

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-220136

(P2005-220136A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int.Cl.⁷

C07F 15/00

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C07F 15/00

C09K 11/06

H05B 33/14

C S P E

6 6 O

B

テーマコード (参考)

3 K O O 7

4 H O 5 O

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2005-26909 (P2005-26909)
 (22) 出願日 平成17年2月2日 (2005.2.2)
 (31) 優先権主張番号 2004-006592
 (32) 優先日 平成16年2月2日 (2004.2.2)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸
 (72) 発明者 李 錫 宗
 大韓民国京畿道水原市勤善区勤善洞130
 5番地 大宇アパート324棟104号
 最終頁に続く

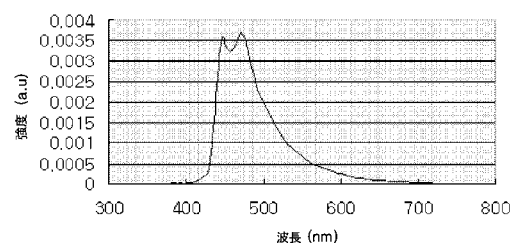
(54) 【発明の名称】 イリジウム化合物及びそれを利用した有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高色純度および低消費電力を有する濃い青色
 燐光化合物を提供する。

【解決手段】 下記化学式1で示されるイリジウム化合物である。式中、Aは、 $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、Bは、 $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、 $R_1 \sim R_7$ は、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルキルアルコキシ基、 $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリールアミノ基、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{20}$ のジアルキルアミノ基、または $C_2 \sim C_{20}$ のヘテロ環基であり、Xは、1価アニオン性二座配位子であり、mは、2または3であり、nは0または1であり、mとnとの和は3である。

【化1】



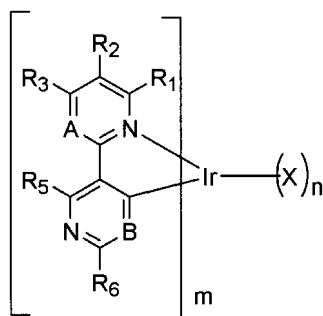
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で示されるイリジウム化合物。

【化 1】

<化学式 1>



10

(前記式中、Aは、 $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

Bは、 $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

$R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、置換または非置換の $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基、置換または非置換の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキルアルコキシ基、置換または非置換の $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルコキシ基、置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ のアリールアミノ基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルアミノ基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のジアルキルアミノ基、または置換または非置換の $C_2 \sim C_{20}$ のヘテロ環基であり、 $R_1 \sim R_4$ よりなる群から選択された2つ以上の置換基、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 は互いに連結されて飽和または不飽和の炭素環、飽和または不飽和のヘテロ環を形成していてもよく、

20

Xは、1価アニオン性二座配位子であり、

mは、2または3であり、nは0または1であり、mとnとの和は3である。)

【請求項 2】

30

前記Xが、アセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1, 5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載のイリジウム化合物。

【請求項 3】

前記Aが $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

前記 R_1 、前記 R_2 、および前記 R_4 が水素原子であり、

前記 R_3 は水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択される電子供与基であり、

40

前記Bが $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

前記 R_5 、前記 R_6 、および前記 R_7 が水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基からなる群から選択される電子吸引基であることを特徴とする請求項1または2記載のイリジウム化合物。

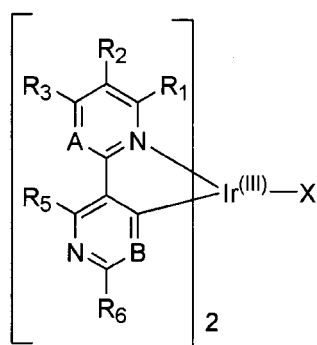
【請求項 4】

前記化合物が下記化学式2で示されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のイリジウム化合物。

50

【化 2】

<化学式 2>



10

(前記式中、A が $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

R_1 、 R_2 、 R_4 が、いずれも水素原子であり、

R_3 が、水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、

B が $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

R_5 、 R_6 、 R_7 が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であり、

20

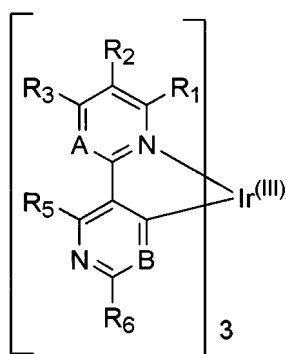
X が、アセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択される。)

【請求項 5】

前記化合物が下記化学式 3 で示されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のイリジウム化合物。

【化 3】

<化学式 3>



40

(前記式中、A が、 $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

R_1 、 R_2 、 R_4 が、いずれも水素原子であり、

R_3 が、水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、およびピロリジニル基、フェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、

B が、 $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

R_5 、 R_6 、 R_7 は互いに独立して、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチ

50

ル基よりなる群から選択された電子吸引基であり、

Xが、アセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1, 5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンジルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択される。))

【請求項6】

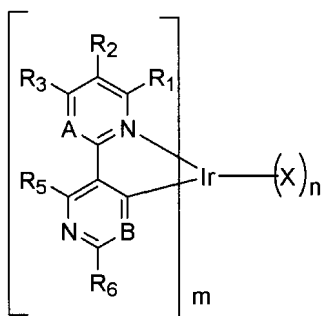
1対の電極間に形成された有機膜を含む有機電界発光素子において、

前記有機膜が下記化学式1で示されるイリジウム化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

10

【化4】

<化学式1>



20

(前記式中、Aは、-C(R₄)-または-N-であり、

Bは、-C(R₇)-または-N-であり、

R₁ ~ R₇ は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換または非置換のC₁ ~ C₂₀のアルキル基、置換または非置換のC₁ ~ C₂₀のアルコキシ基、置換または非置換のC₆ ~ C₂₀のアリール基、置換または非置換のC₇ ~ C₂₀のアリールアルキル基、置換または非置換のC₂ ~ C₂₀のアルキルアルコキシ基、置換または非置換のC₇ ~ C₂₀のアリールアルコキシ基、置換または非置換のC₆ ~ C₂₀のアリールアミノ基、置換または非置換のC₁ ~ C₂₀のアルキルアミノ基、置換または非置換のC₁ ~ C₂₀のジアルキルアミノ基、または置換または非置換のC₂ ~ C₂₀のヘテロ環基であり、R₁ ~ R₄よりなる群から選択された2つ以上の置換基、R₄とR₅、R₄とR₆は互いに連結されて飽和または不飽和の炭素環、飽和または不飽和のヘテロ環を形成していてもよく、

30

Xは、1価アニオン性二座配位子であり、

mは、2または3であり、nは0または1であり、mとnとの和は3である。)

【請求項7】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】

前記発光層が、ホストとドーパントとの総重量100重量部に対して、前記ドーパントとして前記イリジウム化合物を1ないし20重量部を含むことを特徴とする請求項7に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項9】

前記Xが、アセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1, 5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択されることを特徴とする請求項6に記載の有機電界発光素子。

【請求項10】

50

前記 A が $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

前記 R_1 、前記 R_2 、および前記 R_4 が水素原子であり、

前記 R_3 が、水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、

前記 B が、 $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

前記 R_5 、前記 R_6 、および前記 R_7 が、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であることを特徴とする請求項 6～9 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

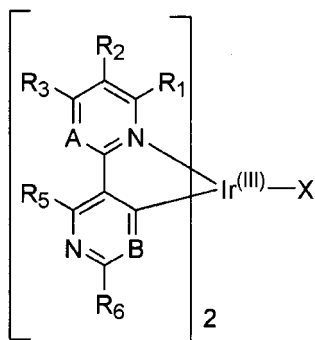
10

【請求項 11】

前記化合物が下記化学式 2 で示されることを特徴とする請求項 6～10 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化 5】

<化学式 2>



20

(前記式中、A が、 $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、

R_1 、 R_2 、 R_4 が、いずれも水素原子であり、

R_3 が、水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、

30

B が、 $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、

R_5 、 R_6 、 R_7 が、互いに独立して水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であり、

X がアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンゾイルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択される。)

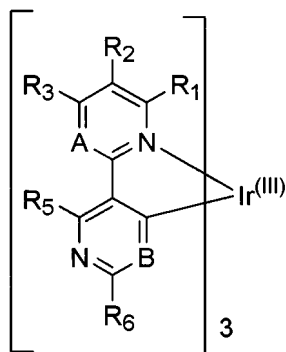
【請求項 12】

40

前記化合物が下記化学式 3 で示されることを特徴とする請求項 6～10 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【化 6】

<化学式 3>



10

(前記式中、Aが—C(R₄)—または—N—であり、

R₁、R₂、R₄が、いずれも水素原子であり、

R₃が、水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、

Bが、—C(R₇)—または—N—であり、

R₅、R₆、R₇が、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であり、

20

Xがアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリン酸、サリチルアニリド、キノリンカルボン酸エステル、8-ヒドロキシキノリナート、L-プロリン、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル、イミンアセチルアセトネート、ジベンジルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、およびフェニルピラゾールよりなる群から選択される。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明はイリジウム化合物及びそれを利用した有機電界発光(ElectroLuminescence: EL)素子に係り、より詳細には、Irを含む有機金属化合物形態の有機EL素子用の青色燐光化合物及びその製造方法と、それを利用した有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な有機EL素子は、基板上部にアノードが形成されており、このアノード上部にホール輸送層、発光層、電子輸送層及びカソードが順次形成されている構造である。ここで、ホール輸送層、発光層及び電子輸送層は有機化合物よりなる有機薄膜である。

【0003】

40

前述したような構造を持つ有機EL素子の駆動原理は次の通りである。

【0004】

前記アノード及び前記カソード間に電圧を印加することにより、アノードから注入されたホールはホール輸送層を經由して発光層に移動する。一方、電子はカソードから電子輸送層を經由して発光層に注入され、発光層領域でキャリアが再結合して励起子を生成する。この励起子が励起状態から基底状態に戻る際に発光層の発光分子が発光することによって画像が形成される。この時、励起状態が一重項励起状態(以下、S1という)を通じて基底状態(以下、S0という)に戻りつつ発光することを蛍光といい、三重項励起状態(以下、T1という)を通じて基底状態(以下、S0と言及)に戻りつつ発光することを燐光という。蛍光の場合、一重項励起状態の生成確率が25%(三重項励起状態の生成確立

50

75%)であり、発光効率の限界がある。一方、燐光を使用すれば三重項励起状態の生成確立が75%、一重項励起状態の生成確立が25%であるため、理論的には内部量子100%まで可能である。

【0005】

三重項を利用した発光材料としては、プリンストン大学、南カリフォルニア大学などでイリジウム、白金金属化合物を利用した種々の燐光材料が発表されている(非特許文献1参照)。青色発光材料としては、(4,6-F2ppy)2Irpic(非特許文献2参照)や、フッ素化されたppyリガンド構造を基本とするIr化合物(非特許文献3参照)が開発されたが、(4,6-F2ppy)2Irpicの場合、発光色がスカイブルー領域であり、特にショルダーピークが非常に大きくて色純度y値が大きくなる問題などがある。また、青色発光材料に適したホスト材料がないため、赤色、緑色の燐光材料に比べて効率及び寿命が非常に低いことが問題となり、濃い発光特性を持つ高効率、長寿命の青色燐光材料の開発が非常に強く望まれている。

10

【非特許文献1】Sergey Lamans et c. Inorg. Chem., 40, 1704-1711, 2001 and J. Am. Chem. Soc., 123, 4304-4312, 2001

【非特許文献2】Chihaya Adachi et c. Appl. Phys. Lett., 79, 2082-2084, 2001

【非特許文献3】Vladimir V. Grushin et c. Chem. Commun., 1494-1495, 2001

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述した問題点を鑑みて既存の青色発光物質が持っている問題点を分析して、高色純度および低消費電力を有する濃い青色燐光化合物を提供することである。

【0007】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記青色燐光発光化合物を、発色材料またはドーパントとして用いた有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

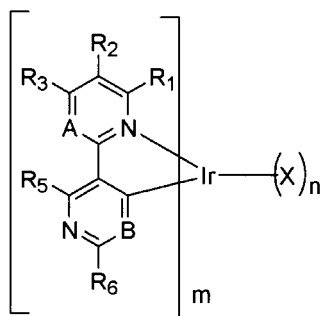
【0008】

前記第1の技術的課題を解決するために本発明では、下記化学式1で示されるイリジウム化合物を提供する。

【0009】

【化1】

<化学式1>



40

【0010】

(前記式中、Aは、-C(R4)-または-N-であり、

Bは、-C(R7)-または-N-であり、

R1~R7は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハ

50

ロゲン原子、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルコキシ基、置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、置換または非置換の $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基、置換または非置換の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキルアルコキシ基、置換または非置換の $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルコキシ基、置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ のアリールアミノ基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルアミノ基、置換または非置換の $C_1 \sim C_{20}$ のジアルキルアミノ基、または置換または非置換の $C_2 \sim C_{20}$ のヘテロ環基であり、 $R_1 \sim R_4$ よりなる群から選択された2つ以上の置換基、 R_4 と R_5 、 R_4 と R_6 は互いに連結されて飽和または不飽和の炭素環、飽和または不飽和のヘテロ環を形成していてもよく、

Xは、1価アニオン性二座配位子であり、

mは、2または3であり、nは0または1であり、mとnとの和は3である。）

本発明の他の技術的課題は、1対の電極間に形成された有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜が前記のイリジウム化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子により解決される。

【発明の効果】

【0011】

前記化学式1で示されるイリジウム化合物は青色燐光材料であって、色純度及び発光特性に優れる。これをドーパントとし、一般的な燐光ホストと共に発光層として形成すると高輝度、高効率、低駆動電圧、高色純度、長寿命特性を持つ優れた有機EL素子を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0013】

前記化学式1において、Xは1価アニオン性二座配位子であり、具体的には下記の化学式4で示されるアセチルアセトナト(acac)、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(hfacac)、ピコリン酸(pic)、サリチルアニリド(sal)、キノリンカルボン酸エステル(quin; quinolinecarboxylate)、8-ヒドロキシキノリナート(hquin; 8-hydroxyquinolinate)、L-プロリン(L-pro)、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル(dm3pc; 1,5-dimethyl-3-pyrazolecarboxylate)、イミンアセチルアセトネート(imineacac)、ジベンゾイルメタン(dbm)、テトラメチルヘプタンジオネート(tmd; tetramethylheptandionate)、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート(oppz; 1-(2-hydroxyphenyl)pyrazolate)、およびフェニルピラゾール(ppz)よりなる群から選択されるものが好ましく挙げられる。

【0014】

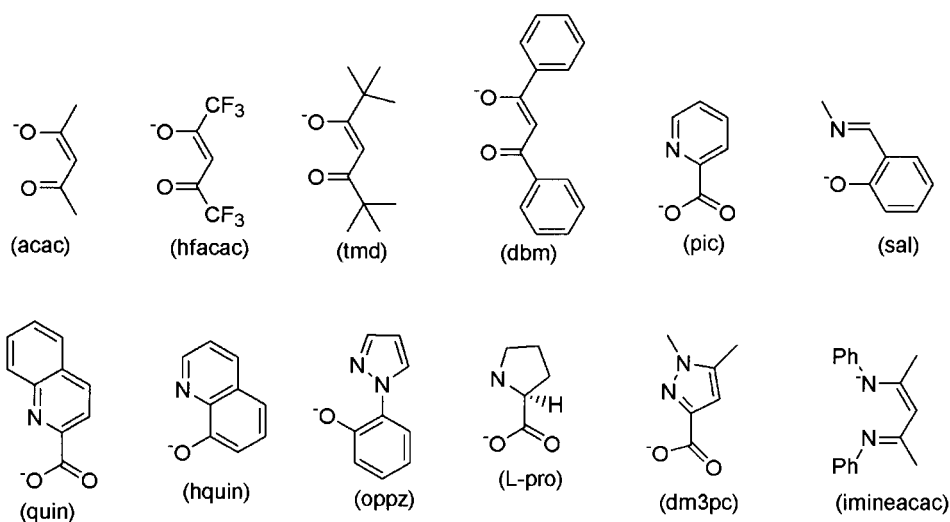
10

20

30

【化 2】

<化学式 4>



10

【0015】

前記化学式 1 において、A が $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、 R_1 、 R_2 、および R_4 がいずれも水素原子であり、 R_3 が水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、B が $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、 R_5 、 R_6 、および R_7 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であるのがより望ましい。

20

【0016】

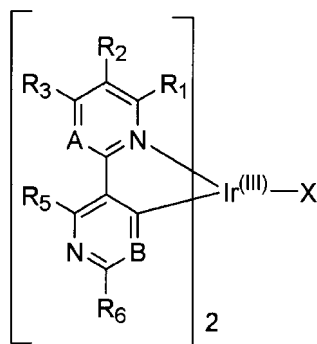
本発明では、前記化学式 1 で示されるイリジウム化合物を提供し、この化合物は、m と n との組合わせによって下記化学式 2 または 3 の青色発光化合物に区分することができる。

30

【0017】

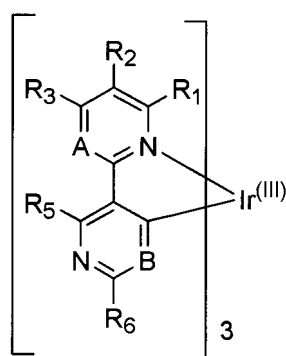
【化 3】

<化学式 2>



10

<化学式 3>



20

【0018】

前記式中、A、B、 $R_1 \sim R_6$ 及び X は化学式 1 で定義された通りである。

【0019】

前記化学式 2 または 3 において、特に望ましくは、A が $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、 R_1 、 R_2 、および R_4 がいずれも水素原子であり、 R_3 が水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択された電子供与基であり、B が $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、 R_5 、 R_6 、および R_7 は互いに独立して水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、およびトリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基であり、X がアセチルアセトナト (acac)、ヘキサフルオロアセチルアセトナト (hfacac)、ピコリン酸 (pic)、サリチルアニリド (sal)、キノリンカルボン酸エステル (quin)、8-ヒドロキシキノリナート (hquin)、L-プロリン (L-pro)、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボン酸エステル (dm3pc)、イミンアセチルアセトネート (imineacac)、ジベンゾイルメタン (dbm)、テトラメチルヘプタンジオネート (tmd)、1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート (oppz)、およびフェニルピラゾール (ppz) よりなる群から選択されることが望ましい。

30

40

【0020】

前記化学式 1 ないし 3 で、A が $-C(R_4)-$ または $-N-$ であり、 R_1 、 R_2 、および R_4 が水素原子である場合、 R_3 は水素原子、メチル基、メトキシ基、イソプロピル基、フェニルオキシ基、ベンジルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、およびフェニル基よりなる群から選択される電子供与基であり、B は $-C(R_7)-$ または $-N-$ であり、 R_5 、 R_6 、および R_7 は水素原子、フッ素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子またはトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択された電子吸引基を形成できる。

50

【0021】

上述した本発明の新規な化合物の代表例としては、後述する実施例において記載する化合物(19)、化合物(33)、化合物(136)、化合物(138)、化合物(142)などが好ましく挙げられるが、本発明の前記化合物がこれらに限定されるわけではない。

【0022】

また、前記化合物の具体例として、下記表にA、B、 $R_1 \sim R_7$ 、Xの好ましい組み合わせを示す。

【0023】

なお、下記表中、Aとして記載した「C」は $-C(R_4)-$ で示される基を意味し、Bとして記載した「C」は $-C(R_7)-$ で示される基を意味する。

【0024】

【表1】

化合物	A	B	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	X
1	C	C	H	H	H	H	F	H	H	acac
2	C	C	H	H	H	H	F	F	H	acac
3	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	acac
4	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H	acac
5	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H	acac
6	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN	acac
7	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H	acac
8	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H	acac
9	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H	acac
10	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H	acac
11	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H	acac
12	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H	acac
13	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H	acac
14	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H	acac
15	C	C	H	H	H	H	F	H	H	pic
16	C	C	H	H	H	H	F	F	H	pic
17	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	pic
18	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H	pic
19	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H	pic
20	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN	pic
21	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H	pic
22	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H	pic
23	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H	pic
24	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H	Pic
25	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H	Pic
26	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H	Pic
27	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H	Pic
28	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H	Pic

【0025】

【表 2】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X
29	C	C	H	H	H	H	F	H	H	dm3pc
30	C	C	H	H	H	H	F	F	H	dm3pc
31	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	dm3pc
32	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H	dm3pc
33	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H	dm3pc
34	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN	dm3pc
35	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H	dm3pc
36	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H	dm3pc
37	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H	dm3pc
38	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H	dm3pc
39	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H	dm3pc
40	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H	dm3pc
41	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H	dm3pc
42	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H	dm2pc
43	C	C	H	H	H	H	F	H	H	ppz
44	C	C	H	H	H	H	F	F	H	ppz
45	C	C	H	H	H	H	F	F	CN	ppz
46	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H	ppz
47	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H	ppz
48	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN	ppz
49	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H	ppz
50	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H	ppz
51	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H	ppz
52	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H	ppz
53	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H	ppz
54	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H	ppz
55	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H	ppz
56	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H	ppz

10

20

30

【0026】

【表 3】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
57	C	N	H	H	H	H	F	H	acac
58	C	N	H	H	H	H	H	F	acac
59	C	N	H	H	H	H	F	F	acac
60	C	N	H	H	メチル基	H	F	H	acac
61	C	N	H	H	メチル基	H	H	F	acac
62	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	acac
63	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	acac
64	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	acac
65	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	acac
66	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	acac
67	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H	acac
68	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F	acac
69	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H	acac
70	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F	acac
71	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
72	C	N	H	H	H	H	F	F	pic
73	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
74	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	pic
75	C	N	H	H	メチル基	H	F	H	pic
76	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	pic
77	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	pic
78	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	pic
79	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	pic
80	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	pic
81	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H	pic
82	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F	pic
83	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H	pic
84	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F	pic

10

20

30

【0027】

【表 4】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
85	C	N	H	H	H	H	F	H	dm3pc
86	C	N	H	H	H	H	H	F	dm3pc
87	C	N	H	H	H	H	F	F	dm3pc
88	C	N	H	H	メチル基	H	F	H	dm3pc
89	C	N	H	H	メチル基	H	H	F	dm3pc
90	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	dm3pc
91	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	dm3pc
92	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	dm3pc
93	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	dm3pc
94	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	dm3pc
95	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H	dm3pc
96	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F	dm3pc
97	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H	dm3pc
98	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F	dm2pc
99	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
100	C	N	H	H	H	H	F	F	ppz
101	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
102	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	ppz
103	C	N	H	H	メチル基	H	F	H	ppz
104	C	N	H	H	メチル基	H	F	F	ppz
105	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	ppz
106	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	ppz
107	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	ppz
108	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	ppz
109	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H	ppz
110	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F	ppz
111	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H	ppz
112	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F	ppz

10

20

30

【0028】

【表 5】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	X
113	N	C	H	H	H	F	H	H	acac
114	N	C	H	H	H	F	F	H	acac
115	N	C	H	H	H	F	F	CN	acac
116	N	C	H	H	H	F	H	H	pic
117	N	C	H	H	H	F	F	H	pic
118	N	C	H	H	H	F	F	CN	pic
119	N	C	H	H	H	F	H	H	dm3pc
120	N	C	H	H	H	F	F	H	dm3pc
121	N	C	H	H	H	F	F	CN	dm3pc
122	N	C	H	H	H	F	H	H	ppz
123	N	C	H	H	H	F	F	H	ppz
124	N	C	H	H	H	F	F	CN	ppz

10

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X
125	C	N	H	H	H	H	H	H	pic
126	C	N	H	H	H	H	F	H	pic
127	C	N	H	H	H	H	H	F	pic
128	C	N	H	H	H	H	F	F	pic
129	C	N	H	H	H	H	F	CN	pic
130	C	N	H	H	H	H	H	H	ppz
131	C	N	H	H	H	H	F	H	ppz
132	C	N	H	H	H	H	H	F	ppz
133	C	N	H	H	H	H	F	F	ppz
134	C	N	H	H	H	H	F	CN	ppz

20

【0029】

【表 6】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
135	C	C	H	H	H	H	F	H	H
136	C	C	H	H	H	H	F	F	H
137	C	C	H	H	H	H	F	F	CN
138	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H
139	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H
140	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN
141	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H
142	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H
143	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H
144	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H
145	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H
146	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H
147	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H
148	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H
149	C	C	H	H	H	H	F	H	H
150	C	C	H	H	H	H	F	F	H
151	C	C	H	H	H	H	F	F	CN
152	C	C	H	H	メチル基	H	F	H	H
153	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	H
154	C	C	H	H	メチル基	H	F	F	CN
155	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H	H
156	C	C	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F	H
157	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	H	H
158	C	C	H	H	ピロリジニル基	H	F	F	H
159	C	C	H	H	フェニル基	H	F	H	H
160	C	C	H	H	フェニル基	H	F	F	H
161	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	H	H
162	C	C	H	H	CH ₃ O	H	F	F	H

10

20

30

【0030】

【表 7】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
163	C	N	H	H	H	H	F	H
164	C	N	H	H	H	H	H	F
165	C	N	H	H	H	H	F	F
166	C	N	H	H	メチル基	H	F	H
167	C	N	H	H	メチル基	H	H	F
168	C	N	H	H	メチル基	H	F	F
169	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H
170	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F
171	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H
172	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F
173	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H
174	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F
175	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H
176	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F
177	C	N	H	H	H	H	F	H
178	C	N	H	H	H	H	F	F
179	C	N	H	H	H	H	F	H
180	C	N	H	H	メチル基	H	F	F
181	C	N	H	H	メチル基	H	F	H
182	C	N	H	H	メチル基	H	F	F
183	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	H
184	C	N	H	H	ジメチルアミノ基	H	F	F
185	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	H
186	C	N	H	H	ピロリジニル基	H	F	F
187	C	N	H	H	フェニル基	H	F	H
188	C	N	H	H	フェニル基	H	F	F
189	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	H
190	C	N	H	H	CH ₃ O	H	F	F

10

20

30

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇
191	N	C	H	H	H	F	H	H
192	N	C	H	H	H	F	F	H
193	N	C	H	H	H	F	F	CN

40

【0031】

【表 8】

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
194	C	N	H	H	H	H	H	H
195	C	N	H	H	H	H	F	H
196	C	N	H	H	H	H	H	F
197	C	N	H	H	H	H	F	F
198	C	N	H	H	H	H	F	CN

化合物	A	B	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆
199	N	N	H	H	H	H	H
120	N	N	H	H	H	F	H
121	N	N	H	H	H	H	F
122	N	N	H	H	H	F	F
123	N	N	H	H	H	F	CN

10

【0032】

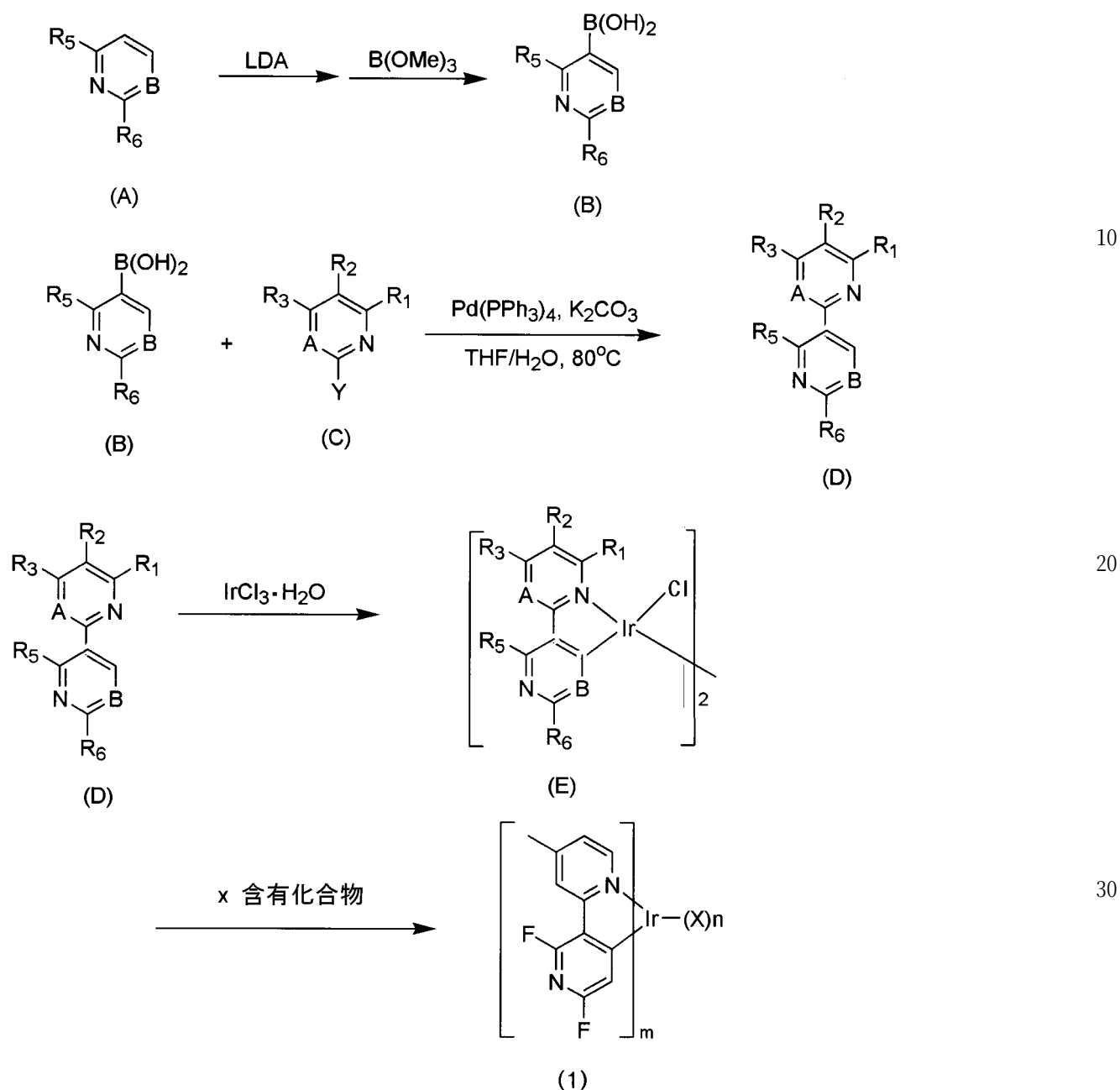
以下に、本発明の化学式 1 で示されるイリジウム化合物の製造方法を、下記反応式 1 を参照して説明する。

【0033】

20

【化 4】

<反応式 1>



【0034】

(前記反応式 1 において、Y は Br、Cl などのハロゲン原子を表す。)

まず、ピリジン化合物 (A) をリチウムジイソプロピルアミド (LDA) などの有機リチウム化合物及びトリメチルボレートボロン化合物 (B(OMe)_3) と反応させて、化合物 (B) を得る。

【0035】

前記化合物 (B) を、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム及び塩基の存在下で化合物 (C) と反応させて、化合物 (D) を得る。このように得た化合物 (D) を塩化イリジウムと反応させて、二量体 (E) を得る。

【0036】

前記二量体 (E) を X 含有化合物と反応させることによって、(1) で示されるイリジウム化合物が得られる。

【0037】

上述した本発明の化学式 1 ～ 3 で示される化合物は、色純度及び発光効率に優れた青色燐光発光化合物質であって、発光材料またはドーパント材料として非常に有用である。

【0038】

次に、上述した本発明の青色燐光化合物を利用した有機膜を持つ有機電界発光素子（単に、有機 EL 素子とも記載する）及びその製造方法を説明する。なお、上記化学式 1 ～ 3 で示されるイリジウム化合物は、上述した通りであるため以下では詳細な説明を省略する。

【0039】

まず、前記有機電界発光素子は、上述した本発明のイリジウム化合物を用いること以外は特に制限されないが、好ましくは、1 対の電極間に形成された有機膜を含む有機電界発光素子において、前記有機膜が上記化学式 1 で示されるイリジウム化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子である。

10

【0040】

本発明の有機電界発光素子において、上記化学式 1 で示されるイリジウム化合物を含む前記有機膜は、発光層として用いられるのが好ましい。

【0041】

図 1 は、本発明の好ましい一実施形態である有機 EL 素子の構造を示す断面図である。まず、基板上にアノード（正極）電極用物質をコーティングしてアノードを形成する。ここで、基板としては、従来一般的な有機 EL 素子で使われる基板であればよく、透明性、表面平滑性、取扱容易性及び防水性に優れることから、ガラス基板または透明プラスチック基板が望ましい。そして、アノード電極用物質としては、透明かつ伝導性に優れることから、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化錫（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）などが好ましく用いられる。

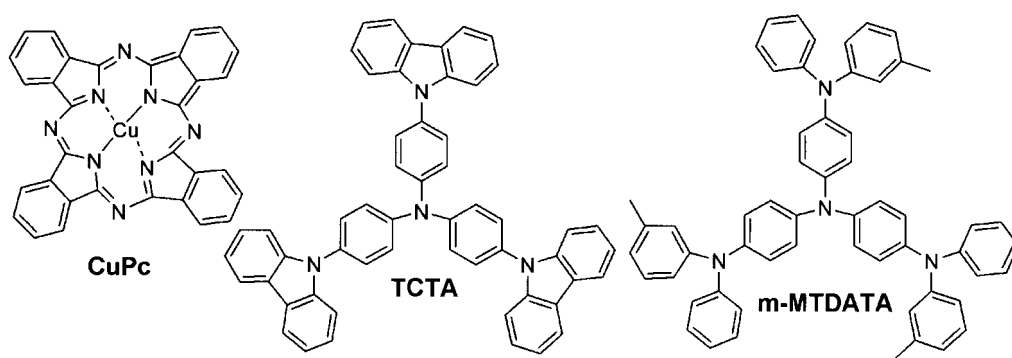
20

【0042】

次に、前記アノード上にホール注入層物質を真空熱蒸着、またはスピンコーティングなどすることによりホール注入層（HIL）を形成する。前記ホール注入層物質としては特別に制限されず、下記構造式で示される CuPc、スターバスト型アミン類、下記構造式で示される TCTA および m-MTDATA、IDE406（出光興産社製）などを使用できる。

【0043】

【化 5】



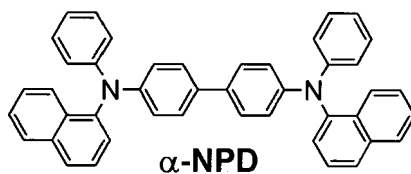
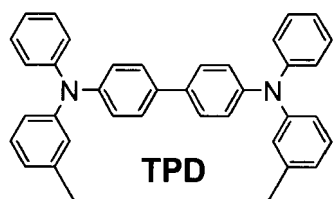
40

【0044】

ホール注入層上にホール輸送層物質を真空熱蒸着またはスピンコーティングしてホール輸送層（HTL）を形成する。前記ホール輸送層物質は、特別に制限されず、下記構造式で示される N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアマン（TPD）、下記構造式で示される N, N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（α-NPD）、IDE320（出光興産社製）などが使われる。

【0045】

【化 6】



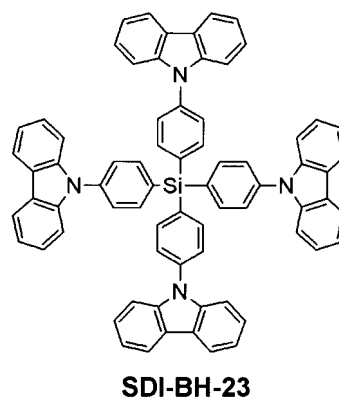
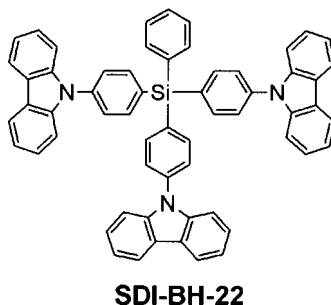
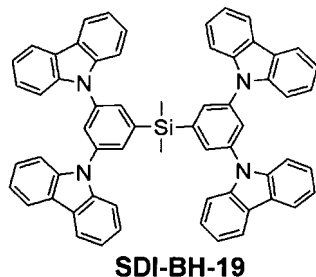
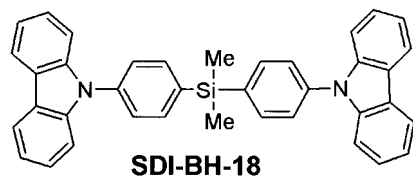
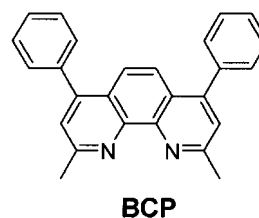
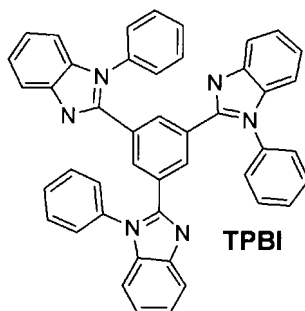
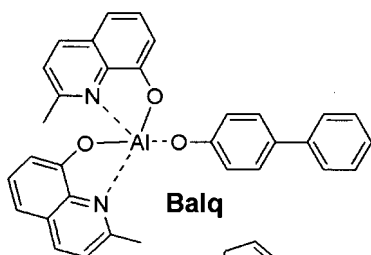
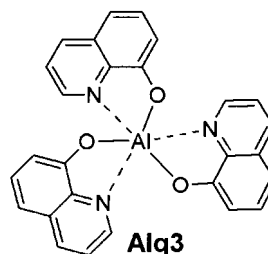
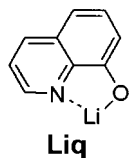
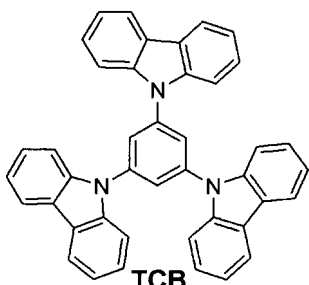
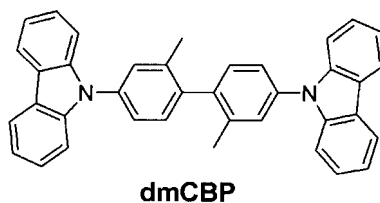
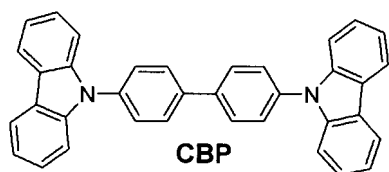
【0046】

次いで、ホール輸送層上に発光層が導入されるが、発光層材料は特別に制限されず、上述した化学式1の化合物を単独またはドーパントとして使用できる。前記化合物をドーパントとして使用する時に共に使われるホストとしては、下記構造式で示されるCBP、TCB、TCTA、SDI-BH-18、SDI-BH-19、SDI-BH-22、SDI-BH-23、dmCBP、Li q、TPBI、Bal q、BCP、Alq3またはその混合物が使われ、それらを真空熱蒸着、真空熱共蒸着（vacuum thermal co-deposition）などにより発光層を形成できる。

10

【0047】

【化 7】



【0048】

発光層において、前記化学式1のイリジウム化合物がドーパントとして使われる場合、そのドーピング濃度は特に制限されないが、ホストとドーパントとの総重量100重量部に対して前記イリジウム化合物を1ないし20重量部で使用するのが望ましい。

【0049】

次に、発光層上に、ホールブロッキング層(HBL)として、真空蒸着方法、またはスピコーティング方法で薄膜を形成する。この時に使われるホールブロッキング層物質は、特に制限されないが、電子輸送能力を持ちつつ発光化合物より高いイオン化ポテンシャルを持つべきであり、具体的にはBalq、BCP、TPBIなどが使われる。

【0050】

次に、ホールブロッキング層上に電子輸送層(ETL)として、真空蒸着方法、またはスピコーティング方法で薄膜を形成する。電子輸送層材料としては特別に制限されず、Alq₃などを利用できる。

【0051】

さらに、電子輸送層上に電子注入層(EIL)が公知の方法により積層される。電子注

10

20

30

40

50

入層材料は、特に制限されない。電子注入層材料としては、 LiF 、 NaCl 、 CsF 、 Li_2O 、 BaO 、 Liq などの物質を利用できる。

【0052】

そして、電子注入層の上部にカソード形成用金属を真空熱蒸着してカソード電極を形成することによって有機EL素子が完成される。ここで、カソード形成用金属としては、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、アルミニウム-リジウム (Al-Li)、カルシウム (Ca)、マグネシウム-インジウム (Mg-In)、マグネシウム-銀 (Mg-Ag)などが利用される。また、前面発光素子を得るためにITO、IZOを使用した透過型カソードも使用できる。

【0053】

本発明の有機EL素子は、アノード電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、ホールブロッキング層、電子輸送層、電子注入層、カソード電極に、必要に応じて1層または2層の中間層をさらに形成することも可能である。前記で言及した層以外にも電子ブロッキング層を形成することもある。

【実施例】

【0054】

以下、本発明を下記実施例を挙げて説明するが、本発明が下記実施例のみに限定されるものではない。

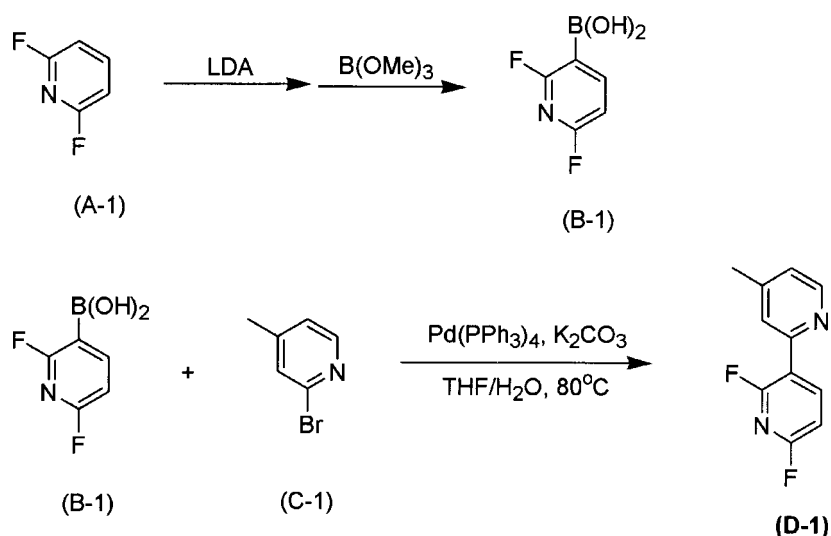
【0055】

〔合成例1〕 中間体 (B-1) 及び (E-1) の合成

【0056】

【化8】

<反応式2>



【0057】

1) 中間体 (D-1) の合成

ジエチルエーテル (50 mL) に LDA 6.0 mL (12.0 mmol) を添加し、 -78°C でジフルオロピリジン 0.91 mL (10.0 mmol) を1滴ずつ添加した後、1時間攪拌した。この混合物にトリメチルボレート 1.4 mL (12.5 mmol) を添加して温度を常温に高めた後、1時間攪拌した。

【0058】

前記反応が終了した後、5%水酸化ナトリウム水溶液 (20 mL) を添加し、水溶液層を3N塩酸水溶液で中和させた。得られた水溶液層をエチルアセテート 20 mL で3回抽出した後、集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させ、得られた残留物を真空下で乾燥させて、白色の固体の中間体 (B-1) 1.03 g (収率 65%)

を得た。

【0059】

前記中間体 (B-1) 570 mg (3.587 mmol)、2-ブロモ-4-メチルピリジン (C-1) 0.4 mL (3.0 mmol) を THF 18 mL に溶かした後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 200 mg (0.18 mmol) を添加した後、 K_2CO_3 2.48 g (17.9 mmol) を 10 mL の蒸留水に溶かした水溶液を添加し、75℃で12時間攪拌した。得られた混合物をエチルアセテート 10 mL ずつ3回抽出した後、集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させて溶媒を除去して粗生成物を得て、この粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (D-1) を 544 mg (収率 88%) 得た。化合物 (D-1) の構造は 1H NMR で確認した

10

【0060】

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) 8.68–8.62 (m, 1H), 8.57 (d, $J=5.12$ Hz, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.13 (d, $J=4.96$ Hz, 1H), 6.98–6.95 (m, 1H), 2.44 (s, 3H)

2) 中間体 (E-1) の合成

中間体 (D-1) 2.0 g (9.70 mmol) を 2-エトキシエタノール 45 mL に溶かし、塩化イリジウム水和物 1.45 g と蒸留水 15 mL とを添加した後、120℃で24時間攪拌した。前記反応が終了した後、反応混合物を常温まで冷やして沈殿物を形成させ、それをメタノールで洗浄した後、真空下で乾燥させて中間体 (E-1) 1.30 g を得た。

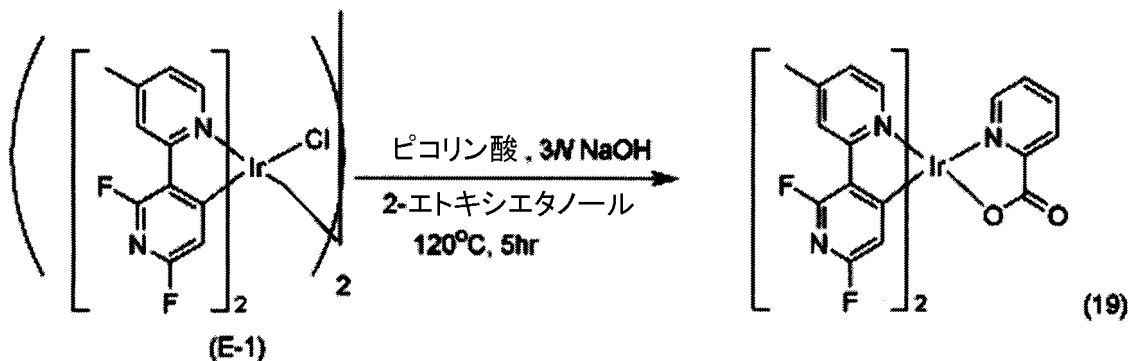
20

【0061】

[合成例 2] 化合物 (19) の合成

【0062】

【化 9】



30

【0063】

前記中間体 (E-1) 300 mg (0.47 mmol)、ピコリン酸 174 mg (1.41 mmol) 及び 3N NaOH 水溶液 0.24 mL (0.71 mmol) を 2-エトキシエタノールに溶かして 120℃で5時間攪拌した。

40

【0064】

前記反応が終了した後、反応混合物から 2-エトキシエタノールを蒸発させてジクロロメタンで希釈した後、蒸留水で洗浄してから水と有機層とを分離して有機層を得た。前記有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させて得られた残留物を再結晶で精製して化合物 (19) を 230 mg (収率 68%) 得た。化合物 (19) の構造は 1H NMR で確認した。

【0065】

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) 8.58 (d, $J=6.04$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J=7.72$ Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.01 (dd, $J=7.68, 7.72$ Hz, 1H), 7.77

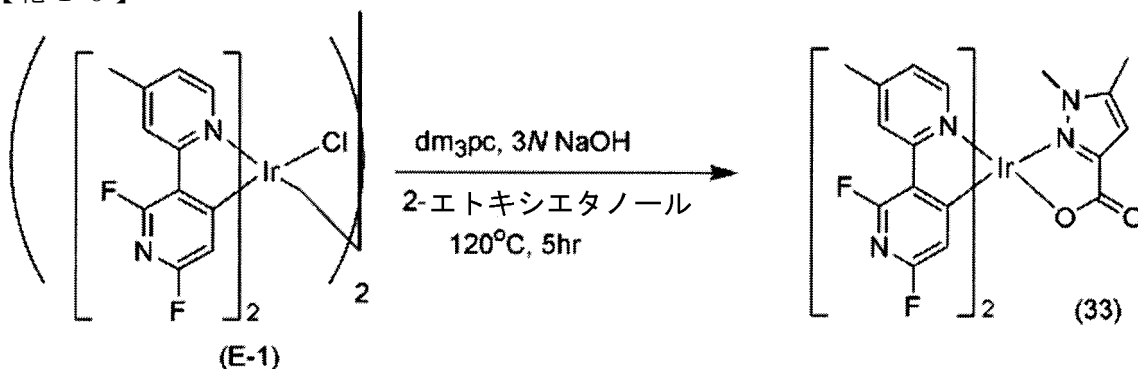
50

(d, $J = 5.52 \text{ Hz}$, 1H), 7.49 (dd, $J = 6.80, 6.20 \text{ Hz}$, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.129 (d, $J = 5.84 \text{ Hz}$, 1H), 6.91 (d, $J = 5.32 \text{ Hz}$, 1H), 5.84 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 2.61 (s, 3H), 2.60 (s, 3H)

〔合成例 3〕化合物 (33) の合成

【0066】

【化10】



10

【0067】

前記工程によって得た中間体 (E-1) 700 mg (0.911 mmol)、dm3pc (1,5-ジメチル-1H-ピラゾール-3-カルボン酸) 383 mg (2.73 mmol) 及び 3N NaOH 水溶液 0.46 mL (1.37 mmol) を 2-エトキシエタノールに溶解し、120°C で 5 時間攪拌した。

20

【0068】

前記反応が終了した後、反応混合物から 2-エトキシエタノールを蒸発させ、ジクロロメタンで希釈した後に蒸留水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させて得られた残留物を再結晶して化合物 (33) を 620 mg (収率 92%) 得た。化合物 (33) の構造は ¹H NMR で確認した。

【0069】

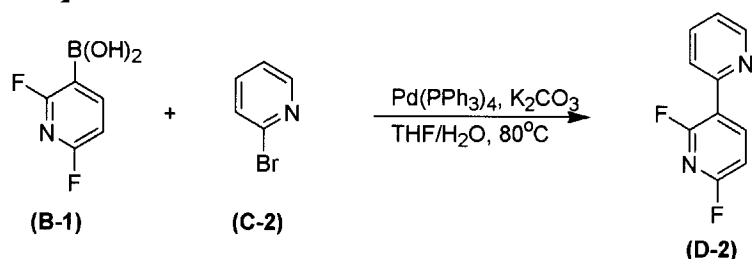
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) 8.63 (d, $J = 5.84 \text{ Hz}$, 1H), 8.11 (s, 2H), 7.41 (d, $J = 5.88 \text{ Hz}$, 1H), 7.17 (d, $J = 5.52 \text{ Hz}$, 1H), 6.98 (d, $J = 5.12 \text{ Hz}$, 1H), 6.60 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 5.45 (s, 1H), 3.14 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)

30

〔合成例 4〕中間体 (D-2) の合成

【0070】

【化11】



40

【0071】

前記過程によって得た中間体 (B-1) 570 mg (3.587 mmol)、2-ブロモピリジン (C-2) 0.4 mL (3.0 mmol) を THF 18 mL に溶かした後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 200 mg (0.18 mmol) を添加し、K₂CO₃ 2.48 g (17.9 mmol) を 10 mL の蒸留水に溶かした水溶液を付加して 75°C で 12 時間攪拌した。得られた混合物をエチルアセテート 10 mL ずつ 3 回抽

50

出した後、集められた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させて得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製して化合物 (D-2) を 520 mg (収率 90%) 得た。化合物 (D-2) の構造は ^1H NMR で確認した。

【0072】

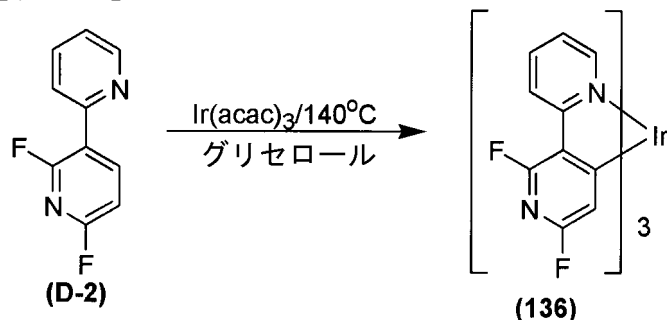
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 7.30–7.10 (m, 2H), 7.86–7.85 (m, 1H), 7.82–7.80 (m, 1H), 7.35–7.26 (m, 1H), 7.00–6.97 (m, 1H)

〔合成例 5〕メリジナル型 (meridional structure) 化合物 (136) の合成

【0073】

10

【化 12】



20

【0074】

室温でグリセロール (10 mL) に窒素を注入して 30 分間攪拌した後、100 mg のイリジウムアセチルアセトネート ($\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、0.2 mmol) と前記過程で合成した化合物 (D-2) 940 mg (0.6 mmol) とを入れて 140°C で約 24 時間加熱して攪拌した。

【0075】

反応終了後、水を添加してろ過することにより得られた結果物を、ノルマルヘキサン (n-ヘキサン) で洗浄し、塩化メチレンで溶かした後、カラムクロマトグラフィで再び精製し、真空ポンプ下で約 3 時間乾燥させてメリジナル型化合物 (136) を得た。メリジナル型化合物 (136) の収率は 30% である。

30

【0076】

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 8.0 (d, $J = 8.24$ Hz, 1H), 8.31–8.27 (m, 2H), 7.97 (d, $J = 5.68$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 5.32$ Hz, 1H), 7.87 (m, 1H), 7.80–7.78 (m, 2H), 7.47 (d, $J = 5.16$ Hz, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.02–6.97 (m, 2H), 6.33 (m, 1H), 5.92 (m, 1H), 5.70 (s, 1H)

〔合成例 6〕フェイシャル型 (facial structure) 化合物 (136) の合成

室温でグリセロール (10 mL) に窒素を注入して 30 分間攪拌した後、100 mg のイリジウムアセチルアセトネート ($\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、0.2 mmol) と前記過程で合成した化合物 (D-2) 940 mg (0.6 mmol) とを入れて、180–200°C で約 24 時間加熱して攪拌した。

40

【0077】

反応終了後、水を添加してろ過することにより得られた結果物を、ノルマルヘキサン (n-ヘキサン) で洗浄し、塩化メチレンで溶解した後、カラムクロマトグラフィを通じて再び精製し、真空ポンプ下で約 3 時間乾燥させてフェイシャル型化合物 (136) を得た。フェイシャル型化合物 (136) の収率は 20% である。

【0078】

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 8.37 (d, $J = 8.2$

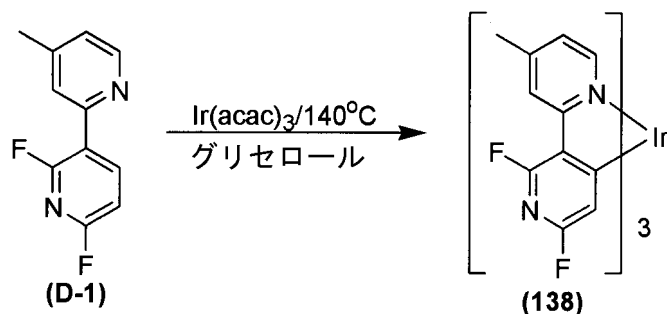
50

4 Hz, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.46–7.45 (m, 1H), 7.13–7.09 (m, 1H), 6.21 (m, 1H)

【合成例7】メリジオナル型化合物(138)の合成

【0079】

【化13】



10

【0080】

上述した化合物(136)の合成と同じ方法でメリジオナル型化合物(138)を合成した。メリジオナル型化合物(138)の収率は30%であった。

【0081】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 8.17 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.76 (d, $J=5.88\text{ Hz}$, 1H), 7.72 (d, $J=5.64\text{ Hz}$, 1H), 7.30 (d, $J=6.04$, 1H), 6.91 (d, $J=5.52$, 1H), 6.79–6.76 (m, 2H), 6.31 (m, 1H), 5.93 (m, 1H), 5.73 (s, 1H), 2.51 (m, 9H)

20

【合成例8】フェイシャル型化合物(138)の合成

上述したメリジオナル型化合物(136)の合成と同じ方法でフェイシャル型化合物(138)を合成した。フェイシャル型化合物(138)の収率は20%であった。

【0082】

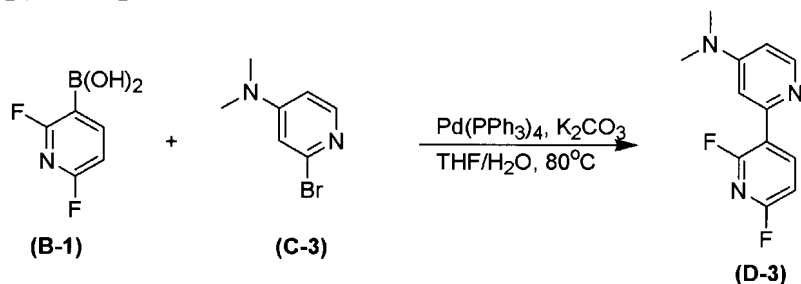
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 8.14 (s, 1H), 7.30 (d, $J=5.68\text{ Hz}$, 1H), 6.90 (d, $J=4.76\text{ Hz}$, 1H), 2.50 (s, 3H)

30

【合成例9】中間体(D-3)の合成

【0083】

【化14】



40

【0084】

前記過程によって得た中間体(B-1) 570 mg (3.587 mmol)、2-ブロモピリジン(C-3) 0.4 mL (3.0 mmol)をTHF 18 mLに溶かした後、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(200 mg、0.18 mmol)を添加し、 K_2CO_3 (2.48 g、17.9 mmol)を10 mLの蒸留水に溶かした水溶液を添加して75°Cで12時間攪拌した。得られた混合物をエチルアセテート10 mLずつ3回抽出した後、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を蒸発させて得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィで分離精製し、化合物(D-3)を635 mg (収率90%)得た。化合物(D-3)の構造は $^1\text{H NMR}$ で確認した。

50

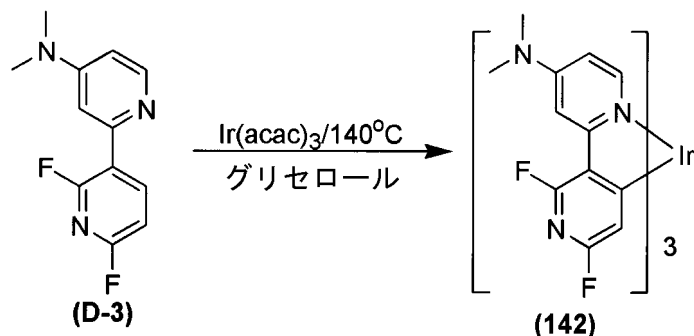
【0085】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.64–8.58 (m, 1H), 8.31 (d, $J=6.04\text{Hz}$, 1H), 7.04 (s, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.50 (m, 1H), 3.06 (s, 6H)

【合成例10】メリジオナル型化合物(142)の合成

【0086】

【化15】



10

【0087】

上記で得た化合物(D-3)を用いた以外は、前記化合物(136)の合成と同じ方法でメリジオナル型化合物(142)を合成した。メリジオナル型化合物(142)の収率は30%であった。

20

【0088】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 7.50 (m, 1H), 7.44–7.41 (m, 4H), 7.11 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 1H), 6.33 (m, 1H), 6.22 (m, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.89 (s, 1H), 3.10 (m, 18H)

【実施例1】有機EL素子の製造

ITO ($15\Omega/\text{cm}^2$ ($1200\text{\AA}$)) がコーニングされたガラス基板を $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ サイズで切り出してイソプロピルアルコールと純水とで各5分間超音波洗浄した後、30分間UVオゾン洗浄した。前記ITOガラス基板上にIDE406 (出光興産社製) を真空蒸着することにより厚さ $600\text{\AA}$ のホール注入層を形成した。次いで、前記ホール注入層上にIDE320 (出光興産社製) を真空蒸着することにより厚さ $300\text{\AA}$ のホール輸送層を形成した。

30

【0089】

前記ホール輸送層上に発光層ホストとしてSDI-BH-23を95重量部と、ドーパントとして化合物(19)5重量部とを真空共蒸着することにより、厚さ $300\text{\AA}$ の発光層を形成した。

【0090】

その後、前記発光層上にBa1qを真空蒸着することにより厚さ $50\text{\AA}$ のホールブロッキング層を形成した。次いで、前記ホールブロッキング層上にAlq₃を真空蒸着することにより厚さ $200\text{\AA}$ の電子輸送層を形成した。さらに、この電子輸送層上にLiFを真空蒸着することにより厚さ $10\text{\AA}$ の電子注入層を形成し、この電子注入層上にAlを真空蒸着することにより厚さ $3000\text{\AA}$ のカソードを形成することによって有機EL素子を製造した。

40

【0091】

前記有機EL素子の発光特性及び色純度特性を調べ、その結果を図2ないし5に示す。

【0092】

図2ないし図5を参照すれば、前記有機EL素子は直流電圧7V(この時、電流密度 $4.9\text{mA}/\text{cm}^2$) で発光輝度 $101\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光効率 $2.0\text{cd}/\text{A}$ 、色座標 (0.171, 0.203) で色純度特性に優れる青色発光が得られた。

50

【0093】

また、前記化合物(19)を CH_2Cl_2 に0.02mM濃度に希釈し、370nmのUVを照射してPL(Photoluminescence)スペクトルを観察し、その結果を図6示す。

【0094】

図6を参照すれば、化合物(19)は、約441nmで最大発光を観察した(図6)。この時、色純度は、NTSC色座標系でCIE(x, y) : (0.144, 0.127)であった。

【0095】

〔実施例2〕有機EL素子の製造

発光層の形成時、化合物(19)の代わりに化合物(33)を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって実施して有機EL素子を製造した。

【0096】

前記実施例2によって製造された有機EL素子の発光特性及び色純度特性を調べ、その結果を図7ないし10に示す。

【0097】

図7ないし図10を参照すれば、実施例2の有機EL素子は、直流電圧7.5V(この時、電流密度 $6.9\text{mA}/\text{cm}^2$)で発光輝度 $131\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光効率 $1.9\text{cd}/\text{A}$ 、色座標(0.169, 0.208)で色純度特性に優れる青色発光が得られた。

【0098】

また、前記化合物(33)を CH_2Cl_2 に0.02mM濃度で希釈して370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図11に示す。

【0099】

図11を参照すれば、化合物(33)は443nmで最大発光を観察した。この時、色純度はNTSC色座標系でCIE(x, y) : 0.144, 0.135を得た。

【0100】

〔実施例3〕有機EL素子の製造

発光層の形成時、化合物(19)の代わりにメリジオナル型化合物(136)を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって有機EL素子を製造した。

【0101】

前記有機EL素子の発光特性及び色純度特性を調べ、その結果を図12ないし15に示す。

【0102】

図12ないし図15を参照すれば、実施例3の有機EL素子は、直流電圧9.5V(この時、電流密度 $12.2\text{mA}/\text{cm}^2$)で発光輝度 $140\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光効率 $1.1\text{cd}/\text{A}$ 、色座標(0.214, 0.301)で純度特性に優れる青色発光が得られた。

【0103】

また、前記メリジオナル型化合物(136)を CH_2Cl_2 に0.02mM濃度で希釈して370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図16に示す。

【0104】

図16を参照すれば、前記メリジオナル型化合物(136)は441nmで最大発光を観察した。この時、PLスペクトルの色純度はNTSC色座標系でCIE(x, y) : 0.145, 0.124を得た。

【0105】

〔実施例4〕有機EL素子の製造

発光層の形成時、化合物(19)の代わりにフェイシャル型化合物(136)を使用したことを除いては、実施例1と同じ方法によって有機EL素子を製造した。

【0106】

前記有機EL素子の発光特性及び色純度特性を調べ、その結果を図17ないし20に示す。

10

20

30

40

50

【0107】

図17ないし図20を参照すれば、実施例4の有機EL素子は直流電圧7.5V（この時、電流密度7.3mA/cm²）で発光輝度104cd/m²、発光効率1.4cd/A、色座標（0.193、0.216）で純度特性に優れる青色発光が得られた。

【0108】

また、前記フェイシャル型化合物（136）をCH₂Cl₂に0.02mM濃度で希釈して370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図21に示す。

【0109】

図21を参照すれば、前記フェイシャル型化合物（136）は438nmで最大発光を観察した。この時、色純度はNTSC色座標系でCIE（x, y）：0.146、0.115を得た。 10

【0110】

〔実施例5〕PLスペクトルの測定

前記メオリジナル型化合物（138）をCH₂Cl₂に0.02mM濃度で希釈し、370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図22に示す。

【0111】

図22を参照すれば、前記メオリジナル型化合物（138）は440nmで最大発光を観察した。この時、色純度はNTSC色座標系でCIE（x, y）：0.147、0.125を得た。

【0112】

20

〔実施例6〕PLスペクトルの測定

前記フェイシャル型化合物（138）をCH₂Cl₂に0.02mM濃度で希釈し、370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図23に示す。

【0113】

図23を参照すれば、前記フェイシャル型化合物（138）は440nmで最大発光を観察した。この時、色純度はNTSC色座標系でCIE（x, y）：0.146、0.122を得た。

【0114】

〔実施例7〕PLスペクトルの測定

前記メオリジナル型化合物（142）をCH₂Cl₂に0.02mM濃度で希釈し、370nmのUVを照射してPLスペクトルを測定し、その結果を図24に示す。 30

【0115】

図24を参照すれば、前記メオリジナル型化合物（142）は448nmで最大発光を観察した。この時、色純度はNTSC色座標系でCIE（x, y）：0.148、0.138を得た。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明の化学式1で示されるイリジウム化合物は、有機EL素子の青色燐光発生層の材料として利用される。

【図面の簡単な説明】

40

【0117】

【図1】一般的な有機電界発光素子の構造を概略的に示す断面図である。

【図2】本発明の実施例1によって製造された有機EL素子のELスペクトルを示すグラフである。

【図3】本発明の実施例1によって製造された有機EL素子の電圧に対する輝度を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例1によって製造された有機EL素子の電圧に対する電流密度を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例1によって製造された有機EL素子の輝度に対する電流効率を示すグラフである。

50

【図 6】本発明による化合物（19）の PL スペクトルを示すグラフである。

【図 7】本発明の実施例 2 によって製造された有機 EL 素子の EL スペクトルを示すグラフである。

【図 8】本発明の実施例 2 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する輝度を示すグラフである。

【図 9】本発明の実施例 2 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する電流密度を示すグラフである。

【図 10】本発明の実施例 2 によって製造された有機 EL 素子の輝度に対する電流効率を示すグラフである。

【図 11】本発明による化合物（33）の PL スペクトルを示すグラフである。

10

【図 12】本発明の実施例 3 によって製造された有機 EL 素子の EL スペクトルを示すグラフである。

【図 13】本発明の実施例 3 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する輝度を示すグラフである。

【図 14】本発明の実施例 3 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する電流密度を示すグラフである。

【図 15】本発明の実施例 3 によって製造された有機 EL 素子の輝度に対する電流効率を示すグラフである。

【図 16】本発明によるメリジナル型化合物（136）の PL スペクトルを示すグラフである。

20

【図 17】本発明の実施例 4 によって製造された有機 EL 素子の EL スペクトルを示すグラフである。

【図 18】本発明の実施例 4 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する輝度を示すグラフである。

【図 19】本発明の実施例 4 によって製造された有機 EL 素子の電圧に対する電流密度を示すグラフである。

【図 20】本発明の実施例 4 によって製造された有機 EL 素子の輝度に対する電流効率を示すグラフである。

【図 21】本発明によるフェイシャル型化合物（136）の PL スペクトルを示すグラフである。

30

【図 22】本発明によるメオリジナル型化合物（138）の PL スペクトルを示すグラフである。

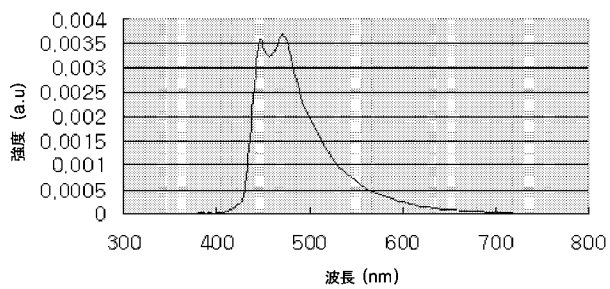
【図 23】本発明によるフェイシャル型化合物（138）の PL スペクトルを示すグラフである。

【図 24】本発明によるメオリジナル型化合物（142）の PL スペクトルを示すグラフである。

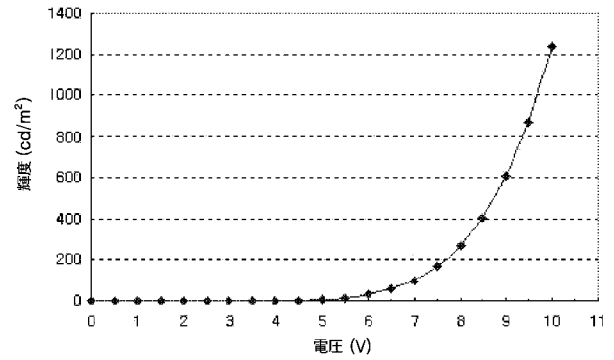
【図 1】

カソード
EIL
ETL
HBL
EMLホスト+ドープアント
HTL
HIL
アノード
基板

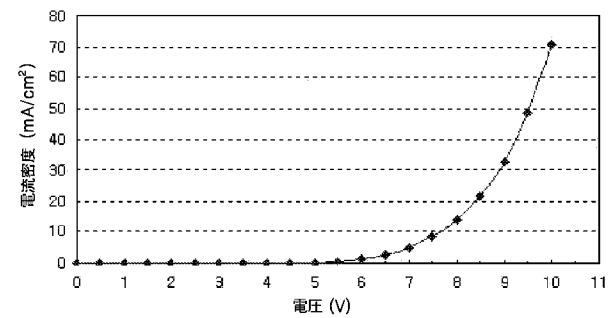
【図 2】



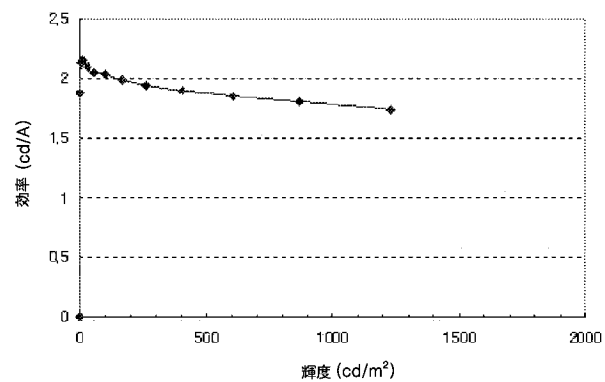
【図 3】



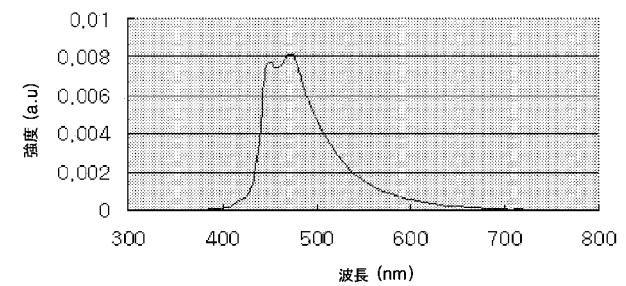
【図 4】



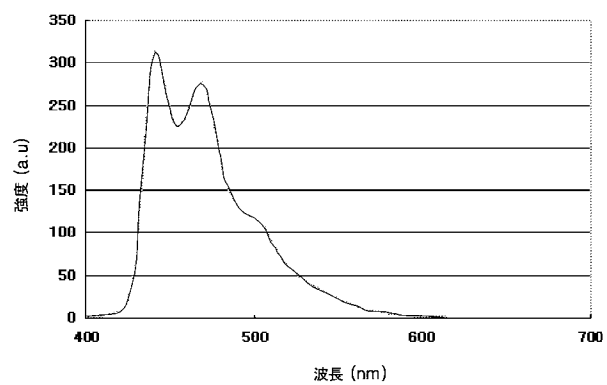
【図 5】



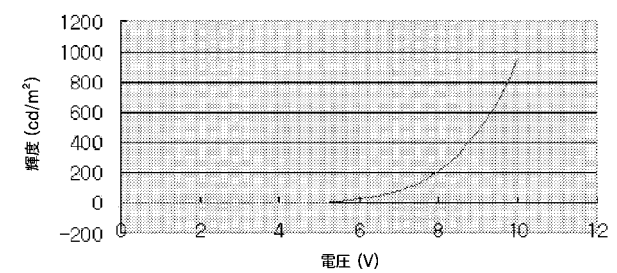
【図 7】



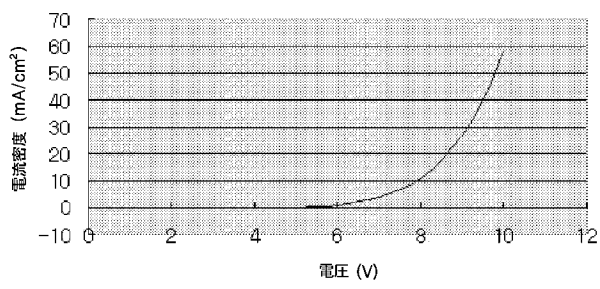
【図 6】



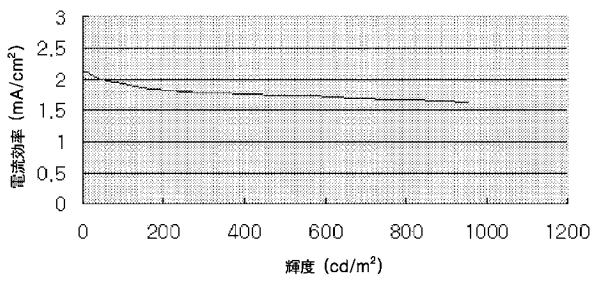
【図 8】



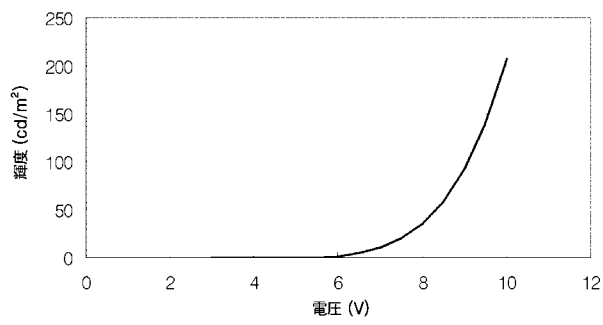
【図 9】



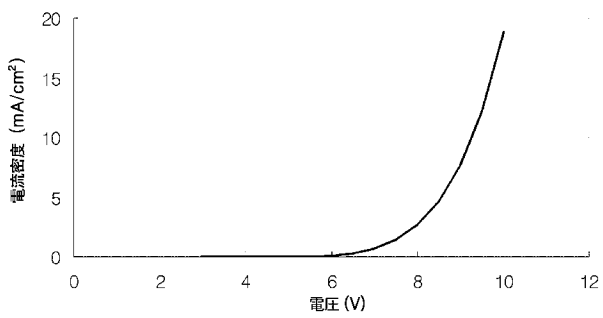
【図 10】



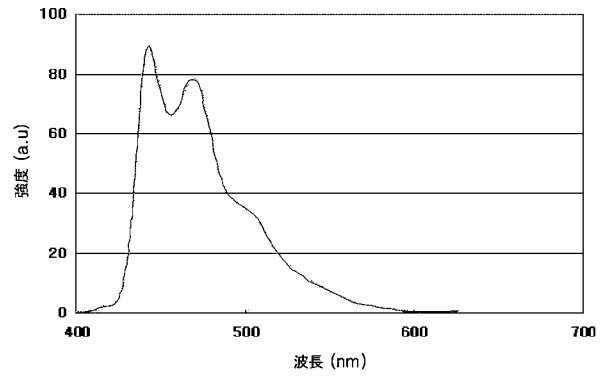
【図 13】



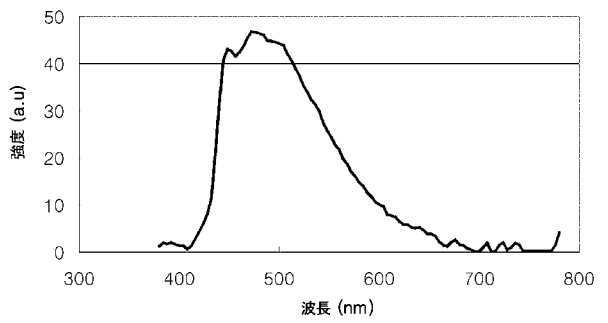
【図 14】



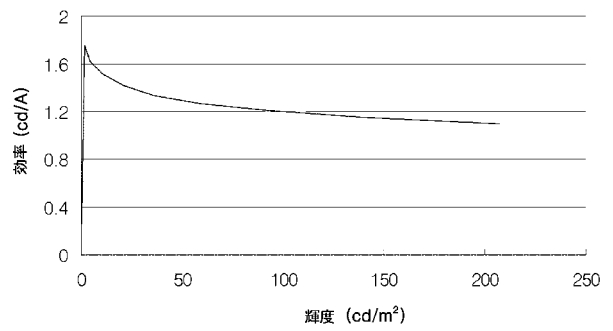
【図 11】



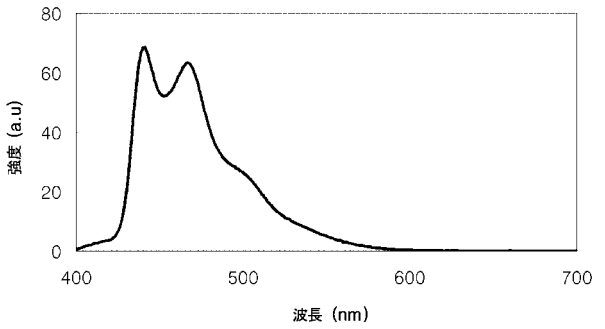
【図 12】



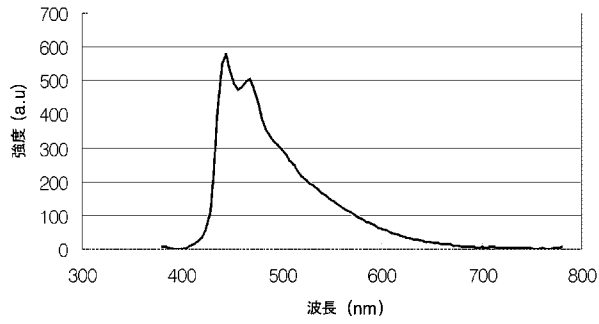
【図 15】



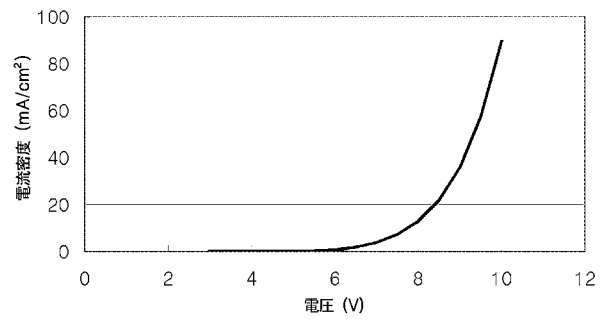
【図 16】



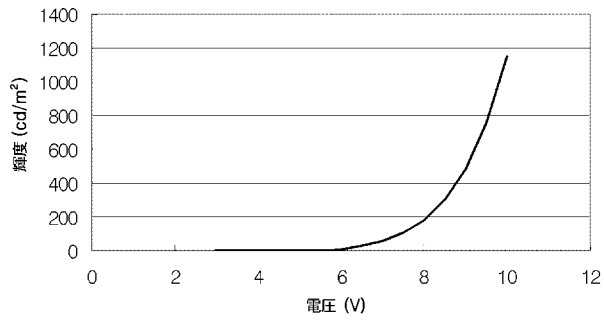
【図 17】



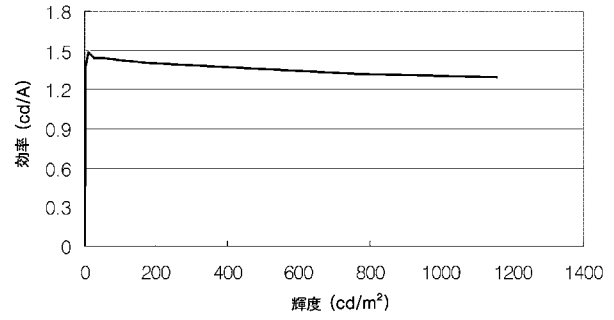
【図 19】



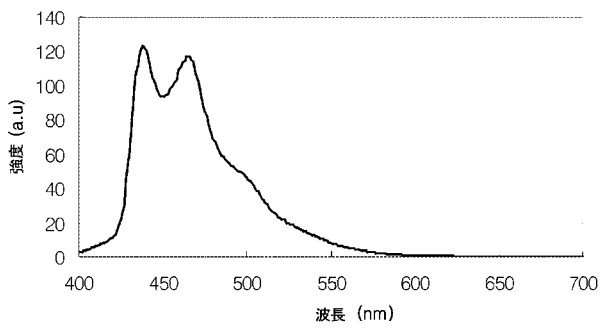
【図 18】



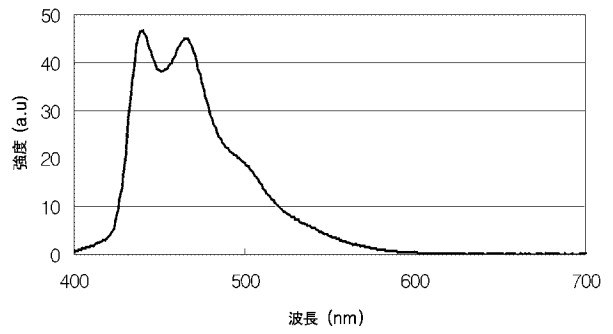
【図 20】



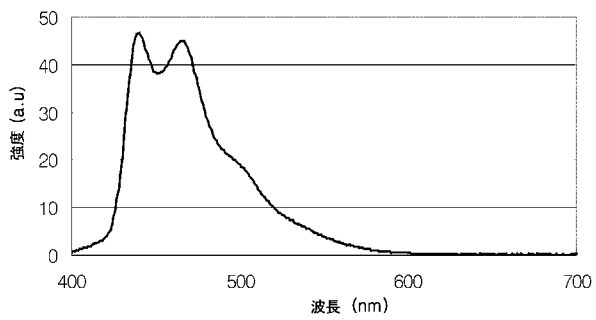
【図 21】



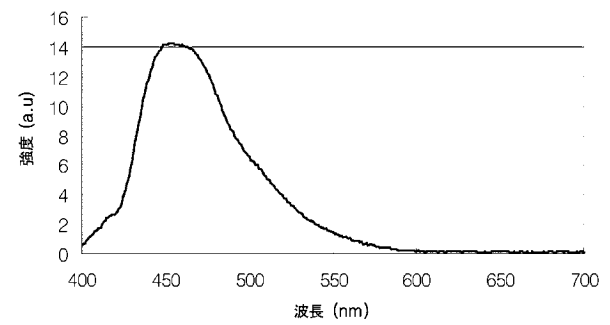
【図 23】



【図 22】



【図 24】

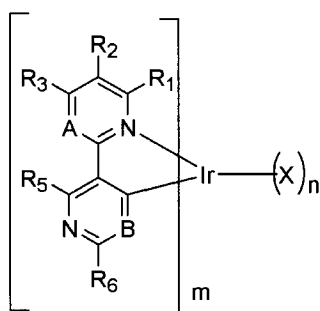


フロントページの続き

- (72)発明者 梁 承 ▲かく▼
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 9 7 3－3 番地 宇成アパート 8 2 6 棟 7 0 3 号
- (72)発明者 金 喜 ▲けん▼
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 9 5 8－2 番地 ファミリータワー 1 3 0 6 号
- (72)発明者 金 榮 國
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 1 0 1 9－2 3 番地 4 0 3 号
- (72)発明者 黄 ▲せき▼ 煥
大韓民国京畿道水原市靈通区網浦洞 6 9 3 番地 現代 1 次アイパーク 1 0 4 棟 1 7 0 1 号
- (72)発明者 申 大 ▲よう▼
大韓民国京畿道水原市八達区牛満 1 洞 5 2 8－2 番地 1 0 2 号
- (72)発明者 都 永 洛
大韓民国ソウル特別市鐘路区母岳洞 母岳現代アパート 1 0 8 棟 5 0 1 号
- (72)発明者 鄭 東 絃
大韓民国京畿道水原市八達区牛満洞 3 0 0 番地 住公アパート 4 0 1 棟 9 0 6 号
- F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB05 AB11 DB03 FA01
4H050 AA01 AA03 AB78 WB11 WB14 WB21

【要約の続き】

< 化学式 1 >



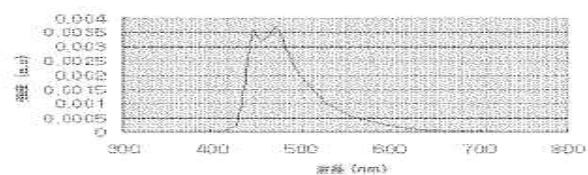
【選択図】

図 2

专利名称(译)	铱化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005220136A	公开(公告)日	2005-08-18
申请号	JP2005026909	申请日	2005-02-02
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	李錫宗 梁承かく 金喜けん 金榮國 黄せき煥 申大よう 都永洛 鄭東絃		
发明人	李 錫 宗 梁 承 ▲かく▼ 金 喜 ▲けん▼ 金 榮 國 黄 ▲せき▼ 煥 申 大 ▲よう▼ 都 永 洛 鄭 東 絃		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917 A47J36/38		
FI分类号	C07F15/00.CSP.E C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F15/00.ECS.P		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB78 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/DD44 3K107/DD46 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD69 3K107/FF14		
代理人(译)	宇谷 胜幸		
优先权	1020040006592 2004-02-02 KR		
其他公开文献	JP4323439B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高色纯度和低功耗的深蓝色磷光化合物。提供由以下化学式1表示的铱化合物。式中，A为-C (R 4) -或-N-，B为-C (R 7) -或-N-。 ， R 1 至 R 7 为氢原子，氰基，羟基，硝基，卤素原子， C 1 至 C 20 烷基， C 1 到 C 20 烷氧基， C 6 到 C 20 的芳基， C 7 到 C 20 的芳基烷基， C 2 到 C 20 的芳基烷基 烷基烷氧基， C 7 至 C 20 芳基烷氧基， C 6 至 C 20 芳基氨基 C 1 至 C 20 烷基氨基， C 1 至 C 20 二烷基氨基， 或 C 2 到 C 20 杂环基团， X 是一价阴离子二齿配体， m 为 2 或 3。 ， N 为 0 或 1，而 m 与 n 之和为 3。 [化学 1] [选择图]图 2



< 化学式 1 >

