他に 3LC の特徴を有することを示す。これらの錯体1~2の量子収率 $\phi = 0.2$ は、脱気した CH_2Cl_2 中でウルプリヒト球中で測定した。

【0076】

電気化学的特性決定

このIr金属錯体の電気化学的挙動は、内部標準としてフェロセンを用いたサイクリックボルタンメトリーを用いて行った。この結果は図11に記載されている。図12に示されたように、錯体2a及び2bはMeCN溶液中で準可逆酸化過程及び不可逆還元過程を示す。

10

【0077】

素子製造及び特性決定

OLEEC素子の活性面は、例示的に 4 mm^2 である。この素子は、酸化インジウムスズ(ITO)ガラス基板上にスピコート技術を用いて、蒸着Alカソードと共に製造した。この素子は、イオン導体としてテトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネートと共に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)100nm及びiTMC錯体70nmから構成される。PEDOT:PSS(Clevios A14083)は、この場合、H. C. Starckから、テトラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネートはSigma Aldrichから取り寄せた。この発光層を、次のように製造した: iTMC錯体10mgを、イオン導体と一緒に、アセトニトリル1ml中に1:1のモル比で溶かした。スピコーティングの前に、この溶液を $0.1\text{ }\mu\text{m PTFE}$ フィルタで濾過した。この湿潤塗膜を80°Cで2時間、真空炉中で乾燥させた。

20

【0078】

最終的に、150~200nmのAlからなるカソードを蒸着させ、この有機相と空気分子及び水との相互作用を妨げるためにガラスキャップで封止した。

【0079】

この素子のエレクトロルミネッセンス特性を調査するために、LIV測定(電圧は可変)及び寿命測定(一定の電圧)を実施した。LIV測定の場合には、電流密度及び輝度を、0V(時間0s)から開始して10Vまでの電圧の関数で、0.1Vの間隔で測定し、その際、この電圧は60s毎に高めた。寿命測定の場合には、電圧は5.0Vに一定で印加し、電流密度及び輝度を10s毎に調査した。全ての電気的特性決定は、Agilent TechnologiesのE3646A電源を用いて実施した。この発光は、フォトダイオードを用いて記録した。この素子を流れる電流並びに光電流を、National Instrumentsの電流計NI9219を用いて検出した。この電力限界を40mVに設定した。スペクトルカメラ(PR650)を用いて、フォトダイオード流を校正し、380~780nmの可視の波長領域中のエレクトロルミネッセンススペクトルを検出した。

30

【0080】

図13及び14には、錯体1a+b及び2a+bの典型的なLIV測定が示されている。全ての素子について、電流密度及び輝度のピーク状の特徴が観察され、この場合、これらの素子は、4.0~5.0Vの電圧で発光し始めた(ターンオン)。錯体1a及び1b(70 cd/m^2 又は 180 cd/m^2)は、錯体2a及び2b(両方とも約 20 cd/m^2)よりも高い輝度を示した更に対イオンの影響(特に錯体1については)は有意である: 比較的小さな FB_4^- イオンを有する錯体1bの輝度($L_{um} = 180\text{ cd/m}^2$)は、比較的大きな PF_6^- イオンを有する錯体1aの輝度($L_{um} = 70\text{ cd/m}^2$)よりも高い結果となることが示される。

40

【0081】

6.5Vを越える比較的高い電圧について輝度の低下が観察されることは、比較的高い電場での素子の不安定性に起因することができる。

50

【 0 0 8 2 】

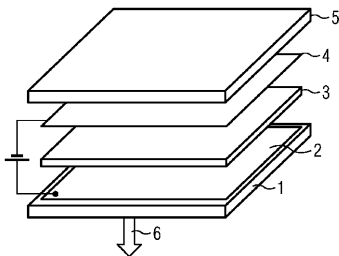
図 1 5 では、カルベンに基づく i T M C の輝度の時間に依存する測定を示す。この図示された特性は、この場合 6 つの素子を用いて平均値を算出した。長時間安定性に関する最良の結果は、この場合 BF_4^- 対イオンを有する錯体 1 b について達成された。このターンオン時間（最大輝度に達するまでの時間）は、この場合、260 s (1 a) 及び 620 s (1 b) の間で変化する。

【 0 0 8 3 】

図 1 6 では、5.5 V の印加電圧についての発光スペクトルを示す。特に i T M C 錯体 2 a 及び 2 b は、456 nm 及び 488 nm での局所的最大値を有する青 - 緑波長領域で発光する。

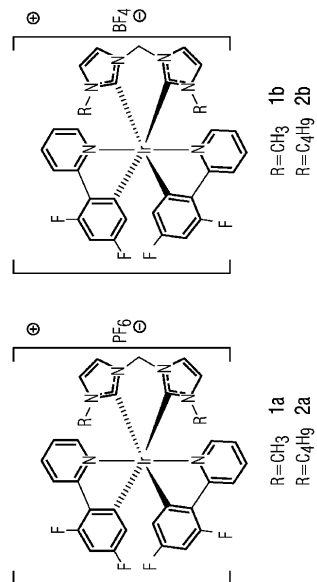
【 図 1 】

FIG 1

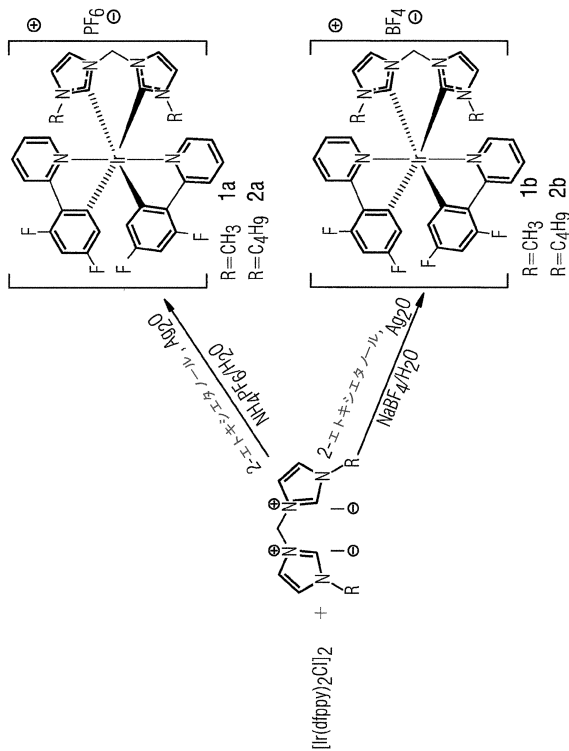


【 図 2 】

FIG 2

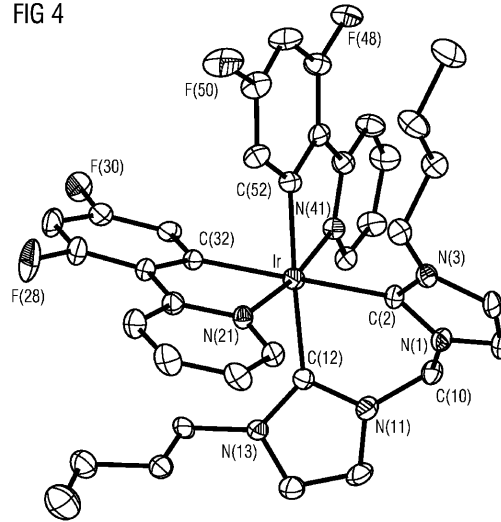


【 図 3 】



【 図 4 】

FIG 4



【 図 5 】

化合物	2a·PF ₆ ·CH ₃ CN
式	C ₃₉ H ₃₉ F ₁₀ IrN ₇ P
分子量	1018.94
結晶系	三斜晶系
空間群	P-1
結晶サイズ mm ³	0.5x0.25x0.25
a [Å]	10.3730(1)
b [Å]	11.9777(2)
c [Å]	16.2198(3)
α [Å]	83.557(1)
β [Å]	87.095(1)
γ [Å]	87.474(1)
V [Å ³]	1998.43(5)
Z	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.693
温度 (K)	223
μ [cm ⁻¹]	34.66
集められた反射	21640
独立の反射	9857
R _F , R _w (F ²) (全データ)	0.0467, 0.0907
R _F , R _w (F ²) [I > 2σ(I)]	0.0370, 0.0861
GOF	1.065

$$R_F = \sum ||F_o - F_c|| / \sum |F_o|, R_w(F^2) = [\sum w |F_o^2 - F_c^2|^2 / \sum w(F_o^4)]^{1/2}$$

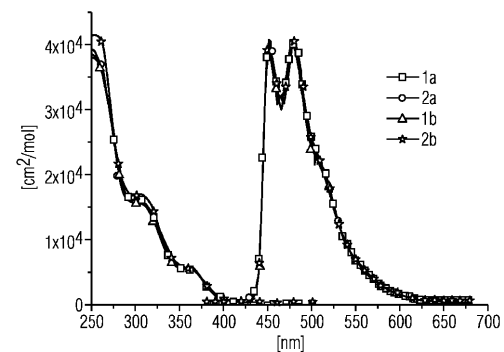
【 図 6 】

FIG 6

Ir-C(2)	2.120(1)	Ir-C(12)	2.104(1)
Ir-N(21)	2.055(1)	Ir-C(32)	2.054(1)
Ir-N(41)	2.072(1)	Ir-C(52)	2.054(1)
C(2)-Ir-C(32)	173.58(14)	C(52)-Ir-C(12)	174.94(12)
N(21)-Ir-N(41)	170.77(12)	C(32)-Ir-N(21)	80.00(14)
C(52)-Ir-N(41)	79.20(14)	C(2)-Ir-C(12)	85.28(15)

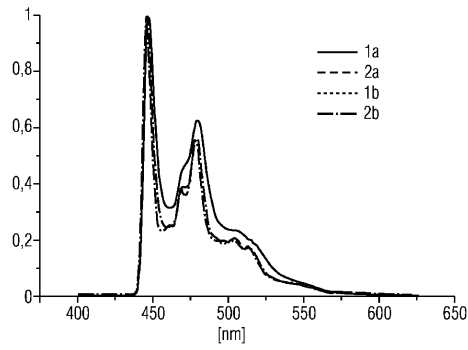
【 図 7 】

FIG 7



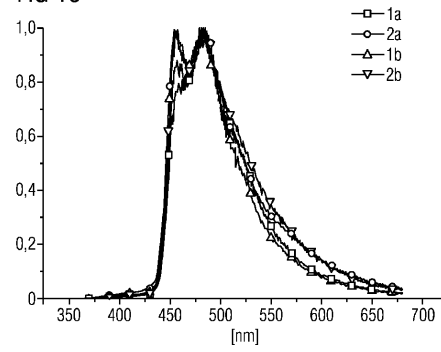
【 図 8 】

FIG 8



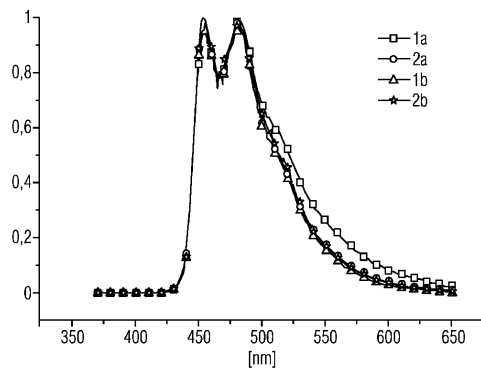
【 図 10 】

FIG 10



【 図 9 】

FIG 9



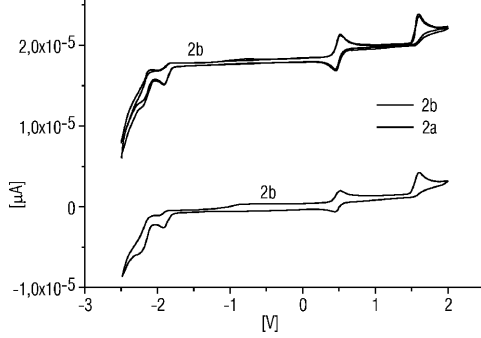
【 図 11 】

FIG 11

	em. λ./nm[a]	em. λ.film /nm[c]	φ _{sol} [d]	T _{obs} /μs	E _{ox} [V]	E _{re} [V]
1a	452,482 (453,483)[b]	460,484	0,22	2,6	-	-
1b	452,480 (453,482)[b]	458,484	-	3,12	-	-
2a	452,482 (453,481)[b]	458,484	0,09	3,06	1,14	-2,36, -2,66
2b	452,480 (454,481)[b]	458,484	0,10	1,79	1,12	-2,35, -2,64

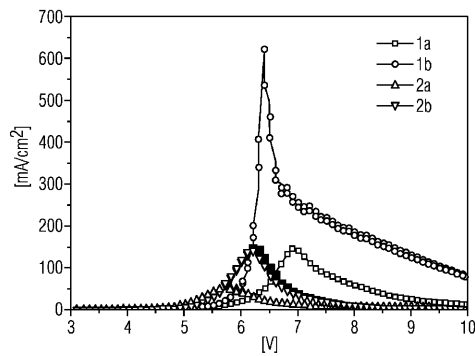
【 図 12 】

FIG 12



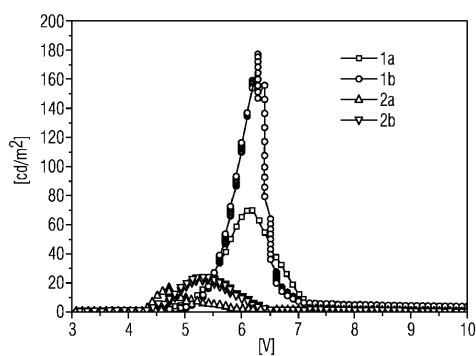
【 図 14 】

FIG 14



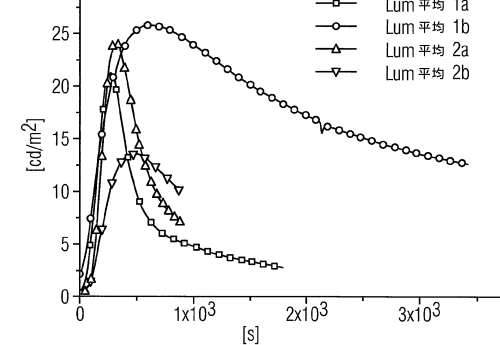
【 図 13 】

FIG 13

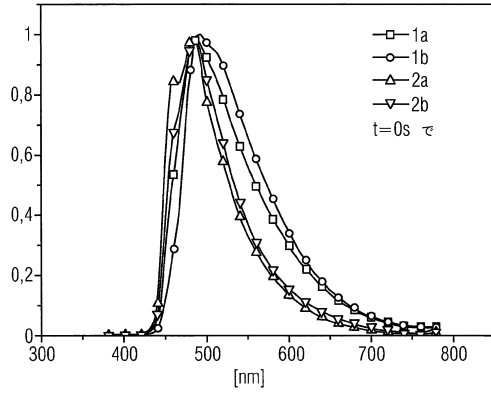


【 図 15 】

FIG 15



【 図 16 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
- (72)発明者 ルイーザ デ コーラ
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ゴルトシュトラッセ 14
- (72)発明者 チェン - ハン ヤン
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ヘンゼンシュトラッセ 178
- (72)発明者 ダーフィット ハートマン
ドイツ連邦共和国 エアランゲン ヘーアフレッケンシュトラッセ 40
- (72)発明者 ザビーネ ヘアダー
ドイツ連邦共和国 ダハスバッハ ヴェストリング 31バー
- (72)発明者 ヴィーブケ ザーファート
ドイツ連邦共和国 ヘアツオーゲンアウラッハ ベアクシュトラッセ 38アー
- (72)発明者 ギュンター シュミート
ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラッセ 13

審査官 上村 直子

- (56)参考文献 国際公開第2007/018067(WO, A1)
国際公開第2008/096609(WO, A1)
特開2008-266163(JP, A)
国際公開第2008/000726(WO, A1)
米国特許出願公開第2005/0260449(US, A1)
米国特許出願公開第2007/0108891(US, A1)
特開平08-231571(JP, A)
特開2004-277571(JP, A)
国際公開第2008/141637(WO, A2)
国際公開第2007/069542(WO, A1)
米国特許出願公開第2005/0260441(US, A1)
特開2007-096259(JP, A)
特表2008-525366(JP, A)
国際公開第2006/106842(WO, A1)
特開2007-045742(JP, A)
特開2009-057505(JP, A)
国際公開第2008/000727(WO, A1)

VICIANO, M. et al., C-H Oxidative Addition of Bisimidazolium Salts to Iridium and Rhodium Complexes, and N-Heterocyclic Carbene Generation. A Combined Experimental and Theoretical Study, *Organometallics*, 2006年, 25(5), 1120-1134

DOUTHWAITE, R.E. et al., Cationic and neutral palladium(II) methyl complexes of di-N-heterocyclic carbenes, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002年, (7), 1386-1390

HERRMANN, W.A. et al., High-Yield Syntheses of Sterically Demanding Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes of Palladium, *Organometallics*, 1999年, 18(20), 4082-4089

VOGT, M. et al., Synthesis and Characterization of a Dicationic Dihydrogen Complex of Iridium with a Bis-carbene Ligand Set, *Organometallics*, 2005年, 24(8), 1832-1836

ALBRECHT, M. et al., Chelated Iridium(III) Bis-carbene Complexes as Air-Stable Catalysts for Transfer Hydrogenation, *Organometallics*, 2002年, 21(17), 3596-3604

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

CAplus (STN)

REGISTRY (STN)

专利名称(译)	发射磷光的金属络合物，其制备方法和发射辐射的装置		
公开(公告)号	JP5705218B2	公开(公告)日	2015-04-22
申请号	JP2012518837	申请日	2010-05-05
[标]申请(专利权)人(译)	欧司朗股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗股份公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗公司		
[标]发明人	ルイーザデコーラ チェンハンヤン ダーフィットハートマン ザビーネヘアダー ヴィープケザーファート ギユンターシュミート		
发明人	ルイーザ デ コーラ チェン-ハン ヤン ダーフィット ハートマン ザビーネ ヘアダー ヴィープケ ザーファート ギユンター シュミート		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0046 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016		
FI分类号	H05B33/14.B C07F15/00.E C09K11/06.660		
代理人(译)	克利马清 星 公弘 二宫和也HiroshiYasushi 住吉秀 四野良一		
审查员(译)	植村直子		
优先权	102009031683 2009-07-03 DE		
其他公开文献	JP2012531473A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

磷光金属配位化合物，其制造方法以及发射放射线的装置技术领域本发明涉及磷光金属配位化合物，其制造方法以及发射放射线的装置，特别是有机发光电化学电池OLEEC。这里首次显示的一些蓝色发光体，尤其是这里提到的钼络合物卡宾化合物，是目前最常见的蓝色发光体。

